

УДК 539.216.2:546.24

## ЭФФЕКТЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ПАМЯТИ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Б.С. КОЛОСНИЦЫН<sup>1</sup>, Е.Ф. ТРОЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Новые европейские инновационные технологии, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 16 января 2017

**Аннотация.** В предлагаемой статье анализируется возможность создания тонкопленочных элементов памяти и порогового переключения на основе одного халькогена-теллура.

*Ключевые слова:* тонкие пленки, халькогенидные соединения, эффекты переключения и памяти.

**Abstract.** The possibility of creation of thin film memory elements and threshold switching elements on the base of one chalcogenide – tellurium is analyzed in the proposed article.

*Keywords:* thin films, chalcogenide alloys, switching and memory effects.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 104, No. 2, pp. 25-30**

**Switching and memory effects in thin film disorder chalcogenide semiconductors**

**B.S. Kolosnitcin, E.F. Troyan**

### Введение

В настоящее время продолжается активный поиск материалов, которые целесообразно использовать для создания электрически стираемых перепрограммируемых постоянных запоминающих устройств (ЭС ППЗУ). Внимание ученых в этом аспекте давно привлекают многокомпонентные халькогенидные полупроводниковые соединения. Сообщения о создании приборов на основе этих материалов периодически появляются в печати. Из всего многообразия неупорядоченных халькогенидных (ХГ) соединений, в которых наблюдаются эффекты переключения и памяти, можно выделить два, наиболее характерных: это SiTeAsGe (STAG) и GeTeSb (GTS). Из анализа этих соединений следует, что основным («активным») химическим элементом в этих соединениях является теллур (Te). Теллур – это элемент VI группы периодической таблицы. Структура валентной оболочки теллура –  $5s_25p_4$ . Два из четырех р-электрона образуют ковалентные связи с соседними атомами. Между цепочками действуют менее прочные связи Ван-дер-Ваальса. В образовании этих связей принимает участие оставшаяся одиночная пара р-электронов (lone-pair). Кристаллическая структура Te гексагональная и анизотропная.

### Методика эксперимента

Измерение электрических характеристик проводили на многослойных тонкопленочных структурах: Al–Te(1)–TeO<sub>2</sub>–Te(2)–Me (где, Me: Ni, Cr, Mo). Окисел теллура получали напуском воздуха в вакуумную камеру ВУП-5 после осаждения первого слоя теллура Te(1). Скорость осаждения пленок теллура варьировали в диапазоне  $V = 0,1 \div 10,0$  нм/с и контролировали с помощью цифрового кварцевого измерителя. Рентгеноструктурные исследования проводили на

установке ДРОН-3М, используя  $Cu-K\alpha$  излучение. Структуру пленок изучали при помощи растрового электронного микроскопа JEM-100СХ.

### Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурные исследования показали, что в тонких пленках теллура находится большое количество дефектов, связанных преимущественно с нарушением ковалентных или Ван-дер-Ваальсовых связей кристаллической решетки. Причем тип нарушения зависит от скорости осаждения пленок. Сразу же после изготовления структуры Al-Te(1)-TeO<sub>2</sub>-Te(2)-Me ее ВАХ была линейна и достаточно высокоомна с удельным сопротивлением  $\rho = 80,0 \div 120,0$  Ом·см. Со временем, через 1,5–2 ч, ВАХ превращалась в диодную (прямая ветвь – минус на нижнем электроде). Еще приблизительно через час структура при напряжении  $U_{пор} = 3,5\text{--}4,0$  В переходила в низкоомное состояние с участком отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС).

