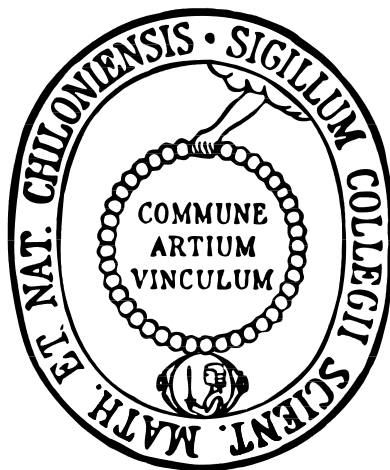


PHASENWECHSELMATERIALIEN

EINFLUSS DER CHEMISCHEN SUBSTITUTION
AUF DIE EIGENSCHAFTEN

VON

SPEICHERMEDIEN UND THERMOELEKTRIKA



DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL

vorgelegt von

SASKIA BULLER

KIEL, 2012

REFERENT: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

KOREFERENT: Prof. Dr. Felix Tuzek

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 23.11.2012

ZUM DRUCK GENEHMIGT:06.05.2013

Prof. Dr. W. J. Duschl, Dekan

PHASENWECHSELMATERIALIEN

Einfluss der chemischen Substitution auf die Eigenschaften von Speichermedien und Thermoelektrika

Phasenwechselmaterialien können durch thermische Energie, die zum Beispiel durch Laser- oder Strompulse erzeugt werden kann, zwischen verschiedenen Phasen hin und her geschaltet werden. Bei den hier untersuchten Germaniumantimonelluriden kann das Schalten zwischen einer amorphen und einer metastabilen kristallinen Phase statt finden. Die beiden Zustände unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich voneinander und können so aufgrund des unterschiedlichen Reflektionsvermögens als optische Datenspeicher (CD, DVD) und aufgrund der unterschiedlichen Widerstandseigenschaften als elektrische Datenspeicher (PC-RAM) eingesetzt werden. Obwohl diese Datenspeicher eine breite kommerzielle Anwendung finden, sind der Schaltprozess auf atomarer Ebene und der enorme optische Reflektivitätsunterschied nicht vollständig verstanden.

In dieser Arbeit wurden etablierte Verbindungen, die als Speichermedien Einsatz finden, durch chemische Substitution modifiziert und der Einfluss auf die Eigenschaften untersucht. Zahlreiche Analysemethoden haben dazu beigetragen, die Zusammenhänge zwischen strukturellen Eigenschaften und dem Einfluss der chemischen Zusammensetzung besser zu verstehen. Messungen der optischen und elektrischen Eigenschaften belegen, dass durch die Substitution ein signifikanter Einfluss erreicht werden kann. Dieser hängt empfindlich von der Art und dem Anteil der Substitution ab. Die unterschiedlichen Eigenschaften wie z.B. Übergangstemperaturen vom amorphen in den metastabilen Zustand, elektrische und optische Eigenschaften wurden dabei durch gleiche Substitutionsparameter unterschiedlich beeinflusst. Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften unterstützen die Idee, dass Phasenwechselmaterialien aussichtsreiche Kandidaten als Thermoelektrika darstellen. Ein Einfluss der Substitution auf die thermoelektrischen Eigenschaften konnte nachgewiesen werden. Thermoelektrika, die der gleichen Verbindungsklasse der Phasenwechselmedien angehören, wurden in dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Filme mit Abfolgen von Sb/Bi und Te wurden synthetisiert und durch anschließendes Tempern Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 Filme generiert. Mehrschichtsysteme aus Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 Abfolgen wurden mit dem gleichen Vorgehen synthetisiert. Dabei wurden die Schichtdicken und deren Zusammensetzungen bei der Synthese leicht variiert, um die Einflüsse auf die thermoelektrischen Größen wie Ladungsträgerkonzentration, Ladungsträgermobilität, Seebeckkoeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen. Bei Thermoelektrika wird eine große elektrische und eine geringe thermische Leitfähigkeit angestrebt, um eine möglichst große Effizienz bzw. einen hohen Wirkungsgrad des Materials zu

erreichen. Mit zunehmender Vorzugsorientierung der Proben, die durch die Schichtdicken beeinflusst wird und einem bestimmten Schwellenwert der Te-Konzentration konnte eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften erhalten werden.

PHASE-CHANGE MATERIALS

Influence of chemical substitution on the properties of storage media and thermoelectric applications

Phase-change materials can transform between different phases via thermal process. This can be fulfilled with laser or electrical pulses. In this work compounds of germanium-antimony-tellurides were synthesized which possess an amorphous and a metastable crystalline phase. Their different phases show different physical properties. Due to the high optical contrast between the two phases, they are used for commercial application in optical data storage media like CDs or DVDs. They are also used in electrical applications like PC-RAM due to the electrical contrast between the amorphous and the crystalline phases. Although their applications have been used for years, the mechanism is not clearly understood.

In this work chemical substitutions were implemented and analyzed. Various analytical methods were applied to get a better understanding of the structural and chemical coherence. Substitution showed a tremendous influence on the optical and electrical properties. The degree and kind of substitution had different influence on the optical and electrical properties. Additional thermoelectric measurements were carried out on these materials. They showed that phase-change materials which are used for storage application have also applicable potential as thermoelectrics. The influence of substitution on the thermoelectric properties could also be determined. Thermoelectric materials belonging to the same type of compound like the materials used for storage media were synthesized and analyzed. Layers of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 were prepared via so-called nanoalloying approach. Thin layers of the required single elements were deposited on the substrates in designated order. Subsequent heating of the samples lead to the formation of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 . Also multilayer films of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 were synthesized by the same nanoalloying technique. Film thickness and stoichiometry were varied to analyze their influences on the thermoelectric properties. Charge carrier concentration, charge carrier mobility, Seebeckcoefficient and electrical conductivity, which are the characteristic parameters for thermoelectrics, were determined for information about the material and its thermoelectric efficiency. A high electrical and a low thermal conductivity are desired to make a powerful thermoelectric material. The crystal growth inside the films was influenced by the layer thickness. With increasing preferred orientation of the crystals and the arising amount of Te-concentration an improvement of the thermoelectric parameters could be determined.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	5
Abstract	7
Inhaltsverzeichnis	9
1 Einleitung	11
1.1 Phasenwechselmaterialien	11
1.1.1 Datenspeicherung	11
1.1.2 Materialien und Anforderungen	14
1.1.3 Strukturen der Phasenwechselmaterialien	16
1.1.4 Phasenwechselmaterialien als Thermoelektrika	20
2 Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien	22
2.1 Optische Eigenschaften	22
2.1.1 Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern	22
2.1.2 Resonanzbindung	25
2.2 Thermoelektrische Eigenschaften	29
3 Ziele der Arbeit	35
4 Methoden	36
4.1 Die Probenpräparation	36
4.1.1 Die Bedampfungsanlage	36
4.1.2 Die Sputteranlage	37
4.2 Stöchiometrie	38
4.2.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)/ Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	38
4.2.2 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)	39
4.2.3 Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)	39
4.2.4 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS)	41
4.3 Struktur und Topografie	42
4.3.1 Röntgenreflektometrie (XRR)	42
4.3.2 Profilometer	43
4.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	43
4.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)	43
4.3.5 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)	44

4.3.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	45
4.4	Optische Eigenschaften	48
4.4.1	Ellipsometrie	48
4.4.2	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie)	50
4.4.3	Analyse der optischen Spektren	51
4.4.4	Fernfeld-Messplatz	53
4.5	Elektrische Eigenschaften	54
4.5.1	Temperaturabhängige Widerstandsmessungen	54
5	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Einfluss der partiellen Substitution auf die Eigenschaften von Phasenwechselmedien	58
5.1.1	Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se und Ge durch Sn auf die Eigenschaften der Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$. .	58
5.1.2	Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se auf die Eigenschaften der Verbindung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	62
5.1.3	Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se auf die Eigenschaften der Verbindung GeSb_2Te_4	74
5.1.4	Weitere Substitutionsversuche	76
5.2	Strukturuntersuchungen von Phasenwechselmaterialien	78
5.2.1	Thermische und elastische Eigenschaften von GeSb_2Te_4	78
5.2.2	Strukturuntersuchung der $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ Verbindungen mittels Präzessionselektronendiffraktometrie	80
5.3	Phasenwechselmaterialien und deren thermoelektrischen Eigenschaften	84
5.3.1	Mehrschichtsysteme aus Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 synthetisiert durch „Nanoalloying“	84
5.3.2	Synthese und Charakterisierung von Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 sowie von $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Mehrschichtsystemen	86
5.3.3	Elektrische und strukturelle Eigenschaften von Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 Filmen in Abhängigkeit des Te-Gehalts und unterschiedlichen Synthesebedingungen	88
6	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	90
7	Literaturverzeichnis	95
	Danksagung	103
	Lebenslauf	105
	Eidesstattliche Erklärung	107

1 Einleitung

1968 fand in Hannover erstmalig die CeBIT (**C**entrum für **B**üroautomation, **I**nformationstechnologie und **T**elekommunikation) statt. Auf dieser Computermesse werden die neuesten technischen Errungenschaften und Entwicklungen vorgestellt. Im Jahr 1970 war die Firma Olympiawerke der größte Aussteller und Marktführer mit ihrem Datenerfassungssystem *Olympia Multiplex 80*. Dieses Gerät zeichnete sich durch seinen großen vier oder acht Kilobyte Hauptspeicher und günstigen Preis von unter 20 000 US\$ aus.[1] Mit heutigen Systemen ist das nicht mehr zu vergleichen, da Datenmengen in Größenordnungen von Terabyte gespeichert und transferiert werden. Immer kleinere, leichtere und günstigere Speichermedien mit immer größerer Speicherkapazität wurden entwickelt und in diverse mobile Geräte wie Laptops, Tablets, mp3-Spieler, Handys, Smartphones, Digitalkameras oder USB-Sticks integriert. Die Entwicklung der Datenspeicherung verlief in den letzten Jahren entsprechend rasant. Grundlegend kann zwischen magnetischen, optischen und elektrischen Datenspeichern unterschieden werden. Die Speicherung beruht bei allen auf dem gleichen Prinzip, indem Daten in Form von Bits gespeichert werden. Ein Bit ist die kleinste Speichereinheit die entweder als 0 oder 1 ausgelesen wird. Sequenzen dieser Bits ergeben einen binären Code, der den gespeicherten Informationen entspricht. Phasenwechselmaterialien (PCMs *phase-change materials*), welche die Grundlage dieser Arbeit bilden, werden als optische und elektrische Datenspeicher eingesetzt. PCMs können, wie der Name bereits verrät, in verschiedenen Phasen vorliegen. Durch überschreiten einer bestimmten Temperatur kann zwischen den unterschiedlichen Phasen hin- und hergeschaltet werden. Bekannte Speichermedien wie CD (*compact disc*), DVD (*digital versatile disc*), BD (*Blu-ray Disc*) oder PCRAM (*phase-change random access memory*) basieren auf dieser Verbindungsklasse. Namhafte Firmen wie z.B. IBM, Sony, Philips oder Samsung sind an der Entwicklung solcher Datenspeicher beteiligt, zu der Chemiker entscheidend beigetragen haben. Im Laufe der Zeit wurden Materialien von ihnen entdeckt und erforscht, die den kommerziellen Ansprüchen genügen und kommerziell zu erwerben sind.

1.1 Phasenwechselmaterialien

1.1.1 Datenspeicherung

Phasenwechselmaterialien, die als digitale Speichermedien eingesetzt werden, treten in mindestens zwei Phasen auf, die sich in ihren optischen und/oder elektrischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden, wodurch die beiden Zustände der

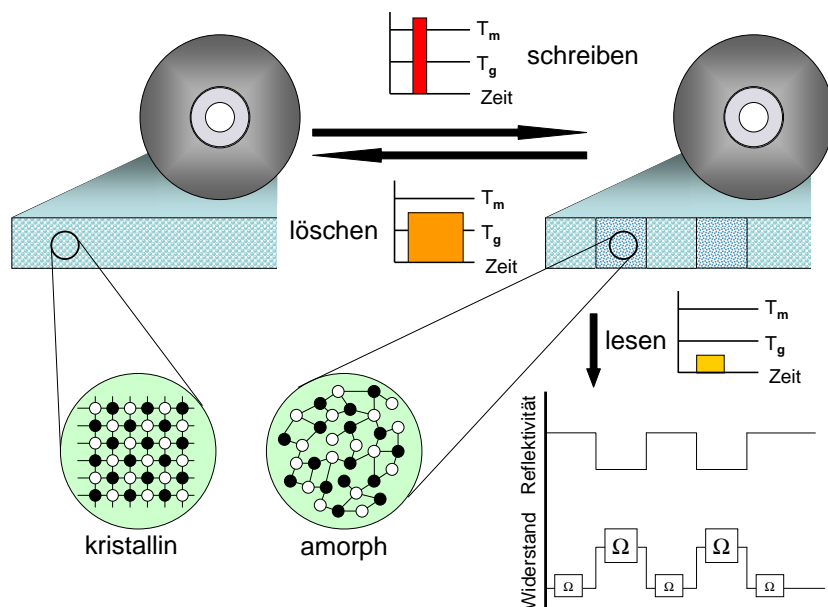


Abbildung 1.1: Prinzip der Datenspeicherung mit einem Phasenwechselmedium. Durch variable Laser- oder Strompulse kann reversibel zwischen den Phasen geschaltet werden. Das Auslesen der Daten erfolgt mit Pulsen niedriger Energie. Die kristalline Phase weist eine hohe Reflektivität und einen geringen elektrischen Widerstand auf, während die amorphe Phase eine geringe Reflektivität und einen hohen Widerstand besitzt.

Bits realisiert werden können. Das grundlegende Prinzip der Datenspeicherung ist in Abbildung 1.1 zusammengefasst. Die kristalline Phase kann durch einen kurzen intensiven Laser- oder Strompuls im Nanosekundenbereich in die amorphe Phase überführt werden. Die Probe wird dabei kurz über die Schmelztemperatur (T_m) erhitzt. Durch rasches Abkühlen (10^9 K/s)[2] der Probe durch Abgabe der Wärme an die Umgebung erstarrt diese in ihrer flüssigen Phase. Langsames Abkühlen würde dazu führen, dass die Probe erneut auskristallisiert und kein amorpher Bit entsteht.[3] Die Bildung der flüssigen Phase als Übergangszustand ist umstritten. Kolobov et al. [4] haben einen Übergang berechnet, bei dem die verzerrt kristalline Phase durch spontane Relaxion in die amorphe Phase übergeht ohne dabei den flüssigen Zustand zu durchlaufen.

Zum Löschen der geschriebenen Bits wird ein längerer, weniger intensiver Laser- oder Strompuls verwendet. Die Probe wird an der entsprechenden Stelle über die Glasübergangstemperatur (T_g) aber nicht über die Schmelztemperatur erhitzt. Die Rekristallisation erfordert eine gewisse Energie und Zeit, damit die Atome wieder langreichweitig angeordnet sind, wodurch das Löschen der Daten mehr Zeit in Anspruch nimmt als das Schreiben.

Optische Datenspeicher

Bei optischen Datenspeichern erfolgt das Auslesen der Daten mit einem sehr schwachen kurzen Laserpuls durch Messen der Reflektivität. Die kristalline Phase zeichnet sich durch eine hohe, die amorphe durch eine geringere Reflektivität aus. Je größer der optische Kontrast zwischen den beiden Phasen ist, desto fehlerloser und sicherer ist das Auslesen der Daten.

In Abbildung 1.2 ist ein Laufwerk für optische Datenspeicherung gezeigt. Durch die bewegliche Laser-Detektor-Einheit und das Rotieren der Disc auf dem Drehteller kann jede Position erreicht werden. In der Laser-Detektor-Einheit wird der Laserstrahl auf die Datenschicht in der Disc fokussiert und dessen Reflektivität gemessen. In der Abbildung 1.2 ist ebenfalls der Aufbau einer dual-layer DVD dargestellt. Das

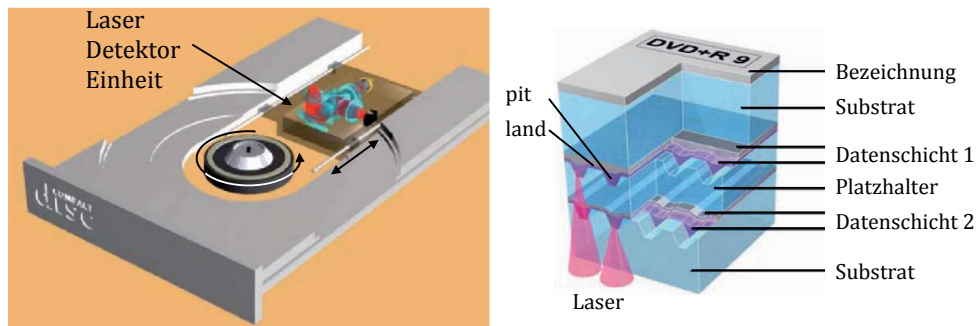


Abbildung 1.2: *links* Schema eines optisches Laufwerks mit beweglicher Laser-Detektor-Einheit. Auf dem Drehteller wird die Disc rotiert, so kann jede Position auf der Disc ausgelesen werden. *rechts* Schnitt durch eine wiederbeschreibbare dual-layer DVD. Übersetzt aus [2]

Substrat bzw. der Platzhalter zwischen den beiden Datenschichten besteht meistens aus transparentem Polycarbonat und dient als Träger- und Schutzmaterial. Die Datenschicht selbst besteht aus zwei Schichten. Zum einem aus dem entsprechenden Phasenwechselmaterial mit einer reliefartigen Struktur, mit den so genannten *pit* und *land* Bereichen. Diese erleichtern das Auslesen der Daten, da der reflektierte Laserstrahl eine Phasenverschiebung zwischen den beiden Bereichen erfährt. Zum anderen besteht die Schicht aus einem metallischen Leiter, der einerseits die Gesamtreflektivität erhöht und andererseits einen schnellen Wärmetransport während des Schreibens und Löschens gewährleistet.[2]

Elektrische Datenspeicher

Wird das Phasenwechselmaterial als elektrischer Speicher eingesetzt, werden die Zustände der Bits durch Strompulse geschrieben oder gelöscht. Der Aufbau, der für diese Art von Speicher verwendet wird, ist in Abbildung 1.3 vereinfacht dargestellt. Als Elektrodenmaterial wird oft TiN verwendet, während als Isolatormaterial meist SiO_2 eingesetzt wird. Der Speicherbereich einer solchen SRAM (*solid state random*

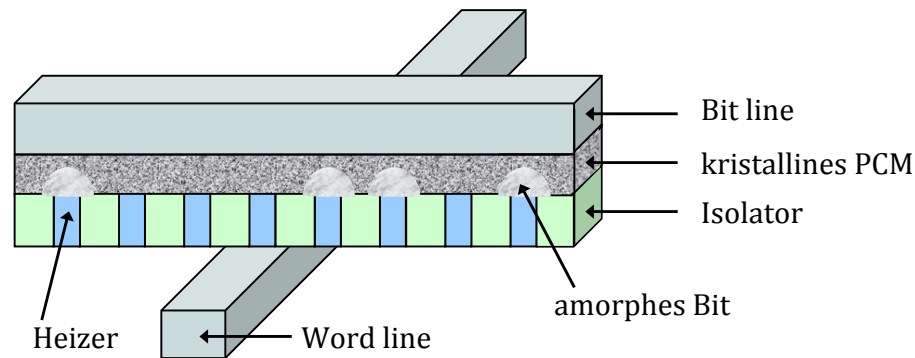


Abbildung 1.3: Vereinfachter Aufbau einer PCRAM-Speicherzelle mit amorphen und kristallinen Bits, die sich in ihren elektrischen Widerständen unterscheiden.

access memory) oder PCRAM Zelle wird aufgrund seiner Form als Pilz bezeichnet. Die Anordnung der *word-* und *bit lines* in einem fest verdrahteten Gitter, indem diese senkrecht aufeinander treffen, ermöglicht den Zugriff auf die einzelnen Regionen in dem Speichermodul. Das Speichervolumen ist dementsprechend durch den Aufbau der Zelle begrenzt. Das Auslesen der Daten erfolgt durch Messen der elektrischen Widerstände der einzelnen Bits, da sich diese in der amorphen und kristallinen Phase um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Der größte Vorteil dieser Speichermethode liegt in der Beständigkeit der Daten. Selbst wenn das Speichermedium nicht mit Energie versorgt wird, bleibt die Information gespeichert und ein Abrufen der Daten kann innerhalb kürzester Zeit nach Wiedereinschalten erfolgen. Diese als nicht flüchtige (*non-volatile*) oder auch Flash-Datenspeicher genannte Speichermethode wird in den verschiedensten Speicherkarten für Digitalkameras oder anderen mobilen Apparaten verwendet. Zu den nicht flüchtigen Datenspeichern gehören auch die optischen und magnetischen Speicher. Flüchtige (*volatile*) Datenspeicher befinden sich z.B. im Arbeitsspeicher von Computern und werden DRAM (*dynamic random access memory*) genannt. Diese speichern die Informationen nur solange eine Stromversorgung vorhanden ist, haben allerdings den Vorteil, dass sie schneller beschrieben und ausgelesen werden können als nicht flüchtige Speicher.[5–7]

1.1.2 Materialien und Anforderungen

Die Erzeugung amorpher Bits durch lokales Aufschmelzen und schnelles Abkühlen in Phasenwechselmaterialien wird durch gute Glasbildner begünstigt. Allerdings rekristallisieren gute Glasbildner nur schlecht und benötigen lange Rekristallisationszeiten zum Löschen der amorphen Bits. Schlechte Glasbildner verhalten sich entsprechend andersherum, d.h. diese rekristallisieren sehr schnell, bilden aber nur schwer eine amorphe Phase. Dies würde ein schnelles Löschen, aber auch eventuellen Datenverlust durch vorzeitiges Rekristallisieren bedeuten. GeTe ist ein guter Glasbildner und gehört mit $\text{Ge}_{85}\text{Te}_{15}$ bzw. $\text{Ge}_{85}\text{Te}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$ zu den ersten Materialien, die als Datenspei-

cher diskutiert wurden.[8] Für Speichermedien muss also ein Kompromiss aus guten und schlechten Glasbildereigenschaften gefunden werden, die diese Materialien mit Rekristallisationszeiten im Mikrosekundenbereich noch nicht abdecken. Eine Archivierung der Daten über einen langen Zeitraum wird durch eine stabile amorphe Phase gewährleistet, was ein Widerspruch zum schnellen Löschen der Daten bedeutet, da eine hohe Kristallisierungsenergie ausreichend Zeit und Energie erfordert.

Sicheres Auslesen der Daten wird durch einen großen elektrischen oder optischen Kontrast erreicht, wobei sich die Eigenschaften der amorphen und kristallinen Phase deutlich voneinander unterscheiden müssen. Die Entwicklung der optischen Datenspeicherdichte ging mit der Entwicklung der Laserdioden einher. In Abbildung 1.4 ist dies schematisch dargestellt. Durch Verwendung von Lasern mit kleineren Wellen-

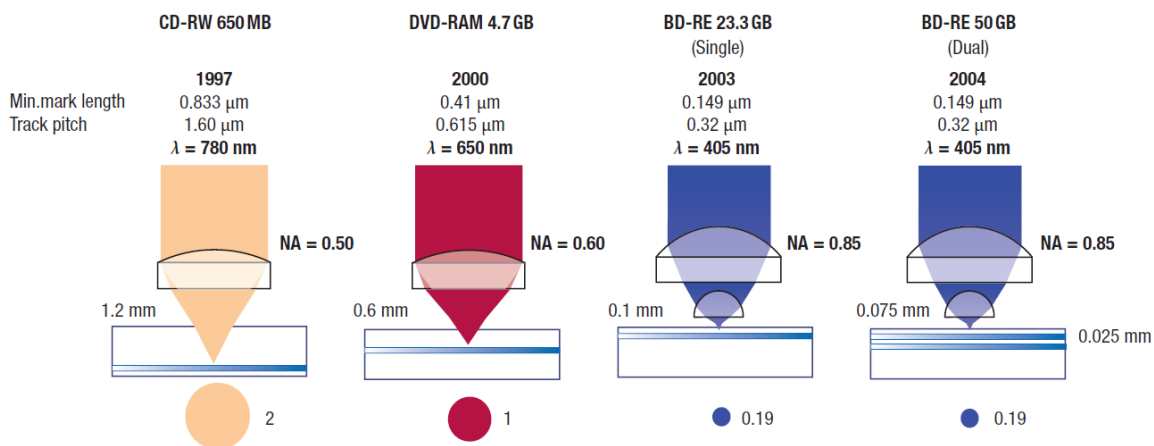


Abbildung 1.4: Entwicklung der optischen Datenspeicher von infrarotem über rotem zu blau-violettem Laserlicht. Die Speicherdichte und Schreibgeschwindigkeit hat sich in den Jahren enorm gesteigert. Reproduziert aus [9] mit der Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Copyright (2007).

längen (λ) und Linsen mit größerer numerischer Apertur (NA), konnte die Auflösung ($d_{min} \propto \lambda/NA$) zwischen zwei Spots deutlich erhöht werden. Die Größe der Bits wurde dadurch drastisch verkleinert und die Speicherdichte um ein Vielfaches gesteigert. Durch Fokussierung des Lasers in verschiedenen Ebenen des Phasenwechselmaterials wurde die dual-layer Disk entwickelt, die entsprechend eine doppelt so große Speicherkapazität wie die single-layer Disk aufweist. Bei der Betrachtung der Entwicklung von infrarotem über rotes zu blau-violettem Laserlicht, sollte man meinen, dass mit ultravioletttem Licht die Speicherdichte noch mehr gesteigert werden könnte. Dies wird aufgrund der Absorption der Trägermaterialien jedoch nicht möglich sein. Verbindungen, die als CD- oder DVD- ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) Materialien [10, 11] eingesetzt werden, können aufgrund der wellenlängenabhängigen Reflektivität bzw. des Kontrastes nicht zwangsläufig für Blu-ray Disks verwendet werden. Daher mussten andere Verbindungen empirisch entwickelt werden, wie z.B. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}$ (AIST).[12, 13].

Wiederholtes Schreiben und Löschen der Daten darf nur mit einer geringen Volumenarbeit einhergehen, um wenig Spannungen beim Schalten zwischen der amorphen und kristallinen Phase zu erzeugen. Schaltprozesse mit mehr als 100 000 Zyklen sollten für ein kommerziell eingesetztes optisches Speichermedium erfüllt sein und etwa 10^{14} Zyklen bei einem elektrischen Speicher. Die Anforderungen an kommerzielle Phasenwechselmedien sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.[3, 9]

Die Entdeckung bzw. historische Entwicklung der Phasenwechselmaterialien und de-

Tabelle 1.1: Anforderungen an Phasenwechselmedien für die Verwendung als Speichermedien.[3]

Speicherbedingungen	Materialanforderungen	Materialeigenschaften
Schreibbarkeit	einfache Amorphisierung, gute Glasbildner	große reduzierte Glastemperatur (T_g/T_m)
Löschbarkeit	schnelle Rekristallisation, schlechte Glasbildner	einfache Kristallstrukturen
Lesbarkeit	großes Signal zu Rausch Verhältnis	großer optischer/ elektrischer Kontrast
Archivierung	stabile amorphe Phase	hohe Aktivierungsenergie
Wiederbeschreibbarkeit	stabile Strukturen	geringe Volumenarbeit/ Spannungen

ren Speicherdichten ist in Abbildung 1.5 gezeigt. Viele Phasenwechselmedien liegen auf der so genannten pseudo-binären Verbindungslinie zwischen GeTe und Sb_2Te_3 . Dazu gehören die bereits erwähnten Verbindungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ($\text{GeTe} 2 : 1 \text{Sb}_2\text{Te}_3$) und $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ ($\text{GeTe} 8 : 1 \text{Sb}_2\text{Te}_3$). Die erstgenannte Verbindung gehört zu den am besten untersuchten Phasenwechselmaterialien [8, 14–20]. Es wurde versucht, die Eigenschaften der Phasenwechselmedien durch Doping oder Substitution einzelner Elemente zu verändern und im Hinblick auf die kommerzielle Anwendung zu verbessern.[21–28]

1.1.3 Strukturen der Phasenwechselmaterialien

Die Strukturen der Phasenwechselmaterialien wurden eingehend untersucht, um den Mechanismus der Transformation vom amorphen in den kristallinen Zustand auf atomarer Ebene zu verstehen. Methoden wie Röntgenbeugung (XRD), Röntgenabsorption (XAS) oder hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) (siehe Kapitel 4.3) wurden zur Strukturaufklärung herangezogen.[30–34] Zusätzlich wurden theoretische Rechnungen durchgeführt, die dazu beitragen sollen, die realen Strukturen der Phasenwechselmaterialien zu beschreiben und den Phasenübergang zu verstehen.[4, 35, 36] Obwohl ein enormer Aufwand betrieben wurde, den Mechanismus detailliert zu verstehen, ist er bis heute nicht eindeutig geklärt.

Im Folgenden soll etwas detaillierter auf die Verbindungen $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ eingegangen werden, da diese die Ausgangsverbindungen der unter-

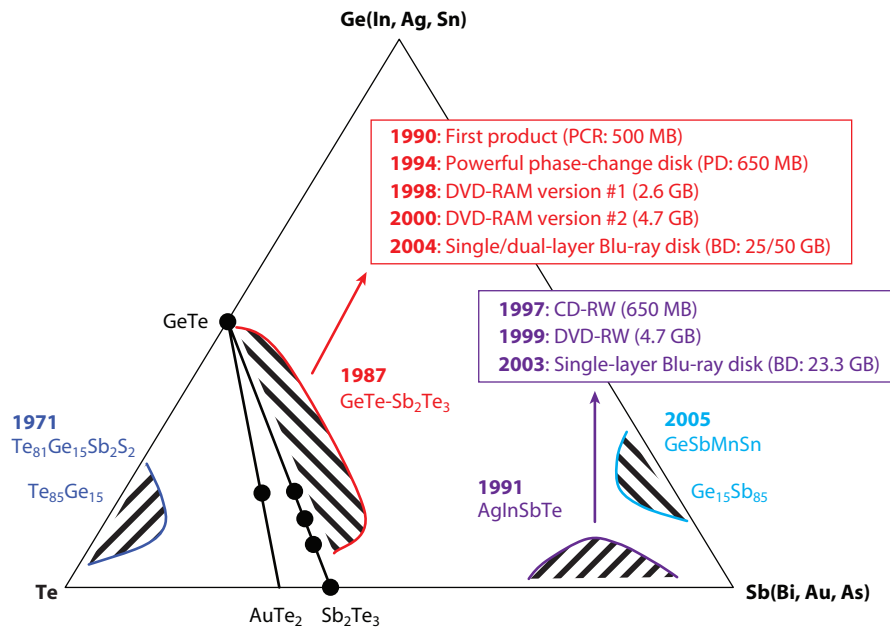


Abbildung 1.5: Ternäres Phasendiagramm verschiedener Phasenwechselverbindungen und deren Entdeckungsjahr und Anwendungsbereiche. Ge₈Sb₂Te₁₁ rot, Ge₂Sb₂Te₅ blau, Ge₁Sb₂Te₄ grün. Reproduziert aus [29] bzw. [9] mit der Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Copyright (2007).

suchten Phasenwechselmaterialien dieser Arbeit darstellen. Wie der Zusammensetzung entnommen werden kann, enthalten die Verbindungen unterschiedliche Anteile an GeTe und Sb₂Te₃.

Die Verbindungen Ge₁Sb₂Te₄ und Ge₂Sb₂Te₅

Ge₁Sb₂Te₄ und Ge₂Sb₂Te₅ treten in einer amorphen, einer metastabilen kubischen und einer thermodynamisch stabilen hexagonalen Phase auf. Während der Übergang amorph ↔ kubisch reversibel ist, trifft das auf den Übergang kubisch → hexagonal nicht zu, so dass dieser Phasenübergang für die reversible Datenspeicherung unwichtig ist. In der kubischen Phase bilden die Te-Atome ein flächenzentriertes Gitter in dessen Oktaederlücken Ge- und Sb-Atome statistisch verteilt angeordnet sind. Diese Anordnung entspricht der Kochsalzstruktur. In der Kochsalzstruktur sind jedoch Anionen und Kationen im gleichen Verhältnis vorhanden, dies trifft bei Ge₁Sb₂Te₄ und Ge₂Sb₂Te₅ nicht zu. D.h. im Kationenteilgitter sind Leerstellen von 25 % (Ge₁Sb₂Te₄) bzw. 20 % (Ge₂Sb₂Te₅) vorhanden. Durch die Leerstellen und die Ausbildung von stärkeren und schwächeren Bindungen zwischen Anionen und Kationen werden lokale Verzerrungen in der Struktur induziert, so dass meistens von einer NaCl-ähnlichen Struktur gesprochen wird. Die Verzerrungen wurden sowohl experimentell als auch theoretisch belegt.[4, 9, 37–41]

Die Untersuchung der amorphen Phase mit der klassischen Röntgenbeugung gibt keine Auskunft über die lokale Struktur, da keine langreichweitigen Anordnungen vorhanden sind. Analytische Methoden wie TEM oder XAS sind dafür deutlich besser geeignet. Mit XAS wurden z.B. deutliche Hinweise gefunden, dass in der amorphen Phase die Ge-Atome eine tetraedrische Umgebung aufweisen, während in der kubischen Phase eine oktaedrische Koordination vorliegt. Lange Zeit wurde der Übergang mit einem Umklappen eines Regenschirms verglichen.[10] Dieses Modell war jedoch umstritten und wurde vom gleichen Autor durch ein neues ersetzt, in dem ein elektronisch angeregter kristalliner Zustand durch spontane Relaxation in den amorphen übergeht.[4] Die tetraedrische bzw. oktaedrische Koordination des Ge-Atoms scheint jedoch der Realität zu entsprechen, da diese Geometrie von anderen Forschungsgruppen bestätigt wurde.[42, 43] Da die Struktur der amorphen Phase nicht vollständig aufgeklärt ist, ist es auch nicht möglich die Transformation zwischen den beiden Phasen auf atomarer Ebene genau zu beschreiben. Allerdings wird vermutet, dass die nächste Nachbarordnung in der amorphen und kristallinen Phase sehr ähnlich ist, da sonst ein schneller Übergang im Nanosekundenbereich unwahrscheinlich ist. Kohara et al.[44] haben theoretische Rechnungen durchgeführt, welche darauf hindeuten, dass sich die amorphe Phase durch geradzahlige Ringe, wie in Abbildung 1.6 dargestellt, auszeichnet. Die Winkel um die Atome in diesem Modell entsprechen et-

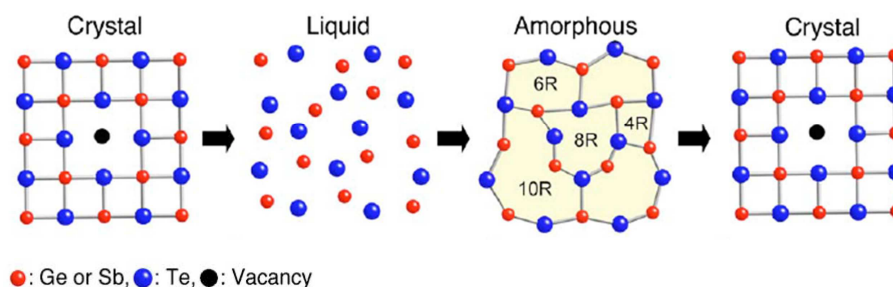


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des möglichen Phasenwechsels. In der amorphen Phase liegen geradzahlige Ringe mit Winkeln um die Atome von ca. 90° vor, so dass eine strukturelle Ähnlichkeit zur kubischen Phase besteht. Reproduziert aus [44]. Copyright 2006, American Institute of Physics.

wa 90° und sind der NaCl-Verbindung somit sehr ähnlich. Die berechnete Struktur schließt homopolare Bindungen wie z.B. Ge-Ge aus, welche von anderen Autoren auf der Basis von XAS-Untersuchungen und theoretischen Berechnungen postuliert wurden.[30, 31, 45] Die widersprüchlichen Untersuchungsergebnisse der amorphen Phase belegen eindrücklich, wie kompliziert die Strukturaufklärung tatsächlich ist. Die strukturelle Anordnung in der hexagonalen Phase führt zur Ausbildung von Schichtstrukturen (Abbildung 1.7). Die Anzahl der Schichten und deren präferenzielle Besetzung wurde von mehreren Autoren beschrieben. Bei der Anzahl der Schichten stimmen die Ergebnisse verschiedener Autoren weitestgehend überein. Für $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ergibt sich eine Elementarzelle aus 21 Stapelfolgen und für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ von 9 Stapel-

folgen. Die Besetzung der einzelnen Schichten ist jedoch nicht vollständig aufgeklärt. Mit TEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die hexagonale Phase durch so genannte „vacancy layer“ auszeichnet. Diese entsprechen unbesetzten Ge- oder Sb-Gitterplätzen, so dass zwischen den Te-Schichten Leerschichten entstehen, die durch van der Waals Bindungen verbunden sind (Abbildung 1.7).[34, 46–51]

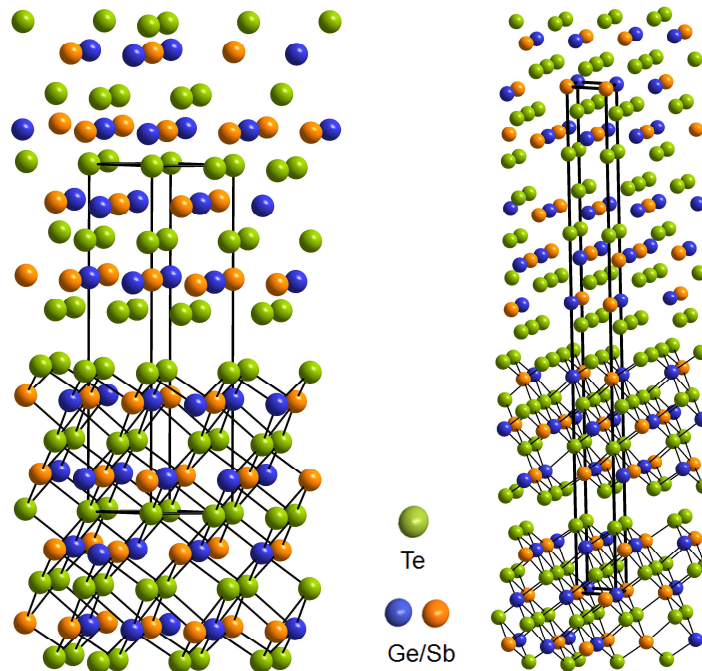


Abbildung 1.7: Kristallstruktur von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (*links*) und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (*rechts*) nach Matsunaga [49]

Die Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$

Die Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ unterscheidet sich von $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ hauptsächlich darin, dass die kristallinen Phasen in umgekehrter Reihenfolge auftreten. Der Phasenübergang von der amorphen Phase führt zu einer hexagonalen Phase und bei weiterer Temperaturerhöhung zu einer kubischen Anordnung der Atome.[12] Die kubische Phase unterscheidet sich aufgrund des höheren GeTe-Anteils im Vergleich zu $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nur in der geringeren prozentualen Anzahl an Leerstellen (etwa 9 %) im Kationenteilgitter.

