

УДК 539.216.2:546.24

ЭФФЕКТЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ПАМЯТИ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Б.С. КОЛОСНИЦЫН¹, Е.Ф. ТРОЯН²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

²Новые 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 p-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 p-электронов (lone-pare). Кристаллическая структура Te гексагональная и анизотропная.

Методика эксперимента

Измерение электрических характеристик проводили на многослойных тонкопленочных структурах: Al–Te(1)–TeO₂–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 $Al-Te(1)-TeO_2-Te(2)-Me$ 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 $U_{пор} = 3,5–4,0$ 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).

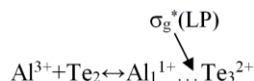
Теоретический анализ

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 $Te(1)$. 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 π^* 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 Al^{3+} и слабо связывающие состояния акцепторов – 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.

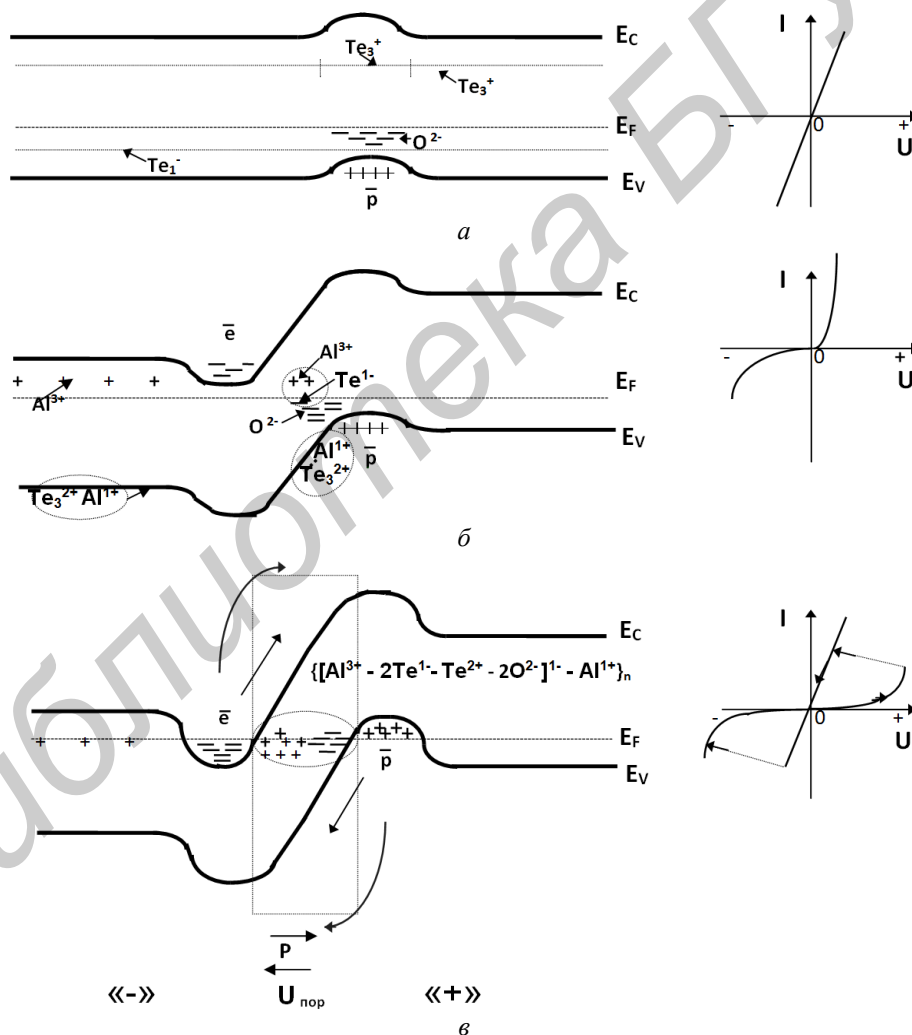


Рис. 1. Зонные диаграммы структуры Al-Te₁-D(T)-Te₂-Me на разных этапах ее изготовления: а – напуск кислорода в вакуумную камеру (начальная стадия); б – миграция Al и формирование первых диполей – $\{[\text{Al}^{3+} - 2\text{Te}^{1-} - \text{O}^{2-}]^1 - \text{Al}^{1+}\}$ в промежуточной стадии; в – объединение 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 (π^* преобразуются в π -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., Kolosnicyn B.S., Dan'ko V.N. Jeffekty 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

Kolosnitcin 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