Тип характеристик исследованных тонкопленочных элементов (пороговое переключение или память) определялся только скоростью осаждения пленок теллура. При скоростях осаждения  $V = 2,0 \div 5,0$  нм/с элемент имел характеристики порогового переключения: напряжение переключения из высокоомного в низкоомное состояние составляло  $U_{пор} = 3,5 \dots 4,0$  В, удерживающее напряжение  $U_{уд} = 1,1 \div 1,2$  В, отношение сопротивлений элементов в низкоомном ( $R_{но}$ ) и высокоомном ( $R_{во}$ ) состояниях  $R_{во}/R_{но} = 10^3 \div 10^4$ . При скоростях осаждения  $V = 7,0 \div 10,0$  нм/с структура работала как элемент памяти ( $U_{пор1} = +3,0 \dots +3,5$  В). Причем, переход элемента памяти в исходное высокоомное состояние осуществляется только сменой полярности приложенного напряжения ( $U_{пор2} = -1,2 \dots -1,5$  В).

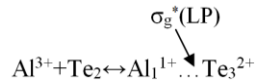
### Теоретический анализ

Для объяснения полученных результатов авторами была предложена феноменологическая модель эффектов переключения и памяти в тонкопленочных халькогенидных полупроводниках [1], которая позволяет получать элементы с прогнозируемыми электрическими параметрами. Важное значение в достижении эффектов переключения и памяти в тонкопленочных структурах на основе одного Те имеет напуск воздуха в вакуумную камеру после осаждения первого слоя теллура Те(1). Этот процесс позволяет создать в тонкопленочной структуре локальную неоднородность потенциала, связанную с адсорбцией кислорода на «электрически активные» поверхностные состояния. Появление на поверхности пленки Те адсорбированного кислорода приводит к изменению заряда поверхности, т.е. получается, согласно теориям хемосорбции Волькенштейна Ф.Ф. [2], заряженная (сильная) форма хемосорбции. «Сильно» адсорбированные молекулы кислорода обладают акцепторными свойствами. Они захватывают электроны у адсорбента (Те) и создают, таким образом, отрицательный заряд на поверхности пленки теллура. Соблюдение электронейтральности требует увеличения у поверхности концентрации дырок. Этот процесс сопровождается локальным искажением зонной структуры Те (рис. 1, а). Так как ионы кислорода на поверхности пленки Те взаимодействуют с электрически активными дефектами, которыми в пленках, осажденных со скоростью  $V = 8,0$  нм/с, в основном, являются обрывы ковалентных связей (рис. 2), то в результате образуются длинные резонансные связи с формированием  $-\pi^*$  молекулярных орбиталей [3].

Кроме того, действие поверхностного потенциала сказывается и на процессах миграции материала нижнего электрода (алюминия) в пленку теллура. Мигрируя, атомы алюминия взаимодействуют с различного рода электрически активными дефектами пленок Те. В первый момент мигрирующим атомам алюминия энергетически выгоднее взаимодействовать с дефектами (обрывами) ковалентных связей [4]. В результате взаимодействия с дефектами (обрывами) ковалентных связей атомы Al отдают электроны и становятся положительно заряженными ионами  $Al^{3+}$ . Затем, некоторая часть образовавшихся ионов  $Al^{3+}$  проявляет свойства акцепторов на дефектах одиночных пар электронов, преобразуясь в  $Al_1^{1+}$ .

Процесс преобразования в результате миграции некоторых высокоподвижных ионов  $Al^{3+}$  вдоль спиральных цепей и их взаимодействие с дефектами одиночных пар электронов Те

можно описать следующей реакцией:



При взаимодействии ионов алюминия с различного рода электрически активными дефектами пленок Те происходит формирование длинных резонансных ковалентных связей и очень слабых координированных связей. В результате образуются как  $\pi^*$  молекулярные орбитали, так и слабо связывающие  $\sigma_g^*(\text{LP})$  молекулярные орбитали [4]. В запрещенной зоне полупроводника около дна зоны проводимости появляются неглубокие донорные уровни  $\text{Al}^{3+}$  и слабо связывающие состояния акцепторов –  $\text{Al}_1^{1+}$  вблизи потолка валентной зоны (LP-зоны).

