

Эффект электрического переключения проводимости с памятью в структуре Ag-GeS:Nd-Ag

Р. С. Мадатов, А. С. Алекперов, А. О. Дашдемиров, А. М. Аллахвердиев

Тонкие фоточувствительные пленки моносульфида германия отлично подходят в качестве сырья при производстве солнечных панелей. Наряду с этим качеством, тонкие пленки GeS обладают эффектами переключения и памяти. Исследовано явление электрического переключения проводимости с памятью в структуре металл-диэлектрик-металл с диэлектрической пленкой GeS:Nd. Установлено, что структура многократно воспроизводима, переключается из высокоомного в низкоомное состояние и обратно под действием электрического напряжения. Показано, что явления переключения проводимости и памяти связаны с электронно-термическими процессами, которые приводят к фазовому переходу в материале диэлектрика и формированию проводящего канала. Определены параметры электрического переключения с памятью и влияние гамма лучей на эти параметры.

Ключевые слова: эффект электрического переключения, тонкие пленки, комплексы, термическое распыление, вольт-амперная характеристика, электронно-термические процессы, напряжение обратного переключения.

Введение

В последние годы развитие физики полупроводников в значительной степени связано с разработкой методов получения тонких пленок и исследованием их свойств. В настоящее время в более современных электронных схемах осаждение пленок производится на диэлектрических подложках (сапфир, кварц, ситалл). Тонкопленочные структуры на основе аморфных полупроводников и родственных им материалов интенсивно исследуются на протяжении четырех десятилетий и успешно используются для регистрации и отображения информации, а также в солнечной энергетике. Задачей сегодняшнего дня является разработка способов получения аморфных пленок, обладающих повышенным информационным быстродействием и невысокой потребляемой мощностью.

Развитие микроэлектроники, средств информационной техники вызывает необходимость разработки элементов, обладающих качественно новыми возможностями для записи, обработки и хранения информации [1–4]. Обнаруженный в последнее время эффект электрического переключения проводимости с памятью в структурах с тонкопленочными диэлектриками открывает новые пути создания различного рода переключателей [5]. Основными особенностями этого эффекта являются малые времена и энергии переключения, неограниченное число циклов переключения, большая разница в сопротивлениях высокоомного и низкоомного состояний [6]. Явлению переключения проводимости в пленочных материалах присущи общие закономерности, как и тот факт, что до настоящего времени нет единой теории перехода из высокоомного состояния в низкоомное и обратно.

Кристаллы GeS всегда вырастают с высокой концентрацией (10^{17} – 10^{18} см⁻³) катионных вакансий, формируют *p*-тип проводимости. Введение примесных атомов Nd в решетку GeS приводит к «залечиванию» этих вакансий. Локализуясь в вакансиях, атомы Nd отдают свои валентные электроны сере, уменьшая тем самым общую концентрацию дырок, что приводит к резкому увеличению удельного сопротивления. Эффективность самокомпенсации (СК) определяется шириной запрещенной зоны, ионным радиусом примесного атома, энергией связи атомов в решетке. Результаты многочисленных экспериментов пока-

Мадатов Рагим Селим оглы¹, зав. лабораторией, профессор, д.ф.-м.н.

Алекперов Айдын Сафарбек оглы², доцент.

Дашдемиров Арзу Орудж оглы², декан.

Аллахвердиев Азер Мустафа-Камал оглы², доцент.

¹ Институт радиационных проблем НАНА.

Республика Азербайджан, 1143, Баку, ул. Б. Вахабзаде, 9.

² Азербайджанский государственный педагогический университет.

Республика Азербайджан, 1000, Баку, ул. Гаджибекли, 68.

Тел. +99455 439-77-22. E-mail: aydin60@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 11 июля 2017 г.

зывают, что более широкозонные кристаллы и полупроводники с аморфной модификацией подвергаются СК в большой степени [7, 8]. Кристаллический GeS с шириной запрещенной зоны 1,65 эВ и аморфной модификацией обладает таким качеством. Возможность получения очень низких концентраций носителей тока с помощью СК позволяет использовать этот метод для изготовления высокоскоростных электронных ключей. Наряду с этими качествами примеси РЗЭ образуют зародыши кристаллизации, что способствует быстрому переходу системы из высокоомного состояния в низкоомное состояние. Поэтому тонкие пленки с примесью Nd считаются более подходящим материалом, чем сама матрица GeS. А что касается радиационного облучения, то под воздействием малых доз гамма-облучения (~30 крад) фотопроводимость моносульфида германия увеличивается на 30 % [9].

