

# Form ohne Struktur: Ein verblüffender Bildungsmechanismus des solvothermal hergestellten Phasenwechselmaterials $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ \*\*

Tobias Saltzmann, Manuel Bornhöfft, Joachim Mayer und Ulrich Simon\*

**Abstract:** Wir stellen eine neue solvothermale Synthese des Modellmaterials  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  für Phasenwechselschalten in Form von einzelnen einkristallinen Mikro- und Nanokristallen vor. Im Verlauf des Reaktionsprozesses zum finalen Produkt, bestehend aus hexagonalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen (HPs), haben wir vier verschiedene Intermediate identifiziert. Durch Untersuchungen mittels Nanodiffraktion (ND) im Rastertransmissionselektronenmikroskop konnten wir eine ungewöhnliche Formentwicklung der Intermediate im amorphen Zustand nachweisen. In In-situ-Messungen mit einem Nanomanipulatoraufbau konnten wir die Phasenwechseleigenschaften der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs zeigen.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  gelangt zunehmend in den Fokus materialwissenschaftlicher Untersuchungen für Anwendungen als Thermo-elektrikum zur Umwandlung von Wärme in elektrischen Strom, als topologischer Isolator, der eine Form so genannter Quantenmaterie darstellt, oder als Phasenwechselmaterial, dessen elektrischer Widerstand und optische Reflektivität sich um Größenordnungen ändern, wenn das Material vom amorphen in den kristallinen Zustand und umgekehrt überführt wird. Diese reversiblen Phasenwechseleigenschaften sind bei der Anwendung in nichtflüchtigen digitalen Datenspeichern von besonderem Interesse.<sup>[1–4]</sup>  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristallisiert in der Tetradymitstruktur und gehört zur Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Gitterkonstanten:  $a = 4.264 \text{ \AA}$  und  $c = 30.458 \text{ \AA}$ ).<sup>[5]</sup> Seine Struktur setzt sich aus hexagonal dicht gepackten Sb- und Te-Schichten zusammen, die senkrecht zur trigonalen Achse verlaufen. Jeweils fünf dieser Schichten mit der Reihenfolge  $\text{Te}_1\text{-Sb-Te}_2\text{-Sb-Te}_1$  bilden einen „Quintuple Layer“ (QL) mit einer Dicke von etwa 1 nm. Innerhalb eines QL bestehen

kovalente Bindungen, während zwischen einzelnen QL schwächere Van-der-Waals-Bindungen dominieren. Allerdings konnte auch dort ein kovalenter Bindungsanteil nachgewiesen werden.<sup>[6]</sup>  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  wird als Modellverbindung für Phasenwechselmaterialien betrachtet, da es an einem Ende der pseudo-binären Verbindungslinie zu  $\text{GeTe}$  liegt. Auf dieser Linie sind die meisten bisher verwendeten Phasenwechselmaterialien zu finden.<sup>[7]</sup>

Für die Anwendung als resistiv schaltbares Phasenwechselmaterial muss  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  jeweils einen nichtflüchtigen kristallinen bzw. amorphen Zustand einnehmen können. Diese können durch einen externen Stimulus, z. B. einen elektrischen Puls, ineinander überführt werden. Im kristallinen Zustand hat  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  eine annähernd metallische Leitfähigkeit („low resistance state“; LRS), während es im amorphen Zustand eine um Größenordnungen niedrigere Leitfähigkeit („high resistance state“; HRS) aufweist.

Der Übergang von LRS zu HRS wird durch einen kurzen, starken elektrischen Puls erreicht und wird als RESET-Prozess bezeichnet. Dabei wird die kristalline Phase lokal aufgeschmolzen und anschließend über ein sehr schnelles Abschrecken durch die umgebende kristalline Matrix als amorphe Phase erstarrt. Der LRS wird durch einen SET-Prozess erreicht, bei dem die amorphe Region durch einen moderaten elektrischen Puls rekristallisiert wird. Dabei muss die aus dem Ohmschen Verlust in der amorphen Region resultierende Temperatur größer als die Glasübergangstemperatur des amorphen Materials sein, um eine (Re)Kristallisation zu ermöglichen.<sup>[8]</sup>

Für die meisten Anwendungen wird  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  aus der Gasphase mittels Kathodenzerstäubung, MOCVD oder epitaktischen Abscheideverfahren erzeugt. Diese Verfahren weisen Vor- und Nachteile auf.<sup>[9]</sup> Die Kathodenzerstäubung ist ein kostengünstiges, industriell etabliertes Abscheideverfahren, über das allerdings nur polykristalline Schichten hergestellt werden können. MOCVD und epitaktische Abscheidung liefern hoch geordnete einkristalline Strukturen, allerdings benötigen diese Verfahren teure und teilweise giftige Ausgangsverbindungen sowie aufwendige Vakuumtechnik. Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Phasenwechselmaterialien im Allgemeinen zu verstehen und Bauteileigenschaften optimieren zu können, ist es von großem Interesse,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als einzelne einkristalline Kristallite mit niedriger Defektdichte und definierter Morphologie herzustellen.