Die amorphe Phase wurde ebenfalls untersucht und Analogien zu der Verbindung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ festgestellt. Es werden ebenfalls geradzahlige Ringe ausgebildet, in denen die Koordination der Sb- und Te-Atome verzerrt oktaedrisch ist.[35]

Die hexagonale Phase von $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ (Raumgruppe $R\bar{3}m$) kann als rhomboedrisches Kristallsystem (Abbildung 1.8) betrachtet werden.[12] In der Abbildung ist auch die kubische Struktur angedeutet, die bei den Temperaturen in denen die hexagonale

Phase vorliegt jedoch noch stark verzerrt ist. Die kristallinen Phasen sind sich demnach strukturell sehr ähnlich.

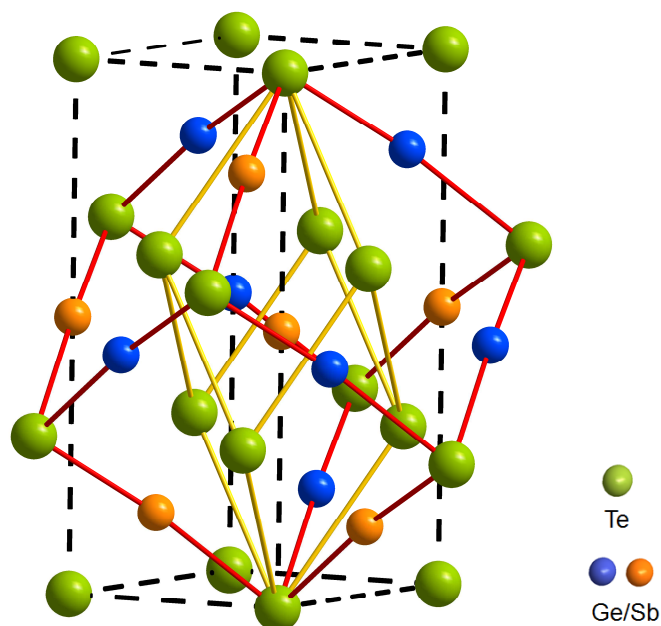


Abbildung 1.8: $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ in der rhomboedrischen (gelb) bzw. der hexagonalen (gestrichelt) Darstellung ($R\bar{3}m$). Die bei höheren Temperaturen auftretende kubische (rot) Modifikation ist stark verzerrt.

Es wurde ein enormer Aufwand betrieben, um die Strukturen der Phasenwechselmaterialien aufzuklären. Dies ist bis heute jedoch nicht vollständig gelungen. Die Ergebnisse der Untersuchungen haben zwar beigetragen Licht in das Dunkel zu bringen, werfen aber auch gleichzeitig neue Fragen auf, da sich die Ergebnisse und deren Interpretationen zum Teil widersprechen.

1.1.4 Phasenwechselmaterialien als Thermoelektrika

Thermoelektrika können aus Wärme elektrische Energie erzeugen oder als Wärmetransporter mittels elektrischer Energie eingesetzt werden. In der Raumfahrttechnik wird die elektrische Energie bevorzugt mit solchen Systemen generiert. Die Stromversorgung mittels Photovoltaiksystemen ist aufgrund der geringen Intensität der Sonnenstrahlung am Rande des Sonnensystems nicht ausreichend. Nicht nur in der Raumfahrttechnik werden thermoelektrische Konverter eingesetzt, sondern die Idee ist, jegliche Form von Abwärme in elektrische Energie umzuwandeln. Thermoelektrika finden Einsatz in Kühlschränken, Klimaanlage, Uhren, Campingkochern und Autos. Die Einsatzmöglichkeiten decken einen großen Bereich des täglichen Lebens ab, indem Wärmeenergie als Nebenprodukt entsteht und nicht genutzt wird.[52] Als Thermoelektrika werden meist Halbleiter aus Elementen der 14. bis 16. Gruppe des

Periodensystems eingesetzt, welche den Materialien, die als Phasenwechselmedien eingesetzt werden nicht unähnlich sind. Shelimova et al. zeigten bereits, dass Verbindungen aus GeTe und Sb_2Te_3 Potential besitzen als Thermoelektrika verwendet zu werden. Die Einstellung der Leerstellenkonzentration, der Zusatz von Fremdatomen sowie der Aufbau der Thermoelektrika kann einen enormen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften ausüben.[53, 54]

2 Eigenschaften von Phasenwechsellmaterialien

2.1 Optische Eigenschaften

2.1.1 Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern

Optische Eigenschaften beschreiben die Wechselwirkung zwischen Licht und einem Festkörper. Die Bestimmung der materialspezifischen Größen, wie Brechungsindex n , Extinktionskoeffizient κ , Absorptionskoeffizient α oder der optischen Bandlücke E_g dient dazu die Eigenschaften der Materialien besser zu verstehen.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Festkörper, so kann experimentell festgestellt werden, dass sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in diesem um einen Faktor n (Brechungsindex) von dem der Lichtgeschwindigkeit c unterscheidet. Diese Beobachtung kann durch eine erzwungene Schwingungsanregung der Elektronen in den Atomen des Festkörpers erklärt werden. In den Atomen wird durch die elektromagnetische Welle ein Wechselstrom induziert, der dazu führt, dass die Elektronen gegen die feststehenden Atomrümpfe schwingen und dadurch einen oszillierenden Dipol erzeugen. Die so genannten Hertzchen Dipole wiederum strahlen eine elektromagnetische Welle mit der gleichen Frequenz der Erregerwelle aus. Die emittierten Sekundärwellen sind gegenüber der Erregerwelle zeitverzögert und interferieren zu einer Welle, die eine geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit als Lichtgeschwindigkeit hat. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 2.1 die Ausbreitung der Wellen gezeigt.

Aus dieser Erklärung wird ersichtlich, dass der Brechungsindex n von der Atomdichte, der Atomsorte, der Frequenz und von der Bindungsart abhängt, da diese Faktoren die Induzierung der Dipole beeinflussen.[55]

Eine vollständige mathematische Beschreibung der elektromagnetischen Welle in einem Festkörper führt zu dem Ausdruck

$$\tilde{n} = \underbrace{n}_{real} - \underbrace{i\kappa}_{imag} \quad (2.1)$$

und die Herleitung ist in [55] ausführlich beschrieben. Der komplexe Brechungsindex \tilde{n} setzt sich aus einem Realteil und einem Imaginärteil, der durch den Extinktionskoeffizient κ beschrieben wird, zusammen. Der Extinktionskoeffizient ist direkt abhängig vom Absorptionskoeffizienten α , der im Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz die Proportionalitätskonstante zwischen der Intensität des eingestrahlt Lichts I_0

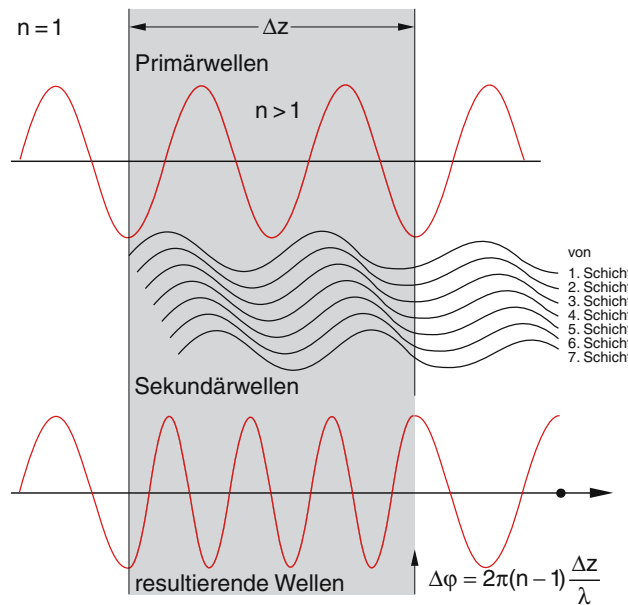


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der elektromagnetischen Wellenverläufe in einem Festkörper. Entnommen aus [55].

und der des durchdringenden Lichts I ist.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \Delta z} \quad \alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} \quad \lambda_0 = \lambda \cdot n \quad (2.2)$$

Dabei entspricht Δz der Weglänge durch den Festkörper und λ_0 der Wellenlänge im Vakuum.

Wie es zu der Intensitätsabnahme in Festkörpern kommt, kann am besten durch eine detaillierte Beschreibung der Wechselwirkungen von Festkörpern mit einem elektrischen Feld erklärt werden. Die Betrachtung eines Kondensators, der aus zwei parallelen sich nicht berührenden Platten besteht, hilft dabei.

Wirkt auf einen Kondensator ein elektrisches Feld, zum Beispiel durch Lichteinstrahlung, so lädt sich der Kondensator auf. Die entstehende Spannung $U = Q/C$ ist dabei abhängig von der Ladung Q und der Kapazität C des Kondensators. Wird nun zwischen die Kondensatorplatten ein so genanntes Dielektrikum gebracht, fällt die Spannung sowie die Intensität der eingestrahnten elektromagnetischen Welle um einen entsprechenden Faktor ab. Die Abnahme der Intensität des eingestrahnten Lichts bzw. der Spannung beruht auf der Verschiebung der Elektronen gegenüber den starren Atomkernen. Durch die Verschiebungspolarisation entstehen entgegengesetzt gerichtete Felder, die sich durch Überlagerung zum Teil auslöschen. In Abbildung 2.2 ist dies schematisch abgebildet. Das resultierende Restfeld des Dielektrikums ist entsprechend niedriger, was sich in einer geringeren Intensität bzw. einem Spannungsabfall des Kondensators widerspiegelt.

Bei Phasenwechselmaterialien handelt es sich meistens um Halbleiter mit dielektrischen Eigenschaften. Freie Ladungsträger, wie in einem metallischen Leiter, sind nur

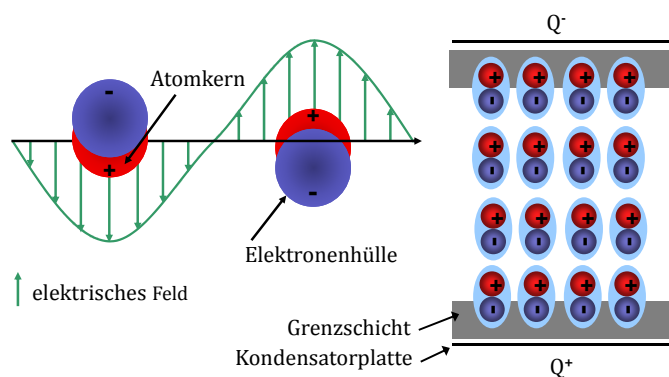


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Wirkung eines äußeren elektrischen Felds auf atomarer Ebene (links) und auf ein Dielektrikum in einem Kondensator (rechts). Die Ladungsschwerpunkte der Elektronen und des Atomkerns liegen nicht mehr übereinander, der Ladungsschwerpunkt ist verschoben. In den Grenzschichten des Dielektrikums zwischen den Kondensatorplatten entstehen Polarisationsladungen.

in geringen Konzentrationen, welche durch thermische Anregung generiert werden, vorhanden. Der Polarisation der Atome durch das elektrische Feld wirken die elektronischen Anziehungskräfte der verschobenen Ladungen entgegen. Bei kleinen elektrischen Feldern kann die geringe Auslenkung durch das Hookesche Gesetz beschrieben werden.

$$p = \alpha_P E \quad (2.3)$$

Dabei steht p für das Dipolmoment, α_P für die Polarisierbarkeit und E für das elektrische Feld. Näherungsweise kann die Polarisierbarkeit mit

$$\alpha_P \approx 2\pi\epsilon_0 r^3 \quad (2.4)$$

beschrieben werden. Dabei ist ϵ_0 die optische Dielektrizitätskonstante und r entspricht dem ungefähren Atomradius.[56] Die Bindungsstärke der Elektronen an den Atomkern beeinflusst demnach das Maß der Polarisation, die wiederum von dem Atom selbst und dessen Bindungseigenschaften abhängig ist.

Die Wirkungsweise der Dielektrika im elektrischen Feld wird durch die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ beschrieben. Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex bzw. dem Extinktionskoeffizienten und den dielektrischen Konstanten ϵ_1 und ϵ_2 ist in Gleichung (2.5) verdeutlicht.

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad \epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.5)$$

Bei Betrachtung von Abbildung 2.3, in welcher der Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 in Abhängigkeit von der Energie gezeigt ist, sind drei Absorptionsbereiche des elektrischen Feldes erkennbar. Bei niedrigen Energien findet Absorption durch Phononen statt. In

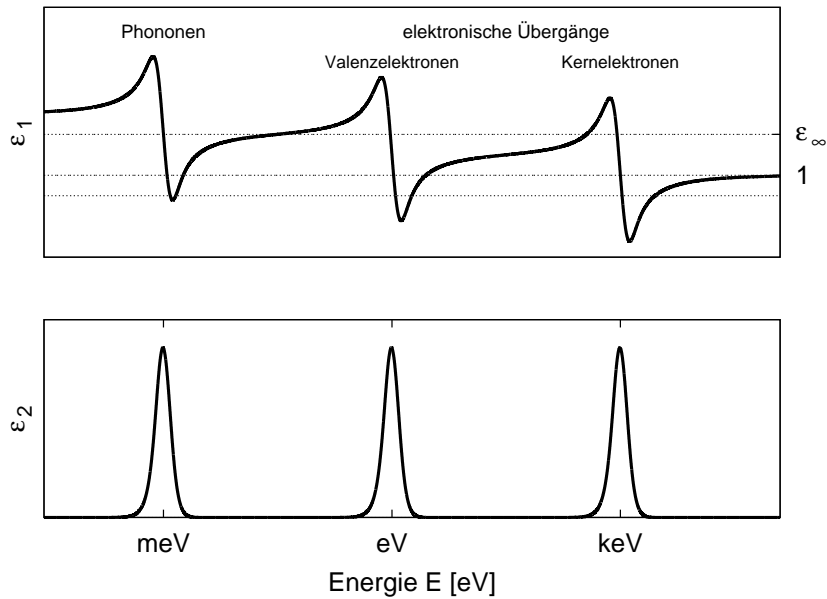


Abbildung 2.3: Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 in Abhängigkeit von der Energie der elektromagnetischen Strahlung. Drei absorbierende Bereiche sind zu erkennen. Die dielektrische Konstante ϵ_∞ gibt das Maß der Polarisierbarkeit der gebundenen Ladungsträger wieder. Entnommen aus [57].

dem darüber liegenden Energiebereich findet Absorption durch Interbandübergänge der Valenzelektronen statt. Bei höheren Energien werden Kernelektronen angeregt, was ebenfalls zur Absorption führt. Darüber hinaus findet bei noch höheren Energien keine Absorption im Festkörper mehr statt. Die eingezeichnete dielektrische Konstante ϵ_∞ beschreibt die Polarisierbarkeit der gebundenen Ladungsträger. Freie Ladungsträger, wie sie in Metallen und zum Teil in kristallinen PCM vorkommen, wurden in der Abbildung nicht berücksichtigt. Sie leisten einen zusätzlichen Beitrag zur Absorption.

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit Festkörpern führt also zum einen zu einer veränderten Ausbreitungsgeschwindigkeit und zum anderen zu einer Intensitätsabnahme. Die Effekte werden durch den Brechungsindex n und den Extinktionskoeffizienten κ bzw. die dielektrischen Konstanten charakterisiert.

2.1.2 Resonanzbindung

Um die Wirkungsweise der Phasenwechselmedien grundlegend zu verstehen, ist es wichtig nachvollziehen zu können, was diese Materialien so einzigartig macht und worin sich die amorphe und die kristalline Phase unterscheiden.

Wie in Abschnitt 2.1.1 dargelegt, werden die optischen Eigenschaften stark von der Polarisierbarkeit der Atome beeinflusst. Die Polarisierbarkeit wiederum hängt stark von den Atomen selbst und deren Bindungseigenschaften ab.

Kovalente und ionische Bindungen sind die Grenzfälle der modellhaften Beschreibung chemischer Bindungen. Berechnet man die jeweiligen Bindungsanteile, wie es in [58] erfolgte, nach folgenden Gleichungen

$$r'_\sigma = \underbrace{\left(\frac{\sum_i n_i r_{p,i}}{\sum_i n_i} \right)}_{\text{Kationen}} - \underbrace{\left(\frac{\sum_j n_j r_{p,j}}{\sum_j n_j} \right)}_{\text{Anionen}} \quad (2.6)$$

$$r_\pi^{-1} = \left[\underbrace{\left(\frac{\sum_i n_i (r_{p,i} - r_{s,i})}{\sum_i n_i} \right)}_{\text{Kationen}} - \underbrace{\left(\frac{\sum_j n_j (r_{p,j} - r_{s,j})}{\sum_j n_j} \right)}_{\text{Anionen}} \right]^{-1} \quad (2.7)$$

r'_σ = ionischer Anteil

r_π^{-1} = Grad der Hybridisierung (kovalenter Anteil)

r_p, r_s = Radien der s - und p -Orbitale

n = Anzahl der Atome in der Verbindung

mit den in [59] angegebenen Radien für eine Vielzahl von Elementen, binären und ternären Verbindungen, erhält man die so genannte „Schatzkarte“ (Abbildung 2.4). Diese zeigt, dass die Bindungsverhältnisse der kristallinen Phasenwechselmaterialien in einem sehr kleinen Bereich lokalisiert sind. Die Art der Bindung, die in diesem Bereich vorliegt, wird als Resonanzbindung beschrieben.[58] Dies bedeutet, dass ähnlich wie beim Benzolring, mesomere Grenzstrukturen vorliegen, die 'real existierende' Bindung jedoch einem Mittel der Grenzstrukturen entspricht.

Diese besondere Art der Bindung wurde von Shportko et al. [60] als Ursache für die optisch unterschiedliche Aktivität der Phasenwechselmedien angesehen. In Abbildung 2.5 sind beispielhaft FTIR-Messungen der amorphen und kristallinen Phasen der Verbindung $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ dargestellt. Das Spektrum der amorphen Phase zeichnet sich durch eine hohe Reflexion aus, was auf eine große optische Transparenz des Materials hindeutet. Bei etwa 0,8 eV liegt die Bandlücke, hier nimmt die Intensität der Maxima aufgrund von Absorption deutlich ab. Beim Vergleich der amorphen mit der kristallinen Phase erkennt man eine Abnahme der Intensitätsmaxima bei einer deutlich geringeren Energie, d.h. die Bandlücke muss dementsprechend kleiner sein. Ebenfalls fällt sofort auf, dass die Reflektivität deutlich abgenommen hat, die kristalline Phase ist optisch intransparenter als die amorphe Phase. Ein weiterer, sehr bedeutender Unterschied ist die Änderung der Oszillationsfrequenz. Die Oszillationsabstände sind durch den Term $(n \cdot t)$ bestimmt, mit dem Brechungsindex n und der Schichtdicke t . Die Schichtdicke ändert sich beim Phasenwechsel erfahrungsgemäß um maximal $6 \pm 3 \%$ [61, 62], die Änderung der Oszillationsfrequenz muss daher durch eine deutliche Änderung des Brechungsindex bedingt sein.

Der Anstieg des Reflexionsvermögens der kristallinen Probe bei geringen Energien ist auf die freien Ladungsträger zurückzuführen. Diese erfahren keine Rückstellkräf-

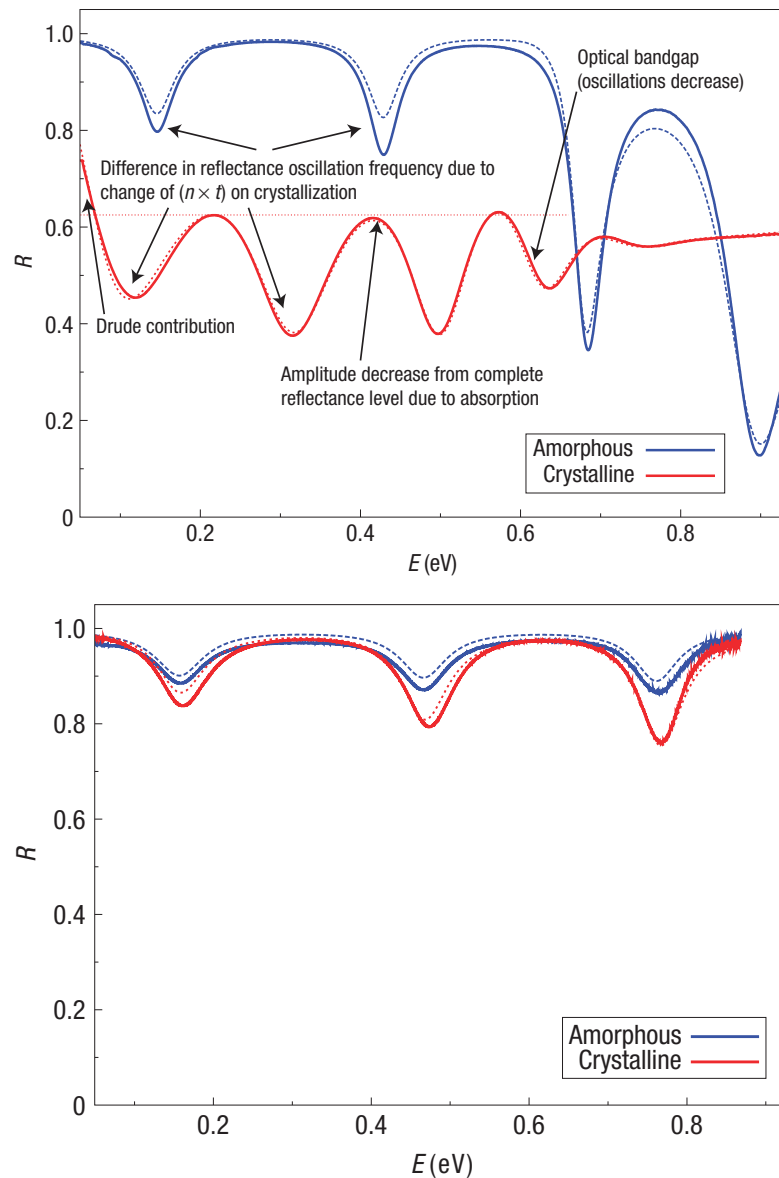


Abbildung 2.5: *oben* FTIR-Messungen der amorphen und kristallinen Phasen der Verbindung $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Die deutlichen Unterschiede in der Oszillationsfrequenz sind durch eine ausgeprägte Änderung des Brechungsindex n verursacht. Die durchgehende Linie entspricht dem gemessenen, die gestrichelte Linie dem simulierten Spektrum. Der so genannte Drudebeitrag kommt durch freie Ladungsträger zustande, die keine Rückstellkraft erfahren. *unten* Die Verbindung AgInTe_2 zeigt zwischen der amorphen und kristallinen Phase keine deutlichen Unterschiede in dem FTIR-Spektrum. Reproduziert aus [60] mit der Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Copyright (2008)

te durch die Ladungsverschiebung und wirken dem äußeren elektrischen Feld nicht entgegen.

Als Ursache für die kleinere Bandlücke in der kristallinen Phase wird die resonante Bindung angeführt (Abbildung 2.6). Bereits Lucovsky und White [63] hatten 1973 über den Effekt der Resonanzbindung in amorphen und kristallinen Halbleitern berichtet. Mit der Resonanzbindung geht eine starke Polarisierbarkeit einher, die wie bereits erwähnt, einen großen Einfluss auf die optischen Konstanten hat.

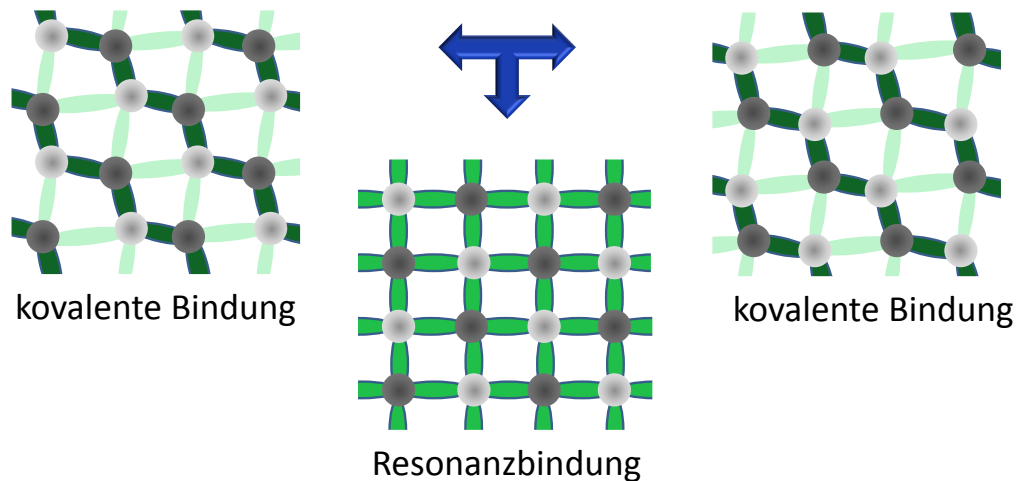


Abbildung 2.6: Modell der Resonanzbindung aus [63]. Die beiden oberen Strukturen entsprechen möglichen Grenzfällen der Strukturbindungen. In der unteren Struktur ist die Resonanzbindung dargestellt.

Materialien, die in einer amorphen und einer kristallinen Phase auftreten, können nicht zwangsläufig als Datenspeicher verwendet werden. Viele Materialien wie zum Beispiel AgInTe_2 zeigen im FTIR-Spektrum (siehe Abbildung 2.5) zwischen den verschiedenen Phasen keine deutliche Veränderung der optischen Eigenschaften. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Spektren kann geschlossen werden, dass sich die optischen Konstanten während der Kristallisation nahezu nicht verändert haben. Die Transparenz des Materials ist erhalten geblieben und somit kein optischer Kontrast zwischen den Phasen zu beobachten.

2.2 Thermoelektrische Eigenschaften

T.J. Seebeck beobachtete den heute nach ihm benannten Seebeck-Effekt.[64] Liegt an zwei verschiedenen, miteinander verbundenen elektrischen Leitern eine Temperaturdifferenz an, so kann eine Spannung gemessen werden (Abbildung 2.7). Die Thermospannung U_{AB} der beiden Materialien A und B ist dabei proportional zur Temperaturdifferenz $\Delta T = T_h - T_k$, wobei T_h der heißeren und T_k der kälteren Temperatur

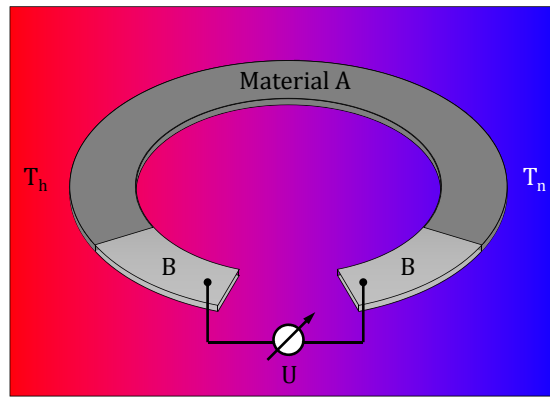


Abbildung 2.7: Thermoelement aus zwei verschiedenen elektrischen Leitern A und B. Liegt ein Temperaturgradient vor, so kann eine Spannung gemessen werden.

entspricht. Der Quotient S_{AB} entspricht dabei dem Seebeck-Koeffizienten.

$$S_{AB} = \frac{U_{AB}}{\Delta T} \quad (2.8)$$

Fließt der Strom an der wärmeren Seite von Material A nach B ist der Seebeck-Koeffizient definitionsgemäß positiv. Für n-Typ Halbleiter ist dadurch der Seebeck-Koeffizient negativ und für p-Typ Halbleiter positiv. Die Einzelspannungen U_A und U_B addieren sich aufgrund der Reihenschaltung zur Gesamtspannung U_{AB} auf (Abbildung 2.8). Aus diesem Grund werden in kommerziellen thermoelektrischen Bauelementen Serienschaltungen aus n-Typ und p-Typ Halbleitern verwendet. Im war-

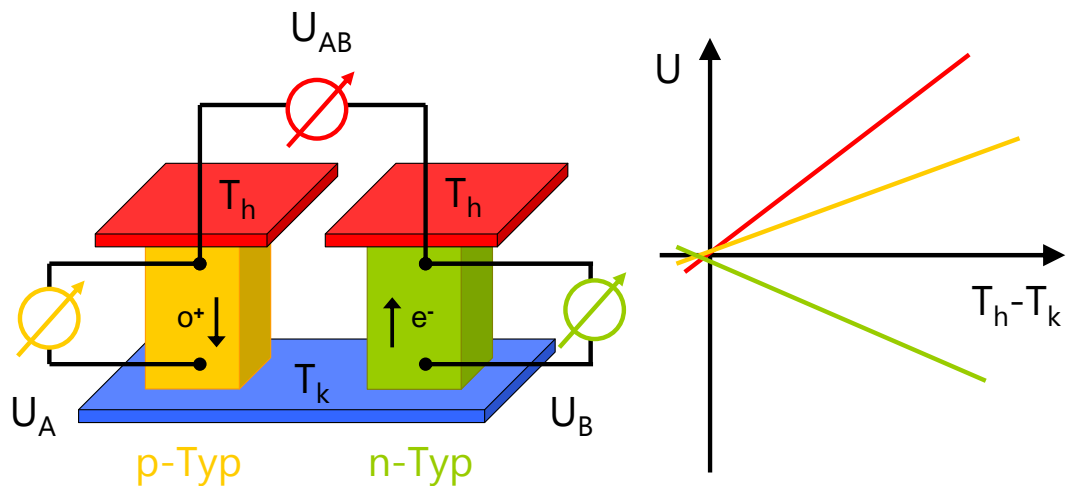


Abbildung 2.8: Reihenschaltung von n-Typ und p-Typ Halbleitern. Die Einzelspannungen addieren sich zur Gesamtspannung U_{AB}

men Bereich des n-Typ Halbleiters werden Elektronen entsprechend vom Valenz- ins Leitungsband gehoben. Elektronen in diesem Bereich besitzen eine größere mittlere Geschwindigkeit und eine höhere mittlere Energie, wodurch der Wärmetransport und elektrische Fluss zur kälteren Seite stattfindet. Dies wird in Abbildung 2.9 deutlich. Die Elektronen mit der höheren Energie und der größeren mittleren Geschwindigkeit am wärmeren Ende des Leiters legen größere Wegstrecken zurück.

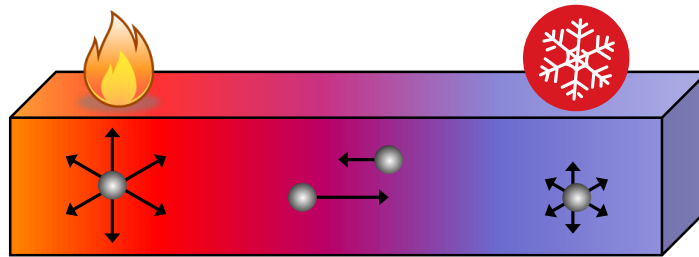


Abbildung 2.9: Schema der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in einem einseitig erwärmten Leiter. Die Ladungsträger wandern entlang der x-Achse, wodurch es zu einem Wärmefluss kommt [65].

Wird an ein solches System ein Strom I angelegt, so kann im Umkehrschluss eine abgeführte Wärmemenge Q pro Zeit gemessen werden. Diese Eigenschaft nennt man Peltier-Effekt, der nach

$$\frac{\partial}{\partial t}Q = \prod_{AB} I \quad (2.9)$$

definiert ist. Der Peltier-Koeffizient \prod_{AB} ist entsprechend positiv, wenn der Strom von Material A nach B fließt und sich die Kontaktstelle abkühlt.

Ein dritter wichtiger thermoelektrischer Effekt ist der Thomson-Effekt. Anders als beim Seebeck- und Peltier-Effekt werden die Halbleiter unabhängig voneinander betrachtet. Wird ein Material von einem elektrischen Strom durchflossen, so tauscht dieser Wärme mit der Umgebung aus. Die pro Zeit aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge ist proportional zur Temperaturdifferenz und zum Strom.

$$\frac{\partial}{\partial t}Q = \beta_T I \Delta T \quad (2.10)$$

Hierbei entspricht β_T dem Thomson-Koeffizienten.