Вблизи искусственно созданной первой отрицательной локальной неоднородности накапливаются положительно заряженные ионы алюминия, создавая вторую локальную неоднородность потенциала, что еще больше усиливает искажение зонной структуры Те (рис. 1, б). Из-за локальных флуктуаций концентрации примесей (рис. 1, в) возникают крупномасштабные флуктуации потенциалов краев валентной зоны и зоны проводимости (по аналогии с ситуацией в сильнолегированных компенсированных полупроводниках). В результате много свободных носителей заряда собираются в, так называемых, электронно-дырочных каплях.

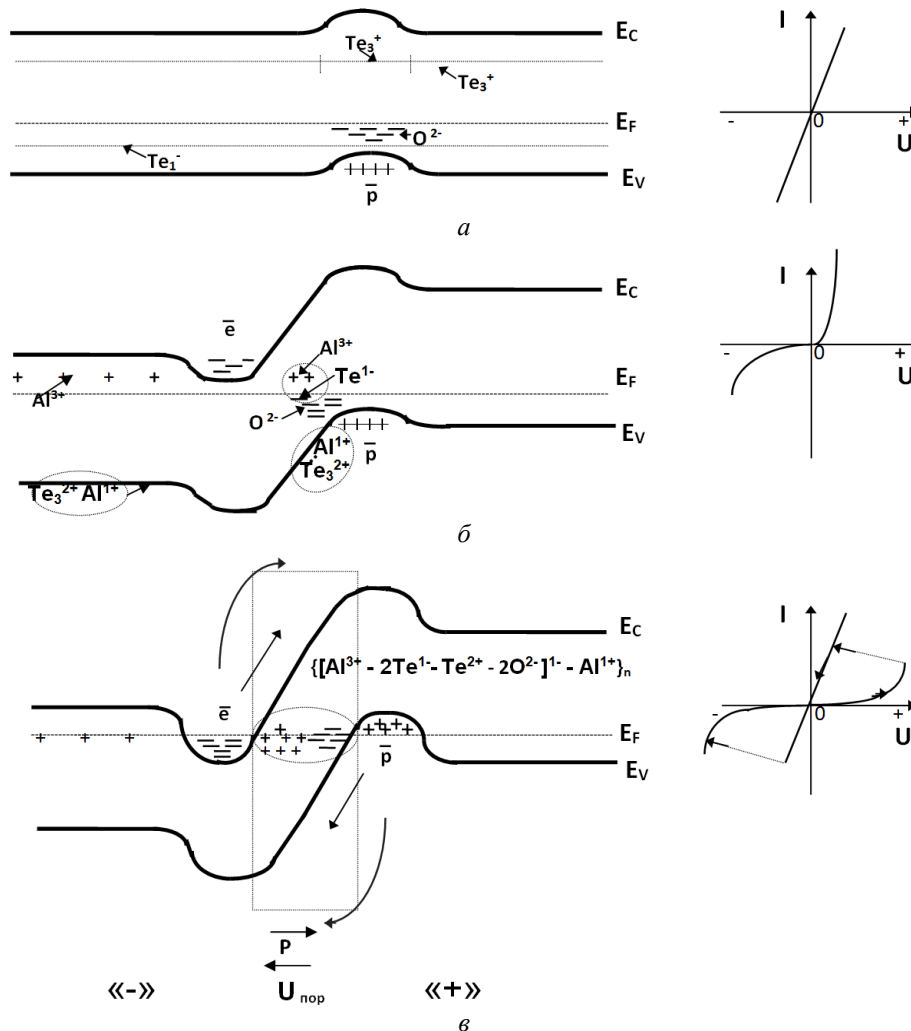


Рис. 1. Зонные диаграммы структуры Al-Te<sub>1</sub>-D(T)-Te<sub>2</sub>-Me на разных этапах ее изготовления: а – напуск кислорода в вакуумную камеру (начальная стадия); б – миграция Al и формирование первых диполей –  $\{[\text{Al}^{3+} - 2\text{Te}^{1-} - \text{O}^{2-}]^1 - \text{Al}^{1+}\}$  в промежуточной стадии; в – объединение диполей в один дипольный кластер:  $\{[\text{Al}^{3+} - 2\text{Te}^{1-} - \text{Te}^{2+} - 2\text{O}^{2-}]^1 - \text{Al}^{1+}\}_n$  в завершающей стадии