Die Herstellung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Einkristalliten über lösungsbasierte Syntheserouten wurde bereits beschrieben. Unter anderem erhielten Zhao et al. und Kim et al. plättchenartige Partikeln durch die Reaktion einer Antimonquelle mit Trioctylphosphantellurid in Phenylether bzw. Ölsäure.<sup>[10]</sup> Daneben konnten teilweise verwachsene Plättchen über die

[\*] T. Saltzmann, Prof. Dr. U. Simon  
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University  
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: U.Simon@ac.rwth-aachen.de

M. Bornhöfft, Prof. Dr. J. Mayer  
Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie  
RWTH Aachen University  
Ahornstraße 55, 52074 Aachen (Deutschland)

T. Saltzmann, M. Bornhöfft, Prof. Dr. J. Mayer, Prof. Dr. U. Simon  
JARA—Fundamentals of Future Information Technologies  
RWTH Aachen University  
Ahornstraße 55, 52074 Aachen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des SFB 917 („Nanoswitches“). Wir danken Dr. Melanie Homberger für die hilfreiche Diskussion und Felix Schrader für die TEM- und SAED-Messungen von Intermediat 1, gezeigt in Abbildung S2 d und e.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500304> zu finden.

Zersetzung von „Single-source“-Vorstufen in hochsiedenden Lösungsmitteln hergestellt werden.<sup>[11]</sup> Allerdings machen diese Syntheserouten den Einsatz giftiger Ausgangsverbindungen oder die aufwendige Synthese geeigneter Vorstufen notwendig.

In solvothermalen oder hydrothermalen Syntheserouten werden dagegen Antimon- und Telluroxide bzw. elementares Tellur als weniger anspruchsvolle und luftstabile Ausgangsverbindungen für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Nanokristalle und -Mikrokristalle eingesetzt. Dabei wird  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in einem geschlossenen Reaktionsgefäß in basischem Medium in der Gegenwart von Glykolen, oberflächenaktiven Polymeren und Wasser hergestellt. Des Weiteren gelingt die notwendige Reduktion der Tellurkomponente zum Tellurid abhängig von der im Reaktionsmedium herrschenden OH-Konzentration mit oder ohne zusätzliche Reduktionsmittel.<sup>[12]</sup>

Das über solvothermale oder hydrothermale Syntheserouten hergestellte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Produkt besteht im Allgemeinen aus kristallinen hexagonalen Plättchen (HPs), deren Form aus der trigonalen Elementarzelle resultiert. Der Bildungsmechanismus von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs wird daher durch intrinsisch anisotropes Wachstum erklärt.<sup>[13]</sup> Die HPs haben typischerweise laterale Ausdehnung von einigen hundert Nanometern bis mehreren zehn Mikrometern. Allerdings sind die gebildeten Kristalle oft verwachsen oder verzwilligt. Zudem ist es eine große Herausforderung, defektarme Einkristalle zu erhalten. Eine detaillierte Untersuchung des Bildungsmechanismus ist daher von fundamentalem Interesse.