Die bislang nur für Materialkombinationen eingeführten Seebeck- und Peltier-Koeffizienten können für die Materialien über folgende Zusammenhänge separiert betrachtet werden.

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad \prod_{AB} = \prod_A - \prod_B \quad (2.11)$$

Die folgenden Kelvin-Relationen setzen die Seebeck-, Peltier- und Thomson-Koeffizienten in Zusammenhang. Dies ist möglich, da es sich bei den thermoelektrischen Effekten um weitestgehend reversible Effekte handelt.[66]

$$\begin{aligned} \prod_{AB} &= S_{AB}T \\ \frac{\partial}{\partial T}S_{AB} &= \frac{\beta_{T,A} - \beta_{T,B}}{T} \\ S_{A(B)} &= \int_0^T dT \frac{\beta_{T,A(B)}}{T} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Zur Bestimmung der einzelnen Koeffizienten wird meist der Seebeck-Koeffizient experimentell ermittelt, da dieser am einfachsten zu bestimmen ist. Die anderen Koeffizienten werden aus diesem berechnet.

Materialien, die als Thermoelektrika eingesetzt werden, müssen eine gute elektrische Leitfähigkeit σ aufweisen, eine geringe thermische Leitfähigkeit λ haben, um bereits bei geringen Heiztemperaturen einen großen Temperaturgradienten aufrecht zu erhalten, und einen möglichst großen Seebeck-Koeffizienten besitzen, um eine möglichst große Spannung zu erzeugen. Diese drei Kriterien werden in der Gütezahl ZT oder auch „*figure of merit*“ zusammengefasst.

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T \quad (2.13)$$

Je größer der dimensionslose Wert für ZT , desto effizienter ist das Thermoelektrikum. Dies wird durch einen großen Seebeck-Koeffizienten, eine große elektrische und eine geringe thermische Leitfähigkeit erreicht. Die thermische Leitfähigkeit zu reduzieren stellt die größte Herausforderung dar. Wie bereits erwähnt, findet der Wärmetransport in Metallen über die freien Ladungsträger statt. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit sind über das Wiedemann-Franz-Gesetz direkt proportional zueinander,

$$\kappa = TL\sigma \quad L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{V^2}{K^2} \quad (2.14)$$

wobei L der Lorenz-Konstante, k_B der Boltzmann-Konstante und e der Elektronenladung entspricht. Eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führt zwangsläufig zu einer besseren thermische Leitfähigkeit. In Isolatoren erfolgt die thermische Leitfähigkeit ausschließlich durch Gitterschwingungen (Phononen). Die elektrische Leitfähigkeit ist aufgrund der großen Bandlücken jedoch sehr gering. Als thermoelektrische Materialien kommen daher meistens Halbleiter zum Einsatz, die relativ große Ladungsträgerkonzentrationen (10^{19} cm^{-3}) aufweisen und deren thermische Leitfähigkeit durch freie Ladungsträger (κ_{El}) und Phononen (κ_{Ph}) erfolgt $\kappa = \kappa_{El} + \kappa_{Ph}$ (Abbildung 2.10). Halbmetalle sind durch etwa gleich große Anteile an Elektronen und Löchern charakterisiert. Der Seebeck-Koeffizient setzt sich daher aus den Loch-

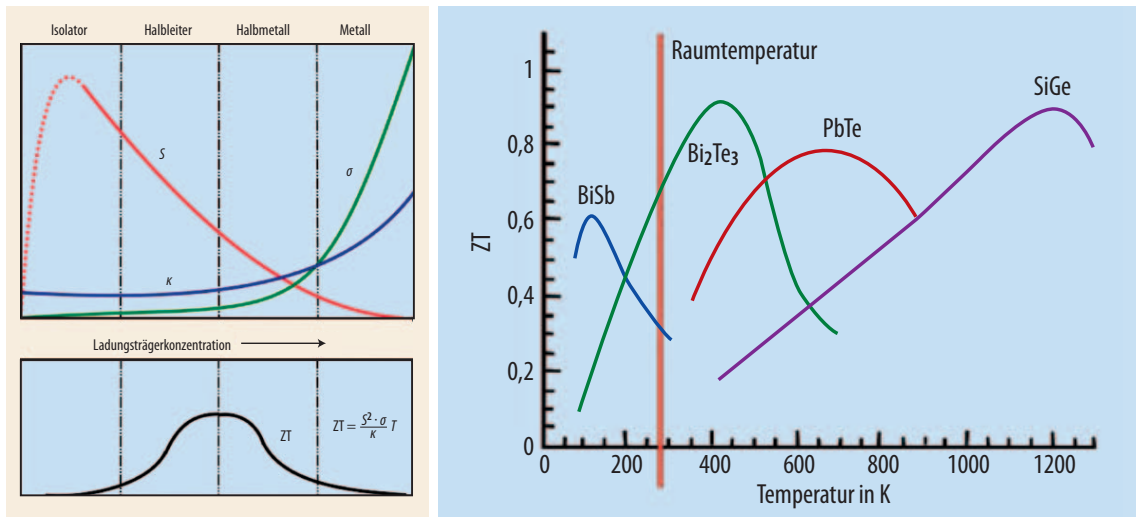


Abbildung 2.10: *links* Abhängigkeiten der thermischen κ und elektrischen σ Leitfähigkeiten, des Seebeck-Koeffizienten S und des ZT -Wertes verschiedener Materialien. *rechts* ZT -Werte einiger thermoelektrischer Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Entnommen aus [52].

und Elektronenladungsträgern zusammen und hebt sich aufgrund der gegensätzlichen Vorzeichen in Halbmetallen entsprechend auf.

Die maximale Ausbeute der Thermoelektrika ist durch den Carnot-Wirkungsgrad η

$$\eta = \frac{T_k - T_h}{T_k} \quad \text{bzw.} \quad \phi_p = \frac{T_k - T_h}{T_k} \frac{1}{\frac{3}{2} \frac{T_h}{2T_k} + \frac{4}{ZT}} \quad (2.15)$$

begrenzt. ϕ_p ist der Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom ZT -Wert bei maximaler Leistungsentnahme der produzierten elektrischen Energie. In Abbildung 2.11 ist dies für verschiedene ZT -Werte dargestellt. Ein hoher ZT -Wert ist also entscheidend für die Effizienz der Thermoelektrika. L.D. Hicks und M.S. Dresselhaus leisteten 1993 durch ihre theoretischen Betrachtungen einen enormen Beitrag, um Materialien mit verbesserten ZT -Werten zu entwickeln.[54] Die gesteigerte Effizienz der Thermoelektrika beruht seitdem auf dem Design der Materialien und nicht mehr auf der Entdeckung dieser. In der Arbeit wurden ZT -Werte für Bi₂Te₃-Nanostäbe und -Dünnschichten berechnet, die um einen Faktor drei größer als die des Volumenmaterials sind, sobald die Schichtdicke kleiner als zwei Nanometer ist. Der Grundgedanke ist, dass sich die Ladungsträger nur noch entlang der Nanostabachse (1D) oder der Filmebene (2D) bewegen können. Nanopartikel (0D) schränken die freie Beweglichkeit noch mehr ein und führen zu einer Verschiebung der Elektronen zu höheren Energieniveaus. Experimentelle Erfolge konnten diese Überlegungen bestätigen.[67–71]

Venkatasubramanian untersuchte 1999 erstmals ein Mehrschichtsystem aus Bi₂Te₃ und Sb₂Te₃. [68] Wie in Abbildung 2.12 zu sehen ist, kommt es bei Mehrschichtsystemen zu Phononenstreuungen an den Grenzschichten, wenn der Temperaturgradient senkrecht zu den Schichten ist. Der thermische Transport wird dadurch unterdrückt

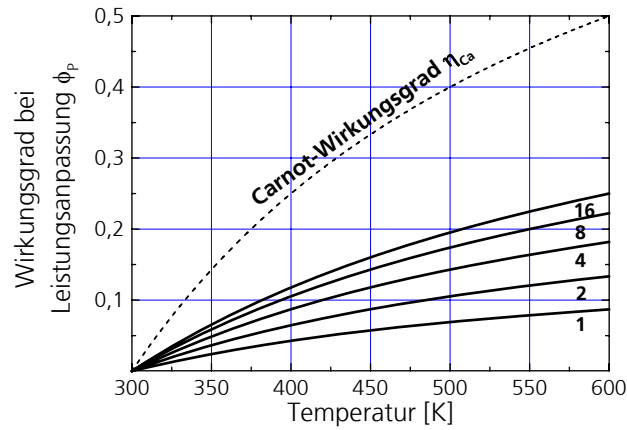


Abbildung 2.11: Wirkungsgrad ϕ_p bei maximaler Entnahme der produzierten elektrischen Energie, berechnet für verschiedene ZT-Werte. Entnommen aus [65].

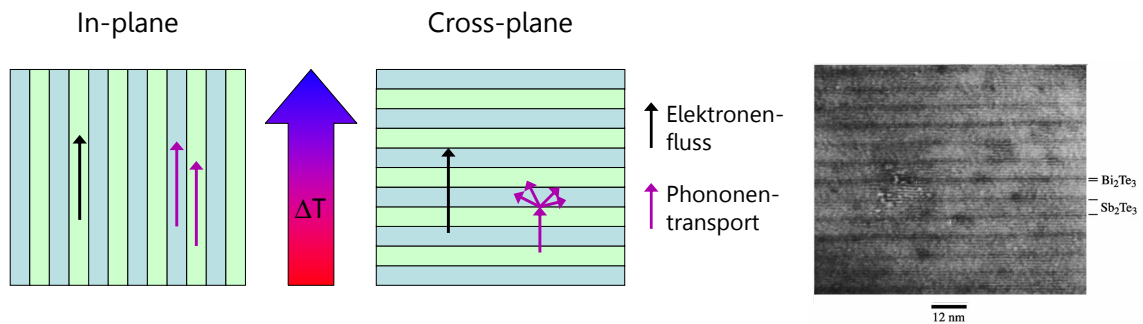


Abbildung 2.12: *links* Schema des Elektronenflusses und des Phononentransports in Mehrschichtsystemen in Abhängigkeit von der Ausrichtung des Temperaturgradienten. *rechts* Mehrschichtsystem aus Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 . Entnommen aus [68].

bzw. reduziert und der Temperaturgradient bleibt länger erhalten. Die elektrische Leitfähigkeit soll dadurch möglichst wenig beeinflusst werden. Ist der Temperaturgradient parallel zu den Schichten, findet der elektrische Fluss nur in einer Schicht statt.

Venkatasubramanian konnte durch das Mehrschichtsystem ein bis dahin unerreichbaren ZT-Wert von 2,4 erreichen. Dieser Wert ist bis heute umstritten, sicher ist jedoch, dass eine deutliche Verbesserung des ZT-Wertes durch ein Mehrschichtsystem erreicht werden konnte.

3 Ziele der Arbeit

In den vorherigen Abschnitten wurden Phasenwechselmaterialien, ihre Eigenschaften und möglichen Einsatzgebiete als Datenspeicher oder Thermoelektrika vorgestellt.

Bei der Verwendung von Phasenwechselmaterialien als Datenspeicher ist es notwendig eine hohe Langzeitstabilität zu erreichen und dennoch ein schnelles Schreiben und Löschen der Daten zu gewährleisten. Diese sich widersprechenden Materialeigenschaften sind durch die Stabilitäten der amorphen und kristallinen Phasen bedingt. Die Bindungseigenschaften der Materialien sind dabei der ausschlaggebende Faktor.

Materialien, deren Bindungseigenschaften durch chemische Substitution verändert werden, sollen zu einem grundlegenden Verständnis zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften führen. Dieses Ziel soll durch eine partielle Substitution von Atomen im Kationen- bzw. Anionenteilgitter gut untersuchter Phasenwechselmaterialien wie $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ erreicht werden. Für die Substitution eignen sich natürlich die Elemente der gleichen Gruppen besonders gut, so dass eine große Wahrscheinlichkeit besteht, dass die strukturellen Änderungen aufgrund der analogen Bindungsmöglichkeiten nur sehr gering ausfallen. Substitutionen von Ge durch Sn oder Pb, Sb durch Bi und Te durch Se sind besonders aussichtsreich. Der Bindungscharakter, der durch die unterschiedlichen Eigenschaften wie Größe, Elektronegativität oder Metallcharakter bedingt ist, sollte durch die Substitution beeinflusst werden.

In welchem Maße die Leerstellenkonzentration der Verbindungen einen Einfluss auf die Eigenschaften der Materialien hat und in welcher Hinsicht die Substitutionen sich auf die Eigenschaften der unterschiedlichen Verbindungen auswirken, soll in dieser Arbeit geklärt werden.

Das Hauptziel in der Entwicklung der Thermoelektrika ist das Erreichen von möglichst großen ZT-Werten. Eine Effizienzsteigerung wurde in den letzten Jahren durch gezielte Nanostrukturierung der thermoelektrischen Materialien erreicht. Die Arbeit von Venkatasubramanian et al.[69], in der eine enorme Steigerung des ZT-Wertes durch Mehrschichtsysteme auf 2,4 veröffentlicht wurde, konnte bisher von keiner Arbeitsgruppe reproduziert werden.

In welcher Weise nanostrukturierte Mehrschichtsysteme Einfluss auf die thermoelektrischen Kenngrößen haben, soll durch Synthese und Charakterisierung dünner Filme geklärt werden. Als Grundlage dafür soll die Arbeit von Venkatasubramanian et al.[69] dienen.

4 Methoden

4.1 Die Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit einer Bedampfungsanlage in Kiel (Christian-Albrechts-Universität CAU, Institut für Anorganische Chemie) und an einer Sputteranlage in Aachen (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule RWTH, Physikalisches Institut) hergestellt.

4.1.1 Die Bedampfungsanlage

Dünnschichtproben wurden mit einer Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage der Firma *Omicron* durch Verdampfen der Elemente hergestellt.

Die Bedampfungsanlage ist derzeit mit acht separat regulierbaren Verdampferzellen ausgestattet, von denen die mit Germanium, Antimon, Selen, Tellur und Bismut befüllten Zellen zur Filmherstellung verwendet wurden (Abbildung 4.1). Die Präpa-

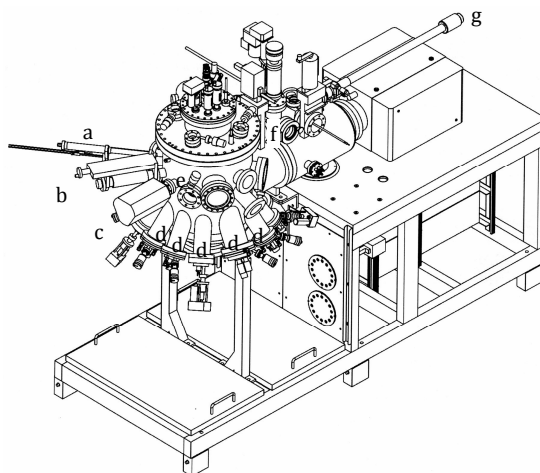


Abbildung 4.1: Technische Zeichnung der Bedampfungsanlage mit Kennzeichnung einzelner Bestandteile; *a*) Quarzmonitor, *b*) Beamfluxmonitor, *c*) Massenspektrometer, *d*) Verdampferzellen, *e*) Hauptkammer, *f*) Vorkammer, *g*) Manipulator. Entnommen aus den technischen Unterlagen der Bedampfungsanlage.

ration erfolgte durch Co-Verdampfen aus drei oder vier Zellen gleichzeitig. Die temperaturabhängigen Verdampfungsraten wurden mit Hilfe eines Quarzmonitors und

eines Beamfluxmonitors überprüft. Der Quarzmonitor ermittelt die Abscheiderate pro Zeit durch die Änderung der Schwingungsfrequenz, die durch die abgeschiedene Masse des jeweiligen Elements verlangsamt wird. Die Haftkoeffizienten der verdampften Elemente auf dem Quarzmonitor sowie auf den Substraten werden durch die Oberflächenbeschaffenheit und der dort vorherrschenden Temperatur beeinflusst. Daher stimmt die mit dem Quarzmonitor bestimmte Abscheiderate nicht zwangsläufig mit der abgeschiedenen Menge auf einer anderen Oberfläche überein. Für die in dieser Arbeit hergestellten Proben war es wichtig die Stöchiometrie der Verbindungen genau festlegen zu können, so dass meistens der Beamfluxmonitor verwendet wurde, mit dem die Dampfdrücke unabhängig von Zeit und Haftkoeffizienten bestimmt werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Hintergrunddruck, der ebenfalls einen Einfluss auf die Verdampfungsrate hat, ermittelt und von diesem subtrahiert werden kann. Auf diese Weise konnten vergleichbare Verdampferaten eingestellt werden. Die zu bedampfenden Substrate wurden von der Vorkammer mit Hilfe des Manipulators in die Hauptkammer transferiert, in der ein Hintergrunddruck von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar herrscht. Das Restgas kann durch das integrierte Massenspektrometer untersucht werden und besteht überwiegend aus Wasserstoff. Der Wasserstoff ist an der Kammeroberfläche adsorbiert und kann durch die Turbomolekularpumpen und die Titansublimationspumpe, mit denen das Ultrahochvakuum erzeugt wird, nur schwer entfernt werden. Das eingeschleuste Substrat kann während des Abscheidungsprozesses rotiert werden, um eine homogene Verteilung der Elemente auf der Substratoberfläche zu gewährleisten. Wird die Probe während des Bedampfens mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um Kristallisation zu vermeiden und amorphe Proben zu erhalten, muss ein anderer Probenhalter eingesetzt werden, mit dem das Substrat nicht rotiert werden kann.

4.1.2 Die Sputteranlage

Die Sputterdeposition ist ein schnelles Verfahren, um dünne Filmproben zu präparieren. Die verwendete Sputteranlage in Aachen ermöglicht die simultane Präparation von 16 Filmen.

Der schematische Aufbau einer Sputteranlage und des Sputterprozesses sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die evakuierte Anlage wird mit Argon als Prozessgas befüllt, welches zum Teil durch Stöße ionisiert vorliegt. Durch Anlegen einer großen elektrischen Spannung zwischen der Kammerwand und dem Target werden die Argonionen auf das Target beschleunigt. Das Target besteht aus einem Festkörper mit der entsprechenden Stöchiometrie, die auf den Substraten abgeschieden werden soll. Durch das Auftreffen der beschleunigten Argonionen werden aus dem Target Atome und Elektronen herausgeschlagen. Die Elektronen werden aufgrund ihrer Ladung abgestoßen und erzeugen durch Stöße mit Argonatomen neue Ionen. Das gebildete Gemisch aus Atomen, Ionen und Elektronen wird als Plasma bezeichnet und erzeugt hohe Temperaturen auf dem Target, welches daher mit Wasser gekühlt werden muss. Die herausgeschlagenen Atome aus dem Target kondensieren an allen Oberflächen der Kammer und somit auch auf den Substraten. Die Rotation der Substrate über

den Targets gewährleistet eine homogene Abscheidung.

Der Permanentmagnet unterhalb des Targets erhöht die Sputterrate, indem die geladenen Teilchen auf eine so genannte Zykloidenbahn oberhalb des Targets gezwungen werden, wodurch sich die Weglänge und somit auch die Anzahl der Stöße und damit die Zahl der Ionisationen erhöht.[72]

Sind die Abscheideraten der einzelnen Targets bekannt, können durch Co-Sputtern zweier Targets Filme unterschiedlichster Zusammensetzung hergestellt werden. Man ist dabei jedoch limitiert durch die Verfügbarkeit der käuflich erwerbbaaren Targets.

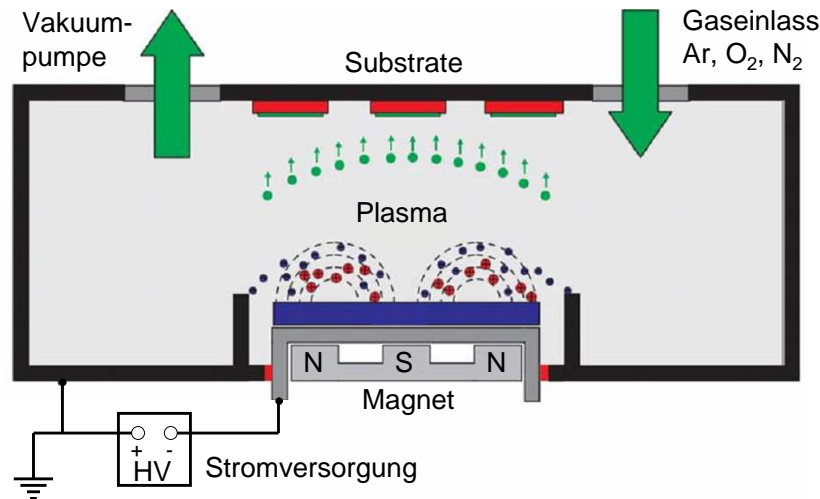


Abbildung 4.2: Aufbau und Funktionsweise einer Sputteranlage. Aufgrund der angelegten Spannung werden durch beschleunigte Argonionen einzelne Atome aus dem Target herausgeschlagen, die sich dann auf den Substraten abscheiden und dort einen dünnen Film bilden. Entnommen aus [73].

4.2 Stöchiometrie

4.2.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)/ Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) *XL30* der Firma *Philips* wurde zur Abbildung der Probenoberflächen verwendet. Mit dem Gerät können energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalysen durchgeführt werden, um die quantitative und qualitative Zusammensetzung der Proben zu ermitteln. Eine detaillierte Beschreibung dieser etablierten Methode findet sich z.B. in [74].

4.2.2 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)

Die wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzmessungen wurden am Geologischen Institut der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt. Bei dieser Methode wird der gleiche physikalische Prozess der charakteristischen Röntgenfluoreszenz, wie bei den EDX-Messungen, sowohl für qualitative als auch quantitative Analyse genutzt. Der wesentliche Unterschied der beiden Methoden ist die Art der Detektion. Vor der Analyse muss das Gerät mit Referenzverbindungen kalibriert werden, wodurch diese Methode sehr genau, allerdings nicht für eine schnelle Überprüfung der Stöchiometrie geeignet ist. Eine ausführliche Beschreibung und Vergleich der beiden Röntgenfluoreszenzanalysemethoden ist in [75] gegeben.

4.2.3 Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Atomemissionsspektrometrie, im englischen *inductively coupled plasma - optical emission spectrometrie* (ICP-OES), dient zur qualitativen und quantitativen Analyse. Das Verfahren ist sehr präzise, da die Nachweisgrenze elementspezifisch im ppm Bereich liegt.

Das Messprinzip basiert auf der Detektion von Strahlung, die durch angeregte Atome emittiert wird. Mögliche Anregungs- und Emissionsübergänge sind in Abbildung 4.3 gekennzeichnet. Bei Relaxation der angeregten atomaren oder ionisierten Zustände

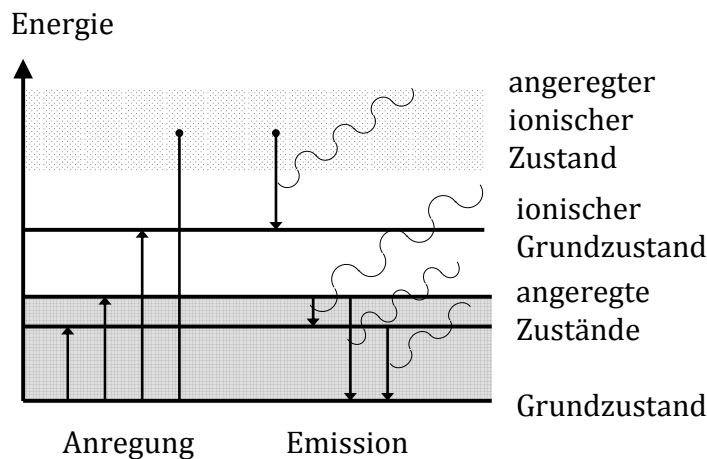


Abbildung 4.3: Anregungs- und Emissionsmöglichkeiten. Der ionisch angeregte Zustand entspricht keinem definierten Niveau, sondern eher einem Kontinuum.

des Atoms wird die Energiedifferenz als elektromagnetische Strahlung emittiert. Diese wird sowohl zur Ermittlung der Qualität als auch Quantität von Proben ausgenutzt.

Die Anregung der Atome erfolgt durch ein Plasma, in dem Temperaturen von 6 000 bis 10 000 °C herrschen. Das Plasma wird durch einen Zündfunken initiiert, wodurch aus dem eingeleiteten Argongas freie Elektronen und Argonionen entstehen. Durch das erzeugte Hochfrequenzfeld des Radiofrequenzgenerators wird das Gasgemisch aus Argonatomen, Ionen und Elektronen auf eine Kreisbahn gelenkt. Der Widerstand gegen diese erzwungene Bewegung erzeugt die sehr hohen Temperaturen. Die Probe wird als Aerosol dem Plasma zugeführt und thermisch angeregt. Die Aerosolbildung aus der flüssig vorliegenden Probe erfolgt durch den Zerstäuber. Wie in Abbildung 4.4 zu erkennen ist, treffen im Zerstäuber die flüssige Probe und Argongas im rechten Winkel aufeinander. Durch speziell geformte Spitzen wird dabei ein Probenaaerosol

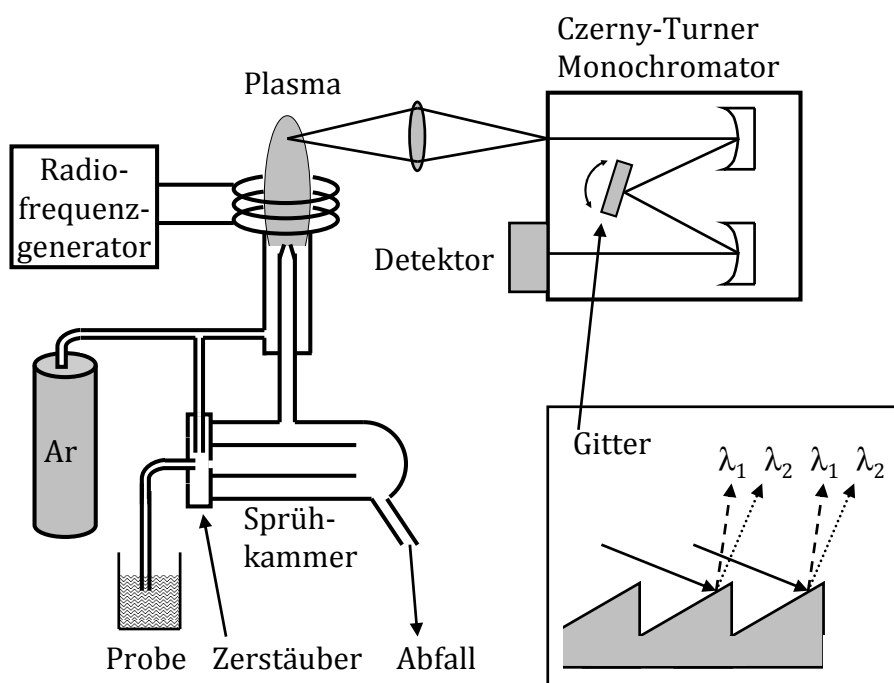
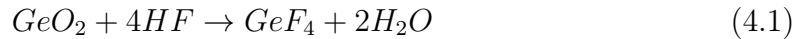


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines ICP-OES Gerätes und Strahlenverlauf im Monochromator. Die emittierte Strahlung wird am Gitter gebeugt und dispergiert in verschiedene Wellenlängen.

gebildet, das durch die Sprühkammer zum Plasma geleitet wird. Etwa 95 % der Probenmenge landet dabei aufgrund der zu großen Tropfenbildung schwerkraftbedingt im 'Abfall'.

Die emittierte Strahlung der Probe wird mit einem Czerny-Turner-Monochromator sequentiell analysiert. Durch Kollimatorspiegel wird die Strahlung auf ein Gitter gelenkt, welches das Licht wellenlängenspezifisch dispergiert.[55] Durch stufenweises Drehen des Gitters im Millisekundenbereich treffen die unterschiedlichen Wellenlängen auf den Detektor und werden von einem Rechner in verwertbare Signale umgerechnet.[76, 77]

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Proben flüssig vorliegen müssen. Die Filmproben wurden dazu nach Angabe von J. Tomforde [78] in 0,5 mL konz. HNO_3 gelöst, mit 1,5 mL destilliertem Wasser verdünnt und dann mit 0,1 mL HF (25 %) versetzt. Die Flusssäure dient dazu, eventuelle Oxide, die sich an der Filmoberfläche gebildet haben könnten, zu lösen.[79]



Die Lösungen wurden bei 90 °C für eine Stunde in geschlossenen, speziell gereinigten Gefäßen erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen mit destilliertem Wasser auf 10 mL aufgefüllt und analysiert.

Die Messungen wurden mit einem CIROS^{CCD} Simultan-Spektrometer der Firma SPECTRO mit Autosampler durchgeführt.

4.2.4 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS)

Rutherford-Rückstreuungsmessungen (*Rutherford backscattering spektrometry*) wurden am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Mit dieser Methode können dünne Schichten bis etwa 2 μm Dicke auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden.

Mit einem Tandetron-Beschleuniger werden He^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie $E_0 = 1,4 \text{ MeV}$ auf die Probe geschossen. Die geladenen He-Teilchen werden durch eine Ionenquelle erzeugt. Bei diesem Prozess kommt es auch zu Mehrfachladungen der He-Atome. Die mehrfach geladenen Teilchen werden durch den Magneten abgelenkt, so dass nur He^+ -Ionen im Beschleuniger ankommen und auf die Probe treffen. Die leichten und schnellen He^+ -Ionen werden an den Coulombfeldern der Atome in der Probe elastisch gestreut. Während des elastischen Stoßes kommt es zu einem Energieübertrag und in Abhängigkeit vom festen Rückstreuwinkel θ (siehe Abbildung 4.5) wird die Energie der rückgestreuten Teilchen gemessen.

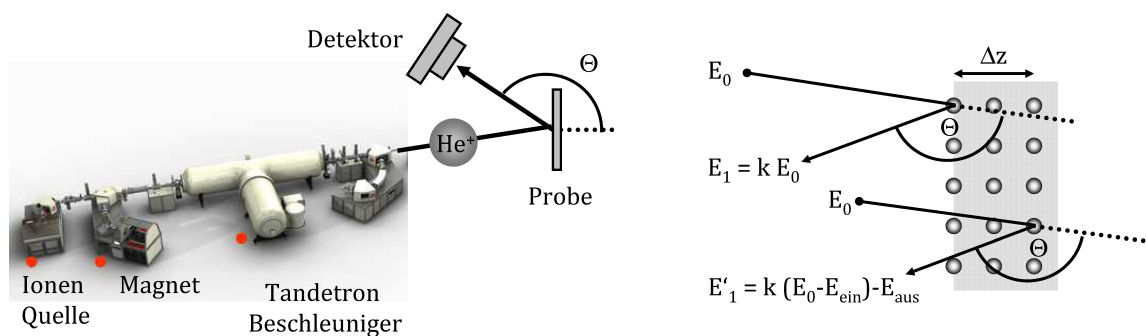


Abbildung 4.5: Messanordnung einer RBS-Anlage (*links*) und Stoßverlauf in der Probe (*rechts*). Die Eindringtiefe Δz vermindert die Energie der rückgestreuten He^+ -Ionen durch elektronische Wechselwirkungen. Abbildung des Beschleunigers von [80].

Die Energie E_1 der rückgestreuten Teilchen entspricht

$$E_1 = kE_0 \quad (4.2)$$

k ist hierbei der kinematische Faktor, der nur von den Massen der Stoßpartner abhängig ist. Je schwerer das streuende Atom, desto mehr Energie wird auf das rückgestreute He^+ -Ion übertragen. Aus Abbildung 4.5 wird deutlich, dass tiefer eindringende He^+ -Ionen geringere Energien aufweisen als solche, die an der Oberfläche der Probe gestreut werden. Der Energieverlust beim Eindringen (E_{ein}) und Austreten (E_{aus}) ist durch die Wechselwirkungen der positiv geladenen He^+ -Ionen mit den Elektronen und Protonen der Atome bedingt.

$$E_1' = k(E_0 - E_{\text{ein}}) - E_{\text{aus}} \quad (4.3)$$

Die Breite des gemessenen Peaks korreliert daher mit der Dicke des Films. Die Intensität der Peaks spiegelt die Streuwahrscheinlichkeit und somit die chemische Zusammensetzung der Probe wider. Wie in Abbildung 4.6 eindrucksvoll zu erkennen, ist eine Tiefenprofilanalyse, bei der die einzelnen Schichten analysiert werden können möglich.[81]

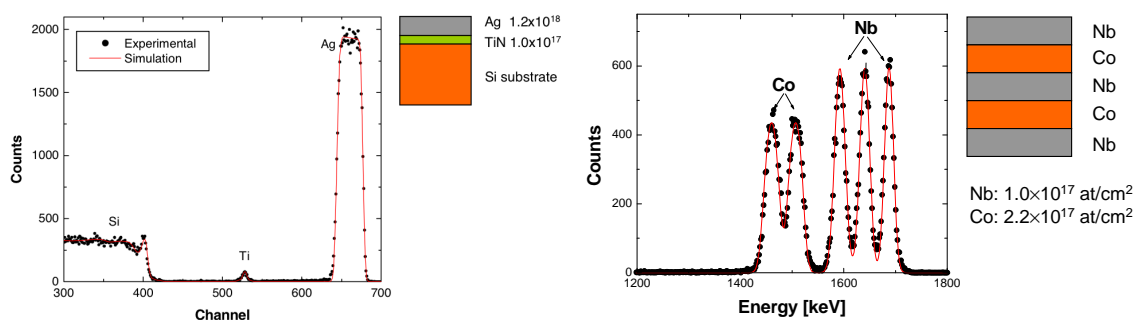


Abbildung 4.6: RBS-Tiefenprofilanalysen einer Ag/TiN/Si Substrat Probe (*links*) und einer Mehrschichtprobe aus Nb und Co (*rechts*), entnommen aus [81].

4.3 Struktur und Topografie

4.3.1 Röntgenreflektometrie (XRR)

Mit Röntgenreflektometrie (*X-Ray Reflectivity*) können Informationen über die Schichtdicke, Dichte und Rauheit von dünnen Filmen (ca. 5 bis 150 nm) gewonnen werden. Detaillierte Beschreibungen des Messprinzips finden sich z.B in folgenden Literaturstellen [82, 83].

Die Messungen wurden mit einem *X'Pert MRD Pro* der Firma *PANalytical* in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm *X'Pert Reflectivity*.

4.3.2 Profilometer

Schichtdickenbestimmungen mit Röntgenreflektometrie sind mit Filmen, die dicker als ca. 150 nm sind, nicht mehr möglich. Für dickere Filme eignen sich daher Messungen mit einem so genannten Profilometer. Bei dieser Methode wird eine feine Nadel in einem definierten Bereich im direkten Kontakt mit der Probe über diese gefahren. Aus dem gemessenen Höhenprofil kann die Schichtdicke direkt abgelesen werden. Um die Schichtdicke des Films zu bestimmen, muss die Nadel einen bedampften Teil und einen unbedampften Teil des Substrates erfassen, damit die Differenz bestimmt werden kann. Die Messungen erfolgten diagonal über die Ecken der Proben wie in Abbildung 4.7 gezeigt.