С правой стороны на рис.1 от каждой зонной диаграммы показаны ВАХ, характеризующие каждый из этапов формирования тонкопленочной структуры.



Рис. 2. Поверхность пленки теллура, осажденной на алюминиевую подложку при скорости осаждения  $V = 8,0$  нм/с и толщине,  $d = 150$  нм ( $\times 50\ 000$ )

На активных структурных дефектах пленки Те при участии ионов адсорбированного кислорода в обменных процессах образуются достаточно сложные дипольные кластеры:  $[Al^{3+}-2Te_3^{1-}-2O^{2-}-Te_3^{2+}]^{1-}$  –  $Al^{1+}$  с гигантским дипольным моментом. Некоторое количество свободных носителей, сконцентрированных в электронно-дырочных каплях, локализируются в результате кулоновского притяжения дипольных кластеров, поэтому начинает сказываться эффект уменьшения экранирования зарядов дефектных центров. Дефекты пленок становятся более эффективными центрами захвата ионов, так как усиливается гибридизация их связей с примесями. Длинные резонансные ковалентные связи становятся более короткими ( $\pi^*$  преобразуются в  $\pi$ -молекулярные орбитали). Соответственно, уровни доноров  $Al^{3+}$  смещаются к середине запрещенной зоны (рис. 1, в). Почти не связывающие –  $\sigma_g(LP)$  орбитали начинают проявлять свойства жестких связывающих  $\sigma_g(LP)$  орбиталей, с образованием в валентной зоне глубоких состояний. Ионизированные примеси алюминия за счет гибридизации связей и кулоновского взаимодействия с противоположно заряженными дефектами локализируются в глубоких потенциальных ямах. Поэтому даже при достижении критической концентрации примесей алюминий во второй локальной области  $N = N_{кр.}$ , при которой выполняются условия  $N_{кр.} \gg r_0$ ,  $N_{кр.}^{-1/3} \gg a_v$ , где  $r_0$  – радиус экранирования,  $a_v$  – борковский радиус, в пленках Те не появляется квазиметаллическая проводимость.

Таким образом, увеличение концентрации диполей способствует увеличению количества локализованных носителей, сконцентрированных в электронно-дырочных каплях. В результате общее сопротивление структуры резко возрастает. Кроме того, дальнейшее увеличение концентрации диполей на дефектах пленки Те усиливает диполь-дипольное взаимодействие. При увеличении концентраций диполей расстояние между ними уменьшается. При достижении определенного критического значения  $N_{кр.}$  взаимодействие между диполем приобретает кооперативный характер, что сводится к взаимной их ориентации и формированию единого дипольного момента. Единый дипольный момент индуцирует внутреннее электрическое поле ( $E \approx 10^{6-7}$  В/см), которое вызывает упругие деформации и гигантские искажения гексагональной структуры пленок Те. В результате гексагональная структура пленок Те преобразуется в тетрагональную. Это так называемый процесс самоорганизации. Элементарную ячейку такой тетрагональной структуры можно описать четырьмя дипольными кластерами:  $[Al^{3+}-2Te_3^{1-}-2O^{2-}-Te_3^{2+}]^{1-}$ , вытянутыми вдоль С-оси, совпадающей с кристаллографической С-осью теллура. Такие отрицательно заряженные кластерные цепи связаны между собой посредством  $Al^{1+}$  ионов с образованием координированных –  $\sigma_g(LP)$  связывающих молекулярных орбиталей.