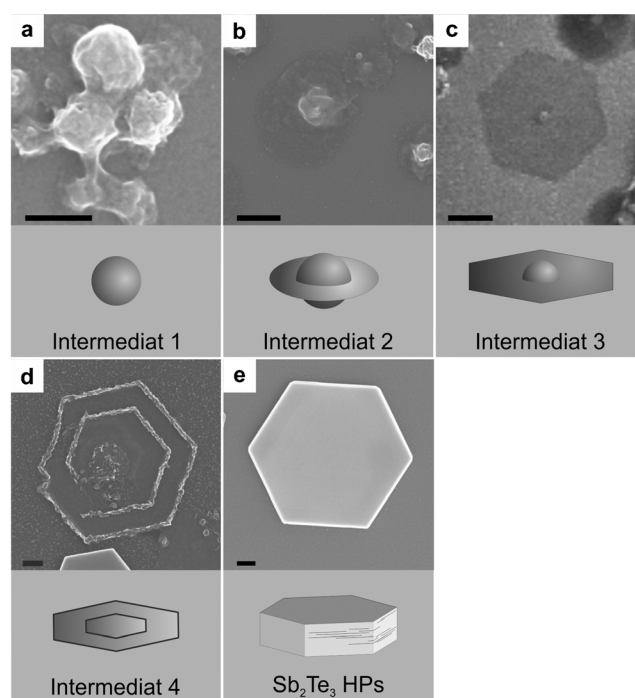
Hier berichten wir über einen verblüffenden Bildungsmechanismus bei der solvothermalen Synthese von einkristallinen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs. Im Verlauf der Reaktion zum finalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs konnten wir verschiedene Intermediate identifizieren. Einige dieser Intermediate zeigen dabei in AFM- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen eine hexagonale Form mit schichtartiger Struktur, die eine kristalline Morphologie vermuten lässt. Nanodiffraktionsmessungen hingegen dokumentieren einen amorphen Zustand der Intermediate. Die hexagonale Form der Intermediate tritt daher vor dem Erscheinen einer kristallinen Struktur auf. Desweiteren zeigen wir zum ersten Mal mithilfe eines In-situ-Nanomanipulatormessaufbaus im Rasterelektronenmikroskop die resistiven Schalteigenschaften von einzelnen kristallinen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  HPs wurden in einem Teflon-ausgekleideten Autoklaven hergestellt. Dazu wurde Antimonoxid und Tellurdioxid in Gegenwart von Polyvinylpyrrolidon (PVP) in Diethylenglykol (DEG) und Natriumdiethylenglykolat unter solvothermalen Bedingungen bei 200°C umgesetzt. Zur Untersuchung des Bildungsmechanismus der HPs wurde die Reaktion zu verschiedenen Zeiten auf Raumtemperatur abgekühlt, die entstandenen Intermediate über Zentrifugation abgetrennt und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), „selected area electron diffraction“ (SAED) und Nanodiffraktion (ND) im Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) untersucht.

Die Reaktion beginnen mit dem Auflösen und der Reduktion der Ausgangsverbindungen, was den Beobachtungen

von Zhang et al. entspricht.<sup>[14]</sup> Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, mit Natriumdiethylenglykolat als Base, konnten vier unterschiedlich geformte Intermediate im Reaktionsverlauf zum finalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HP identifiziert werden. Diese Intermediate werden im Folgenden als Intermediate 1, 2, 3 und 4 bezeichnet. Dabei ist zu betonen, dass die jeweiligen Intermediatmorphologien keinen diskreten Reaktionszeitpunkten zugeordnet werden können, vielmehr stellen sie ineinander übergehende Strukturen auf dem Weg zum finalen HP dar. Es können also zu ein und demselben Zeitpunkt während der Reaktion verschiedene Intermediate vorliegen. Die im Folgenden vorgestellten Intermediate stellen jeweils die Hauptfraktion zu einer bestimmten Reaktionszeit dar.

In Abbildung 1 sind repräsentative REM-Aufnahmen der vier Intermediate dargestellt. Abbildung 1a) zeigt das erste



**Abbildung 1.** Serie von REM-Aufnahmen der während der solvothermalen Synthese von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  identifizierten Intermediate zusammen mit vereinfachten Modellen, die die jeweilige Morphologie verdeutlichen. a) Intermediate 1, amorphes sphärisches  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -Partikel, b) Intermediate 2, „Spiegelei“-Struktur, c) Intermediate 3, Bildung einer hexagonalen Form, d) Intermediate 4, hexagonal geformte Schichten mit konvexem Rand, e) finales  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HP. Der Größenbalken der REM-Aufnahmen entspricht 200 nm.