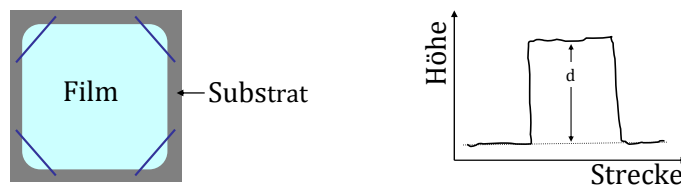


Abbildung 4.7: *links* Darstellung eines Substrats mit Film von oben gesehen. Die Linien entsprechen dem Weg, den die Nadel während der Messungen mit dem Profilometers zurückgelegt hat. *rechts* Schematische Messung mit d der ermittelten Schichtdicke des Films.

4.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Topologien der Filmoberflächen wurden mit einem Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope*) der Firma Park Scientific Instruments untersucht.

Bei dieser abbildenden Methode wird die Oberfläche der Probe mit einem so genannten Cantilever, einer winzigen Nadel, rasterförmig abgetastet. Die Messungen wurden im Kontaktmodus durchgeführt, bei dem sich die Nadel und die Probe sehr nahe sind und abstoßende Kräfte zwischen diesen wirken. Ausführliche Beschreibungen der Methode sind zum Beispiel in [84] und [85] zu finden.

4.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometriemessungen (*X-Ray Diffractometry*) wurden mit einem *X'Pert MRD Pro* der Firma *PANalytical* durchgeführt. Mit dieser Methode lassen sich kristalline Phasen identifizieren und charakterisieren. Das grundlegende Messprinzip ist hinreichend bekannt, weshalb an dieser Stelle auf eine Beschreibung verzichtet und auf ausführliche Literatur verwiesen wird [82, 86–88].

Temperaturabhängige Messungen wurden in einer Hochtemperaturkammer (HTK 1200N) der Firma *Anton Paar* in einer Helium-Atmosphäre ($p=1$ bar) durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei entweder stufenweise in 5 oder 10 K Schritten zwischen

den Messungen erhöht (stufenweise isotherm) oder mit einer konstanten Heizrate von 5 K/min (dynamisch) reguliert.

Die *in situ* Messungen eignen sich um Phasenübergänge zu verfolgen und die entsprechenden Übergangstemperaturen zu bestimmen.

4.3.5 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

In dieser Arbeit wurde für Strukturuntersuchungen ein hochauflösendes Elektronenmikroskop (*High Resolution Transmission Electron Microscope*) Tecnai F30G² der Firma *Philips* verwendet. Das HRTEM ist an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität im Arbeitskreis von Prof. Kienle stationiert. Die Messungen wurden von Dr. U. Schürmann durchgeführt.

Ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop funktioniert prinzipiell wie ein Lichtmikroskop. Das Auflösungsvermögen ist gegenüber diesem jedoch deutlich besser und liegt bei etwa 1-2 Å. Die Verbesserung des Auflösungsvermögens, die kleinste Distanz zweier noch voneinander trennbar wahrnehmbarer Objekteinheiten, ist durch die kürzere Wellenlänge der beschleunigten Elektronen im Vergleich zum sichtbaren Licht möglich. Der grundlegende Aufbau eines HRTEM ist in Abbildung 4.8 *links* dargestellt. Das Gerät kann in drei Bereiche unterteilt werden.

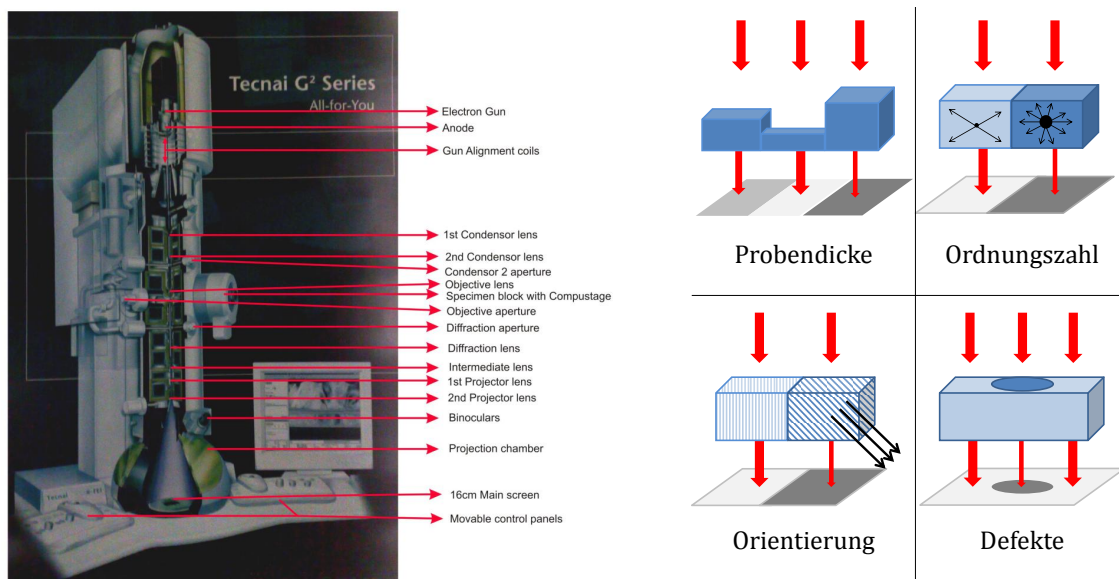


Abbildung 4.8: *links* Aufbau eines TEM. Entnommen aus [89]. *rechts* Faktoren, die die Bildgebung im TEM beeinflussen.

Im oberen Bereich werden die beschleunigten Elektronen mit Anregungsspannungen von 80-300 kV erzeugt. Dieser besteht aus Kathode, Wehnelt-Zylinder und Anode. Es folgt der Bereich in dem Linsen und Blenden zum fokussieren des Elektronenstrahls angeordnet sind. Die dritte Einheit bilden die Detektoren. Es können klas-

sische Bilder und Beugungsdiffraktogramme aufgenommen sowie EDX-Messungen durchgeführt werden. Bildgebend sind die Dicke, die Orientierung und Defekte der Probe sowie deren Zusammensetzung (Abbildung 4.8 *rechts*). Die Proben müssen für diese Art der Untersuchung nur wenige nm dick sein. Die Proben wurden daher auf sogenannten TEM-grids (Abbildung 4.9 *links*) abgeschieden, die aus feinen Kupfernetzen bestehen die mit einer dünnen Kohlenstoffschicht überzogen sind, damit die Proben an ihnen haften.

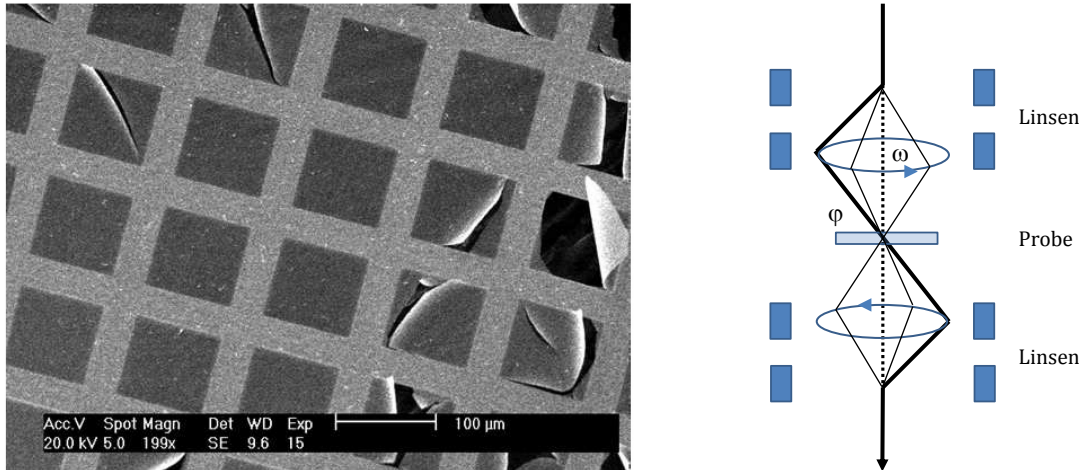


Abbildung 4.9: *links* Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines TEM-grids mit aufgedampfter Dünnschichtprobe. *rechts* Schematischer Strahlengang bei einer PED Messung im TEM.

Temperaturabhängige TEM-Experimente wurden mit einem heizbaren Probenhalter durchgeführt. Die Kristallbildung oder Umwandlung kann dadurch in-situ verfolgt werden. Tiefergehende Beschreibungen der Transmissionselektronenmikroskopie finden sich zum Beispiel in folgenden Literaturstellen [90–92].

1994 wurde erstmals von Vincent und Midgley [93] die Präzessionselektronendiffraktometrie (*precession electron diffraction, PED*) beschrieben. Bei dieser Methode wird der Elektronenstrahl von seiner optischen Achse um den Präzessionswinkel ϕ in einer Kreisbewegung mit einem Winkel ω um die Achse abgelenkt (Abbildung 4.9 *rechts*). Mehrfachstreuungen werden durch dieses Verfahren reduziert, so dass die Intensitäten der Bragg-Reflexe bestimmt werden können. Auf diese Weise können die Lauesymmetrien und Raumgruppen der Kristalle ermittelt werden.

4.3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS*) ist eine geeignete Methode um atomspezifische lokale Umgebungen zu ermitteln. Der Aggregatzustand der Probe kann sowohl fest, flüssig als auch gasförmig sein. Da mit XAS die direkte Umgebung der Absorberatome ermittelt wird, können sowohl kristalline

als auch amorphe Festkörper, bei denen keine Translationsperiodizität der Struktur vorliegt, untersucht werden.

Für diese Methode wird durchstimmbare Röntgenstrahlung mit sehr hoher Intensität benötigt, weshalb die Messungen mit Synchrotronstrahlung [94] durchgeführt wurden. Die Untersuchungen wurden am Messplatz C im HASYLAB (*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor*) am DESY (*Deutsches Elektronen Synchrotron*) in Hamburg und am BESSY (*Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung*) am Messplatz KMC-2 in Berlin durchgeführt.

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, nimmt die Intensität der eingestrahlteten Wellenlänge gemäß dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz (Gleichung (2.2)) aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Festkörper ab. Streuprozesse leisten ebenfalls einen Beitrag zur Absorption, dieser nimmt mit zunehmender Energie kontinuierlich ab. Entspricht die eingestrahlte Energie der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons, wird dieses ins Kontinuum angeregt und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten α , der in der Röntgenabsorptionsspektroskopie meist mit $\mu(E)$ gekennzeichnet wird. In Abbildung 4.10 ist die Ge K-Absorptionskante einer $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Probe dargestellt. Das Röntgenabsorptionsspektrum kann in einen kan-

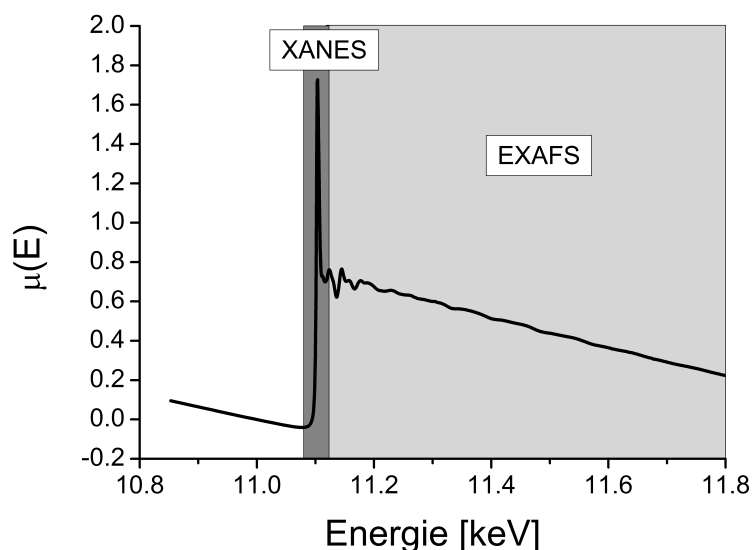


Abbildung 4.10: Röntgenabsorptionsspektrum einer $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Probe gemessen an der Ge K-Kante. Der XANES- und EXAFS-Bereich sind gekennzeichnet.

tennahen XANES-Bereich (*X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*), der sich im Bereich von etwa ± 50 eV um die Absorptionskante befindet und in den anschließenden EXAFS-Bereich (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) unterteilt werden. Die kernnahen Elektronen sind in dem Energiebereich kurz vor der Absorptionskante in einem angeregten unbesetzten Bindungszustand, weshalb die Absorptionskante durch die Zustandsdichte der unbesetzten Niveaus beeinflusst wird. Die Lage der

Absorptionskante ist elementspezifisch und enthält Informationen über die Oxidationszahl und Bindungsgeometrie. Zentrosymmetrische und nicht-zentrosymmetrische Strukturen können oftmals durch das Vorhandensein oder durch Abwesenheit eines Vorkantenpeaks unterschieden werden. Eine zentrosymmetrische Umgebung, wie z.B. in einem Oktaeder, weist im Röntgenabsorptionsspektrum keinen Vorkantenpeak auf. Ist dieses jedoch verzerrt und somit nicht mehr zentrosymmetrisch gibt es zusätzliche Zustände die besetzt werden können und zu einem Vorkantenpeak führen.

Der Verlauf des EXAFS-Bereichs wird am besten durch die von D. E. Sayers, E. A. Stern und F. W. Lytle entwickelte Theorie erklärt.[95, 96] Auf Basis dieser Theorie kann das erzeugte Photoelektron aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus als sich ausbreitende Kugelwelle betrachtet werden. Trifft diese Kugelwelle auf die benachbarten Atome, wird sie von diesen wieder zurück gestreut. Die Interferenz der emittierten und reflektierten Wellen erzeugen die im Spektrum auftretenden Oszillationen (Abbildung 4.10). Die Oszillationen werden vom Abstand r_j , der Anzahl N_j und der Art der Nachbarn j beeinflusst. In der EXAFS-Funktion

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \cdot F_j(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}} \cdot \sin [2k r_j + \varphi_{ij}(k)] \quad (4.4)$$

mit der die Spektren simuliert werden können, werden sowohl die mittlere freie Weglänge λ_j der Photoelektronen berücksichtigt als auch die Phasenverschiebung φ_{ij} . Die Phasenverschiebung ergibt sich durch die zeitliche Ausbreitung der emittierten Welle. Trifft die Kugelwelle auf das Nachbaratom entsprechen die Atome und deren Positionen nicht mehr dem Zustand zu dem die Emission stattgefunden hat, die Abweichung davon bezeichnet man als Phasenverschiebung. Thermische Schwingungen und statistische Unordnungen werden durch einen Debye-Waller ähnlichen Faktor σ_j^2 berücksichtigt.

Durch Fouriertransformation von $\chi(k)$ erhält man die radiale Abstandsverteilungsfunktion $F(r)$.

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) \cdot k^n w(k) e^{i2kr} dk \quad (4.5)$$

Der Abstand zu den Nachbarn kann direkt aus der Lage der Peaks abgelesen- und daraus Informationen über die lokalen Strukturen der Verbindung erhalten werden. In Abbildung 4.11 sind die Messungen einer amorphen und einer kristallinen $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Probe in direktem Vergleich aufgetragen. Eine rein optische Beurteilung der Spektren lässt bereits einige Rückschlüsse zu. Beide Proben weisen bei einem Abstand von etwa 2,5 Å einen nächsten Nachbarn auf. In der kristallinen Probe sind in weiter entfernten Abständen bei 4 und 5,5 Å ebenfalls Peaks zu erkennen, die durch die strukturelle Ausordnung der übernächsten Nachbarn hervorgerufen werden. Ausführliche Beschreibungen der Methode sind zum Beispiel in folgenden Literaturstellen zu finden [97–101].

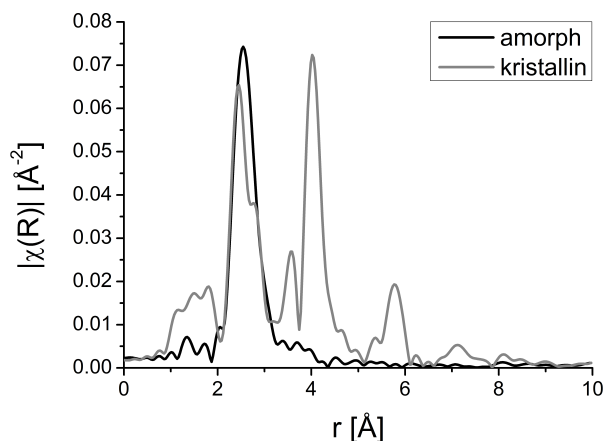


Abbildung 4.11: Vergleich der amorphen und kristallinen radialen Abstandsverteilungen der Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$. Bei der kristallinen Probe sind nächste- und übernächste Nachbarn zu erkennen.

4.4 Optische Eigenschaften

4.4.1 Ellipsometrie

Ellipsometriemessungen zur Bestimmung von optischen Eigenschaften wurden an der RWTH Aachen mit einem Ellipsometer der Firma *J. A. Woollam* durchgeführt.

Bei dieser Methode wird linear polarisiertes Licht in unterschiedlichen Winkeln α auf die Probe gelenkt und die elliptische Polarisation in Abhängigkeit von der Energie gemessen. Das durch einen unbeweglichen Polarisator linear polarisierte Licht wird durch eine Deuterium-Gasentladungslampe und eine Halogenbirne erzeugt und deckt einen Energiebereich von 0,7 - 5,2 eV ab.

Das eingestrahelte Licht kann in zwei um $\pi/2$ phasenverschobene Komponenten zerlegt werden, eine rechts (A_R) und eine links (A_L) zirkular polarisierte Welle. Die entgegengesetzt drehenden Amplitudenvektoren wechselwirken aufgrund ihrer Phasendifferenz und Orientierung unterschiedlich mit der Probe. Dies führt dazu, dass die beiden Wellen weiterhin in gleicher Frequenz aber unterschiedlicher Phasengeschwindigkeit schwingen. In Abbildung 4.12 ist verdeutlicht, wie diese Wellen gegeneinander rotieren und es zur Polarisation kommt.[102]

Die Messgrößen des Ellipsometers sind die Winkel Ψ und Δ . Wie in Abbildung 4.13 gezeigt, spiegeln sie das Verhältnis der elektrischen Feldstärken des senkrecht (E_{s0}) und parallel (E_{p0}) zur Einfallsebene polarisierten Lichts wieder. Dabei gilt:

$$\tan(\Psi) = \frac{|E_{p0}|}{|E_{s0}|} \quad \sin(\Delta) = \frac{|a|}{|E_{p0}|} \quad (4.6)$$

Die Ellipsometriemessungen wurden winkelabhängig mit $\alpha = 65^\circ$, 70° und 75° durchgeführt. Dünne Proben mit etwa 55 nm Schichtdicke zeigten bei kleinen Energien

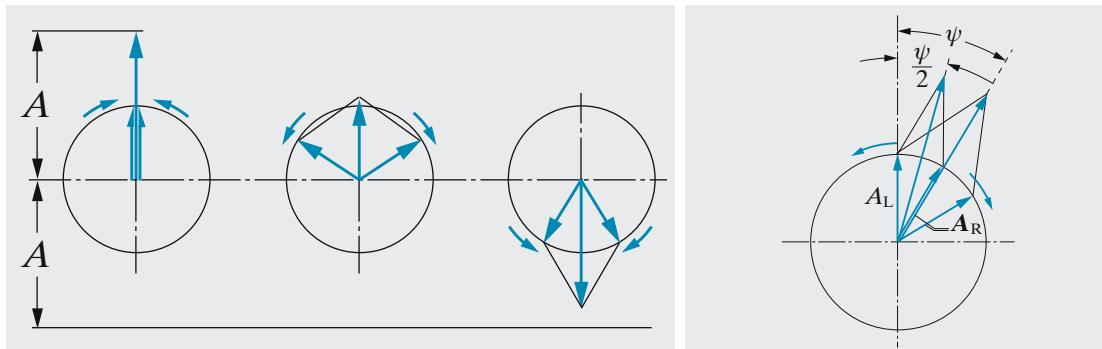


Abbildung 4.12: *links* Gegeneinander zirkular schwingende Wellen überlagern in einer linear polarisierten Welle. *rechts* Durch Wechselwirkungen mit der Probe kommt es zu unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten der Wellen. Die Drehung der Polarisationssebene ist die Folge. Entnommen aus [102].

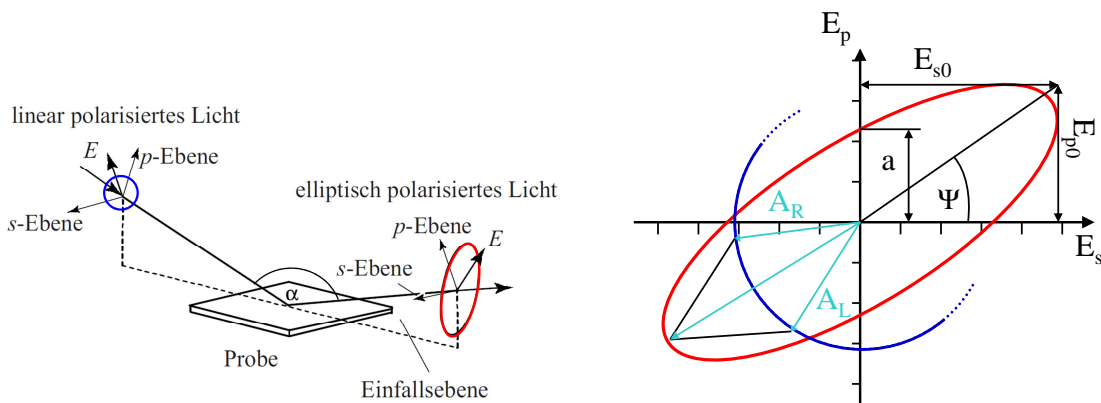


Abbildung 4.13: *links* Gezeigt ist der Strahlengang im Ellipsometer. Das linear polarisierte Licht wird mit der Einfallsebene (E-Ebene) im Winkel α auf die Probe gelenkt mit der dazu senkrechten s-Ebene und der parallelen p-Ebene. Aufgrund der optischen Eigenschaften der Probe erfährt das Licht einen anderen Polarisationsgrad bei der Reflexion. Modifiziert nach [103]. *rechts* Zusammenhang der Messgrößen Ψ und Δ des polarisierten Lichts der s- und p-Ebenen. Polarisationsellipse in rot und linear polarisiertes Licht in blau, Amplitudenvektoren A_R und A_L in türkis.

einen Einfluss des Substrates, weshalb bevorzugt Proben mit etwa $1\ \mu\text{m}$ Dicke vermessen wurden. Ausführlichere Beschreibungen der Methode und des Messplatzes sind z.B. in [57, 104, 105] zu finden.

4.4.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

FTIR-Messungen wurden in Aachen mit einem *IFS 66v/s* Fourier-Infrarot-Spektrometer der Firma *Bruker* in einem Energiebereich von $0,03 - 1,00\ \text{eV}$ ($100 - 8000\ \text{cm}^{-1}$) durchgeführt.

Der schematische Aufbau des Messplatzes ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Als

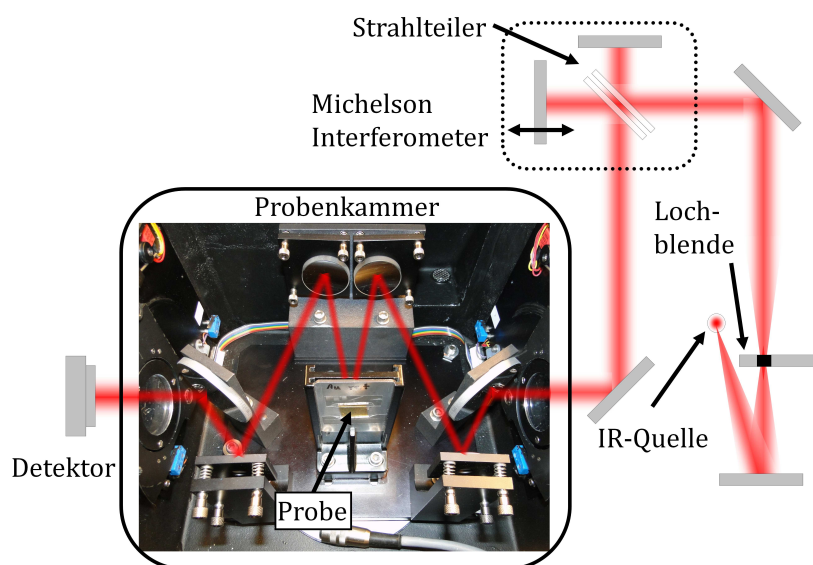


Abbildung 4.14: Aufbau und Strahlengang des FTIR-Spektrometers.

Strahlungsquelle dient eine Globar-Lampe, die den genannten Energiebereich abdeckt. Der Lichtstrahl gelangt über ein Linsensystem in das Michelson-Interferometer und wird durch einen Strahlteiler auf die beiden Spiegel gelenkt. Die Position des beweglichen Spiegels wird mit einem HeNe-Laser genau bestimmt. Die interferierenden Strahlen werden auf die Probe gelenkt und das Spektrum in einem Detektor aufgezeichnet. Durch Fourier-Transformation wird das eigentliche Spektrum erhalten. Eine genaue Beschreibung der FTIR Spektroskopie ist z.B. in [106, 107] zu finden. Die Messungen wurden mit Proben durchgeführt, die auf einer etwa $150\ \text{nm}$ dicken Aluminiumschicht aufgedampft waren. Die Probengeometrie und der Strahlenverlauf sind in Abbildung 4.15 schematisch abgebildet. Der dünne Aluminiumfilm dient als optimaler Spiegel mit einem Reflektivitätsvermögen von nahezu $100\ \%$. Die reflektierten Strahlen interferieren und ergeben das charakteristische Spektrum der Probe.

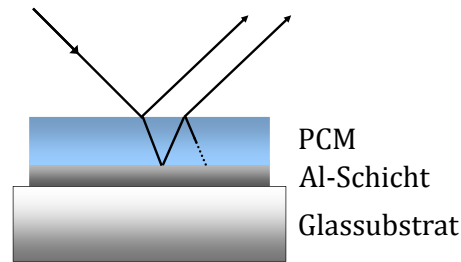


Abbildung 4.15: Probengeometrie und Strahlenverlauf einer Probe, an der FTIR-Messungen durchgeführt werden

4.4.3 Analyse der optischen Spektren

Zur Auswertung der optischen Ellipsometrie- und FTIR-Spektren wurde das Programm *Scout2* der Firma *W. Theiss Hard- and Software* verwendet. Dieses Programm ermöglicht die simultane Anpassung eines theoretischen Modells der dielektrischen Funktion an die Messdaten.

Für amorphe Proben wurde zur Simulation der Spektren der Tauc-Lorentz-Oszillator verwendet. Dieses Modell ist geeignet, um die optischen Eigenschaften der Interbandübergänge in Isolatoren oder Halbleitern zu beschreiben. Die optische Bandlücke E_g wird durch dieses Modell korrekt beschrieben, da in einem Energiebereich unterhalb der Bandlücke die dielektrische Funktion $\epsilon_\infty = 0$ ist, dies entspricht einer vollständigen Transparenz, also keiner Absorption des Materials. Andere Modelle versagen bei dieser Beschreibung der Funktion und sind daher nicht geeignet. Der Verlauf der Absorption oberhalb der Bandlücke spiegelt die Art der Interbandübergänge wider. Es sind direkte und indirekte Übergänge möglich (Abbildung 4.16), die diesen Verlauf beeinflussen.

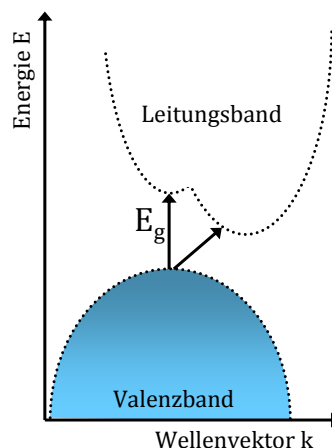


Abbildung 4.16: Schema zur Veranschaulichung von direkten (\uparrow) und indirekten (\nearrow) Interbandübergängen.

Der Tauc-Lorentz-Oszillator ($\tilde{\chi}_{Tauc-Lorentz}$) gibt jedoch nur den Imaginärteil der dielektrischen Funktion wieder. Zur Berechnung des Realteils wird die Kramers-Kronig-Relation (Gleichung: (4.7)) zugrunde gelegt, welche den Imaginärteil mit dem Realteil der dielektrischen Funktion verknüpft und damit die Zusammenhänge zwischen Absorption und Dispersion beschreibt.

$$\begin{aligned}\mathbf{Re} \epsilon(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\tilde{\omega} \frac{\tilde{\omega} \mathbf{Im} \epsilon(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2} \\ \mathbf{Im} \epsilon(\omega) &= -\omega \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\tilde{\omega} \frac{\mathbf{Re} \epsilon(\tilde{\omega}) - 1}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2}\end{aligned}\tag{4.7}$$

$$\omega = f2\pi \quad f = c/\lambda = E/h = \text{Frequenz} \quad \lambda = \text{Wellenlaenge}$$

Bei hohen Energien nähert sich der Wert für $\epsilon_1(\omega \rightarrow \infty) = 1$ und wird mit der Polarisierbarkeit der kernnahen Elektronen zu einer Konstanten ϵ_{konst} zusammengefasst. Dieser dielektrische Untergund wird von der Software zur Auswertung ebenfalls angefitet.

Kristalline Proben zeichnen sich durch zusätzliche freie Ladungsträger aus, dieser Beitrag wird durch einen zusätzlichen Drude-Term ($\tilde{\chi}_{Drude}$) beschrieben. Dieser Term berücksichtigt, dass freie Ladungsträger keine Rückstellkraft wie gebundene Ladungsträger erfahren.

Zur Berechnung der dielektrischen Funktionen der amorphen ($\tilde{\epsilon}_{amorph}$) und kristallinen ($\tilde{\epsilon}_{kristallin}$) Proben werden entsprechend folgende Modelle verwendet:

$$\tilde{\epsilon}_{amorph} = \epsilon_{konst} + \tilde{\chi}_{Tauc-Lorentz}\tag{4.8}$$

$$\tilde{\epsilon}_{kristallin} = \epsilon_{konst} + \tilde{\chi}_{Tauc-Lorentz} + \tilde{\chi}_{Drude}\tag{4.9}$$

Detaillierte Beschreibungen der Modelle und deren Vor- und Nachteile sind in [57] zu finden. Die Schichtdicke der Filme, die ebenfalls einen Einfluss auf die Messwerte hat, wurde von dem Programm mit berechnet. Dabei wurde darauf geachtet, dass die ermittelten Dicken mit denen der XRR- und Profilometermessungen übereinstimmen.

Die Bestimmung der optischen Konstanten erfolgte aus den berechneten Daten. Für kristalline Proben musste zunächst der Drude-Anteil von den ermittelten Daten abgezogen werden. Dazu wurden nach Anpassung der Daten dessen Anteile auf Null gesetzt. Die dielektrische Konstante ϵ_∞ entspricht der elektronischen Polarisierbarkeit und wird in dieser Arbeit bei $\epsilon_1 = 0,05$ eV nahe Null oberhalb der Phononenenergien abgelesen. Die Bandlücke E_g wird durch den Verlauf der Absorption bestimmt. Oberhalb der Bandlücke besitzt ϵ_2 einen Wert größer Null und führt zu einem starken Anstieg der Absorption. Erreicht die Absorption einen Wert von $\alpha = 10\,000 \text{ cm}^{-1}$, kann an diesem Punkt per Definition die Bandlückenenergie abgelesen werden.[60, 108]

4.4.4 Fernfeld-Messplatz

Laserinduziertes Schaltverhalten der Phasenwechsellmaterialien durch Messung des Reflektivitätsvermögens wurde am Fernfeldmessplatz der RWTH in Aachen untersucht.

In Abbildung 4.17 sind der schematische Aufbau und der Strahlengang des Messplatzes gezeigt. Der durch eine GaAlAs-Laserdiode erzeugte Rechteckpuls wird mit polarisationsabhängigen Strahlteilern über ein Linsensystem auf die Probe fokussiert und dort reflektiert. Der reflektierte Strahl trifft nach Passieren von zwei Strahlteilern zum Teil auf die Messdiode und zum Teil auf die Autofokuseinheit, die den Abstand zwischen Probe und Objektiv während der Messung rechnergesteuert konstant hält. Das detektierte Signal der Messdiode entspricht der Reflektivität der Filmprobe. Detaillierte Beschreibungen finden sich in den Arbeiten von V. Weidenhof[109], S. Ziegler[110] und H. Noerenberg[111], die den Messplatz konzipiert und aufgebaut haben.

Zur Untersuchung des Schaltverhaltens wird die Reflektivität vor (R_i) und nach (R_f) einem Modifikationspuls aufgenommen. Die Wellenlänge des Modifikationspulses beträgt 830 nm und kann in Laserleistung (P) und Pulsdauer (T) variiert werden. Die geschriebenen Bits unterscheiden sich je nach verwendetem Modifikationspuls in ihrer Größe und relativen Reflektivität (R_{rel}), die wie folgt berechnet wird:

$$R_{rel} = \frac{R_f - R_i}{R_i} \cdot 100 \quad (4.10)$$

Die Darstellung der Daten erfolgt farbkodiert in PTE-Diagrammen (*Power-Time-Effect*), aus denen Informationen über das Schaltverhalten abgelesen werden können.

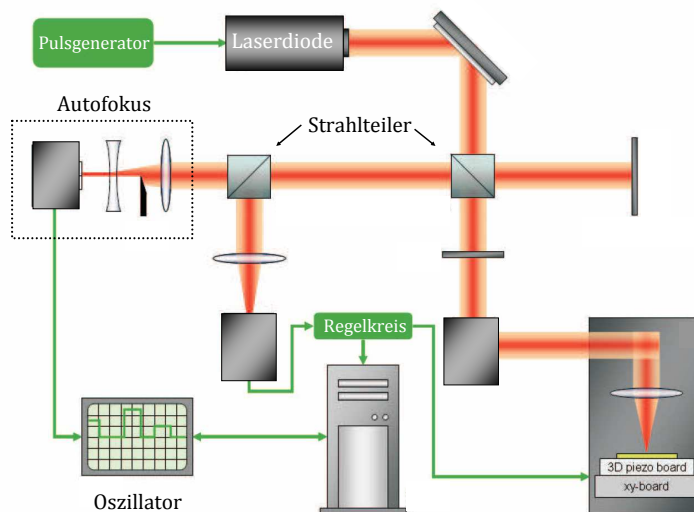


Abbildung 4.17: Schematischer Aufbau des Fernfeldmessplatzes und Strahlengang während der Messung. Modifikation aus [112].

4.5 Elektrische Eigenschaften

4.5.1 Temperaturabhängige Widerstandsmessungen

Schichtwiderstandsmessungen wurden in Aachen und Gießen durchgeführt. Die verschiedenen Messplätze unterscheiden sich in ihren Aufbauten und Temperaturbereichen.

Aachen

Die Messungen in Aachen wurden auf Glassubstraten durchgeführt, auf denen vor dem Bedampfen mit der Probe Cr-Kontakte aufgesputtert wurden. Elektrische Messungen von Proben, die sich auf Si-Substraten befinden, sind nicht sinnvoll, da das Si durch die Dotierungen eine geringe Leitfähigkeit besitzt.