Из-за процесса самоорганизации в тонкопленочной структуре кроме зонных искажений дополнительно формируется резкий потенциальный барьер (рис. 1, в). Общее сопротивление структуры стремится к бесконечности ( $R_{стр} \rightarrow \infty$ ). При  $U \ll U_{пор}$  сопротивление такой самоорганизованной тонкопленочной структуры составляет десятки МОм.

Эффект переключения тонкопленочной структуры под действием внешнего потенциала заключается в том, что при возрастании внешнего электрического поля определенной полярности появляется достаточное количество свободных носителей заряда. Из-за усиления эффекта экранирования невырожденным газом свободных носителей дефектных центров резонансные связи удлиняются. При достижении  $U = U_{пор}$ , находящиеся на ребрах

тетрагональной структуры, положительно заряженные ионы алюминия  $Al^{3+}$  и отрицательно заряженные ионы кислорода  $O^{2-}$ , разрывают уже ставшие менее прочными химические связи и «вытягиваются» из дипольного комплекса вышеупомянутой самоорганизованной тонкопленочной структуры.

Из-за процессов электромиграции нарушается баланс положительных и отрицательных зарядов, оставшихся в дипольном комплексе ионов. Для восстановления электронейтральности в дипольном комплексе при высокой величине внешнего поля ( $E > 10^{5+6} \text{В/см}$ ) и под воздействием сильного, но нестабильного внутреннего поля с участием косвенного обмена электронов орбит теллура происходит перераспределение электронной плотности на оставшихся ионах алюминия разной валентности. Появление сильного внутреннего поля обусловлено миграционной поляризацией, возникшей на границе раздела халькогенидных слоев из-за процесса электромиграции ионов. Под воздействием достаточно сильного внутреннего пьезоэлектрического поля три ближайших иона  $Al^{1+}(s^2)$  отдают по одному электрону иону  $Al^{3+}(s^0)$ , что приводит к образованию трех ионов  $Al^{2+}(s^1)$  и одного электронейтрального атома  $Al^0(p^1)$ . Из-за перестройки ионно-ковалентных связей оставшихся в кластере двух ионов теллура – ( $Te_1^{1-}-Te_3^{1-}$ ) и одного иона алюминия –  $Al^{2+}$  формируется новый элемент вырожденной метастабильной структуры ( $Al^{2+}-Te_3^{1-}-Te_1^{1-}$ ). В новом структурном кластерном образовании общее количество не-связывающих и анти-связывающих молекулярных орбиталей совпадает с количеством связывающих. Это обуславливает его нестабильность, или метастабильность, в отличие от первоначальной стабильной тетраэдрической структуры, где общее количество связывающих орбиталей превышало количество не связывающих. Однако для таких метастабильных кластеров характерно наличие дипольных моментов. Наличие дипольных моментов в открытом состоянии подтверждается измерениями частотной зависимости диэлектрической проницаемости [5]. Такие дипольные моменты выстроены в направлении противоположном направлению внешнего электрического поля.

Следовательно, можно предположить, что после переключения в открытое состояние в активной области тонкопленочных элементов формируется узкая зона из метастабильных кластеров, где сохраняется остаточная внутренняя поляризация:  $P_{in} = -kU_{уд.}$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, связанный с диэлектрической проницаемостью активного материала,  $U_{уд.}$  – напряжение удержания элемента в низкоомном состоянии. Если эти предположения верны, то полученные метастабильные кластеры могут быть «удержаны» и зафиксированы как структурные образования при комнатной температуре не только внешним, но и внутренним полем той же или большей величины и с противоположно направленным вектором. Это так называемый эффект фиксированной «индуцированной поляризации». В связи с этим электромигрирующие по октаэдрическим пустотам под действием внешнего напряжения ионы алюминия  $Al^{3+}$  и кислорода  $O^{2-}$  могут индуцировать появление в слоях активного материала, окружающих данные метастабильные кластеры, эффект стабильно-фиксированной («замороженной») поляризации с  $P_{ind.} \geq P_{in.}$  В этом случае будет наблюдаться эффект памяти. И наоборот, когда в этих слоях активного материала стабильно-фиксированная поляризация мала, то при уменьшении внешнего напряжения ( $U \leq U_{уд.}$ ) собственные электрические поля самих кластеров притянут к себе сместившиеся и незафиксированные ионы алюминия и кислорода. Поэтому при величине внешнего напряжения  $U \leq U_{уд.}$  произойдет обратное перераспределение электронной плотности на катионах, что приведет к снятию вырождения и к восстановлению структурного образования, ответственного за закрытое состояние. Такой элемент обладает характеристиками порогового переключения.