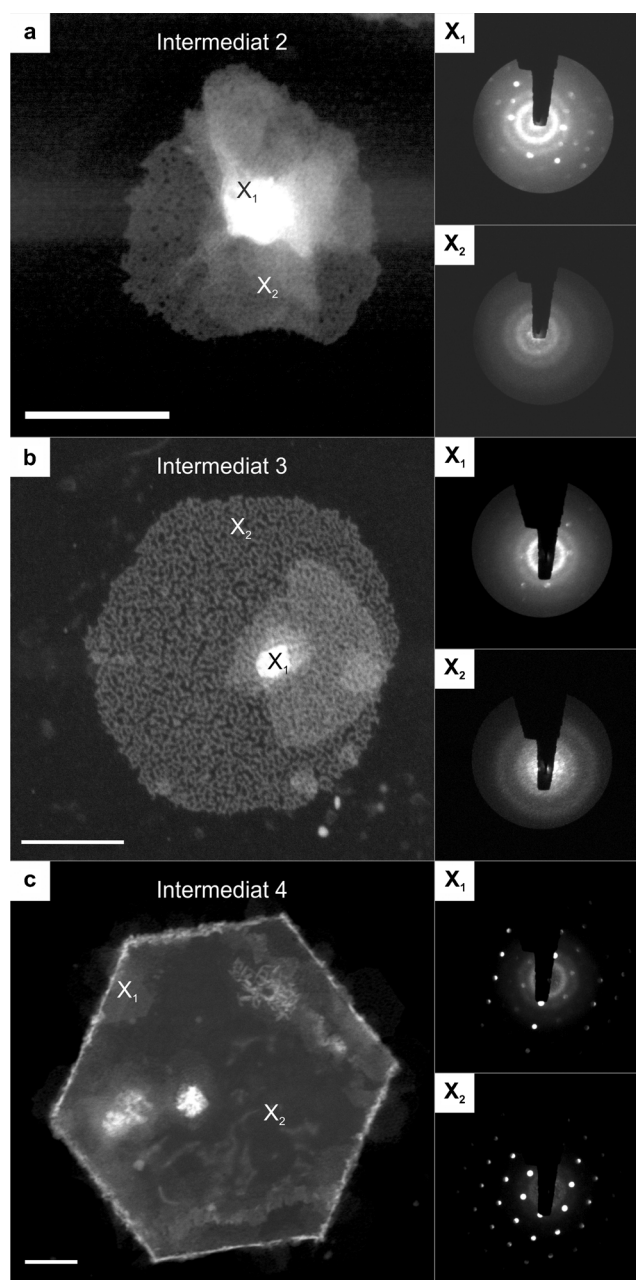
Intermediate (Intermediate 1), das nach einer Reaktionszeit von etwa 4 h isoliert wurde. Eine Übersichtsaufnahme sowie detaillierte REM-Aufnahmen von einzelnen Intermediate-1-Partikeln sind in Abbildung S1 verfügbar. Es besteht aus sphärischen  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von  $(140 \pm 30)$  nm bei denen eine EDX-Analyse ein Sb/Te-Verhältnis von 0.47 ergibt. Diese Partikel sind amorph, wie die Pulver XRD-Analyse (Abbildung S2a) zeigt und können als nichtstöchiometrische SbTe-Legierung angesehen werden. Darüber hinaus wurden TEM- und SAED-Daten mit einer Apertur in der Größe des Intermediate-1-

Durchmessers aufgenommen. (siehe Abbildung S2 d und e in den Hintergrundinformationen). Die diffuse Streuung bestätigt den amorphen Zustand und ist damit in Übereinstimmung mit der XRD-Untersuchung. Die Partikel des Intermediat 1 gehen durch Bildung einer Korona-artigen Schicht um den sphärischen Kern in Intermediat 2 über, dessen Struktur damit einem „Spiegelei“ ähnelt (Abbildung 1 b). Übersichtsaufnahmen sowie detaillierte REM-Aufnahmen von einzelnen Intermediat-2-Partikeln sind in Abbildung S3 verfügbar. Mittels AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Korona-artige Struktur aus ein oder zwei Lagen besteht, die jeweils eine Dicke von ca. 6 nm (erste Lage) bzw. 7.5 nm (zweite Lage) aufweisen (Abbildung S4). Die EDX-Analyse der Schicht bzw. der Kernregion zeigt das Vorliegen von Sb wie auch Te. Allerdings ist die gesamte Struktur zu dünn, um eine Quantifizierung beider Elemente über EDX zu ermöglichen (Abbildung S5). Intermediat 3 bildet sich aus der unregelmäßig geformten „Spiegelei“-Struktur und weist eine hexagonale Form auf (Abbildung 1 c und Abbildung S8), wobei AFM-Messungen eine im Vergleich zu Intermediat 2 kaum geänderte Schichtdicke von ca. 6.5 nm zeigen (Abbildung S9). Die hexagonale Form und die konstante Schichtdicke lassen eine kristalline Struktur des Intermediat 3 vermuten. Beim Übergang zu Intermediat 4 bleibt die hexagonale Form erhalten, es bildet sich allerdings ein konvexer äußerer Rand aus (Abbildung 1 d und Abbildung S11). REM-Aufnahmen der Schichten zwischen Kern und Rand zeigen eine einheitlichere Textur und Struktur verglichen mit Intermediat 3 (Abbildung S11c). Die Schichtdicke bleibt mit ca. 6 nm konstant (Abbildung S12), genauso wie auch die EDX-Analyse das Vorhandensein von Sb wie auch Te in allen Bereichen der Intermediat-4-Struktur ergibt. Aufgrund der geringen Schichtdicken konnten auch hier keine quantitativen EDX-Ergebnisse gewonnen werden (Abbildung S13). Durch weiteres Kristallwachstum und Reifung bilden sich die finalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs aus (Abbildung 1 e).