Wird zwischen den Kontakten 1 und 2, wie in Abbildung 4.18 verdeutlicht, ein Strom angelegt, kann an den Kontakten 3 und 4 die Spannung gemessen werden. Daraus wird der Widerstand $R_{12,34}$ nach dem Ohm'schen Gesetz berechnet (Glei-

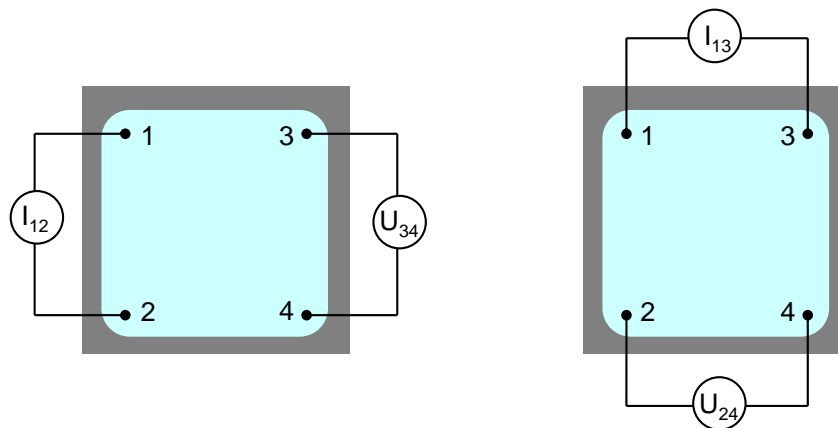


Abbildung 4.18: Schematische Kontaktierung zur Bestimmung des Schichtwiderstands.

chung (4.11)). Die um 90° gedrehte Messung ergibt aufgrund der quadratischen Geometrie der Kontakte den gleichen Wert für den Widerstand $R_{13,24}$.

$$R_{12,34} = R_{13,24} = \frac{U_{34}}{I_{12}} = \frac{U_{24}}{I_{13}} \quad (4.11)$$

Der Schichtwiderstand einer quadratischen Probe berechnet sich wie folgt:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \quad (4.12)$$

Zur Berechnung des spezifischen Widerstands muss der Schichtwiderstand R_s mit der Schichtdicke der Probe multipliziert werden. Da die Messungen temperaturabhängig

durchgeführt werden und ein Phasenwechsel stattfindet, der mit einer Volumenänderung einhergeht, wird auf die Berechnung des spezifischen Widerstands verzichtet. Eine simultane Schichtdickenbestimmung ist während der Messung nicht möglich, da sich die Probe in einer geschlossenen mit Ar-Gas gefüllten Kammer befindet (Abbildung 4.19). Die Messungen wurden mit einem definierten Heizprogramm durchge-

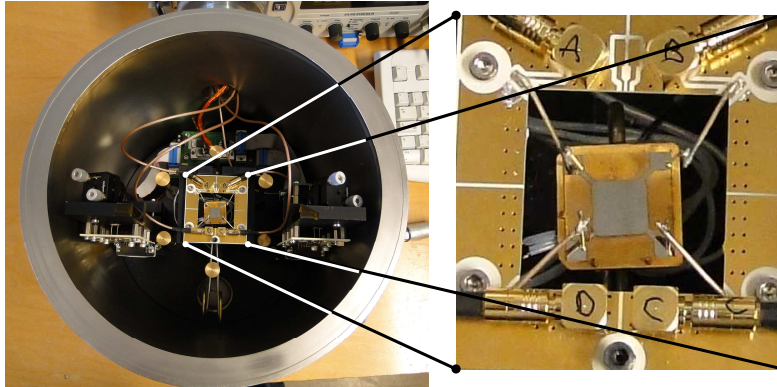


Abbildung 4.19: *rechts* Probenkammer zur temperaturabhängigen Messung des Schichtwiderstands. *links* Detaillierte Ansicht der Kontaktierung.

führt, bei dem die Proben von Zimmertemperatur mit einer Heizrate von 5 K/min auf maximal 360 °C erhitzt wurden. Bei 360 °C wurde die Temperatur für 30 min gehalten und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Gießen

Die Messungen in Gießen wurden von Thomas Leichtweiß mit der Vier-Punkt-Technik durchgeführt. Auf die Filmproben wurden vier Kontakte gesputtert die aus 3 nm dicken Chrom- und 200 nm dicken Goldschichten bestehen. Die Kontakte befanden sich in einem Abstand von einem Millimeter zueinander (Abbildung 4.20). Die geometrischen Korrekturfaktoren wurden nach Green [113] bestimmt. Sie hängen von dem

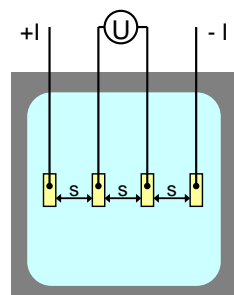


Abbildung 4.20: Schema der Kontaktierung für eine Vier-Punkt-Messung zur Bestimmung des Schichtwiderstands.

Abstand der Kontaktpunkte wie in [114] beschrieben ab. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt. Die Proben wurden dabei von Zimmertemperatur auf 350 °C geheizt, bei dieser Temperatur für 30 min gehalten und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil dieser Arbeit gliedert sich in drei Bereiche.

- In Abschnitt 5.1 wird der Einfluss der partiellen Substitution auf die Eigenschaften der Phasenwechselmaterialien in der Anwendung als Speichermedien beschrieben. Als Ausgangsverbindungen für die Substitution dienten $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und GeSb_2Te_4 .
- Der Abschnitt 5.2 befasst sich mit den Strukturen der Phasenwechselmaterialien und den analytischen Methoden. Mit EXAFS-Experimenten wurde die Verbindung GeSb_2Te_4 charakterisiert und mit Präzessionselektronendiffraktometrie-messungen die Verbindungen $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$.
- In Abschnitt 5.3 werden Phasenwechselmaterialien in Bezug auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Filme aus Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 als auch Mehrschichtsysteme der beiden Verbindungen wurden synthetisiert und charakterisiert.

5.1 Einfluss der partiellen Substitution auf die Eigenschaften von Phasenwechselmedien

5.1.1 Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se und Ge durch Sn auf die Eigenschaften der Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$

Der Artikel „Influence of partial substitution of Te by Se and Ge by Sn on the properties of the Blu-ray phase-change material $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ “ wurde in der Zeitschrift *Chemistry of Materials* veröffentlicht (DOI: 10.1021/cm301809g). In dem Artikel werden die Einflüsse der chemischen Substitutionen von Te durch Se und Ge durch Sn in der Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften beschrieben.

Filme mit den Zusammensetzungen $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ und $\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$ wurden durch Magnetronspütern auf Glas und Si-Substraten hergestellt. Die Stöchiometrie der Filme wurde mit Röntgenfluoreszenz (EDX/WDX) und Rutherford Rückstreuungsspektroskopie (RBS) ermittelt. Die Übergangstemperaturen von der amorphen zur rhomboedrischen Phase und von der rhomboedrischen in die kubische Phase wurden mit *in situ* XRD Messungen bestimmt. Die Übergangstemperaturen des ersten Übergangs liegen bei 165 °C ($\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$), 185 °C ($\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$) und 201 °C ($\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$). Mit steigendem Se-Anteil konnte eine Verschiebung zu höheren Übergangstemperaturen erreicht werden. Dies steht im Einklang mit den höheren Bindungsenergien von SeTe und niedrigeren Bindungsenergien von SnTe gegenüber den SbTe-Bindungen. Die Rietveldverfeinerungen der Filme, die bei 360 °C bzw. 400 °C getempert wurden, ergaben eine Koexistenz der kubischen und rhomboedrischen Phase. Die Ergebnisse der SAED Messungen unterstützen die XRD Ergebnisse. Die im TEM *in situ* getemperten Filme weisen mit zunehmender Temperatur eine rhomboedrische Phase auf. Die d-Werte der Diffraktionsringe korrelieren mit den d-Werten der XRD Ergebnisse. Die charakteristischen *vacancy layers* der Phasenwechselmaterialien konnten in den HRTEM-Abbildungen nachgewiesen werden (Abbildung 5.1).

Temperaturabhängige Schichtwiderstandsmessungen zeigen ein hochohmiges Verhalten der amorphen Filme, das mit zunehmender Temperatur abnimmt. Beim Phasenübergang nimmt der Widerstand abrupt um 4 bis 5 Größenordnungen ab. Beim anschließenden Abkühlen zeigen die Proben halbmimetallisches Verhalten.

Die chemischen Substitutionen üben einen erheblichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften aus. Der Brechungsindex (n) und der Extinktionkoeffizient (κ) wurden mittels Ellipsometrie und FTIR-Messungen bestimmt, aus denen die dielektrischen Konstanten (ϵ_1 , ϵ_2), die dielektrische Funktion (ϵ_∞) und die Bandlücken (E_g) ermittelt wurden. Die Berechnung der Reflektivitäten aus den optischen Konstanten belegt den enormen Einfluss der Substitution. Die relative Reflektivitätsänderung zwischen der amorphen und der kristallinen Phase ist die für die Anwendung als optisches Speichermedium entscheidende Größe. Sie beträgt bei 405 nm für $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ etwa 20 %, für $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ etwa 50 % und für $\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$ etwa 74 % (Abbildung 5.2).

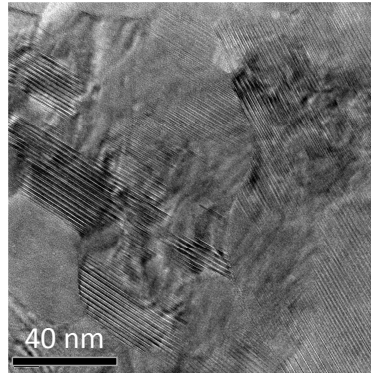


Abbildung 5.1: HRTEM-Bild der bei 400 °C getemperten Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$. Die geordneten *vacancy layers* sind deutlich zu erkennen.

Diese deutliche Steigerung des Kontrasts ermöglicht ein sichereres Auslesen der Daten.

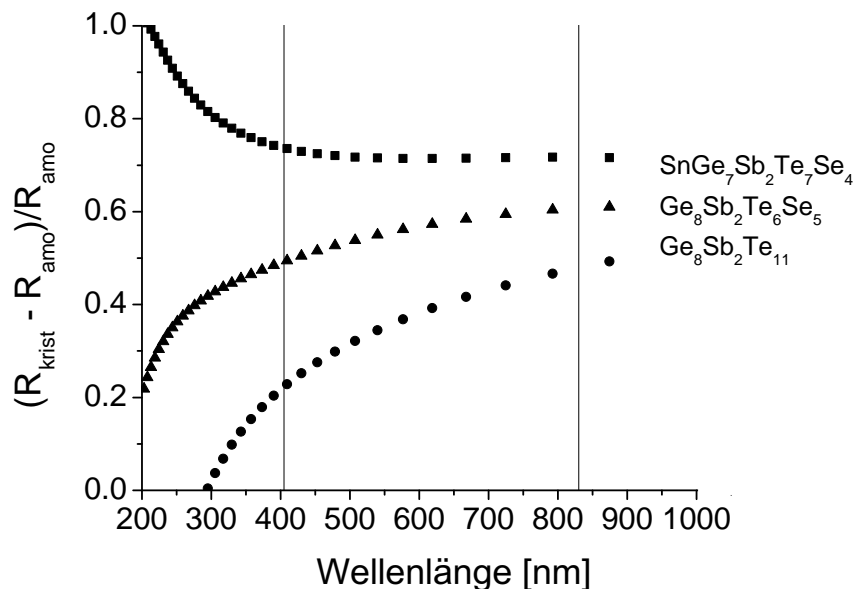


Abbildung 5.2: Relative Reflektivitäten der Verbindungen. $\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$ weist bei 405 nm mit etwa 74 % die größte Reflektivitätsänderung auf.

Die physikalischen Eigenschaften wurden durch die Substitutionen deutlich beeinflusst, wobei die Se-Substitution einen ausgeprägteren Einfluss auf die Übergangstemperaturen und die Sn-Substitution einen stärkeren Einfluss auf die optischen Eigenschaften ausübt.

Zusatzinformationen

Die Stöchiometrie der Filme wurde mit zahlreichen Analysemethoden wie EDX-, WDX- und ICP-OES- Messungen überprüft, da zu Beginn der Arbeit keine verlässlichen Ergebnisse mit dem vorhandenen EDX-Spektrometer erhalten wurden. Der Vergleich der Messdaten der verschiedenen Methoden führte letztendlich zu dem Resultat, dass EDX-Messdaten nur dann verlässliche Ergebnisse liefern, wenn die zu untersuchenden Filme eine Mindestschichtdicke von 500 nm aufweisen und mit einer Anregungsspannung von 15 kV gemessen werden. Mit dem Programm CASINO[115] wurden die Trajektorien des eingestrahlt Elektronenstrahls in Abhängigkeit von der Anregungsspannung und des Materials bzw. dessen Dichte berechnet. Die Berechnungen beruhen auf dem Monte Carlo Prinzip, bei dem die Wegstrecken nach bestimmten Vorgaben frei berechnet werden. In Abbildung 5.3 sind die Berechnungen für einen 500 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Film mit einer Dichte von $6,18 \text{ g/cm}^3$ für 10 kV, 15 kV und 20 kV dargestellt. Die Wechselwirkungsbirne ragt bei der Standar-

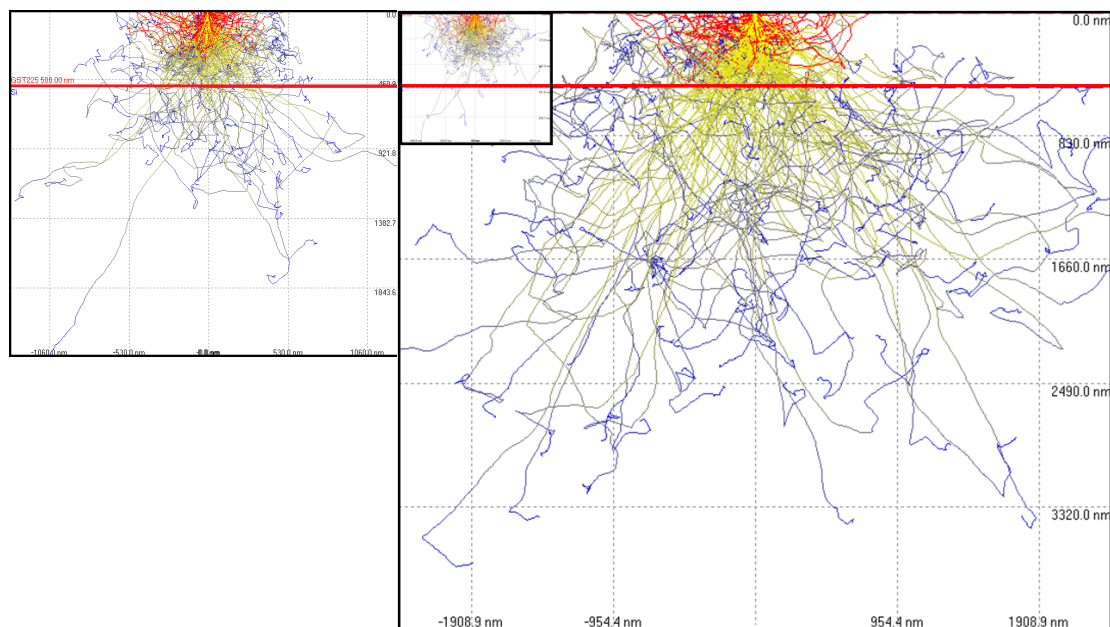


Abbildung 5.3: Berechnete Trajektorien des eingestrahlt Elektronenstrahls für 15 kV (*links*), 20 kV (*rechts*) und 10 kV (*Ecke links in 20 kV*) für einen 500 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Film. Die rote Linie kennzeichnet die Grenze zwischen Phasenwechselmaterial und Substrat bei 500 nm. Die Energie der Elektronen nimmt von rot über gelb, grün bis blau immer weiter ab.

anregungsspannung von 20 kV weit in das Substrat hinein, in dem unteren Bereich der Wechselwirkungsbirne jedoch entsteht die charakteristische Röntgenstrahlung. Bei 10 kV liegt die Wechselwirkungsbirne vollkommen in der Filmschicht, so dass dessen Zusammensetzung genau bestimmt werden sollte, die niedrige Anregungsspannung reicht jedoch nicht aus um die charakteristische Röntgenstrahlung für die

entsprechenden Elemente zu erzeugen. Zur Erzeugung wird die 2,5 bis 3 fache Anregungsspannung der Bindungsenergien der Elektronen (Tabelle 5.1) benötigt. Die

Tabelle 5.1: Elektronenbindungsenergien in eV aus [116–118] der untersuchten Elemente.

OZ	Element	K	L ₁	L ₂	L ₃
32	Ge	11103	1414	1248	1217
34	Se	12658	1652	1474	1433
50	Sn	29200	4465	4156	3929
51	Sb	30491	4698	4380	4132
52	Te	31814	4939	4612	4341

Elektronen der K-Schalen werden mit 10 kV daher nicht mehr angeregt. Mit 15 kV Anregungsspannung ist ausreichend Energie vorhanden die charakteristische Röntgenstrahlung der L-Schalen zu erzeugen. Die Energien der L-Schalen der benachbarten Elemente überlappen sehr stark, so dass sich die Frage stellte, ob die Integrale der einzelnen Emissionslinien der Elemente richtig bestimmt werden. Der Vergleich mit WDX-, RBS und ICP-OES Messungen ergab jedoch, dass bei 500 nm dicken Filmen verlässliche Werte mit einer Anregungsspannung von 15 kV erhalten werden. Die RBS-Messungen und deren Anpassungen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Sb und Te unterscheiden sich nur um eine Ordnungszahl und sind daher bei der RBS-Analyse nur schwer zu bestimmen, weshalb der Sb-Wert für $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ und der Te-Wert für $\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$ festgesetzt wurden. Die Ergebnisse wurden von P. Zalden ermittelt und sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

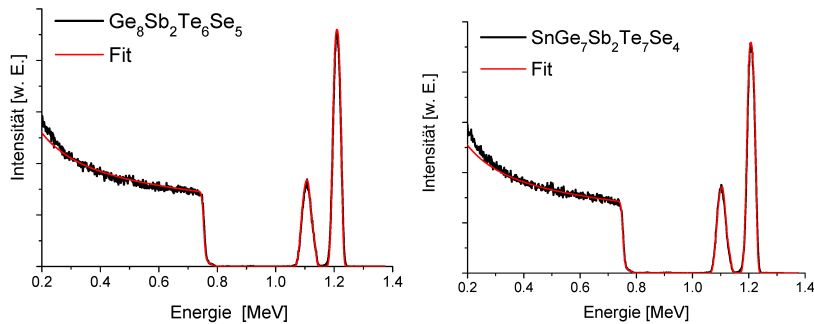


Abbildung 5.4: RBS-Messungen und Anpassungen der Verbindungen $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ (links) und $\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$ (rechts).

Tabelle 5.2: Ergebnisse der RBS-Analyse.

Verbindung	Sn	Ge	Sb	Te	Se
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$		8,2	2	8,5	4,2
$\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$	0,85	7,9	2,8	7	2,8

5.1.2 Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se auf die Eigenschaften der Verbindung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Der Artikel „Influence of partial substitution of Te by Se on the properties of the phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ “ wird zur Veröffentlichung eingereicht. In dem Artikel werden die Einflüsse der chemischen Substitution des Phasenwechselmaterials $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ auf die Eigenschaften als Datenspeicher als auch als Thermoelektrikum vorgestellt und diskutiert.

Filme mit der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ wurden durch Sputterdeposition auf Si- und Glas-Substraten hergestellt. Die Phasenübergangstemperaturen vom amorphen Zustand in den metastabilen kubischen Zustand und in die stabile hexagonale Phase wurden mit *in situ* XRD Messungen bestimmt (Abbildung 5.5). Durch die Substitution wurden die Übergangstemperatur zu höheren Tem-

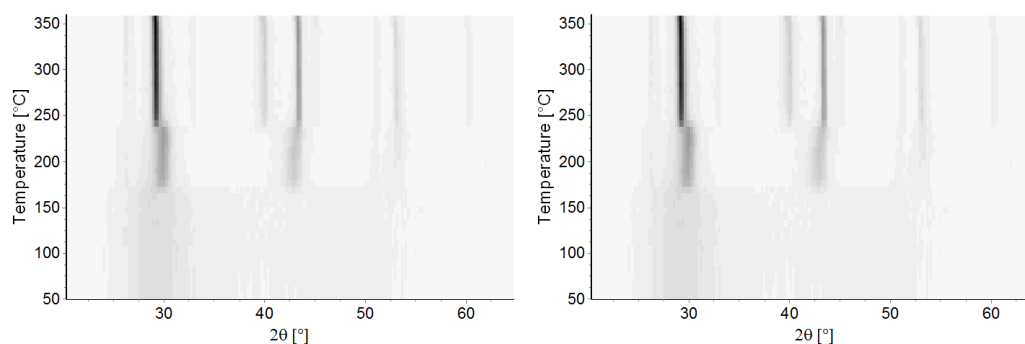


Abbildung 5.5: Stufenweise isotherme Röntgendiffraktometrie Messungen der Verbindungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (*rechts*) und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ (*links*). Die Phasenübergangstemperaturen sind bei der substituierten Verbindung zu höheren Temperaturen verschoben

peraturen verschoben. Die Rietveldverfeinerung des Diffraktogramms der kubischen Phase ergab für die substituierte Probe eine leichte Verkürzung der Gitterparameter von $a = 6,018 \text{ \AA}$ der reinen Verbindung auf $a = 5,99 \text{ \AA}$. Die mit der Scherrer-Formel bestimmten Kristallitgrößen der kubischen Phasen wurden für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ zu etwa 24 nm und für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ zu etwa 7 nm bestimmt. Die temperaturabhängigen Schichtwiderstandsmessungen zeigten ein hochohmiges Verhalten beider Verbindungen. Mit zunehmender Temperatur nahm der Widerstand sprunghaft beim Phasenübergang von der amorphen zur kubischen Phase um zwei bis drei Größenordnungen ab. Der zweite Phasenübergang war ebenfalls von einer sprunghaften Abnahme von ein bis zwei Größenordnungen des elektrischen Widerstands begleitet. Mit Röntgenreflektometrie Messungen und Rasterkraftmikroskopaufnahmen konnte eine Zunahme der Dichte der Verbindungen beim Phasenübergang ermittelt werden, der mit einer Abnahme der Gesamtschichtdicke verbunden ist. Die Oberflächenmorphologie der Proben hat sich durch den Phasenübergang nur geringfügig verändert. Mit infrarotspektroskopischen Messungen konnten die optischen Konstanten ermittelt werden. Das typische Verhalten für Phasenwechselmedien wurde beobachtet,

durch die Substitution konnte jedoch kein signifikanter Einfluss beobachtet werden. Die thermoelektrischen Messungen ergaben, dass noch Verbesserungen notwendig sind, um die Verbindungen als Thermoelektrika einsetzen zu können. Die Substitution zeigte einen positiven Einfluss auf den Powerfaktor, der von $0,2 \mu W cm^{-1} K^{-2}$ auf $1,4 \mu W cm^{-1} K^{-2}$ gesteigert wurde. Die ZT-Werte der Verbindungen wurden mit dem Literaturwert der thermischen Leitfähigkeit von $Ge_2Sb_2Te_5 = 1,2 W K^{-1} m^{-1}$ [119] zu 0,004 ($Ge_2Sb_2Te_5$) und 0,034 ($Ge_2Sb_2Te_3Se_2$) bestimmt.

Influence of partial substitution of Te by Se on the properties of the phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Saskia Buller^{a)}, Christine Koch^{a)}, Jan Tomforde^{a)}, Wolfgang Bensch^{a)*}, Peter Zalden^{b)}, Mattias Wuttig^{b)}, Thomas Leichtweiß^{c)}, Jürgen Janek^{c)}, Markus Winkler^{d)}, Harald Böttner^{d)}

a) Institute of Inorganic Chemistry, Christina Albrechts-University, Max-Eyth Str. 2, 24118 Kiel, Germany

b) I. Institute of Physics, RWTH Aachen, Sommerfeldstr. 14, 52056 Aachen, Germany

c) Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University, Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen, Germany

d) Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques IPM, Heidenhofstraße 8, 79110 Freiburg, Germany

KEYWORDS: *phase-change material, thermoelectric, optical contrast, electrical conductivity, thin film*

The opto-electronic properties of the well-established phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (I) and the partially substituted sample $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ (II) were investigated and compared. The transition temperatures of the as-deposited materials were determined with in-situ XRD measurements in dynamic and stepwise isotherm mode. The first transition temperatures from amorphous to cubic were determined at $T_1=135$ °C (I) and $T_1=165$ °C. The second transition from cubic to hexagonal phase occurs at $T_2=300$ °C (I) and $T_2=230$ °C (II). In-situ electrical resistance measurements show a huge electrical contrast between the amorphous and the crystalline samples. An increase of roughness and an increase of density were determined with XRR and AFM measurements for the transition from amorphous to cubic phase. Optical properties were determined with FTIR-spectroscopy for amorphous and cubic phase. The substitution showed no significant influence on the properties. Thermoelectric measurements revealed a much higher power-factor of 1.4 for the substituted sample compared to a value of 0.4 for the pure material. The calculated ZT values at 298 K are 0.004 (I) and 0.034 (II).

INTRODUCTION

A special class of compounds called phase-change materials (PCM) exhibit unique physical properties: they can be very fast and reversibly switched between an amorphous and a crystalline phase. The two states are characterized by significantly different optical and electrical properties making these materials suitable candidates for rewritable optical and electrical data storage devices. Moreover, the transformation between the two states occurs on a nanosecond timescale which is an important prerequisite for fast writing and erasing of stored information in such materials¹⁻³. The application of PCM based on e.g. Ge-Sb-Te or Ag-In-Sb-Te (AIST)⁴ systems as optical storage materials is well established, with rewritable formats of the CD and DVD being already commercially available⁵⁻⁸. Besides these tellurides binary compounds like $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_8\text{Te}_5$ are also studied with respect to application as PCM⁹⁻¹². The development of even higher capacity is required and a step in this direction was the development of the Blu-Ray system¹³⁻¹⁵. The electrical resistivity of PCMs varies by 3 or 4 orders of magnitude between the amorphous and crystalline state¹⁶ making them capable for electrical type memories in particular as new solid state devices, the so-called PC-RAM (phase-change random access memory) chips that

may offer a future alternative to conventional FLASH-type memories¹⁷⁻²². For the PC-RAM²³ a high resistance of the crystalline state is important to avoid high reset currents by a constant voltage. Recent approaches to attain this goal have been made by doping $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ with nitrogen and the results have shown a correlation between the crystalline resistance, R_{set} and the reset current. Therefore doping provides a viable route towards tailoring the reset current. In addition, high reset currents have been circumvented by extending the search beyond the class of Ge-Sb-Te based alloys²⁴. A metal-insulator transition was detected for several crystalline PCMs depending on the annealing temperature. The transition is caused by the pronounced disorder which is usually associated only with amorphous solids²⁵. Very recently, in-situ transmission electron microscopy measurements revealed the important role of dislocations in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nanowires on the influence of the electrical properties.²⁶

Until now most studies have focused on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ due to its excellent properties with respect to archivability, reflectivity contrast, cyclability and crystallization speed²⁷⁻²⁹. However, for a further improvement of data storage media both storage densities and data transfer rates need to be increased. It was reported that doping with

other elements (see, e.g., Refs. 30-32) or with oxygen and/or nitrogen (see, e.g., Refs. 33-36) improves the recording sensitivity, erasability, and overwriting capability of Ge-Sb-Te based materials. 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 37-39. Another approach to increase the crystallization speed was performed by applying a constant low voltage. The formation of a pre-structural ordering leads to high-speed crystallization times of 500 ps.⁴⁰

Most of the promising PCM are transformed from the amorphous state to a simple NaCl-type crystal structure 7, 41. It is obvious that compounds like Ge₂Sb₂Te₅ or GeSb₂Te₄ have a large number of intrinsic vacant sites on the cationic sublattice in the crystalline NaCl-type structure and several efforts were undertaken to elucidate the role of these vacancies onto the properties of Ge-Sb-Te based PCM 42. The research in the field of PCMs is mainly focused on the understanding of the mechanism of the reversible phase transition from the amorphous to the crystalline state, the electronic and local crystal structures in both phases 43-48, the origin of the optical contrast 49, 50, and onto the effects of doping of well-established materials 51-53. The state of the art was reviewed in several recent papers 16, 54-57. The trigonal stable phase, which is formed at higher temperatures, is not of interest for the data storage application 58.

Much less attention was drawn onto the changes of the physico-chemical properties if large amounts of one constituent of the PCMs are replaced by a lighter or heavier homologous element. Resonant bonding was determined as an essential property for phase-change materials 16, 49, 50, 59. Obviously, such chemical substitutions should alter the chemical and physical properties like the bond strength between the atoms, the transition temperatures between the different physical states, and as a consequence the electrical band gap. The substitution or heavy doping yields materials allowing a systematic study of the relationships between the influence of chemical bonding and resulting properties. As a part of an ongoing work in this field we investigated the influence of the Se substitution in GeSb₂Te₄ onto the most important properties of PCM like phase transition temperatures, the reversibility of crystallization and amorphization, electrical conductivity and optical contrast. Phase transition temperatures determined by sheet resistance and in-situ XRD measurements of GeSb₂Te₃Se are lower than for the pristine material, while the accompanying drop of the sheet resistance exhibits the same order of magnitude. The crystallization time for the Se substituted sample is longer than for GeSb₂Te₄. On the other hand amorphization and recrystallization times of GeSb₂Te₄ and GeSb₂Te₃Se are comparable. A higher value of the optical contrast for the pure compound was observed 37. In the present manuscript the results of analogous studies performed on Ge₂Sb₂Te₃Se₂ are reported and are discussed in relation to the properties of the pure telluride material. An important aspect of the investigations is addressed to the question whether the Se substitution in Ge₂Sb₂Te₅ with 20% intrinsic vacancies on the cationic sublattice is similar to that observed for GeSb₂Te₄ with 25% intrinsic vacancies or Ge₈Sb₂Te₁₁ with about 9% vacancies on the cationic sublattice.

Thermoelectric devices, which can convert thermal energy in electrical energy, often consist of V₂VI₃ compounds.⁶⁰ This similarity to the PCMs used for storage applications leads to the pressing question whether these materials have potential as thermoelectrics. Shelimova et al.⁶¹ and Oeckler et al.^{62, 63} referred for a wide range of *n*GeTe-*m*Sb₂Te₃ compounds that the composition and the thermal treatment of the samples have a substantial influence on the thermoelectric properties as well as the concentration and arrangement of the defect layers. The authors proposed that the thermoelectric properties are affected by hole concentration and can be influenced by doping. The influence of substitution was not mentioned but can have an effect on the properties too, which will be analyzed in this work.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Thin films of Ge₂Sb₂Te₅ and Se substituted samples of Ge₂Sb₂Te₃Se₂ were prepared by DC-magnetron sputtering using stoichiometric targets bonded to water cooled copper plates. The base pressure in the deposition chamber was about 2·10⁻⁶ mbar, while Ar was used as sputter gas at about 3·10⁻³ mbar. Ge₂Sb₂Te₅ was deposited by using a single target at 20 W. Ge₂Sb₂Te₃Se₂ was deposited by co-sputtering of Sb₂Te₃ at 10 W and GeSe at 8 W. Film samples with thicknesses of 1 μm were deposited on silicon or glass substrates in a second sputter run and also 40 nm thin samples of Ge₂Sb₂Te₃Se₂ were prepared. The compositions of the thin films were confirmed by energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. For optical properties thin films were deposited on glass substrates coated with 200 nm thin Ag. The amorphous and crystalline states have been determined by Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) from 0.05 to 4.5 eV. The structural phase transition temperatures were determined by performing temperature dependent sheet resistance measurements. A four-point-probe setup was employed following the procedure proposed by van der Pauw⁶⁴ where the 1 μm thin samples were heated up to 360 °C under a protective Ar atmosphere with a heating rate of 5 K/min. A second method to measure the sheet resistance was performed following the procedure described by Smits⁶⁵ under protective N₂ atmosphere. Therefore four 200 nm thin Au-contacts were sputtered on 3 nm thin Cr-contacts with a distance of 1 mm on the film samples. Here we report only the value for the sheet resistance R_s because R_s is independent of the sample geometry. In principle R_s can be converted to the resistivity when the thickness of the film is known. But during the crystallization process the film thickness changes and the actual thickness was not determined. X-ray diffraction (XRD) data were collected on an X'Pert Pro PANalytical diffractometer equipped with an Anton Paar HTK 1200N high temperature oven chamber, a Göbel mirror and PIXcel detector. In-situ measurements were done under protective He atmosphere. During the measurement the temperature was gradually increased in steps of 10 or 5 K with a heating rate of 5 K/min and held constant during the collection of XRD patterns. They were recorded within 1h over the range of 2θ=20–60 °. Atomic force microscopy images (AFM, Park Scientific Instruments) with a 5 μm scanner in contact AFM mode were recorded to investigate changes of the surface topography. For investigations of the cubic phases,

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ were annealed at 190 °C under protective nitrogen gas. The transport properties shown in Table 4 were obtained at room temperature by Hall-effect measurements using the van-der-Pauw method with an uncertainty of ca. 5% for the conductivity and ca. 10% for the charge carrier mobility and concentration. Due to the high resistivity of the samples, very small currents in the range of 0.05 to 0.1 mA were used. The Seebeck coefficient S was measured in-plane at room temperature by a home-built setup calibrated with a Ni reference. The measurement uncertainty was ~5% except for the amorphous highly resistive samples where the uncertainty was ~20-30%.

RESULTS AND DISCUSSION

In-situ X-ray diffraction (XRD)

For the first time in-situ X-ray diffraction patterns were collected for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$. The patterns were determined in a temperature range from 50 to 360 °C as depicted in Figure 1. At low temperatures the as-deposited film are in the amorphous state and crystallizes first in a cubic (Fm-3m) and then in a hexagonal (P-3m1) phase. For an accurate determination of the transition temperatures the intensities of the cubic $\langle 002 \rangle$ and hexagonal $\langle -113 \rangle$ diffraction peaks located at about 29.8 and 29.1 °2 Θ , respectively were analyzed in dependence of temperature. The results are depicted in Figure 2: the first transition occurs at $T_1=135$ °C for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $T_1=165$ °C for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ and the second transition at $T_2=300$ °C for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $T_2=230$ °C for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$. We note that the value for T_1 is higher for the substituted sample while T_2 occurs at a lower value compared to the pure sample. Literature values for the transition temperatures of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ are $T_1=140$ °C and $T_2=360$ °C.⁶⁶ The differences to the present data can be explained by the different experimental methods. While our measurements were performed stepwise isothermally, the measurements of Friedrich et al. were performed with 1.6 K/min. To be on the safe side dynamic measurements were also performed on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ with a constant heating rate of 5 K/min over a 2 Θ range of 4.5 ° within 1 min. As depicted in Figure 3 the transition temperatures rises significantly to $T_1=149$ °C and $T_2=330$ °C. The dynamic measurements show a slow preformation of the hexagonal phase by appearance of the hexagonal diffraction peak $\langle -113 \rangle$ with low intensity beginning at about 250 °C. According to the temperature resolved X-ray scattering experiments the cubic and hexagonal phases of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ coexist within a larger temperature range than for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$.