### Заключение

Доказано, что изменяя только один технологический параметр – скорость осаждения тонких пленок теллура при абсолютно идентичных остальных технологических операциях и материалах, можно получить тонкопленочные структуры, обладающие как характеристиками элементов памяти, так и элементов порогового переключения.

## Список литературы

1. Троян Е.Ф., Колосницын Б.С., Данько В.Н. Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных халькогенидных полупроводниках // Сб. трудов 10-й Междунар. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». СПб: ФТИ им. Иоффе, 2016. С. 113–114.
2. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химические свойства поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 340 с.
3. Hans Luth. Solid Surfaces, Interfaces, and Thin Films. Berlin: Springer, 2012. 577 p.
4. Infrared Absorption of Ag- and Cu- Photodoped Chalcogenide Films / A.I. Stetsun et.al. // J. Non-Crys. Sol. 1996. Vol. 202. P. 113–121.
5. Suntola T., Tianen O.J.A. Frequency-dependent conductivity and capacitance in chalcogenide thin films // Thin Solid Films. 1972. Vol.12, № 2. P. 227–230.

## References

1. Trojan E.F., Kolosnitsyn B.S., Dan'ko V.N. Jeffecty pamjati i perekljuchenija v tonkoplenochnyh hal'kogenidnyh poluprovodnikah // Сб. trudov 10-j Mezhdunar. konf. «Amorfnye i mikrokrystallicheskie poluprovodniki». SPb: FTI im. Ioffe, 2016. S. 113–114. (in Russ.)
2. Vol'kenshtejn F.F. Fiziko-himicheskie svojstva poverhnosti poluprovodnikov. M.: Nauka, 1973. 340 s. (in Russ.)
3. Hans Luth. Solid Surfaces, Interfaces, and Thin Films. Berlin: Springer, 2012. 577 p.
4. Infrared Absorption of Ag- and Cu- Photodoped Chalcogenide Films / A.I. Stetsun et.al. // J. Non-Crys. Sol. 1996. Vol. 202. P. 113–121. (in Russ.)
5. Suntola T., Tianen O.J.A. Frequency-dependent conductivity and capacitance in chalcogenide thin films // Thin Solid Films. 1972. Vol.12, № 2. P. 227–230.

### Сведения об авторах

Колосницын Б.С., к.т.н., профессор кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Троян Е.Ф., к.т.н., директор ЗАО «Новые европейские инновационные технологии».

### Information about the authors

Kolosnitsyn B.S., PhD, professor of micro- and nanoelectronics department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Troyan E.F., PhD, director of CJSC «New european innovative technologies».

### Адрес для корреспонденции

220079, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. Кальварийская, д. 25,  
ЗАО «Новые европейские  
инновационные технологии»  
тел. +375-29-757-78-01;  
e-mail: troevfe@gvail.com;  
Троян Евгений Федорович

### Address for correspondence

220079, Republic of Belarus,  
Minsk, Kalvariyskaya st., 25,  
CJSC «New Europe Innovative Tecnologue»  
tel. +375-29-757-78-01;  
e-mail: troevfe@gvail.com;  
Troyan Yevgeny Fedorovich