Die bei dieser solvothermalen Synthese von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  HPs gefundenen Intermediate zeigen einen Bildungsmechanismus der mit der Bildung eines amorphen sphärischen Sb-Te-Legierungspartikels beginnt. Dieser geht zunächst in eine unregelmäßige und dann in eine hexagonal geformte „Spiegelei“-artige Struktur über, die eine gleichbleibende Schichtdicke von ca. 6 nm aufweist. Der Bildungsprozess endet mit dem Auftreten von regelmäßig geformten HPs. Es konnten allerdings nur Intermediat 1 und die finalen HPs in reiner Form mittels Röntgenbeugung auf ihre Kristallinität untersucht werden. Die Intermediate 2 und 3 konnten nicht, in einer für Pulver-XRD-Messungen notwendigen Reinheit, isoliert werden, da diese nur als Hauptbestandteil eines Produktgemisches vorlagen. Daher wurde vermutet, dass die Schichtstrukturen aufgrund der konstanten Schichtdicke und der sich ausbildenden hexagonalen Form bereits eine kristalline Struktur aufweisen. Um diese Annahme zu verifizieren, wurden STEM- und ND-Messungen an diesen Intermediaten durchgeführt.

ND wurde dabei mit einer Auflösung von 2 nm durchgeführt.<sup>[15]</sup> Zusammen mit der präzisen Positionierung des Elektronenstrahls und dem geringen Energieeintrag kann so eine orts aufgelöste Kristallinitätsuntersuchung durchgeführt

werden, ohne die Intermediatstruktur zu verändern. Die für diese Methode notwendigen Proben wurden durch Auftropfen von stark verdünnten Dispersionen der isolierten Intermediate auf kohlenstoffbedampfte Kupfernetzchen hergestellt.



**Abbildung 2.** STEM-Aufnahmen und dazugehörige ND-Bilder. a) STEM-Aufnahme einer „Spiegelei“-artigen Intermediatstruktur (Intermediat 2) mit dazu gehörenden Beugungsbildern  $X_1$  und  $X_2$ , die die kristalline Natur des Kerns und die amorphe Struktur der Korona-artigen Schicht zeigen. b) STEM-Bild einer „Spiegelei“-artigen Struktur mit hexagonaler Form (Intermediat 3) mit dazugehörigen Beugungsbildern  $X_1$  des kristallinen Kerns und  $X_2$  der amorphen Schicht. c) STEM-Aufnahme des Intermediat 4 mit einer ersten kristallinen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht mit den dazugehörigen Beugungsbildern  $X_1$  und  $X_2$  die beide Beugungsmuster mit gleicher Orientierung zeigen, lediglich Unterschiede in den Reflexintensitäten sind zu erkennen. Der Größenbalken entspricht 200 nm.

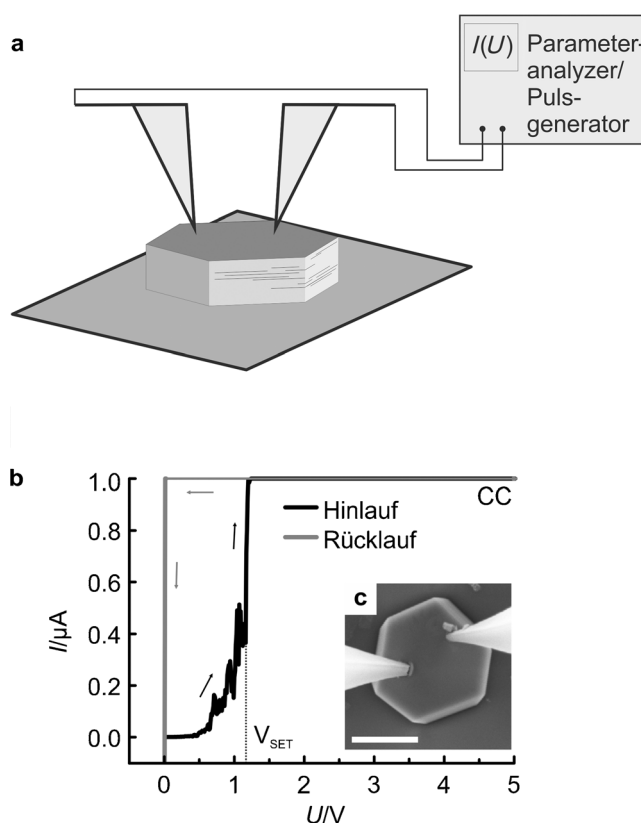


In Abbildung 2a–c sind STEM-Aufnahmen der während des Wachstumsprozess identifizierten Intermediate gezeigt. Auf diesen sind die Positionen an den ND-Bilder aufgenommen wurden markiert. Abbildung 2a zeigt Intermediat 2, Abbildung 2b Intermediat 3 und Abbildung 2c Intermediat 4 mit einer einheitlicheren und kompakteren Schicht zwischen Kern und konvexem Rand, auch gezeigt in Abbildung 1d.