Целью данной работы являлось систематическое исследование явления электрического переключения проводимости с памятью в структуре металл-диэлектрик-металл (МДМ) с диэлектрической пленкой GeS:Nd в интересах выяснения физической природы происходящих процессов.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала для напыления использовался поликристаллический GeS:Nd, синтезированный методом прямого сплавления. Рассчитанные стехиометрические навески Ge, S и Nd загружались в кварцевую ампулу длиной 15÷20 см и диаметром 1,8 см. Ампула откачивалась до давления 10^{-3} мм рт.ст. и запаивалась. Во избежание взрыва, германий был измельчен в порошок, а количество вещества было ограничено до 10÷15 г. Процесс синтеза осуществлялся в два этапа: сначала ампула в печи нагревалась со скоростью 3÷5 град/мин до 300 °С и выдерживалась до 10÷12 ч. Затем температура повышалась со скоростью 2÷3 град/мин до полного плавления германия и выдерживалась 18÷20 ч. Долговременные выдержки ампулы при такой температуре позволили получить однородные поликристаллы GeS:Nd.

Образцы для измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) представляли собой структуры Ag-GeS:Nd-Ag типа «сэндвич». Нижним электродом структуры являлся сплошной слой серебра. Диэлектрические пленки GeS:Nd получались методом термического напыления порошкообразного поликристалла соответствующего состава в вакууме $\sim 5 \times 10^{-6}$ мм рт.ст. из молибденовой лодочки на установке типа ВУП-5. Держатель подложки размещался непосредственно над испарителем на расстоянии 15÷18 см. Толщину тонких

пленок GeS:Nd измеряли при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4, и она составляла $0,5 \div 0,7$ мкм. В качестве верхнего точечного электрода использовался игольчатый прижимной электрод из серебра площадью 5×10^{-2} мм².

Исследования ВАХ проводились на постоянном токе с использованием электрометрического вольтметра В7-30. Кинетика переключения проводимости тонкой пленки исследовалась на запоминающем осциллографе С8-9А. Для ограничения энергии, вводимой от источника питания в образец при переключении в низкоомное состояние, последовательно со структурой включалось нагрузочное сопротивление, величина которого варьировалась от 1 кОм до 20 МОм. В процессе переключения сопротивление МДМ-структуры изменялось на 5÷6 порядков, причем величина сопротивления образца в высокоомном состоянии зависела от значения нагрузочного сопротивления.

Рентгенографический и микроструктурные анализы показывают, что тонкие пленки, полученные методом термического распыления на сапфировые подложки, являются аморфными. Удельное сопротивление этих пленок примерно в 100 раз превышает удельное сопротивление кристаллов соответствующего состава.

Для определения влияния гамма-лучей на эффект переключения в тонких пленках и оценки их радиационной стойкости образцы подверглись гамма-облучению с разными дозами. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре на установке РХУНД-20000 от источника Co^{60} с мощностью дозы в зоне облучения $\sim 1,37$ рад/с.

Экспериментальные результаты

Аналогичный эффект электрического переключения проводимости с памятью проявляется в пленочных структурах Ag-GeS:Nd-Ag. В отличие от дисульфида германия, моносульфид германия не поддается стеклованию и поэтому в неупорядоченном состоянии может быть получен путем термического испарения в вакууме на холодные подложки, т. е. только в виде тонких аморфных пленок. Кратность изменения сопротивления при переключении ($\sim 10^5$), время переключения ($\sim 10^{-6}$ с), радиационная стойкость отвечают современным требованиям. Изготовленные структуры в исходном состоянии обладали практически симметричными ВАХ и имели высокое сопротивление ($R_{\text{вык}} = 10^8 \div 10^{10}$ Ом). Как видно из приведенного рисунка, при повышении порогового напряжения происходит резкое уменьшение сопротивления образца и переключение его в низкоомное состояние. Сопротивление структуры в низкоомном состоянии лежит в пределах $R_{\text{вк}} = 10^3 \div 10^5$ Ом. Полученное состояние устойчиво и сохраняется во времени при отключении питания.