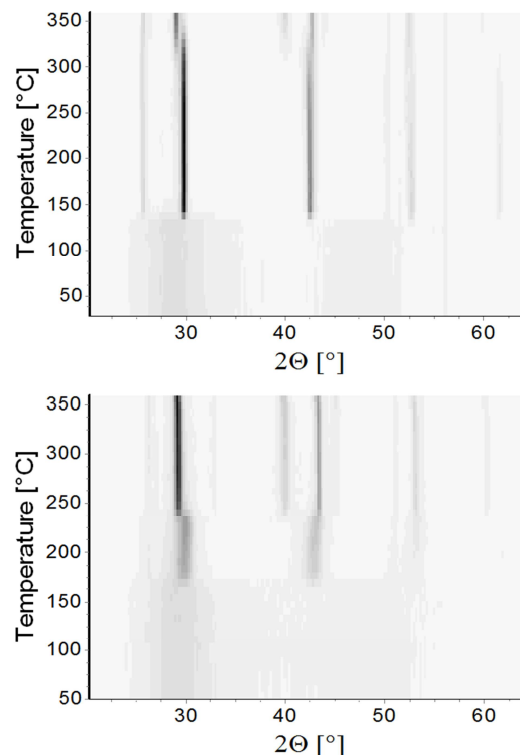


Figure 1. In-situ XRD patterns of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (top) and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ (bottom). Transition from amorphous to cubic and to hexagonal phase seen by the appearance and disappearance of diffraction peaks.

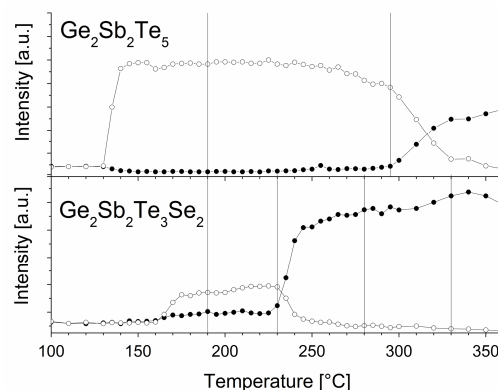


Figure 2. Comparison of the diffraction peaks of the cubic $\langle 002 \rangle$ (unfilled symbols) and hexagonal $\langle -113 \rangle$ (filled symbols) phase in dependence of temperature. Vertical lines represent the temperatures at which the thermoelectric measurements were performed.

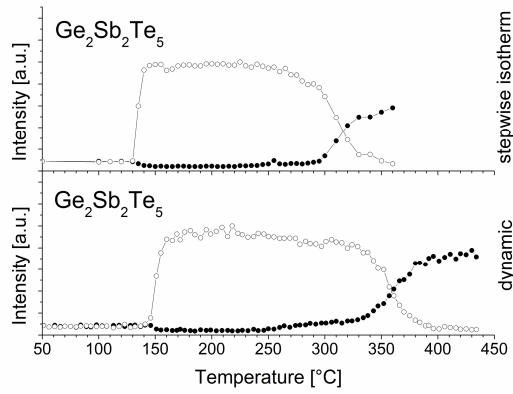


Figure 3. Evolution of the intensities of the diffraction peaks of the cubic (empty symbols) and hexagonal (filled symbols) phases with temperature. Compared are the data of the stepwise isothermal and dynamic method.

Results of Rietveld refinements of the cubic phases of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ obtained by heating the films to 190 °C are shown in Figure 4 and the results are summarized in Table 1. Measurements were performed at room temperature and exhibit a slight decrease of the lattice parameter for the substituted sample compared to the pure sample and the literature values of Matsunaga⁵⁸. The slight decrease can be explained by the smaller atomic radii of Se compared to Te. The sizes of the crystallites differ distinctly as can be seen by the width of the diffraction peaks. Applying the Scherrer equation, crystallite sizes of around 22 nm for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and 6 nm for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ were calculated with a shape factor of 0.9.

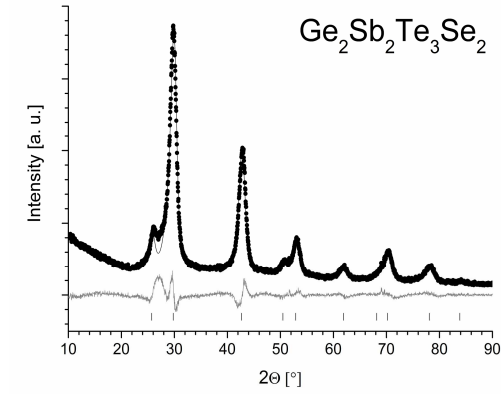
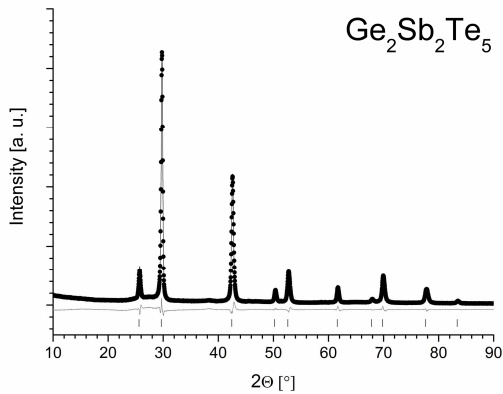


Figure 4. Results of Rietveld refinements performed on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$. Points: experimental data. Line: calculated data. Vertical bars: Bragg positions. Bottom trace: difference between calculated and experimental data.

Table 1 The lattice parameters obtained by the Rietveld refinements at room temperature. For comparison results from Matsunaga et al. are given⁵⁸.

	a / Å	site	x	y	z
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	6.0293	Te	0	0	0
Matsunaga		Ge/Sb	0.5	0.5	0.5
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	6.018(2)	Te	0	0	0
$\Gamma_{\text{Bragg}} 0.90$		Ge/Sb	0.5	0.5	0.5
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$	5.99(1)	Te/Se	0	0	0
$\Gamma_{\text{Bragg}} 1.11$		Ge/Sb	0.5	0.5	0.5

Temperature dependent sheet resistance

Temperature dependent sheet resistance measurements were performed with as deposited samples on glass substrates (Figure 5). The sheet resistance data for the amorphous films at room temperature are about 191 $\text{M}\Omega_{\text{sq}}$ for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and about 14 $\text{M}\Omega_{\text{sq}}$ for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$. The high-ohmic behavior of PCMs in the amorphous state is well known as reported in^{37, 67}. The large values slightly decrease with increasing temperature until a sudden drop of about two to three orders of magnitude appears at about 150 °C and 180 °C for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$, respectively. A second drop is observed at 260 °C for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ shows no significant second drop which may be explained that the hexagonal phase nucleates and grows while the cubic phase is still present. At about 250 °C a continuous decrease of the sheet resistance is observed which correlates with the slow preformation of the hexagonal phase observed by dynamic XRD measurements. The transition temperatures determined with a heating rate of 5 K/min are in good agreement with the transition temperatures determined with in-situ XRD. The significant decrease of sheet resistance is caused by the transitions from as-deposited to the cubic and further to the hexagonal phase. The sheet resistance of the pure sample remains higher during cooling, because the hexagonal phase is not completely formed at 360 °C under dynamic

conditions. Consistent with the in-situ XRD measurement the first transition temperatures raised for the substituted sample. The same influence was observed for Se and Sn substituted $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ samples⁶⁷ while an opposite trend was reported for Se substituted GeSb_2Te_4 .³⁷ Compounds with higher amount of GeTe seem to be more influenced by substitution with stronger heteronuclear GeSe bonds.^{68,69}

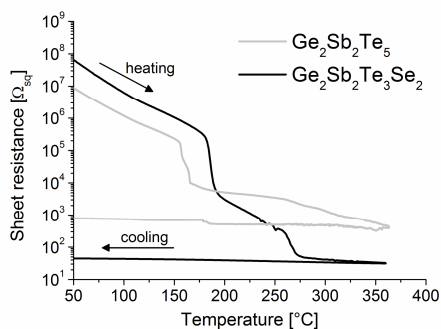


Figure 5. Sheet resistance measurements in dependence of temperature. Significant drops are caused by transition in cubic and hexagonal phase.

X-Ray reflectivity (XRR)

X-Ray reflectivity measurements were performed on thin films of the substituted sample. The results for the amorphous and the cubic phases are shown in Table 2. For the simulation of the XRR curves an intermediate layer between the substrate and the main layer and a top layer were additionally included. It is well known for PCMs that the transition is accompanied by an increase of the density resulting in a decrease of layer thickness. The change of total thickness is about $6\pm 3\%$ as was also reported for other PCMs.^{70, 71} The surface of the thin films is very smooth and increases only slightly upon the phase change.

Table 2. Results of the XRR analysis of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ sample. An intermediate layer and a top layer were assumed for better results.

	layer	density [g/cm ³]	thickness [nm]	roughness [nm]
amo	SiO ₂	2.64		0.8
	interm. layer	7.121	3.2	2.0
	Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ Se ₂	5.971	27.5	0.6
	top layer	5.251	2.1	0.3
cubic	SiO ₂	2.64		0.7
	interm. layer	7.391	2.2	2.2
	Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ Se ₂	6.032	25.9	3.6
	top layer	4.735	2.8	0.5

Atomic force microscopy (AFM)

Atomic force microscopy measurements support the results obtained with XRR measurements. The roughness of the surface of the films is very low and increases

only slightly after transition to cubic phase. No significant morphology could be determined as shown in Figure 6. The average roughness increases from about 1-2 nm to about 2-4 nm for both compounds.

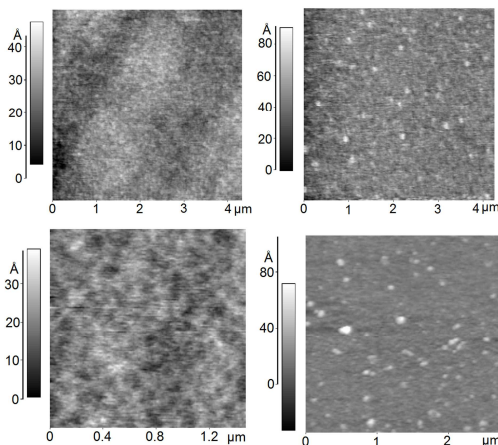


Figure 6. Contact AFM images of amorphous (top) and cubic (bottom) samples of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (left) and $\text{Ge}_2\text{Te}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ (right).

Optical properties

Optical properties were determined by FTIR measurements in the energy range from 0.05 to 4.5 eV. The optical constants describe the interaction of the atoms with the electromagnetic wave. The degree of polarization is strongly influenced by bonding characteristics of the material, making this method a versatile tool for investigations of materials with changing bonding characteristics like PCMs. Resonant bonding in the crystalline phase was identified as origin of the large optical contrast in phase-change materials.^{16, 50, 59} This bonding characteristic unifies the covalent and ionic amount of the bonding in a very characteristic way. A small degree of ionicity and a small degree of hybridization of orbitals (covalent part) is obtained for all established phase-change materials.⁵⁹ Figure 7 shows the so called treasure map of some selected examples for PCMs. Calculations of pure and substituted PCMs were performed as reported in ⁵⁹ and ⁷². The influence of substitution of Te by Se in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ is accompanied by an increase of ionicity and degree of hybridization in analogy to the Se-substituted compounds of GeSb_2Te_4 and $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$.

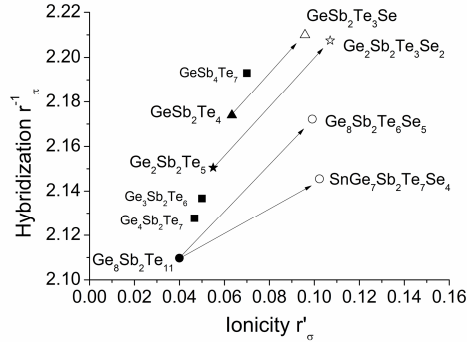


Figure 7. Calculated proportions of ionicity and degree of hybridization for some well-known phase-change materials and some substituted and already investigated^{37, 67} compounds.

The FTIR-spectra were analyzed using the SCOUT software⁷³. The dielectric function $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ implying a real and an imaginary part describes the optical properties. The two parts obey the Kramers-Kronig relation and can be written as $\epsilon_1(\omega) = n^2$ and $\epsilon_2(\omega) = 2nk$, with n as index of refraction and k as extinction coefficient. For modeling a Tauc-Lorentz oscillator, which describes the optical properties of the inter-band transitions of the material, and a constant which accounts for the polarizability in the higher energy range were included. For crystalline samples an additional Drude-term is needed which takes into account the contribution of the free carriers as reported in ⁵⁰.

Figure 8 displays the dielectric functions in dependence of energy, and the single peaks in the curves are caused by bonding-antibonding transitions. This behavior of the graph is equivalent to measurements of other phase-change materials of the $n\text{GeTe}-m\text{Sb}_2\text{Te}_3$ series.^{50, 67} In contrast to materials which are not applicable as storage media due to the worse optical contrast, the value of the dielectric tensor ϵ_∞ remains large after the transition. The dielectric constant ϵ_∞ is a characteristic fingerprint of phase-change materials which is related to the degree of polarizability of the electronic system. The values of the constant were determined at low energies of 0.05 eV of ϵ_1 , and are summarized in Table 3. At low energies the free carriers of the crystalline samples dominate the behavior of the curve. To enable a comparison of the optical constants of the amorphous and crystalline samples the Drude-term was subtracted. The optical band gap E_g was also determined after subtracting the Drude-term. This constant is determined at energies where the absorption α (not shown) exceeds 10000 cm^{-1} . Both optical constants do not differ significantly for the two compounds. Values of the polarization of around 15 for the amorphous and around 30 for the crystalline phase are in the characteristic range. The values for the optical band gaps of about 0.8 and 0.5 eV for the amorphous and crystalline phase are also in the range determined for phase-change materials. Substitution of Te by Se did not show a significant effect on the optical properties as determined for $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ or $\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$.⁶⁷ The influence on the index of refraction and the extinction coefficient is negligible (not shown) as also the in-

fluence on the relative reflectivity (Figure 9). The relative reflectivity (R_{rel}) is defined as

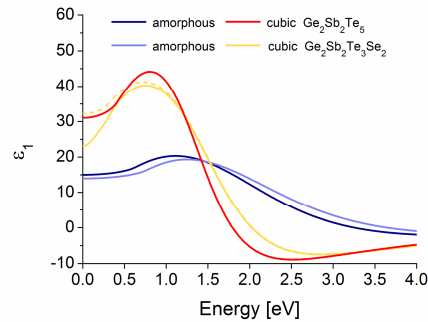
$$R_{rel} = \frac{R_{cry} - R_{amo}}{R_{amo}}$$

with R_{cry} , the reflectivity of the crystalline phase and R_{amo} of the amorphous phase. Details of the calculation procedure can be found in ref. ⁶⁷ The influence of the film thickness is also calculated and seen in Figure 9 at a constant wavelength of 830 nm.

Although the influence of substitution on the calculated bonding characteristic is nearly identical for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ and $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ compared to the pure compounds, the influence on the optical properties is different (Figure 7). The slopes being affected by the substitution are very similar for the compounds (arrows), and therefore the absolute values of the proportional bonding characteristics for ionicity and covalency seem to be the reason for the optical behavior. On the other hand three different basic compounds were used, which differ in their structural properties. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_2Te_4 transform from amorphous in a cubic and then in a hexagonal structure, while $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ transforms from an amorphous to a hexagonal and then to a cubic structure. The amount of vacancies differs from 25 % (GeSb_2Te_4) to 20 % ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) to about 9 % ($\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$), respectively. Due to the small data basis, it cannot be clearly concluded what the main reason for the different influence on the properties by Se-substitution is. Research on compounds of substituted samples based on different phase-change materials with equal proportions of ionicity and hybridization should be done to clarify this complex question.

Table 3. Optical constants of the amorphous (amo) and crystalline (cry) samples. ϵ_∞ degree of polarization. E_g optical bandgap.

	ϵ_∞		E_g	
	amo	cry	amo	cry
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	15	31	0.78	0.52
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$	15	32	0.89	0.45



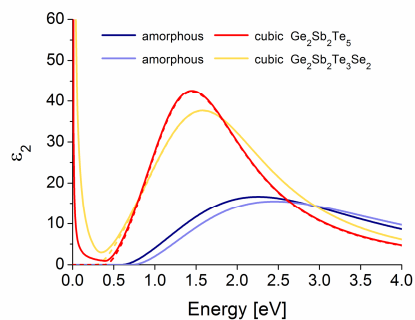


Figure 8. Dielectric functions of $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ of the amorphous and crystalline samples of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$. Dashed lines represent the dielectric functions without Drude-term.

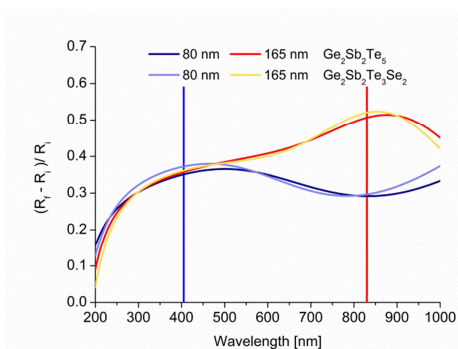
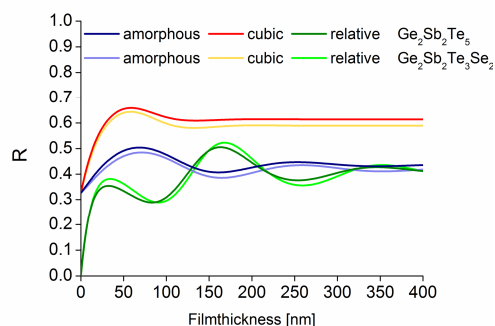


Figure 9. (top) Calculated reflectivity in dependence of film thickness with a fixed wavelength of 830 nm (bottom) Relative reflectivity calculated for 80 nm and 165 nm thin film samples of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$. Vertical lines at 803 nm and 405 nm represent the wavelengths used for DVD and Blu-ray.

Thermoelectric transport property characterization

The characterization of transport properties relevant for thermoelectrics were performed with ex-situ an-

nealed samples on glass substrates. The annealing temperatures of 190 °C, 295 °C and 400 °C for the pure sample and 190 °C, 230 °C, 280 °C and 330 °C for the substituted sample were used in accordance to the results from in-situ XRD measurements (Figure 2). The resulting data of the electric properties are summarized in Table 4. For samples annealed at lower temperature no electrical conductivity (σ), charge carrier mobility (μ) or charge carrier concentration (n) could be determined due to high-ohmic behavior of the samples. Seebeck coefficients could be determined for all samples, indicating p-type conduction. A general increase of the Seebeck coefficient with increasing electrical conductivity is observed as expected by inverse proportionality of these two properties, i.e. $S \propto \ln(1/n)$.⁷⁴ The power factor $PF = \sigma \cdot S^2$ of the substituted sample of $1.4 \mu\text{W}/(\text{cmK})^2$ is significantly larger than for the pure sample with $0.2 \mu\text{W}/(\text{cmK})^2$. To estimate the ZT -values of the materials the thermal conductivity of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ determined by Kuwahara et al.⁷⁵ with a value of $1.2 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ for the hexagonal phase was used. The figure of merit $ZT = \sigma \cdot S^2 \cdot T/\kappa$ was calculated for $T = 298 \text{ K}$ to be about 0.004 for the pure sample and to be about 0.034 for the substituted sample.

Table 4. Transport properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (light grey) and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ (dark grey). S : Seebeck coefficient. σ : electrical conductivity. μ : charge carrier mobility. n : carrier concentration. PF : Power factor. * unable to measure or to get reliable results due to low conductivity

T [°C]	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	σ [$1/(\text{cm}\Omega)$]	μ [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]	n [cm^{-3}]	PF
amo	833	*	*	*	*
190	287	0.9	*	*	0.07
295	76	7.1	*	*	0.04
400	60	44	1.44	$1.91 \cdot 10^{20}$	0.16
amo	593	*	*	*	*
190	473	0.4	*	*	0.09
230	400	0.6	*	*	0.10
280	79	201	*	*	1.25
330	77	231	6.17	$2.34 \cdot 10^{20}$	1.37

CONCLUSION

Partial substitution of Te by Se in the phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ could be performed by sputter deposition. The as deposited films are amorphous as evidenced by X-ray diffraction. Temperature dependent XRD measurements showed that the transition from the amorphous state to cubic phase occurs at higher temperature while the transition to the hexagonal phase shifts to a lower temperature by substitution with Se. It was also demonstrated, that transition temperatures are strongly influenced by heating rates. The results of the Rietveld refinements yields a shrinkage of the lattice parameters for the substituted sample, according to the smaller atomic radius of Se compared to Te. The optical properties seem to be unaffected by substitution. No increase of reflectivity as for Se substituted $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.⁶⁷

could be determined. The optical measurements exhibit the typical behavior of phase-change materials with resonant bonding in the crystalline phase. Nevertheless, the influence of proportion of ionicity and hybridization on the optical properties exhibits no simple relation. Because $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ and $\text{SnGe}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Se}_4$ show a very similar degree of ionicity (Fig. 7) but differing degrees of hybridization one may speculate that the latter is more important for large optical contrast than the former. Thermoelectric measurements demonstrate that Se significantly alter the properties leading to a tenfold increase of the estimated ZT value from about 0.004 for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ to about 0.034 for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* E-mail: wbesch@ac.uni-kiel.de

Phone: +49 431 880 2091 Fax: +49 431 880 1520

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the financial support of the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding this work via BE 1653/18-1 and SPP1386. We thank B. Schönborn from Department of Physical Chemistry at the University of Kiel for writing the program for reflectivity calculations.

REFERENCES

- (1) Bruns, G.; Merkelbach, P.; Schlockermann, C.; Salinga, M.; Wuttig, M.; Happ, T. D.; Philipp, J. B.; Kund, M., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043108-1.
- (2) Nirschl, T.; Philipp, J. B.; Happ, T. D.; Burrt, G. W.; Rajendrant, B.; Lee, M. H.; Schrott, A.; Yang, M.; Breitwisch, M. J.; Chen, C. F.; Joseph, E.; Lamorey, T. M.; Chee, R.; Chen, S. H.; Zaidi, S.; Raoux, S.; Chen, Y. C.; Zhu, Y.; Bergman, R.; Lunge, H. L.; Lampf, C., *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **2007**, 461.
- (3) Wang, W.; Shi, L. P.; Zhao, R.; Lim, K. G.; Lee, H. K.; Chong, T. C.; Wu, Y. H., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 043121.
- (4) Lankhorst, M. H. R.; van Pieterzon, L.; van Schijndel, M.; Jacobs, B. A. J.; Rijpers, J. C. N., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 863.
- (5) Ohta, T.; Nishiuchi, K.; Narumi, K.; Kitaoka, Y.; Ishibashi, H.; Yamada, N.; Kozaki, T., *J. App. Phys.* **2000**, *39*, 770.
- (6) Zhou, G. F., *Mater. Sci. Eng., A* **2001**, *73*, 304.
- (7) Wuttig, M.; Yamada, N., *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 824.
- (8) Feinlieb, J.; deNeufville, J.; Moss, S. C.; Ovshinsk, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 254.
- (9) Solis, J.; Alfonso, C. N.; Trull, J. F.; Morilla, M. C., *J. App. Phys.* **1994**, *75*, 7788.
- (10) van Pieterzon, L.; van Schijndel, M.; Rijpers, J. C. N.; Kaiser, M., *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1373.
- (11) Cabral, C.; Krusin-Elbaum, L.; Bruley, J.; Raoux, S.; Deline, V.; Madan, A.; Pinto, T., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 071906.
- (12) Zalden, P.; Bichara, C.; van Eijk, J.; Braun, C.; Bensch, W.; Wuttig, M., *J. App. Phys.* **2010**, *107*, 1.
- (13) Akiyama, T.; Uno, M.; Kitaura, H.; Narumi, K.; Kojima, R.; Nishiuchi, K.; Yamada, N., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 1598.
- (14) Narumi, K.; Furukawa, S.; Nishihawa, T.; Kitaura, H.; Kojima, R.; Nishiuchi, K.; Yamada, N., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 9794.
- (15) Hellmig, J.; Mijiritskii, A. V.; Borg, H. J.; Musialkova, K.; Vromans, P., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*.
- (16) Lencer, D.; Salinga, M.; Wuttig, M., *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 2038.
- (17) Ovshinsky, S. R., *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1450.
- (18) Lai, S.; Lowrey, T., *IEDM Tech. Dig.* **2001**, 803.
- (19) Lai, S., *IEDM Tech. Dig.* **2003**, 255.
- (20) Pirovano, A.; Lacaita, A. L.; Benvenuti, A.; Pellizzer, F.; Hudgens, S.; Bez, R., *IEDM Tech. Dig.* **2003**, 2961.
- (21) Lankhorst, M. H. R.; Ketelaars, B. W. M. M.; Wolter, R. A., *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 347.
- (22) Wuttig, M., *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 265.
- (23) Wicker, G.; Tyson, S.; Lowrey, T.; Hudgens, S.; Pugh, R.; Hunt, K., *Aerospace Conf. Proc.* **2000**, *5*, 385.
- (24) Yoon, S. M.; Lee, N. Y.; Ryu, S. O.; Choi, K. J.; Park, Y. S.; Lee, S. Y.; Yu, B. G.; Kang, M. J.; Choi, S. Y.; Wuttig, M., *Ieee Electron Device Letters* **2006**, *27*, 445.
- (25) Siegrist, T.; Jost, P.; Volker, H.; M.Woda; P.Merkelbach; Schlockermann, C.; M.Wuttig, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 202.
- (26) Nam, S.-W.; Chung, H.-S.; Lo, Y. C.; Qi, L.; Li, J.; Lu, Y.; Johnson, A. T. C.; Jung, Y.; Nukala, P.; Agarwal, R., *Science* **2012**, *336*.
- (27) Yamada, N.; Matsunaga, T., *J. App. Phys.* **2000**, *88*, 7020.
- (28) Kolobov, A. V.; Fons, P.; Frenkel, A. I.; Ankudinov, A. L.; Tominaga, J.; Uruga, T., *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 703.
- (29) Kolobov, A. V.; Haines, J.; Pradel, A.; Ribes, M.; Fons, P.; Tominaga, J.; Katayama, Y.; Hammouda, T.; Uruga, T., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 035701.
- (30) Wang, K.; Steimer, C.; Wamwangi, D.; Ziegler, S.; Wuttig, M., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2005**, *80*, 1611.
- (31) Wang, K.; Wamwangi, D.; Ziegler, S.; Steimer, C.; Wuttig, M., *J. App. Phys.* **2004**, *96*, 5557.
- (32) Wang, K.; Wamwangi, D.; Ziegler, S.; Steimer, C.; Kang, M. J.; Choi, S. Y.; Wuttig, M., *Phys. Stat. Sol. (a)* **2004**, *201*, 3087.
- (33) Kojima, R.; Kouzaki, T.; Matsunaga, T.; Yamada, N., *Proc. SPIE* **1998**, *14*, 3401.
- (34) Zhou, G.; Jacobs, B. A. J., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *138*, 1625.
- (35) Dimitrov, D. Z.; Lu, Y.; Tseng, M.; Hsu, W.; Shieh, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 1656.
- (36) Prokhorov, E.; Trapaga, G.; Morales-Sanchez, E.; Hernandez-Landaverde, M.; Kovalenko, Y.; Gonzalez-Hernandez, J., *J. App. Phys.* **2004**, *96*, 1040.
- (37) Tomforde, J.; Buller, S.; Ried, M.; Bensch, W.; Wamwangi, D.; Heidelmann, M.; Wuttig, M., *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 683.
- (38) Wang, K.; Steitner, C.; Wamwangi, D.; Ziegler, S.; Wuttig, M.; Tomforde, J.; Bensch, W., *Microsyst. Technol.* **2007**, *13*, 203.
- (39) Kang, M. J.; Choi, S. Y.; Wamwangi, D.; Wang, K.; Steimer, C.; Wuttig, M., *J. App. Phys.* **2005**, *98*, 014904.
- (40) Loke, D.; Lee, T. H.; Wang, W. J.; Shi, L. P.; Zhao, R.; Yeo, Y. C.; Chong, T. C.; Elliott, S. R., *Science* **2012**, *336*.
- (41) Yamada, N., *MRS Bull.* **1996**, *21*, 48.
- (42) Wuttig, M.; Lusebrink, D.; Wamwangi, D.; Welnic, W.; Gillissen, M.; Dronsowski, R., *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 122.
- (43) Baker, D. A.; Paesler, M. A.; Lucovsky, G.; Agarwal, S. C.; Taylor, P. C., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 255501-1.
- (44) Jovari, P.; Kaban, I.; Steiner, J.; Beuneu, B.; Schops, A.; Webb, A., *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 335212.
- (45) Arai, T.; Sato, M.; Umesaki, N., *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 335213-1.
- (46) Shamoto, S. I.; Kodama, K.; Iikubo, S.; Taguchi, T. U.; Yamada, N.; Proffen, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 8789.
- (47) Hegedüs, J.; Elliott, S. R., *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 399.
- (48) Klein, A.; Dieker, H.; Späth, B.; Fons, P.; Kolobov, A.; Steimer, C.; Wuttig, M., *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 016402.
- (49) Welnic, W.; Botti, S.; Reining, L.; Wuttig, M., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 236403.
- (50) Shportko, K.; Kremers, S.; Woda, M.; Lencer, D.; Robertson, J.; Wuttig, M., *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 653.
- (51) Kim, K.; Choi, S.; Park, J., *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 686.
- (52) Park, T.; Choi, S.; Kang, M., *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5049.
- (53) Zhang, Y.; Feng, J.; Zhang, Z.; Cai, B.; Lin, Y.; Tang, T.; Chen, B., *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 5602.
- (54) Raoux, S.; Welnic, W.; Ielmini, D., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 240.
- (55) Bensch, W.; Wuttig, M., *ChiuZ* **2010**, *44*, 92.
- (56) Gille, T.; De Meyer, K.; Wouters, D. J., *Phase Trans.* **2008**, *81*, 773.
- (57) Kolobov, A. V.; Fons, P.; Tominaga, J., *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7534.
- (58) Matsunaga, T.; Yamada, N.; Kubota, Y., *Acta Cryst.* **2004**, *60*, 685.
- (59) Lencer, D.; Salinga, M.; Grabowski, B.; Hickel, T.; Neugebauer, J.; Wuttig, M., *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 972.
- (60) Sommerlatte, J.; Nielsch, K.; Böttner, H., *Physik Journal* **2007**, *6*, 35.

- (61) Shelimova, L. E.; Karpinskii, O. G.; Konstantinov, P. P.; Kretova, M. A.; Avilov, E. S.; Zemskov, V. S., *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 342.
- (62) Rosenthal, T.; Schneider, M. N.; Stiewe, C.; Döblinger, M.; Oeckler, O., *Chem. Mater.* **2011**, *23*.
- (63) Schneider, M. N.; Fahrnbauer, F.; Rosenthal, T.; Döblinger, M.; Stiewe, C.; Oeckler, O., *Chem. Eur. J* **2012**, *18*.
- (64) van der Pauw, L. J., *Philips Res. Rep* **1958**, *13*, 1.
- (65) Smits, F. M., Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. In 1957.
- (66) Friedrich, I.; Weidenhof, V.; Njoroge, W.; Franz, P.; Wuttig, M., *J. App. Phys.* **2000**, *87*, 4130.
- (67) Buller, S.; Koch, C.; Bensch, W.; Zalden, P.; Sittner, R.; Kremers, S.; Wuttig, M.; Schürmann, U.; Kienle, L.; Leichtweiß, T.; Janek, J.; Schönborn, B., *submitted in Chem. Mater.* **2011**.
- (68) Modgil, V.; Rangra, V. S., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2011**, *13* (2).
- (69) Rajneesh, K.; Sharma, P.; Sharma, P.; Rangra, V. S., *Journal of Non-Oxide Glasses* **2011**, *3*(2).
- (70) Wamwangi, D.; Njoroge, W. K.; Wuttig, M., *Thin Solid Films* **2002**, *408*, 310.
- (71) Weidenhof, V.; Friedrich, I.; Ziegler, S.; Wuttig, M., *J. App. Phys.* **1999**, *86*, 5879.
- (72) Chelikowsky, J. R.; Phillips, J. C., *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 2453.
- (73) SCOUT, *W. Theiss Hard- and Software Version 2.43*.
- (74) Ioffe, A. F., *Physics of Semiconductors* **1960**, Infosearch Limited London.
- (75) Kuwahara, M.; Suzuki, O.; Yamakawa, Y.; Taketoshi, N.; Yagi, T.; Fons, P.; Fukaya, T.; Tominaga, J.; Baba, T., *Microelectronic Engineering* **2007**, *84*.

Zusatzinformationen

Zur Vervollständigung der optischen Daten werden hier die Spektren der Brechungsindizes und der Extinktionskoeffizienten gezeigt (Abbildung 5.6). Die Spektren der beiden Verbindungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ unterscheiden sich nur marginal.

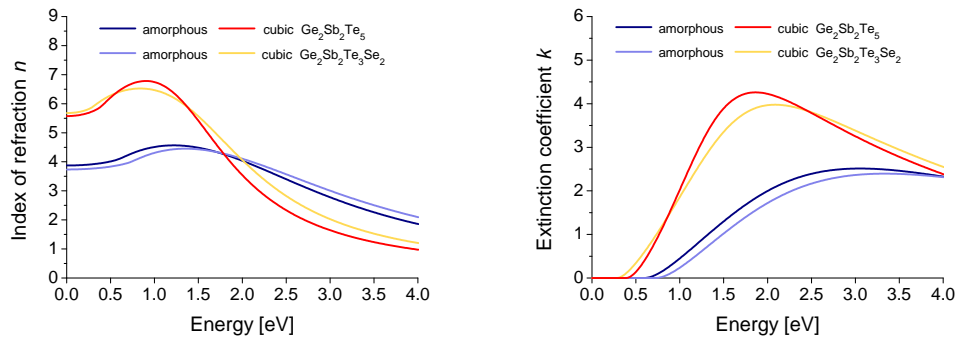


Abbildung 5.6: Brechungsindex (*links*) und Extinktionskoeffizient (*rechts*) der amorphen und kubischen Phasen von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$.

5.1.3 Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se auf die Eigenschaften der Verbindung GeSb_2Te_4

Der Artikel „The influence of Se doping upon the phase change characteristics of GeSb_2Te_4 “ wurde 2009 in der Zeitschrift *Solid State Sciences* veröffentlicht (DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.014). Der Einfluss der chemischen Substitution von einem Te- durch ein Se-Atom in GeSb_2Te_4 wurde im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften untersucht.

Filmproben der Verbindung $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ wurden durch thermische Verdampfung der einzelnen Elemente in einer MBE-Anlage hergestellt. Es wurden 80 und 120 nm dicke Filme auf Glas- und Si-Substraten abgeschieden. Die Filmzusammensetzung wurde mit Röntgenfluoreszenzanalytik (EDX) und optischer Spektroskopie (ICP-OES) bestimmt. Mit temperaturabhängigen Röntgendiffraktometriemessungen wurden die Phasen identifiziert und die Übergangstemperaturen festgestellt. Die Se-Substitution führt zu einer Verschiebung der Übergangstemperaturen, wobei sowohl der Übergang von der amorphen in die kubische Phase als auch der zweite Phasenübergang von der kubischen in die hexagonale Phase deutlich zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Dieser Trend wird auch in den temperaturabhängigen Schichtwiderstandsmessungen gefunden (Abbildung 5.7). Die Ergebnisse der elektrischen Schichtwiderstandsmessungen belegen, dass die Phasenwechsel mit einer Abnahme der elektrischen Widerstände einhergehen. Der elektrische Kontrast zwischen der amorphen und der kubischen Phase beträgt etwa drei Größenordnungen und liegt damit im gleichen Bereich wie für nicht substituiertes GeSb_2Te_4 . Der zweite Phasenübergang von der kubischen in die stabile hexagonale Phase ist ebenfalls mit einer Abnahme des Widerstands verbunden, dieser beträgt jedoch nur etwa 1,5 Größenordnungen.