Die auf den Schichten der „Spiegelei“-Strukturen in Abbildung 2a und b zu erkennenden dunklen Bereiche lassen eine porösere Struktur vermuten. Rechts neben den STEM-Aufnahmen sind jeweils zwei Beugungsbilder, aufgenommen an den im STEM-Bild markierten Positionen  $X_1$  und  $X_2$ , gezeigt. Die in der Kernregion aufgenommenen ND-Bilder zeigen eindeutige Reflexe, wohingegen die auf der Schicht aufgenommenen ND-Bilder lediglich diffuse Streuung zeigen (Abbildung 2a  $X_1$  und  $X_2$  und Abbildung S6). Eine ausführlichere ND-Analyse einer weiteren Kernregion zeigt, dass der kristalline Bereich selbst kleiner als die Kernregion sein kann (Abbildung S7). Die Ergebnisse in Abbildung 2b ähneln denen in Abbildung 2a, da ebenfalls ein partiell kristalliner Kern, umgeben von einer amorphen Korona, zu erkennen ist. Weitere Beugungsbilder sind in Abbildung S10 zu sehen. Allerdings nimmt die „Spiegelei“-Struktur eine hexagonale Form an und der Kontrast der Schicht wird einheitlicher im Vergleich zu Abbildung 2a, was eine einheitliche Dicke vermuten lässt. Dies konnte durch AFM-Messungen bestätigt werden, die eine Schichtdicke von ca. 6 nm ergeben (Abbildung S9). Sogar das Wachstum einer zweiten Lage, ebenfalls mit einheitlicher Dicke, kann durch den sich erhöhenden Kontrast beobachtet werden. Dies legt nahe, dass die hexagonale Form und die klar abgegrenzten Lagen mit einheitlicher Dicke auf einer kristallinen Struktur beruhen. Gleichzeitig beweisen ND-Analysen, dass lediglich die Kernregion partiell kristalline Bereiche aufweist, wohingegen die Korona-artige Schicht amorph ist.

Abschließend zeigt Abbildung 2c eine hexagonale Struktur des Intermediat 4 mit einer kompakteren Schicht zwischen Kern und konvexem Rand. Diese Schicht ist vollständig kristallin wie die Beugungsbilder zeigen. Des Weiteren zeigt die Schicht dieselbe Kristallorientierung für jeden Messpunkt. Lediglich Unterschiede in der Reflexintensität sind zu beobachten, die auf unterschiedliche Einfallswinkel des Elektronenstrahls bei der ND-Messung zurückzuführen sind (Abbildung S14). Das Beugungsmuster kann durch Übereinanderlegen mit einem simulierten Beugungsmuster, berechnet mit dem Programm JEMS (Abbildung S15), kristallinem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zugeordnet werden. Die Basalebene des Intermediat 4 liegt dabei parallel zur Kohlenstoffschicht des Kupfernnetzchens.

Um die Phasenwechseleigenschaften der solvothermal hergestellten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs zu belegen, wurden erste elektrische Schaltexperimente an einzelnen Kristalliten durchgeführt. Da Standardlithographiemethoden sich nicht dazu eignen einzelne Kristallite selektiv und nicht-destruktiv zu kontaktieren, wurde ein In-situ-Nanomanipulator-Aufbau in einem REM verwendet (Abbildung 3a).<sup>[16]</sup> Dieser Aufbau erlaubt die elektrische Charakterisierung von individuellen Kristalliten durch eine Kontaktierung mit zwei metallisierten AFM-Spitzen unter visueller Kontrolle des REM (Abbildung 3c).



**Abbildung 3.** a) Messaufbau im REM. b) Schaltkurve eines in situ im REM kontaktierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HP. c) Positionen der Messspitzen während der Messung der Schaltereignisse. Der Größenbalken entspricht 1  $\mu\text{m}$ .