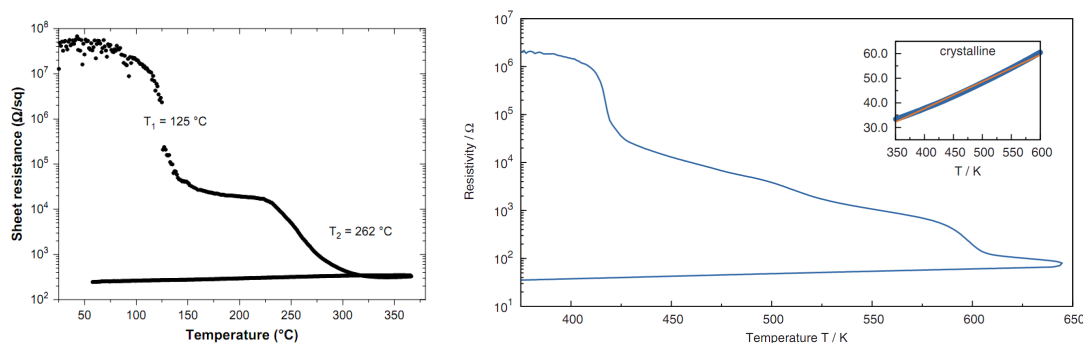


Abbildung 5.7: (*links*) Schichtwiderstandsmessung der Se-substituierten Probe (*rechts*) Schichtwiderstandsmessung der reinen Probe (Entnommen aus [120]). Die Übergangstemperaturen liegen etwa bei $T_1=125^\circ\text{C}$ und $T_2=262^\circ\text{C}$ für $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ und bei $T_1=145^\circ\text{C}$ und $T_2=320^\circ\text{C}$ für GeSb_2Te_4

Power-Time-Effect (PTE)-Diagramme, mit denen der optische Kontrast in Abhängigkeit von der Pulsdauer und Pulsintensität des verwendeten Lasers dargestellt wird, ergeben einen deutlichen Kontrast zwischen der amorphen und kristallinen Phase

(Abbildung 5.8). Im Vergleich zur nicht substituierten Verbindung ist der Kontrast nahezu unverändert und beträgt maximal etwa 20 %. Die Pulsdauern, die notwendig sind um Kristallisation oder Amorphisierung hervorzurufen, sind deutlich länger als die Pulsdauern für GeSb_2Te_4 .

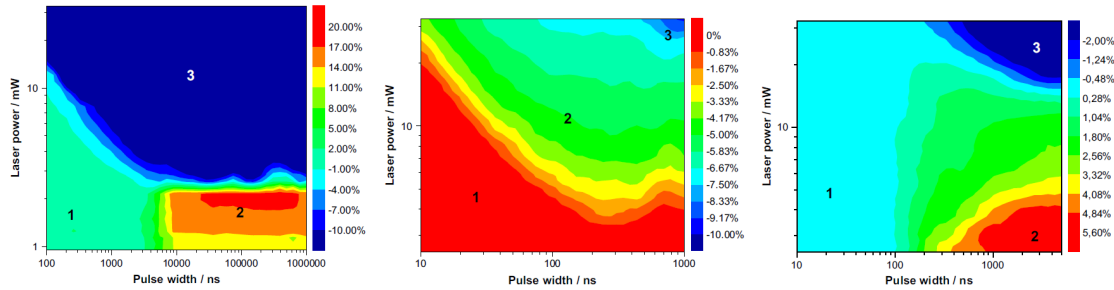


Abbildung 5.8: PTE Diagramme der Kristallisation, Amorphisierung und Rekristallisation von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$

Eine einfache Erklärung für die niedrigeren Übergangstemperaturen, längeren Kristallisationszeiten und nahezu keinen Einfluss auf den optischen Kontrast der Se-substituierten Verbindung ist ohne weiteres nicht möglich. Die Änderung der Bindungsstärken als einziges Argument ist nicht ausreichend, da vermutet wird, dass die Anzahl der Leerstellen in der kubischen Kristallstruktur ebenfalls einen Beitrag leisten.

5.1.4 Weitere Substitutionsversuche

Neben den bereits beschriebenen Verbindungen wurde zusätzlich versucht, Filme mit den Zusammensetzungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{10,5}\text{Se}_{0,5}$ und $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{9,5}\text{Se}_{1,5}$ mit der Bedampfungsanlage herzustellen. Für die verschiedenen Messmethoden müssen sowohl unterschiedliche Substrate als auch unterschiedliche Filmdicken verwendet werden, so dass sich der Bedampfungszeitraum über mehrere Tage bis Wochen erstreckte. Während der Bedampfungszeit haben sich die Füllstände der Tiegel, aus denen die Elemente verdampft werden, verändert. Dieses führte dazu, dass sich die Verdampfferraten leicht verändert haben. Daher wiesen Filme, die zu Beginn der Kampagne hergestellt wurden, geringfügig veränderte Zusammensetzungen auf als Filme die zum Ende der Kampagne hergestellt wurden. Filme, die über einen langen Zeitraum bedampft wurden, um große Schichtdicken zu erhalten, wiesen ebenfalls Inhomogenitäten auf. Die Messergebnisse der empfindlichen Analysemethoden spiegeln diese Inhomogenitäten zum Teil wider, weshalb die Ergebnisse der verschiedenen Charakterisierungen nicht veröffentlicht werden konnten. Als Beispiel für die veränderte Zusammensetzung in den Filmen sind die RBS-Messungen in Abbildung 5.9 gezeigt. Die Anpassungen wurden einerseits für die Unterseiten der Filmproben und andererseits für die Oberseiten der Filmproben durchgeführt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst und belegen die Inhomogenitäten der Filme. Es handelt sich bei den beiden Proben um etwa 540 nm ($\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{10,5}\text{Se}_{0,5}$), bzw. 670 nm dicke ($\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{9,5}\text{Se}_{1,5}$) Filme, die mit einer Bedampfungsdauer von 16 h hergestellt wurden. In der Abbildung 5.9 sind die An-

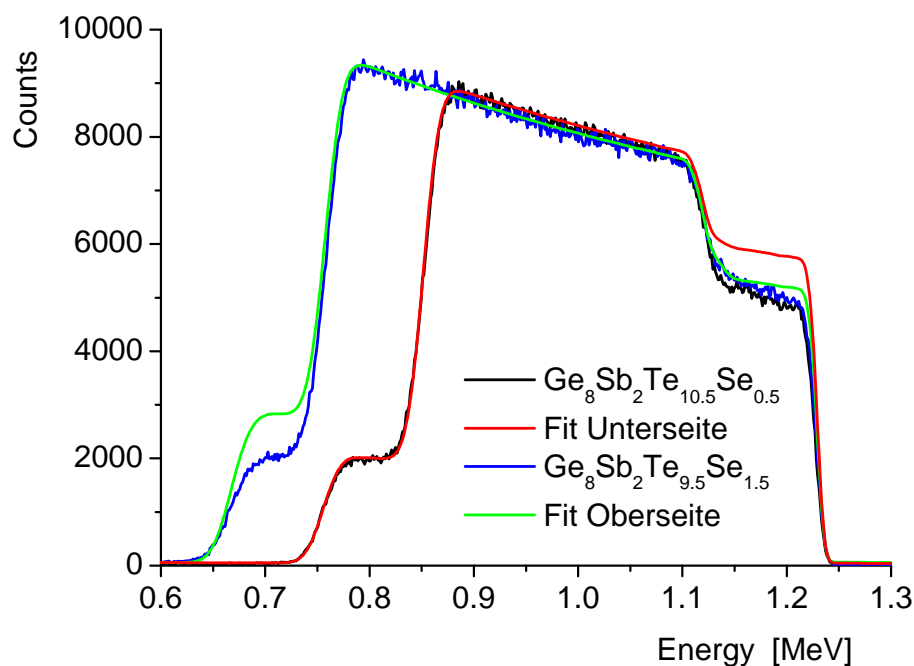


Abbildung 5.9: RBS-Messungen und Anpassungen, an die Ober- bzw. Unterseiten der Filme.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der RBS-Analyse von $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{10,5}\text{Se}_{0,5}$ und $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{9,5}\text{Se}_{1,5}$ Filmen. Die Zusammensetzungen der Ober- bzw. Unterseiten der Filme unterscheiden sich deutlich.

	Ge	Sb+Te	Se	
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{10,5}\text{Se}_{0,5}$	8,4	12,5	0,6	Unterseite
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{10,5}\text{Se}_{0,5}$	12,8	12,5	1,7	Oberseite
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{9,5}\text{Se}_{1,5}$	6,3	11,5	1,4	Unterseite
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{9,5}\text{Se}_{1,5}$	9,8	11,5	2,1	Oberseite

passungen an die Oberseite ($\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{9,5}\text{Se}_{1,5}$) bzw. Unterseite ($\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{10,5}\text{Se}_{0,5}$) der Filme dargestellt, weshalb die Differenzen zwischen gemessenen und gefitteten Spektren bei unterschiedlichen Energien auftreten.

Die Ergebnisse der RBS-Messdaten machen deutlich, dass mit den synthetisierten Proben keine in sich stimmigen Messergebnisse erzielt werden konnten. Die stufenweise Substitution mit 0,5 bzw. 1,5 Anteilen Se in der Basisverbindung sollte zur Aufklärung von Trends und Tendenzen der chemisch-physikalischen Eigenschaften wie z.B. die Änderung der Übergangstemperaturen herangezogen werden.

Die Substitution von Sb durch Bi wurde ebenfalls versucht. Allerdings konnten keine amorphen Filme abgeschieden werden. Die Proben waren trotz intensiver Kühlung während des Bedampfungsvorgangs mit flüssigem Stickstoff immer kristallin. Schon geringste Mengen von Bi haben unabhängig von der Basisverbindung zur Ausbildung kristalliner Phasen geführt.

5.2 Strukturuntersuchungen von Phasenwechselmaterialien

5.2.1 Thermische und elastische Eigenschaften von GeSb_2Te_4

Der Artikel „Thermal and elastic properties of Ge-Sb-Te based phase-change materials“ wurde 2011 in der *MRS Online Proceedings Library* veröffentlicht (DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2011.1030>). In dem Artikel werden die thermischen und elastischen Eigenschaften von GeSb_2Te_4 , welche mit EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) und Phononendichtemessungen (*density phonon states*, DPS) untersucht wurden, präsentiert.

Filme mit der Zusammensetzung GeSb_2Te_4 wurden mit dem Sputterverfahren hergestellt, von den Substraten abgelöst, in Inertatmosphäre getempert und mit Zellulose zu einer Tablette gepresst. Die Proben wurden am DESY mit EXAFS untersucht. Wie in Abbildung 5.10 zu erkennen ist, tritt bei etwa 2,6 Å bzw. 2,8 Å in der amorphen bzw. kristallinen Phase ein Peak auf, der durch die Rückstreuung der emittierten Elektronenwelle an den Nachbaratomen zustande kommt. Die Fläche unter dem

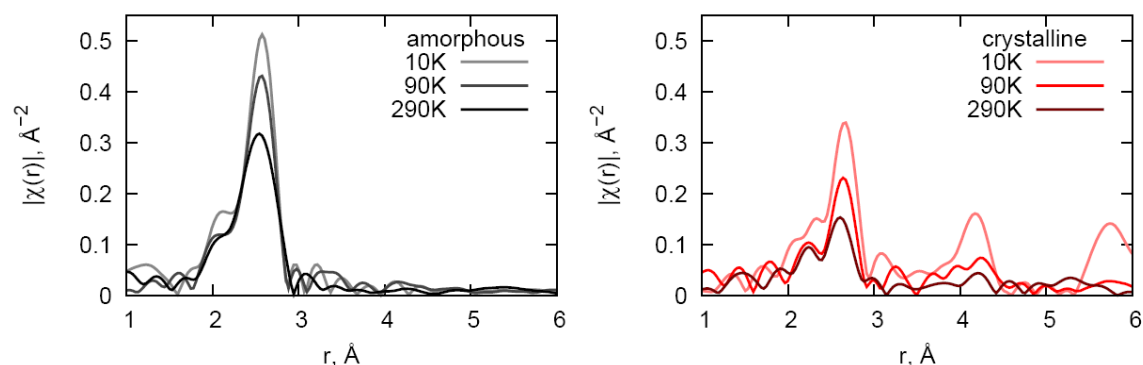


Abbildung 5.10: Radiale Abstandsverteilungen der amorphen (*links*) und kristallinen (*rechts*) GeSb_2Te_4 Probe (Te K-Kante). Mit abnehmender Temperatur nimmt das Rückstreuvermögen der nächsten Nachbarn zu, welches sich in einer Intensivierung des ersten Peaks äußert.

Peak ist proportional zur Anzahl der Nachbaratome, die bedingt durch thermische Vibrationen mit steigender Temperatur abnimmt. Die kristalline Phase weist tendenziell geringere Peakintensitäten auf und eine Zunahme des Debye-Waller-ähnlichen Faktors σ auf, welcher die thermische und statische Unordnung beschreibt. Bei 10 K sind thermische Vibrationen vernachlässigbar, so dass statische Unordnungen in der kristallinen Phase vorliegen müssen. Der Temperatureinfluss ist in der kristallinen Phase stärker ausgeprägt, weshalb vermutet werden kann, dass die Amplituden der thermischen Schwingungen größer sind im Vergleich zur amorphen Phase.

Die Auswertung der EXAFS-Spektren ergibt eine deutliche Verschiebung der Ge- und Sb-Atome von den idealen kubischen Gitterplätzen. Dies führt zu einer Erniedrigung

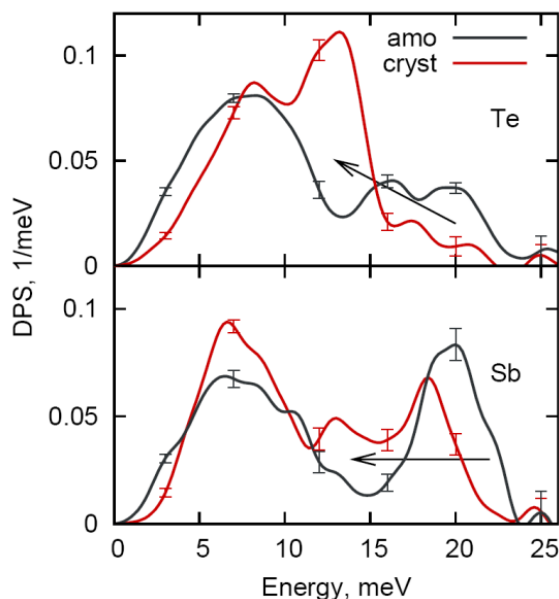


Abbildung 5.11: Thermische Vibrationen der amorphen (*schwarz*) und kristallinen (*rot*) Phasen von GeSb_2Te_4 . Die optischen Moden der kristallinen Phase verschieben sich zu geringeren Energien (*Pfeile*) im Vergleich zur amorphen Phase. Dies kann mit einer „Aufweichung“ der Vibrationen erklärt werden. Bei geringen Energien nimmt die Zustandsdichte der akustischen Phononen in der kristallinen Phase ab, dieses steht in Korrelation mit einer elastischen Versteifung.

der idealen oktaedrischen Umgebung, so dass drei kürzere und drei längere Bindungen beobachtet werden.

Inelastische Neutronenstreuung (*inelastic neutron scattering, INS*) wurden mit Proben durchgeführt, die mit ^{121}Sb und ^{125}Te Isotopen synthetisiert wurden. Mit dieser Methode wird die gesamte Gitterdynamik erfasst. Die Ergebnisse der Phononendichtemessungen sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Bei niedrigen Energien erkennt man eine Abnahme der akustischen Zustandsdichten der kristallinen Phase im Vergleich zur amorphen Phase. Dieses Verhalten ist für kristalline Materialien wie Ge oder Si mit kovalenten Bindungen bekannt. Im Gegensatz dazu verschieben sich die optischen Moden (Pfeil, Abbildung 5.11) zu niedrigeren Energien, welches eine „Aufweichung“ der Vibrationen bedeutet. Der Übergang von amorph zu kristallin ist dementsprechend mit einer deutlichen Änderung der Bindungseigenschaften verbunden, die weder einer rein kovalenten noch einer rein ionischen Bindungsart zugeordnet werden kann.

5.2.2 Strukturuntersuchung der $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ Verbindungen mittels Präzessionselektronendiffraktometrie

Der Artikel „Precession Electron Diffraction - a versatile tool for the characterization of Phase Change Materials“ ist in der Zeitschrift *Crystal Research and Technology* 2011 erschienen (DOI: 10.1002/crat.201000516). Die Präzessionselektronendiffraktometrie (PED) wurde zur Untersuchung der beiden Verbindungen $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ herangezogen, um ein umfassendes Bild der Strukturen zu erhalten. Simulationen unterstützen die experimentell ermittelten Daten. Strukturelle Änderungen induziert durch den Elektronenstrahl konnten beobachtet und mit PED analysiert werden.

Von den Verbindungen $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ wurden Pulverproben synthetisiert und experimentell mit HRTEM, SAED und PED analysiert. Der Vorteil der PED-Analyse liegt in der Reduzierung der Mehrfachstreuung, so dass aus den Daten dreidimensionale Strukturinformationen gewonnen werden können, aus denen die Lauesymmetrien und Raumgruppen bestimmt werden können. Bei den Hauptphasen der beiden Verbindungen handelt es sich um eine leicht verzerrte Kochsalzstruktur. Zusätzlich wurden komplizierte Strukturen neben der Hauptphase identifiziert, welche ausführlich untersucht und bestimmt wurden. In der Verbindung $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ wird eine Phase gefunden, die isostrukturell zu $\text{Ge}_5\text{As}_2\text{Te}_8$ ist und eine 8R-Struktur aufweist. In $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ wurden zwei Phasen detektiert, die isostrukturell zu $\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$ (9R) und $\text{Ge}_4\text{As}_2\text{Te}_7$ (7R) sind. In Abbildung 5.12 sind neben den SAED und HRTEM Aufnahmen ebenfalls die Simulationen (*Kästen*) der HRTEM-Aufnahmen dargestellt, die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. In den HRTEM

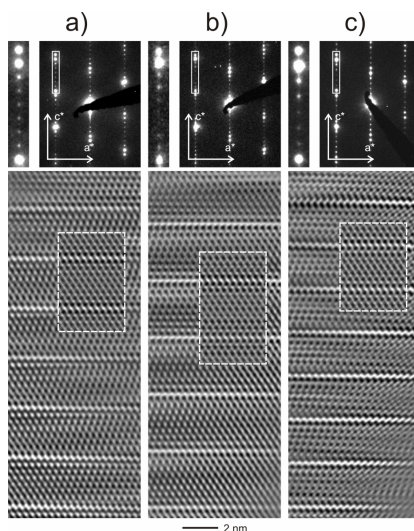


Abbildung 5.12: (*oben*) SAED Aufnahmen, die Vergrößerten Bereiche zeigen die 8R, 9R und 7R Lagen der Verbindungen. (*unten*) HRTEM Aufnahmen mit den eingefügten Simulationen.

Abbildungen sind die *vacancy layers* zwischen den Te-Te Schichten sehr deutlich durch die hellen Punkte zu erkennen.

Der Vergleich zwischen den gemessenen und simulierten PED-Aufnahmen, wie in Abbildung 5.13 zu sehen, belegt die Übereinstimmung mit den ermittelten Verbindungen $\text{Ge}_5\text{As}_2\text{Te}_8$, $\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$ und $\text{Ge}_4\text{As}_2\text{Te}_7$. Es konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass es sich um geordnete Strukturen handelt.

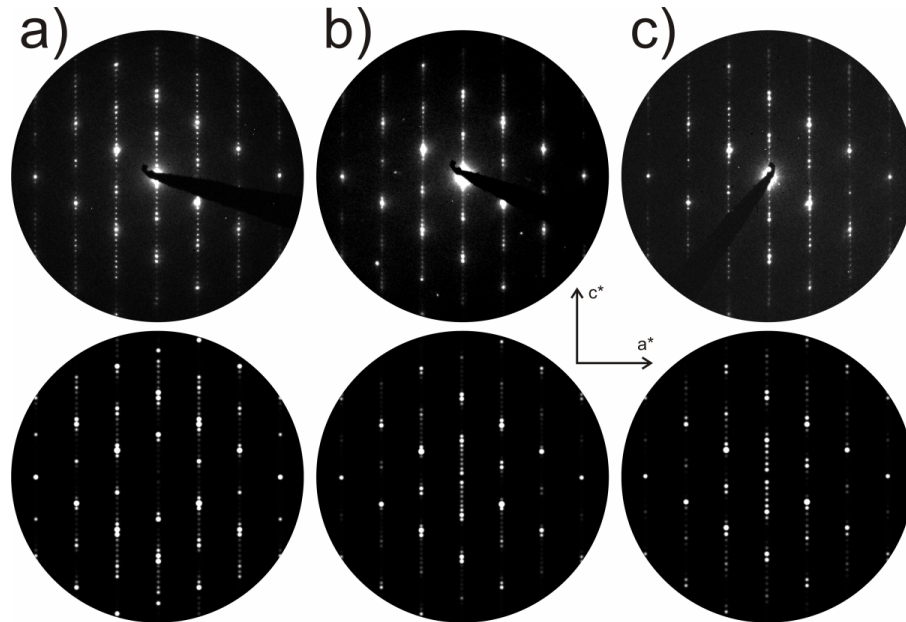


Abbildung 5.13: Vergleich der gemessenen (*oben*) und berechneten (*unten*) PED Aufnahmen. a) $\text{Ge}_5\text{As}_2\text{Te}_8$ beobachtet in $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, b) $\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$ und c) $\text{Ge}_4\text{As}_2\text{Te}_7$ beobachtet in $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$.

Die Bestrahlung der Proben mit einer 40-fach höheren Dosis als im Messmodus üblich führte zur Transformation der Probe. Es erfolgte eine statistische Verteilung der Leerstellen, wie in der kubischen Hochtemperaturphase der Verbindungen erwartet wird. Die *vacancy layers* blieben zum Teil auch nach längerer Bestrahlung bestehen, allerdings bildeten sich Bereiche aus, in denen keine Leerstellenschichten auftraten.

Zusatzinformationen zur Pulversynthese

Pulverproben wurden zunächst durch Einwaage der stöchiometrischen Mengen der Elemente in Quarzglasampullen synthetisiert. Die Ampullen mit 1 cm Durchmesser wurden evakuiert und mit Stickstoff gespült. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt und anschließend wurden die evakuierten Ampullen abgeschmolzen. Die Ampullen wurden im Ofen mit 50 K/h auf 500 °C erhitzt und nach drei Tagen in Wasser abgeschreckt. Die gebildeten Festkörper wurden gemörsert und mittels Pulverdiffraktometrie und EDX-Analyse untersucht. Die Rietveldverfeinerung (Abbildung 5.14) der Pulverprobe ergab Strukturparameter, die in Tabelle 5.4 zusammengefasst sind. Die Werte stimmen gut mit den Literaturwerten von Matsunaga [12] überein.

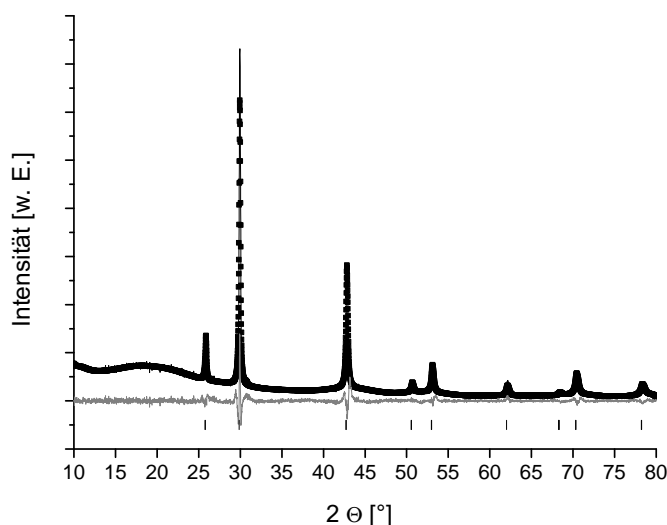


Abbildung 5.14: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Pulverprobe. *Punkte*: experimentelle Daten. *Linie*: berechnete Daten. *Striche*: Braggpositionen. *graue Linie*: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Daten

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung im Vergleich zu den Literaturdaten von Matsunaga [12].

$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Matsunaga	$a = b = 4,2034$	site	x	y	z
	$c = 10,4578$	Ge (1a)	0	0	0,5179
	$\alpha = \beta = 90$	Sb (1a)	0	0	0,5179
	$\gamma = 120$	Te (1a)	0	0	0
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ $R_{\text{Bragg}} = 2,91$	$a = b = 4,2306(3)$	site	x	y	z
	$c = 10,357(1)$	Ge (1a)	0	0	0,533(3)
	$\alpha = \beta = 90$	Sb (1a)	0	0	0,533(3)
	$\gamma = 120$	Te (1a)	0	0	0

Bei den meisten Proben wurden binäre Verbindungen oder die Elemente als Verunreinigungen identifiziert. Dies ist leicht nachzuvollziehen, wenn das Phasendiagramm GeTe-Sb₂Te₃ in Abbildung 5.15 analysiert wird. Bei den pseudobinären Verbindungen wie Ge₈Sb₂Te₁₁, GeSb₂Te₄ oder Ge₂Sb₂Te₅ handelt es sich um Linienphasen, die nur bei den exakten stöchiometrischen Verhältnissen phasenrein erhalten werden können.

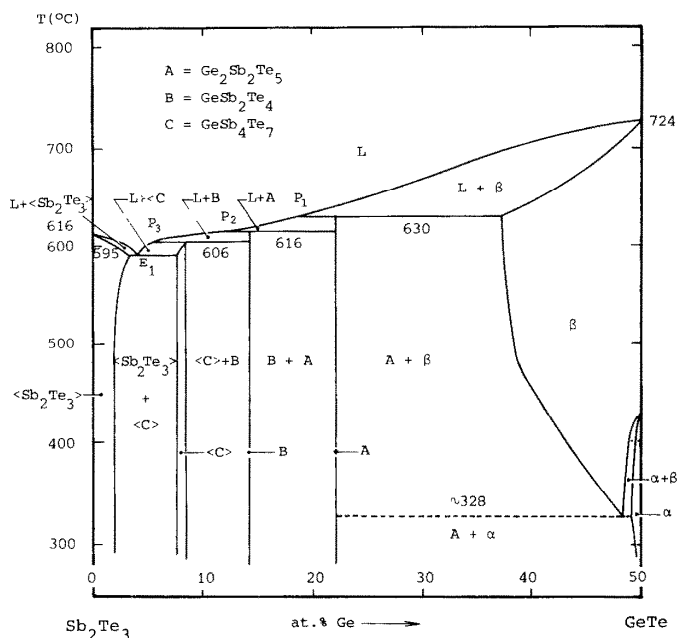


Abbildung 5.15: Phasendiagramm von GeTe-Sb₂Te₃. Bei etwa 36 atomaren Ge-gewichtsprozent liegt die Linienphase von Ge₈Sb₂Te₁₁. Entnommen aus [121]

5.3 Phasenwechsellmaterialien und deren thermoelektrischen Eigenschaften

5.3.1 Mehrschichtsysteme aus Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 synthetisiert durch „Nanoalloying“

Der Artikel „ Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 Superlattices Grown by Nanoalloying“ ist 2011 im *Journal of Electronic Materials* erschienen (DOI: 10.1007/s11664-011-1578-0). Filme mit den beiden binären Verbindungen Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 sowie Mehrschichtsysteme der beiden Verbindungen wurden auf SiO_2 und BaF_2 als Substrate abgeschieden und mit XRD, SEM, EDX, TEM und elektrischen Transportmessungen charakterisiert.

Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 Filme wurden synthetisiert, indem dünne Schichten der einzelnen Elemente (z.B. Te-Bi-Te-Bi-Te) aufeinander abgeschieden und die Filme anschließend getempert wurden. Die Bi- und Te-Filme waren bereits vor dem Tempern teilkristallin, während Sb- und Te-Filme amorph waren. Nach dem Tempern bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h waren beide Systeme zu den Verbindungen Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 kristallisiert. Die Kristallitgrößen wurden mit REM-Querschnittsaufnahmen und anhand der Reflexbreite der Röntgendiffraktogramme ermittelt, wobei Sb_2Te_3 größere Kristallite aufwies als Bi_2Te_3 (Abbildung 5.16). Der Einfluss der Substrate auf die Kristallbildung war nur

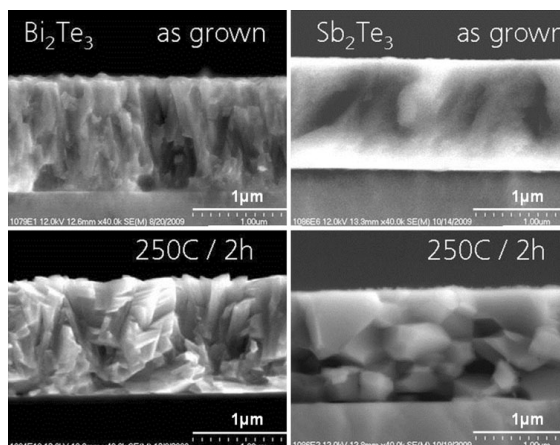


Abbildung 5.16: REM-Querschnittsaufnahmen der abgeschiedenen *oben* und getemperten *unten* Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 Filme

gering ausgeprägt und zeigte nur bei den Sb_2Te_3 -Filmen auf BaF_2 eine verbesserte Kristallisation. Eine Vorzugsorientierung, wie sie von Böttner et al. [122] beschrieben wurde, konnte in den Röntgenbeugungsdiagrammen nicht beobachtet werden. Die gewünschte Ausrichtung der Kristalle parallel zur Substratoberfläche (*c*-Orientierung) scheint durch die Dicke der Elementschichten beeinflusst zu sein. Es gibt nicht nur ein oberes Limit für diese Vorzugsorientierung, sondern auch ein unteres Limit im Bereich von 0,2-1 nm. Die elektrischen Messungen ergaben für Sb_2Te_3 p-Typ- und für Bi_2Te_3 n-Typ-Verhalten. Das n-Typ-Verhalten von Bi_2Te_3 ist in Übereinstimmung

mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen, steht aber im Widerspruch zum Verhalten von Pulvermaterialien. Sb_2Te_3 weist mit etwa $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine höhere Ladungsträgermobilität im Vergleich zu Bi_2Te_3 mit etwa $60\text{-}70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf.

Mehrschichtsysteme aus 9 nm Bi_2Te_3 und 9 nm Sb_2Te_3 Abfolgen wurden nach dem gleichen Prinzip synthetisiert. TEM-Aufnahmen und Elementmapping (Abbildung 5.17) bestätigen die Mehrschichtstruktur. Diese bildet sich bereits beim Tempern

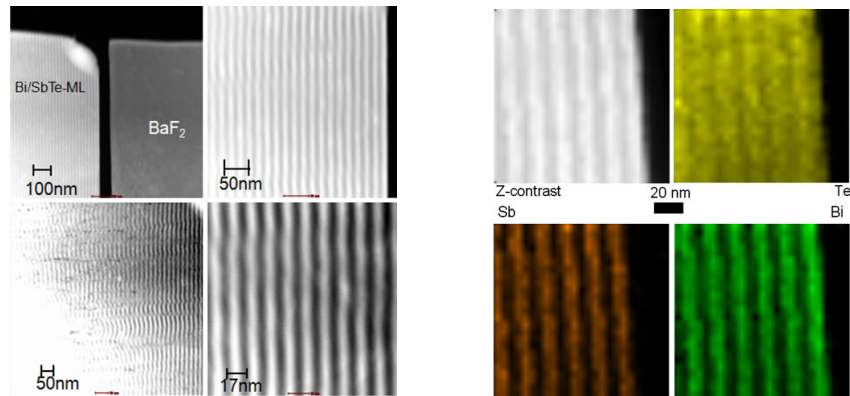


Abbildung 5.17: *links* TEM-Aufnahme des Mehrschichtfilms, aufgrund des Ordnungszahlkontrastes sind die einzelnen Schichten von Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 zu erkennen. *rechts* Elementverteilung des Mehrschichtfilms.

von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h aus und ist auch bei Temperaturen von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Allerdings konnte keine ausgeprägte c-Orientierung beobachtet werden. Die elektrischen Eigenschaften des Multilayerfilms sind aufgrund von Kompensationseffekten an den Grenzschichten von n- Bi_2Te_3 und p- Sb_2Te_3 für die Anwendung als Thermoelektrikum nicht bedeutend.

5.3.2 Synthese und Charakterisierung von Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 sowie von $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Mehrschichtsystemen

Der Artikel „Nanoalloyed Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - Multilayers“ wurde in der *MRS Online Proceedings Library* veröffentlicht (DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2011.1237>). Dünne Filme mit Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 Zusammensetzungen wurden durch Tempern alternierender Elementschichten synthetisiert und charakterisiert.

Das so genannte Nanoalloying-Verfahren beruht auf der Abscheidung sehr dünner Elementschichten (ca. 0,2 nm) und anschließendem Tempern bei moderaten Temperaturen wobei die Verbindungen kristallisieren. Der Beginn der Kristallisation wurde mittels *in situ* XRD-Experimenten erfasst und erfolgt bei etwa 100 °C für beide Verbindungen (Abbildung 5.18). Die elektrischen Messungen haben für die Bi_2Te_3 -Filme

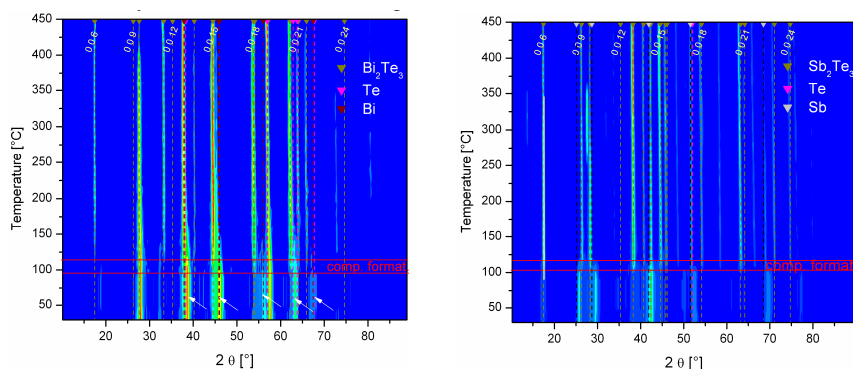


Abbildung 5.18: *In situ* XRD Messungen von *links* Bi_2Te_3 und *rechts* Sb_2Te_3 . Kristallisation der dünnen Filme ist ab etwa 100 °C zu beobachten.

unabhängig von dem leicht variablen Te-Gehalt stets n-Typ-Verhalten ergeben. Dieses steht im Widerspruch zu Pulvermaterialien welche durch die Anwesenheit eines geringfügigen Bi-Überschusses p-Typ Verhalten aufweisen. Mögliche Ursachen dafür könnte die Bildung von n-Typ-Phasen wie zum Beispiel Bi_2 sein. Die Sb_2Te_3 -Filme wiesen unabhängig von der Te-Konzentration p-Typ-Verhalten analog zu den Pulvermaterialien auf. Die größten Seebeckkoeffizienten wurden bei einem Te-Gehalt ≥ 60 at % ermittelt (Abbildung 5.19).

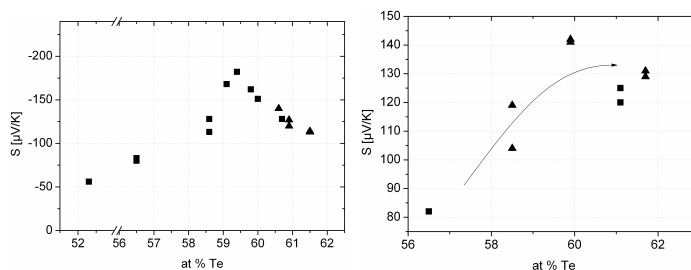


Abbildung 5.19: Seebeckkoeffizienten in Abhängigkeit vom Te-Gehalt *links* n- Bi_2Te_3 *rechts* p- Sb_2Te_3 .

Mehrschichtsysteme bestehend aus jeweils 9 nm dicken Schichtabfolgen von Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 sind bis 150 °C stabil und beginnen bei 250 °C leicht zu verschmieren, wie mit SIMS und TEM gezeigt werden konnte. Die elektrischen Eigenschaften des Mehrschichtsystems weisen mit Powerfaktoren von etwa $1\text{-}2 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ nur geringe Werte auf. Der Grund dafür könnten Kompensationseffekte sein, die sich an den Grenzschichten von n- Bi_2Te_3 und p- Sb_2Te_3 bilden.

5.3.3 Elektrische und strukturelle Eigenschaften von Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 Filmen in Abhängigkeit des Te-Gehalts und unterschiedlichen Synthesebedingungen

Der Artikel „Electrical and structural properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films grown by nanoalloying with variable Te contents, different deposition patterns and start layer thicknesses“ wurde in der Zeitschrift *Chemistry of Materials* veröffentlicht (DOI: 10.1039/c2jm30363a). Bei den Filmen wurden die Stapelabfolgen und Dicken, sowie der Te-Anteil variiert und bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften charakterisiert.

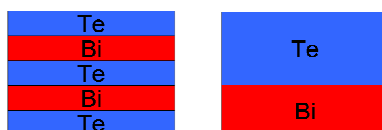


Abbildung 5.20: Stapelabfolgen der einzelnen Elemente, die durch Tempern zu den Verbindungen Bi_2Sb_3 und Sb_2Te_3 kristallisieren. *links* Quintuple *rechts* Bilayer Anordnungen

Die Verhältnisse der Schichtdicken der Elemente wurde so gewählt, dass nach Tempern bei 250 °C für 2 h Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 kristallisieren. Wie aus den REM-Querschnittsaufnahmen und Rietveldverfeinerungen der XRD-Daten im Zusammenhang mit den thermoelektrischen Größen hervorgeht, stehen die Textur der Filme und die elektrische Leitfähigkeit in einem engen Zusammenhang. Für Bi_2Sb_3 konnte keine ausgeprägte Textur beobachtet werden, mit zunehmender Ausgangsschichtdicke der Elemente konnte jedoch eine zunehmende Vorzugsorientierung der Kristallite mit der c-Achse parallel zum Substrat beobachtet werden. Mit zunehmender c-Orientierung nimmt die Ladungsträgermobilität zu (Tabelle 5.20). Dieser Trend konnte für Sb_2Te_3 nicht beobachtet werden. Die c-Orientierung ist in den Sb_2Te_3 -Filmen deutlich stärker ausgeprägt im Vergleich zu den Bi_2Te_3 -Filmen. Analog wurde bei dem Film mit der besten Vorzugsorientierung die höchste Ladungsträgermobilität von über 400 cm^2/Vs ermittelt.

Die Bi_2Te_3 Probe mit der Quintuple-Stapelfolge (BT-Q) weist eine niedrige thermische Leitfähigkeit von 0,4 W/mK auf. Für diesen Film wird ein ZT-Wert von etwa 0,14-0,7 abgeschätzt. Für den analogen Sb_2Te_3 -Film (ST-Q) wird ein ZT-Wert von etwa 0,14-0,6 erhalten.

Der Anteil an Te in den Verbindungen zeigt einen deutlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. Der Seebeckkoeffizient weist bei einem Te-Anteil von 60 at %, welches der Zusammensetzung $(\text{Sb}/\text{Bi})_2\text{Te}_3$ entspricht, die größten Werte auf. Sb_2Te_3 ist ein p-Typ-Leiter, bei dem durch zusätzliches Te (>60 at %) nur ein geringer Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften nachgewiesen werden kann. Bei Bi_2Te_3 wird n-Typ-Verhalten gefunden wobei eigentlich ein Te-Überschuss zu p-Typ-Verhalten führen müsste, was bei Pulverproben auch beobachtet wird.

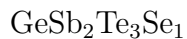
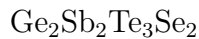
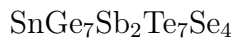
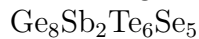
Tabelle 5.5: Syntheseparameter der Filme und deren thermoelektrische Eigenschaften. d_x Schichtdicken der einzelnen Elemente, d Gesamtschichtdicke, Orientierungsindex, μ Ladungsträgermobilität, σ elektrische Leitfähigkeit, S Seebeckkoeffizient, PF Powerfaktor

Probenname	$d_{Bi/Sb}$ [nm]	d_{Te} [nm]	d [μm]	Orient. Index	μ [cm^2 V^1s^{-1}]	σ [S cm^{-1}]	S [μV K^{-1}]	PF [μW $cm^{-1}K^2$]
BT-Q	0,2	0,2	1,17	5,12	77	303	-168	9
BT-B1	0,4	0,6	1,03	6,07	58	597	-140	12
BT-B2	0,9	1,2	1,04	7,01	39	745	-113	10
BT-B3	1,7	2,4	0,95	14,44	81	1105	-127	18
ST-Q	0,2	0,2	1,11	16,65	402	1933	125	30
ST-B1	0,4	0,6	1,04	2978,97	444	1815	129	30
ST-B2	0,9	1,2	0,98	73,22	119	1857	104	30
ST-B3	1,7	2,4	0,99	1085,52	373	1450	142	29

Temperaturabhängige Messungen des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit ergeben für Bi_2Te_3 halbmimetallisches Verhalten. Die Messungen an dem Sb_2Te_3 -Film zeigten nach 3 Messzyklen keine Stabilisierung der Daten. Vermutlich sind thermisch induzierte Zusammensetzungsfluktuationen dafür verantwortlich. Die guten thermoelektrischen Eigenschaften bieten weitere Möglichkeiten für Syntheseoptimierungen.

6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Das grundlegende Ziel der Arbeit war ein fundamentales Verständnis zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien zu erarbeiten. Um dies zu erreichen wurden verschieden substituierte Verbindungen auf der Basis von $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und GeSb_2Te_4 synthetisiert. In den Ausgangsverbindungen konnten erfolgreich Anteile von Te durch Se und Ge durch Sn substituiert werden und folgende Verbindungen erhalten werden:



Die Versuche zur Substitution von Sb durch Bi waren nicht erfolgreich, da die abgechiedenen Filme trotz intensiver Kühlung bereits kristallin waren und so ein grundlegendes Kriterium der Phasenwechselmaterialien nicht erfüllt war.

Die erfolgreich synthetisierten Filme wurden mit zahlreichen Analysemethoden charakterisiert. Die Zusammensetzungen der Proben wurden mit EDX, WDX, ICP-OES und RBS-Messungen bestimmt. Unsicherheiten der Ergebnisse für die Zusammensetzung der Filme der EDX-Analysen konnten durch den Vergleich mit den anderen Analysemethoden beseitigt werden. Dazu wurden Berechnungen der Trajektorien des Röntgenstrahls in Abhängigkeit von der Anregungsspannung durchgeführt, um die optimalen Messbedingungen zu bestimmen. Die Stöchiometrien konnten bei ausreichender Filmdicke von 500 nm mit einer Anregungsspannung von 15 kV mit EDX-Analysen bestimmt werden. RBS-Messungen eigneten sich nicht nur um Stöchiometrien sondern auch Inhomogenitäten der Proben zu ermitteln.

Temperaturabhängige XRD-Messungen ermöglichten die Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen (Tabelle 6.1) Anhand der Pfeile ist leicht zu erkennen wie die Übergangstemperaturen durch die Substitutionen unterschiedlich beeinflusst werden. Die Übergangstemperaturen von der amorphen in die metastabile kubische und von der kubischen in die stabile hexagonale Phase ist bei $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei der substituierten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Probe ist die erste Übergangstemperatur zu höheren und die zweite zu niedrigeren Werten verschoben. Die $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ basierten Verbindungen weisen mit steigendem Se-Gehalt ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Übergangstemperaturen auf. Mit steigendem Ge-Te-Anteil der Verbindungen steigt daher die erste Übergangstemperatur mit zunehmenden Se-Anteil an. Die Verschiebung der Übergangstemperaturen zu höheren Werten hat für die Anwendung als Datenspeicher eine bessere Langzeitstabilität zur Folge.

Tabelle 6.1: Phasenübergangstemperaturen ermittelt mit in-situ XRD-Messungen und mit Schichtwiderstandsmessungen. Die Pfeile zeigen die Verschiebung der Übergangstemperaturen der substituierten Proben im Vergleich zu den reinen Verbindungen an. *langsamer Beginn des Phasenübergangs bei dynamischen Messungen

Verbindung	in-situ XRD		Schichtwiderstand	
	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]
GeSb ₂ Te ₄			145	320
GeSb ₂ Te ₃ Se	140	230	125 ↓	262 ↓
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	135	300	150	250*
Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ Se ₂	165 ↑	230 ↓	180 ↑	260 ↓
Ge ₈ Sb ₂ Te ₁₁	165		185	
SnGe ₇ Sb ₂ Te ₇ Se ₄	185 ↑		204 ↑	
Ge ₈ Sb ₂ Te ₆ Se ₅	210 ↑		220 ↑	

Die temperaturabhängigen Schichtwiderstandsmessungen zeigen für alle Verbindungen ein hochohmiges Verhalten im as-deposited Zustand. Mit zunehmender Temperatur gehen die amorphen Verbindungen in die kristallinen Phasen über. Dieser strukturelle Übergang geht mit einer abrupten Abnahme des elektrischen Widerstands einher. Für die Ge₈Sb₂Te₁₁ basierten Verbindungen beträgt der elektrische Kontrast etwa 4 Größenordnungen und für die GeSb₂Te₄ und Ge₂Sb₂Te₅ basierten Filme etwa 2-3 Größenordnungen. Die Ergebnisse belegen, dass sich die Verbindungen aufgrund der großen elektrischen Kontraste als elektrische Datenspeicher eignen. Die Substitutionen haben jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Größe des elektrischen Kontrasts, so dass die Substitutionen das elektrische Auslesen nicht verbessern würden.

Die Strukturen der Verbindungen wurden mit Röntgendiffraktometrieuntersuchungen untersucht. Die Rietveldverfeinerungen ergaben für die Se-Substituierten Proben eine geringfügige Reduzierung der Gitterparameter, was auf den kleineren Radius von Se zurückzuführen ist. Die Kristallitgrößen von Ge₂Sb₂Te₅ und Ge₂Sb₂Te₃Se₂ betragen etwa 24 nm bzw. 7 nm. Die bei 360 °C getemperten Proben der Ge₈Sb₂Te₁₁ basierten Verbindungen weisen eine Koexistenz der hexagonalen und kubischen Phasen auf. In-situ TEM-Untersuchungen wurden an Ge₈Sb₂Te₆Se₅ durchgeführt. Zunächst lag die Probe amorph vor, mit zunehmender Temperatur tritt ein Phasenübergang in die hexagonale Struktur auf. Die d-Werte der konzentrischen Kreise der Braggreflexe stimmen mit den d-Werten der hexagonalen Phase gut überein. Die HRTEM-Aufnahmen zeigen deutlich die so genannten *vacancy layers* der hexagonalen Phase. Mit Röntgenreflektometrieuntersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die Dichte der Filmproben beim Übergang von der amorphen in die kristalline Phase zunimmt und mit einer Abnahme der Schichtdicke verbunden ist. Eine Zunahme der Rauigkeit konnte ebenfalls ermittelt und mit AFM-Aufnahmen bestätigt werden.

Die optischen Eigenschaften wurden für die Ge₈Sb₂Te₁₁ und Ge₂Sb₂Te₅ basierten

Verbindungen durch FTIR und Ellipsometriemessungen bestimmt. Mit Hilfe der SCOUT Software konnten die Daten analysiert werden. Die Spektren der amorphen und kristallinen Proben unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Änderung des Bindungscharakters von amorpher zu kristalliner Phase konnte durch diese Messungen bestätigt werden. Die charakteristische Resonanzbindung der kristallinen Phasen, wie sie bei Phasenwechselmedien auftritt, konnte auch für die substituierten Proben nachgewiesen werden. Die aus den Spektren ermittelten dielektrischen Funktionen ϵ_∞ , die den Grad der Polarisierung angeben, sind für die kristallinen Proben größer, bleiben für die amorphen Proben jedoch auf einem relativ hohen Niveau. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die optischen Bandlücken der amor-

Tabelle 6.2: Optische Konstanten der amorphen und kristallinen Proben im Vergleich. Dielektrische Funktion ϵ_∞ (Polarisierbarkeit), optische Bandlücke E_g .

Verbindung	ϵ_∞		E_g	
	amorph	kristallin	amorph	kristallin
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	15	31	0,78	0,52
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$	15	32	0,89	0,45
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	13	26	0,82	0,58
$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$	11	27	0,82	0,66
$\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$	9	22	0,97	0,62

phen Proben liegen im Bereich von 0,78 bis 0,97 eV, die der kristallinen Phasen sind mit 0,45 bis 0,66 eV kleiner. Die Substitutionen führten nur bei den $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ -basierten Verbindungen zu einem deutlichen Einfluss. Die mit der Software SCOUT ermittelten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten wurden zur Berechnung der optischen Kontraste verwendet. Die Se-Substitution ergab dabei für die $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -basierte Verbindung keine deutliche Veränderung. Im Gegensatz dazu konnte bei den $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ -basierten Filmen ein deutlicher Einfluss festgestellt werden. Während für $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ ein optischer Kontrast von etwa 20 % bei einer Wellenlänge von 405 nm erhalten wird, beträgt der optische Kontrast für $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{Se}_5$ ca. 50 % und für $\text{SnGe}_7\text{Sb}_2\text{Te}_7\text{Se}_4$ 74 %. Diese enorme Steigerung des optischen Kontrastes ermöglicht ein sichereres Auslesen gespeicherter Daten. Die Sn-Substitution übt einen stärkeren Einfluss auf die optischen Eigenschaften aus, während die Se-Substitution die Übergangstemperaturen deutlicher beeinflusst.

Power-Time-Effect (PTE) Diagramme von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ belegen, eine deutlich längere Zeit für die erste Kristallisation von etwa $3 \mu\text{s}$ im Vergleich zu 90 ns für die nicht substituierte Verbindung. Die Reflektivitätsänderung nimmt durch die Substitution von ca. 35% auf etwa 20% ab. Die Geschwindigkeiten der Amorphisierung und der Rekristallisation liegen in etwa im Bereich der reinen Verbindung.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Se-Substitution zu einer Stärkung der chemischen Bindungen führt. Die SnTe-Bindung ist schwächer als die SnSe-Bindung während für GeSe eine höhere Bindungsenergie im Vergleich zur GeTe-Bindung berechnet wird. Verbindungen mit einem hohen GeTe-Anteil erfahren durch die Substitution mit Se eine Verschiebung der Übergangstemperaturen zu höheren Temperaturen. Bei der GeTe armen Verbindung GeSb_2Te_4 äußert sich die höhere Bindungsstärke in verlängerten Kristallisationszeiten.

Die optischen Eigenschaften werden durch die Substitutionen mit zunehmenden GeTe-Anteil der Basisverbindungen zunehmend positiv beeinflusst, d.h. der optische Kontrast nimmt zu.

Thermoelektrische Messungen an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$ belegen, dass noch nicht optimale Abstimmungen der Eigenschaften erreicht worden sind.

Strukturuntersuchungen an GeSb_2Te_4 mit EXAFS belegen, dass die lokalen Umgebungen des Absorberatoms in der amorphen Phase geordneter vorliegen als im kristallinen Zustand. Die Erniedrigung der idealen oktaedrischen Umgebung erfolgt in drei kürzere und drei längere Bindungen, wie bereits von Kolobov et al. [10] postuliert. Durch inelastische Neutronenstreuexperimente konnte die Gitterdynamik ermittelt werden. Die Messungen zeigten deutliche Änderungen der Bindungscharakteristika beim Übergang von der amorphen in die kristalline Phase. Diese Veränderungen konnten weder rein kovalenten noch rein ionischem Charakter der chemischen Bindungen zugeordnet werden und stützen die These, dass im kristallinen Zustand der Phasenwechselmaterialien Resonanzbindungen vorliegen.

Bei Strukturuntersuchung an $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ Pulverproben mit Präzessionslektronenmikroskopie konnten neben der verzerrten Kochsalzstruktur Nebenphasen identifiziert und strukturell aufgeklärt werden, die isostrukturell zu $\text{Ge}_5\text{As}_2\text{Te}_8$, $\text{Ge}_4\text{As}_2\text{Te}_7$ und $\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$ sind. Mit Simulationen der Strukturen konnten die experimentell ermittelten Strukturen verifiziert werden. In den Strukturen konnten die charakteristischen *vacancy layers* der hexagonalen Verbindungen nachgewiesen werden. Erhöhte Strahlendosen im TEM führten zur Transformation der Pulverproben.

Die Untersuchung der bekannten Phasenwechselmaterialien und der substituierten Verbindungen ergab, dass zwischen chemischer Substitution und resultierenden physikalischen Eigenschaften ein komplexer Zusammenhang besteht. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, diese Zusammenhänge besser zu verstehen und bilden die Basis für weitere Arbeiten. Weitere systematische Substitutionsversuche und

Untersuchungen auf unterschiedlichen Längen- und Größenskalen müssen aber noch durchgeführt, werden um zu einem geschlossenen Bild zu gelangen. Interessant ist die gezielte Substitution von zwei unterschiedlichen Ausgangsverbindungen in der Weise, dass diese in der „Schatzkarte“ (Abbildung 2.4) nahezu identische Bindungseigenschaften aufweisen. Würden für diese Verbindungen die gleichen optischen Eigenschaften bestimmt werden, liegt der Schluss nahe, dass die Bindungseigenschaften ausschließlich für die Phasenwechseleigenschaften verantwortlich sind und die Kristallstrukturen keinen Beitrag oder einen vernachlässigbaren Beitrag leisten.

Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 -Filme konnten mit dem so genannten „Nanoalloying“ erfolgreich hergestellt werden. Mit diesem methodischen Ansatz gelang auch die Herstellung wenige Nanometer dünner Mehrschichtsysteme aus Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 . Die Ergebnisse der in-situ XRD Untersuchungen belegen, dass sich die Verbindungen bereits bei etwa 100 °C bilden. Die Charakterisierung der Mehrschichtsysteme mit SIMS ergab, dass die Nanostrukturen bis 150 °C stabil sind und erst bei etwa 250 °C anfangen zu „verschmieren“. Mit REM-Querschnittsaufnahmen konnte für Sb_2Te_3 -Filme eine stärkere Vorzugsorientierung parallel zum Substrat nachgewiesen werden als für Bi_2Te_3 -Filme. Die Ausbildung der Textur findet bevorzugt bei Filmen statt, die mit Elementschichten mit Dicken von 0,2-1 nm bis 10-20 nm synthetisiert werden. Die Filme mit den besten c-Orientierungen wiesen entsprechend die höchsten Ladungsträgermobilitäten und die besten elektrischen Leitfähigkeiten auf. Durch Variation der Ausgangsschichtdicken konnten maximale ZT-Werte von etwa 0,6 erreicht werden. Durch Modifikation des Te-Gehalts konnte gezeigt werden, dass der Seebeckkoeffizient empfindlich von der Stöchiometrie abhängt. Bei einem Te-Gehalt von 59-60,5 % wurden die größten Werte für den Seebeckkoeffizienten für Bi_2Te_3 erreicht. Die Sb_2Te_3 -Filme zeigen p-Typ- und die Bi_2Te_3 -Filme n-Typ-Verhalten. Ein Überschuss an Te änderte das n-Typ-Verhalten von Bi_2Te_3 im Gegensatz zu den Beobachtungen an Pulverproben. Weitere Syntheseoptimierung und systematische Untersuchung von Multischichtproben ist ein wichtiger Schritt, um die Zusammenhänge zwischen strukturellem Aufbau und thermoelektrischen Eigenschaften zu verstehen. Zusätzlich sollte der Einfluss von Dotierungen untersucht werden, um verbesserte thermoelektrische Eigenschaften zu erreichen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Wikipedia: Olympia Multiplex 80 (Zugriff 07.03.2012).
- [2] E. R. Meinders, A. V. Mijiritskii, L. van Pieterse, M. Wuttig, *Optical Data Storage - Phase-Change Media and Recording*, Springer - Philips Research Book Series Volume 4, **2006**.
- [3] W. Bensch, M. Wuttig, *ChiuZ* **2010**, *44*(2), 92–107.
- [4] A. Kolobov, M. Krbal, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga, *Nature Chemistry* **2011**, *3*(4), 311–316.
- [5] W. Y. e. a. Cho, *J. Solid State Circuits* **2005**, *40*, 293–300.
- [6] D. H. Kim, F. Merget, M. Forst, H. Kurz, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 064512.
- [7] F. Merget, D. H. Kim, P. H. Bollvar, H. Kurz, *Microsyst. Technol.* **2007**, *13*, 169–172.
- [8] J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsk, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 254–257.
- [9] M. Wuttig, D. Lusebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gillessen, R. Dronsowski, *Nat. Mater.* **2007**, *6*(2), 122–128.
- [10] A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga, *Nat. Mater.* **2004**, *3*(10), 703–708.
- [11] N. Yamada, T. Matsunaga, *J. App. Phys.* **2000**, *88*(12), 7020–7028.
- [12] T. Matsunaga, H. Morita, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, J. J. Kim, M. Kobata, E. Ikenaga, K. Kobayashi, *J. App. Phys.* **2008**, *103*(9), 093511–1–093511–9.
- [13] H. Iwasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1* **1993**, *32*, 5241–5247.
- [14] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig, *J. App. Phys.* **2000**, *87*(9), 4130–4134.
- [15] J. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *86*(12), 6770–6772.
- [16] A. V. Kolobov, J. Haines, A. Pradel, M. Ribes, P. Fons, J. Tominaga, *J. Optoelectronics Adv. Mater.* **2006**, *8*(6), 2161–2163.

- [17] T. Ohta, K. Nishiuchi, K. Narumi, Y. Kitaoka, H. Ishibashi, N. Yamada, T. Kozaki, *J. App. Phys.* **2000**, *39*, 770.
- [18] G. F. Zhou, *Mater. Sci. Eng., A* **2001**, *73*, 304.
- [19] M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, *6*(12), 824–832.
- [20] O. G. Karpinsky, L. E. Shelimova, M. A. Kretova, J. P. Fleurial, *J. Alloys Compd.* **1998**, *268*(1-2), 112–117.
- [21] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, M. J. Kang, S. Y. Choi, M. Wuttig, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2004**, *201*(14), 3087–3095.
- [22] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, M. Wuttig, *J. App. Phys.* **2004**, *96*(10), 5557–5562.
- [23] K. Wang, C. Steimer, D. Wamwangi, S. Ziegler, M. Wuttig, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2005**, *80*(8), 1611–1616.
- [24] K. H. Song, S. W. Kim, J. H. Seo, H. Y. Lee, *Thin Solid Films* **2009**, *517*(14), 3958–3962.
- [25] Y. Kim, K. Jeong, M. H. Cho, U. Hwang, H. S. Jeong, K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*(17), 171920.
- [26] K. Kim, S. Choi, J. Park, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 686.
- [27] J. J. Kim, K. Kobayashi, E. Ikenaga, M. Kobata, S. Ueda, T. Matsunaga, K. Kifune, R. Kojima, N. Yamada, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*(11), 115124.
- [28] J. Tomforde, S. Buller, M. Ried, W. Bensch, D. Wamwangi, M. Heidelmann, M. Wuttig, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 683–687.
- [29] S. Raoux, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 25–48.
- [30] P. Jovari, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schops, M. A. Webb, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*(3), 035202.
- [31] D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, *J. Mat. Sci.: Mater. Electron.* **2007**, *18*, S399–S403.
- [32] T. Arai, M. Sato, N. Umesaki, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**, *19*(33), 335213–1–335213–11.
- [33] M. A. Paesler, D. A. Baker, G. Lucovsky, A. E. Edwards, P. C. Taylor, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*(5-6), 873–877.
- [34] B. J. Kooi, J. T. M. De Hosson, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *92*(7), 3584–3590.

- [35] J. Akola, R. O. Jones, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 79(13), 134118.
- [36] P. Jovari, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schops, A. Webb, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**, 19(33), 335212.
- [37] W. Welnic, J. A. Kalb, D. Wamwangi, C. Steimer, M. Wuttig, *J. Mater. Res.* **2007**, 22(9), 2368–2375.
- [38] M. A. Paesler, D. A. Baker, G. Lucovsky, P. C. Taylor, J. S. Washington, *J. Optoelectronics Adv. Mater.* **2007**, 9(10), 2996–3001.
- [39] M. A. Paesler, D. A. Baker, G. Lucovsky, A. E. Edwards, P. C. Taylor, *J. Optoelectronics Adv. Mater.* **2006**, 8(6), 2039–2043.
- [40] T. Matsunaga, *Acta Cryst.* **2007**, B63, 346 – 352.
- [41] S. J. L. Billinge, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **2004**, (7), 749–760.
- [42] W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blugel, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2006**, 5(1), 56–62.
- [43] W. Welnic, S. Botti, L. Reining, M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 2364031–2364034.
- [44] S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 201910.
- [45] D. A. Baker, A. Agarwal, G. Lucovsky, M. A. Paesler, P. C. Taylor, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* **2006**, 918.
- [46] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, V. I. Kosyakov, V. A. Shestakov, V. S. Zemskov, F. A. Kuznetsov, *Journal of Structural Chemistry* **2000**, 41(1), 81–87.
- [47] I. I. Petrov, R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, *Soviet Physics Crystallography, Ussr* **1968**, 13(3), 339–&.
- [48] J. L. F. Da Silva, A. Walsh, H. L. Lee, *Phys. Rev. B* **2008**, 78(22), 224111–1224111–10.
- [49] T. Matsunaga, N. Yamada, *Phys. Rev. B* **2004**, 69(10), 104111.
- [50] K. A. Agaev, A. G. Talybov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1966**, 11, 400.
- [51] J. Tomforde, W. Bensch, L. Kienle, V. Duppel, P. Merkelbach, Wutt, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3871–3879.
- [52] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Physik Journal* **2007**, 6, 35–41.

- [53] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, P. P. Konstantinov, M. A. Kretova, E. S. Avilov, V. S. Zemskov, *Inorganic Materials* **2001**, *37*(4), 342–348.
- [54] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*(19), 12727–12731.
- [55] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2*, Springer, 3. Auflage, **2004**.
- [56] I. V. Hertel, C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1*, Springer, **2008**.
- [57] S. Kremers, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2009**.
- [58] D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2008**, *7*(12), 972–977.
- [59] J. R. Chelikowsky, J. C. Phillips, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 2453–2477.
- [60] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2008**, *7*(8), 653–658.
- [61] D. Wamwangi, W. K. Njoroge, M. Wuttig, *Thin Solid Films* **2002**, *408*, 310.
- [62] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, *J. App. Phys.* **1999**, *86*, 5879–5887.
- [63] G. Lucovsky, R. M. White, *Phys. Rev. B* **1973**, *8* Nr2, 660–667.
- [64] T. J. Seebeck, *Abh. K. Akad. Wiss. Berlin* **1823**, 283ff.
- [65] J. Nurnus, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., **2001**.
- [66] T. Harman, J. Honig, *Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications*, Lincoln Laoratory Publications, McGraw-Hill Book Company, **1967**.
- [67] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, *320*(5876), 634–638.
- [68] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O’Quinn, S. Liu, N. El-Masry, M. Lamvik, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*(8), 1104–1106.
- [69] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, *Nature* **2001**, *413*(6856), 597–602.
- [70] P. F. P. Poudeu, J. D’Angelo, A. Downey, R. Pcionek, J. Sootsman, Z. H. Zhou, O. Palchik, T. P. Hogan, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion* **2006**, *886*, 195–200 512.

- [71] H. M. Cui, H. Liu, X. Li, J. Y. Wang, F. Han, X. D. Zhang, R. I. Boughton, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177(11), 4001–4006.
- [72] K. Seshan, S. Rossnagel, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, Noyes Publications William Andrew Publishing, **2002**.
- [73] J. A. Kalb, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2006**.
- [74] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electro Microscope*, BIOS Scientific Publishers Limited, **2003**.
- [75] E. P. Bertin, *Introduction to X-ray spectrometric analysis*, David Sarnoff Research Center, Princeton, New Jersey.
- [76] S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Blacwell, 2. Edition, **2007**.
- [77] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*, Wiley-VCH, **2003**.
- [78] J. Tomforde, Dissertation, Christian-Albrechts Universität zu Kiel, **2007**.
- [79] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [80] [Http://cedad.unisalento.it/en/tandetron.php](http://cedad.unisalento.it/en/tandetron.php) (Zugriff 02.03.2012).
- [81] M. Mayer, in *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association, Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis, Trieste*.
- [82] D. K. Bowen, B. K. Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, Taylor & Francis, **2005**.
- [83] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **1954**, 95 Nr.2, 359–369.
- [84] P. Eaton, P. West, *Atomic force microscopy*, Oxford Univ. Press, **2010**.
- [85] P. C. Braga, D. Ricci, *Atomic force microscopy in biomedical research*, Springer protocols, **2011**.
- [86] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., **1996**.
- [87] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer, **2003**.
- [88] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-methode*, Vieweg, **1994**.

- [89] V. S. K. Chakravadhanula, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2011**.
- [90] S. L. Flegler, J. W. H. jr, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [91] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Third Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1993**.
- [92] D. B. Williams, C. B. Carter, *Plenum Press, New York* **1996**.
- [93] R. Vincent, P. Midgley, *Ul* **1994**, *53*, 271–282.
- [94] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer, 4. Auflage, **2010**.
- [95] E. Stern, D. Syaers, F. Lyte, *Phys. Rev. B* **1975**, *11(12)*, 4836.
- [96] D. Sayers, E. Stern, F. Lyte, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27(18)*, 1204.
- [97] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33(1)*, 45–66.
- [98] D. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption*, J. Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [99] B. Lengeler, *Neutron and X-ray Spectroscopy*, Springer-Verlag, **2006**.
- [100] B. Teo, *Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, **1986**.
- [101] S. Zabinsky, J. Rehr, A. Ankudinov, R. Albers, M. Eller, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 2995.
- [102] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer, 23. Auflage, **2006**.
- [103] R. Detemple, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2003**.
- [104] H. Dieker, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2006**.
- [105] R. M. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, Noth-Holland personal library, **1999**.
- [106] W. Herres, J. Gronholz, *Understanding FT-IR Data Processing*, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe.
- [107] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, VCH Weinheim, **1990**.
- [108] B. Lee, J. Abelson, S. Bishop, D. Kang, B. Cheong, K. Kim, *J. App. Phys.* **2005**, *97 (9)*.

- [109] V. Weidenhof, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2000**.
- [110] S. Ziegler, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2005**.
- [111] H. Noerenberg, Masterarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2005**.
- [112] K.-M. Chung, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2008**.
- [113] M. Green, *Solid State Electronics* **1971**, *14*, 1167–1177.
- [114] F. M. Smits, *Bell System Techn. J.* **1957**.
- [115] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *Scanning* **2007**, *29*, 92–101.
- [116] J. A. Bearden, A. F. Burr, *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*, 125.
- [117] M. Cardona, L. Ley, *Photoemission in Solids I: General Principles*, Springer-Verlag, Berlin, **1978**.
- [118] J. C. Fuggle, N. Martensson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *21*, 275.
- [119] M. Kuwahara, O. Suzuki, Y. Yamakawa, N. Taketoshi, T. Yagi, P. Fons, T. Fukaya, J. Tominaga, T. Baba, *Microelectronic Engineering* **2007**, *84*, 1792–1796.
- [120] D. Lencer, M. Salinga, M. Wuttig, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*(18), 2038–2058.
- [121] S. Bordas, M. T. Clavaguera, B. Legendre, C. Hancheng, *Thermochimica Acta* **1986**, *107*, 239–265.
- [122] H. Böttner, A. Schubert, H. Kölbl, A. Garvikov, A. Mahlke, J. Nurnus, *Proc. 23rd Int. Conf. on Thermoelectrics (ETS), Krakow (Poland), 15.-17. Sept. 2004* .

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. Mein Dank gilt allen Institutsangehörigen die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas, der Möglichkeit die Vielzahl an Analyse- und Synthesemethoden kennen zu lernen und zu verwenden, sowie für die Unterstützung während der Arbeit.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und für die abwechslungsreichen Labor- und Bürostunden, die nicht immer ausschließlich mit Chemie im Zusammenhang standen.

Großer Dank gebührt Prof. Dr. Matthias und der gesamten Arbeitsgruppe für die Möglichkeit vor Ort an der RWTH-Aachen Proben herzustellen und zu messen. Insbesondere bedanke ich mich bei Peter Zalden, der diese „Austauschwochen“ im Vorfeld arrangiert hat und vor Ort eine große Stütze war. DESY und BESSY Messzeiten wären ohne die Aachener Unterstützung nicht möglich, anstrengender und weniger lustig gewesen, dankeschön.

Ich danke Prof. Lorenz Kienle und Dr. Ulrich Schürmann für die TEM-Messungen sowie für die zahlreich konstruktiven Erklärungen.

Vielen Dank an Prof. Dr. H. Böttner, Markus Winkler und Jan König aus Freiburg für die thermoelektrischen Messungen und Hilfestellungen zum Verständnis.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. J. Janek und Dr. Thomas Leichtweiß von der Universität Gießen für die elektrischen Messungen.


Ich danke Dieter Garbe-Schönberg, Ulrike Westernströer und Sabine vom Geowissenschaftlichen Institut für die ICP-OES Messungen und die freundliche und hilfreiche Unterstützung.

Für die WDX-Messungen und Erläuterungen danke ich Dr. P. Appel und B. Mader vom Institut für Geowissenschaften.

Dem Werkstattteam von Ralf Suren und unserem Hausmeister Peter Puddig danke ich für die Hilfe und Tips bei den kleineren und größeren technischen Problemen.

Danksagung

Für die Durchsicht der Arbeit bedanke ich mich herzlichst bei Christian Stoltenberg und Nicole Pienack sowie Janina Elftmann.

Spezieller Dank geht an meine Freunde, die Hamburger , Chemiker und Kletterer für alles Mögliche nur nicht Chemie.

Besonders danke ich meinen Eltern und der Familie, weil sie immer für mich da sind.

♪♪ Danke 

Saskia Buller

Curriculum Vitae

Persönliche Informationen

Geburtsdatum 07.07.1983
Geburtsort Hamburg
Familienstand ledig

Ausbildung

Promotion

9/2008 - Heute an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel
Institut für Anorganische Chemie

Titel *Phasenwechselmaterialien: Einfluss der chemischen Substitution auf die Eigenschaften von Speichermedien und Thermoelektrika*

Betreuer Prof. Dr. W. Bensch

Diplomarbeit

11/2007 - 07/2008 an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel
IFM-GEOMAR, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften

Titel *Methane Distributions at Logatchev Hydrothermal Field at 14° 45'N on the Mid-Atlantic Ridge*

Betreuer Dr. H. Bange

Studium der Chemie

09/2003 - 09/2007 an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel

Schule

1994 - 2003 Gymnasium Rahlstedt

1990 - 1994 Grundschule Alt-Rahlstedt

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Bensch angefertigt.

Hiermit versichere ich, Saskia Buller, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel - abgesehen von der Hilfestellung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer - angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Einen weiteren Promotionsversuch habe ich weder an dieser noch an einer anderen Hochschule unternommen. Die Arbeit ist unter der Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kiel, 16. Mai 2013