Der zunächst für eine Spitze-HP-Spitzen-Konfiguration bestimmte elektrische Widerstand beträgt ca. 5 k $\Omega$  und variiert leicht mit der Spitzenposition. Dies ist auf die Oberflächenrauigkeit des HPs und der Messspitze zurückzuführen, die zu einer Variation der Kontaktfläche zwischen HPs und Spitze führen. Um die notwendige Pulsweite für eine lokale Amorphisierung zu bestimmen, wurden zunächst alternierende Puls-Widerstandsmessungen durchgeführt. Dabei wurde die Pulsweite bei konstanter Pulshöhe von 0.75 V sukzessive erhöht, beginnend bei 25 ns. Nach jedem Puls wurde der Widerstand über eine  $I(U)$ -Messung zwischen  $-0.01$  und  $0.01$  V und zurück bestimmt. Die Auftragung der so bestimmten Widerstände gegen die Pulsweite zeigt bei applizierten Pulsweiten von 25 bis 135 ns Widerstandswerte von 2 bis 10 k $\Omega$  für die Spitzen-HP-Spitzen-Konfiguration. Die Applikation eines Pulses mit einer Weite von 145 ns führte hingegen zu einem drastischen Anstieg des elektrischen Widerstands auf 800 k $\Omega$ , was mit einer lokalen Amorphisierung um die pulsführende (rechte) Spitze zu erklären ist. Dieser Widerstandsanstieg repräsentiert den RESET-Prozess. Um die Phasenwechselcharakteristik zu verdeutlichen wurden  $I(U)$ -Kennlinien zwischen 0 und 5 V und zurück, beginnend bei 0 V, aufgenommen. Dabei wurde eine Strombegrenzung (CC) von 1  $\mu\text{A}$  eingesetzt (Abbildung 3b).

Wir konnten das typische unipolare Schaltverhalten eines Phasenwechselmaterials, das vom HRS mittels eines SET-Prozess in den LRS geschaltet wird, zeigen. Die SET-Span-

nung beträgt dabei 1.1 V. Innerhalb einer Serie von 16 Messungen, die sich aus 13 Messungen zur Widerstandsbestimmung und drei Schaltkennlinien zusammensetzten, kam es zu einer geringen thermischen Drift der Messspitzen. Der Schaltprozess war davon unbeeinflusst. Insgesamt konnten nur drei Schaltkennlinien aufgenommen werden, da das System danach im LRS verblieb und kein Schalten mehr möglich war. Dieses ist auf die Messbedingungen zurückzuführen, da die Schaltexperimente im REM unter Vakuum durchgeführt wurden. Dagegen werden Phasenwechselmaterialien in elektronischen Bauteilen gekapselt und können so bis zu  $10^{11}$ -mal geschaltet werden.<sup>[17]</sup> In unserem System kann Tellur als Komponente mit dem höchsten Dampfdruck während des RESET-Prozess ausdampfen und so zu einer Phasensegregation und damit zu einem Verlust der Phasenwechseleigenschaften führen.<sup>[18]</sup>

Zusammengefasst haben wir die solvothermale Synthese von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs vorgestellt und die Bildung von definierten Intermediaten während des Reaktionsprozess zum finalen Produkt untersucht. Diese Intermediate zeigen einen ungewöhnlichen Übergang von amorph zu kristallin. Zunächst werden amorphe NPs mit einem Sb/Te-Verhältnis von 0.47 gebildet (hier bezeichnet als Intermediat 1). Diese gehen in Intermediat 2 über, das eine „Spiegelei“-artige Struktur aufweist mit einer Korona-artigen Schicht konstanter Dicke um einen sphärischen Kern. Eine ND-Analyse zeigt, dass das Intermediat 2, bis auf einen kleinen Bereich des Kerns, amorph ist. Intermediat 3 bildet sich durch eine Entwicklung von einer unregelmäßigen hin zu einer hexagonalen Form, wobei die Schicht weiterhin amorph ist. Dies ist ungewöhnlich, da die hexagonalen Strukturen offensichtlich eine amorphe Struktur aufweisen.

Das Produkt der Reaktion besteht wiederum aus einkristallinen einzelnen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -HPs. Desweiteren konnten wir zum ersten Mal resistives Schalten an einzelnen HPs zeigen. Das Schaltverhalten entspricht dabei dem eines typischen Phasenwechselmaterials.

Die vorgestellten Ergebnisse geben einen Einblick in den solvothermalen Bildungsmechanismus des technisch relevanten Materials  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und sind für eine potentielle Kontrolle von Partikelgröße und Form von Interesse. Die nachgewiesenen Phasenwechseleigenschaften ermöglichen die Verwendung von chemisch hergestellten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Datenspeichersystemen.

**Stichwörter:** Amorphe Zwischenstufen · In-situ-Messungen · Nanodiffraktion · Phasenwechsel · Solvothermalprozesse

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6632–6636  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 6732–6736

- [1] M. Wuttig, *Phys. Status Solidi B* **2012**, 249, 1843–1850.
- [2] a) R. Metha, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 233–240; b) S. Zastrow, J. Gooth, T. Boehnert, S. Heienrich, W. Toellner, S. Himann, S. Nielsch, *Semicond. Sci. Technol.* **2013**, 28, 035010.
- [3] a) H. Zhang, C. Liu, X. Qi, X. Dai, Z. Fang, S. Zhang, *Nat. Phys.* **2009**, 6, 438–442; b) L. Plucinski, A. Herdt, S. Fahrenndorf, G.

- Bihlmayer, G. Mussler, S. Döring, J. Kampmeier, F. Matthes, D. Bürgler, D. Grützmacher, S. Blügel, C. Schneider, *J. Appl. Phys.* **2013**, 113, 053706.
- [4] a) D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 972–977; b) S. Raoux, W. Wehnic, D. Ielmin, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 240–267.
- [5] R. Wyckoff, *Crystal Structures* 2, Wiley, New York, **1964**.
- [6] a) Z. Hurych, R. Benbow, *Phys. Rev. B* **1977**, 16, 3707–3712; b) V. Wagner, G. Dolling, B. Powell, G. Landwehr, *Phys. Status Solidi B* **1978**, 85, 311–317.
- [7] a) M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 824–832.
- [8] a) J. Oh, S. Ryu, R. Choi, S. Choi, C. Hwang, H. Kim, S. Hwang, Y. Kim, H. Park, H. Chang, S. Hong, *J. Korean Phys. Soc.* **2006**, 49, 1173–1179; b) S. Raoux, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, 39, 25–48; c) C. Peng, L. Wu, Z. Song, F. Rao, M. Zhu, X. Li, B. Liu, L. Cheng, S. Feng, P. Yang, J. Chu, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 10667–10670; d) B. Lee, K. Darmawikarta, S. Raoux, Y. Shih, Y. Zhu, S. Bishop, J. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104, 071907.
- [9] a) S. Barnett, I. Fergusson, *Handbook in Thin Film Process Technology* (Hrsg.: S. Shah, D. Glockner), Institute of Physics Publishing, Bristol, **1995**, A2.0:1–A2.0.35; b) I. Shah, *Handbook in Thin Film Process Technology* (Hrsg.: S. Shah, D. Glockner), Institute of Physics Publishing, Bristol, **1995**, A3.0:1–A3.0.18; c) L. Vescan, *Handbook in Thin Film Process Technology* (Hrsg.: S. Shah, D. Glockner), Institute of Physics Publishing, Bristol, **1995**, B2.0:1–B2.0.12.
- [10] a) Y. Zhao, C. Burda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1259–1263; b) H. Kim, K. Lee, S. Kim, M. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 1123–1127.
- [11] a) S. Garje, D. Eisler, J. Ritch, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3120–3121; b) S. Schulz, S. Heilmann, J. Friedrich, M. Engenhorst, G. Schiering, W. Assenmacher, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2228–2234.
- [12] a) W. Wang, B. Poudel, J. Yang, D. Wang, Z. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13792–13793; b) W. Shi, L. Zhou, S. Song, J. Yang, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1892–1897; c) G. Dong, Y. Zhu, L. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1976; d) G. Dong, Y. Zhu, L. Chen, *CrystEngComm* **2011**, 13, 6811–6816; e) R. Jin, G. Chen, C. Yan, D. Chen, H. Xu, J. Pei, *CrystEngComm* **2012**, 14, 8547–8553; f) R. Jin, G. Chen, J. Pei, H. Xu, Z. Lv, *RSC Adv.* **2012**, 2, 1450–1456; g) S. Sun, J. Peng, R. Jin, S. Song, P. Zhu, Y. Xing, *J. Alloys Compd.* **2013**, 558, 6–10; h) J. Yang, P. Zuo, P. S. Zhang, B. Jin, Y. Tian, J. Yang, *J. Alloys Compd.* **2013**, 565, 73–78.
- [13] a) Y. Min, G. Moon, C. Kim, J. Lee, H. Yang, A. Soon, U. Jeong, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 6222; b) M. Ferhat, J. Tedanac, J. Nagao, *J. Cryst. Growth* **2000**, 218, 250–258.
- [14] G. Zhang, W. Wang, X. Lu, X. Li, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 145–150.
- [15] J. Zuo, J. Tao in *Scanning Transmission Electron Microscopy—Imaging and Analysis* (Hrsg.: S. Pennycook, P. Nellist), Springer, Heidelberg, **2011**, S. 393–429.
- [16] M. Noyong, K. Blech, A. Rosenberger, V. Klocke, U. Simon, *Meas. Sci. Technol.* **2007**, 18, N84–N89.
- [17] S. Raoux, F. Xiong, M. Wuttig, E. Pop, *MRS Bull.* **2014**, 39, 703–710.
- [18] a) L. Krusin-Elbaum, C. Cabral, K. Chen, M. Copel, D. Abraham, K. Reuter, S. Rossnagel, J. Bruley, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 141902; b) L. Goncalves, P. Alpuim, A. Rolo, J. Correia, *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4152–4157.

Eingegangen am 13. Januar 2015

Online veröffentlicht am 13. April 2015