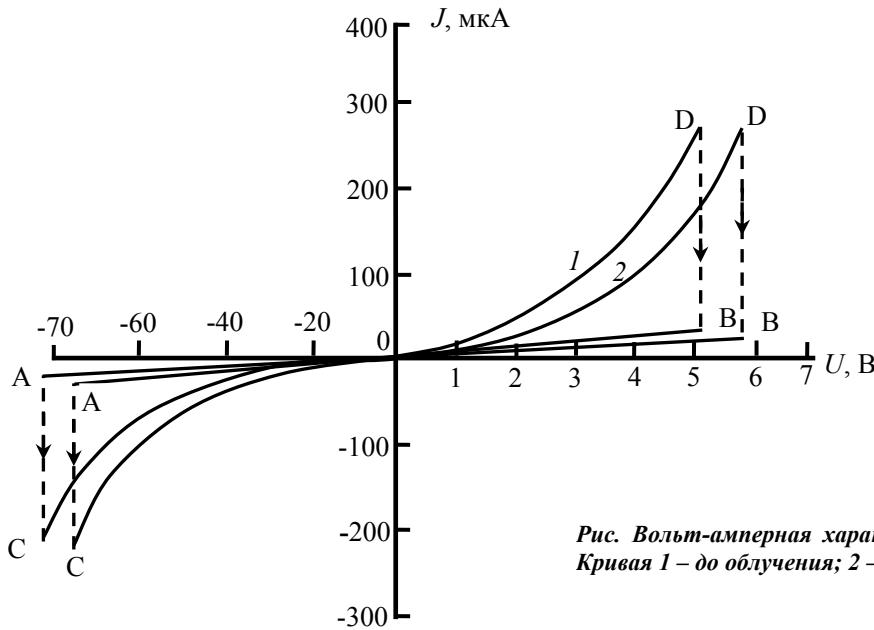


Рис. Вольт-амперная характеристика структуры Ag-GeS:Nd-Ag. Кривая 1 – до облучения; 2 – после гамма облучения дозой 30 крад.

Переключение структуры в исходное состояние осуществляется при противоположной полярности прикладываемого напряжения, когда величина тока через образец достигает значения 250÷300 мкА. При этом напряжение обратного переключения лежит в пределах $U_{\text{вык}} = 60\div 70$ В. Структура многократно переключается из одного состояния в другое и обратно, причем оба состояния сохраняются длительное время (более 10 суток) при комнатной температуре и выключенном напряжении. Время переключения проводимости при действии одиночного импульса напряжения для различных образцов лежит в пределах 0,5÷1,0 мкс.

Как показывают многочисленные исследования, примеси редкоземельных элементов (РЗЭ) оказывают влияние на формирование поликристаллической тонкой пленки, но малые температуры подложки уменьшают отношение скорости ориентированного роста зародков к скорости неориентированного роста.

Таким образом, можно прийти к такому выводу, что примесные атомы РЗЭ и атомные кластеры, формирующиеся вокруг этих атомов, способствуют рекристаллизации тонкой пленки. Однако низкие температуры подложки замораживают процесс осаждения атомов в позициях и останавливают процесс рекристаллизации по всей поверхности тонкой пленки. Характерными для эффекта переключения являются большая разница в сопротивлениях высокоомного и низкоомного состояний, неограниченное число циклов переключения при оптимальном выборе режима переключения, а также их малые времена.

Обсуждение результатов

Ямада [10] первым определил, что для применения эффектов переключения и памяти надо искать не материалы, которые легко аморфизируются, а материалы, которые быстро кристаллизуются. Заметим, что именно этим требованиям отвечают халькогенидные стеклообразные полупроводники и аморфные тонкие пленки с примесями редкоземельных элементов.

В настоящее время существуют две точки зрения на природу эффекта переключения в тонких пленках. Согласно первой теории, эффект переключения связан с так называемым обратимым электронно-тепловым пробоем [11]. По другой теории, природа эффекта переключения чисто электронная [12]. Коломиец и др. [13] показали, что тепловая теория хорошо описывает экспериментальные зависимости эффекта переключения в толстых слоях, а именно, толщиной более 10 мкм. В тонких пленках величина порогового электрического поля значительно выше, поэтому возрастает роль электронного компонента эффекта переключения.

Переключение проводимости с памятью связано со структурными изменениями материала, которые вызываются разогревом под действием электрического поля [2], с изменением элементного состава материала [14] или с массопереносом материала электрода под действием электрического поля [15]. Атомы РЗЭ, в том числе Nd, характеризуются чрезвычайной химической активностью [16]. Активно ведут себя РЗЭ и в аморфной среде, так, как аморфная матрица предоставляет «комфортные» условия для формирования практически ненапряженных кластеров, в состав которых вхо-

дят атомы РЗЭ и кислород [17]. Упругое кулоновское или химическое взаимодействие с участием атомов основного вещества, РЗЭ и кислорода может приводить к образованию в тонкой пленке различного рода комплексов. Многие из образующихся в результате таких взаимодействий комплексов обладают достаточно высокой устойчивостью и оказывают существенное влияние на формирование пленки.

Особенностью аморфных тонких пленок GeS:Nd является их сильно неупорядоченная система, которая определяет неравномерное распределение тока и температуры в диэлектрике, а также формирование канала проводимости. Увеличение плотности тока ведет к повышению температуры в канале, что приводит к дальнейшему увеличению тока. Образование памяти происходит с фазовым переходом первого рода, происходящим в канале слоя оксида неодима. Совместное действие электрического поля и температуры вызывает разрыв кулоновских связей Nd₂O₃ и образование ионов неодима, которые дрейфуют в электрическом поле к отрицательному электроду и формируют металлический канал. По мере накопления ионов неодима у отрицательного электрода толщина диэлектрического слоя уменьшается, а напряженность электрического поля возрастает, что вызывает дальнейшее увеличение тока. Наличие положительной обратной связи в канале приводит к быстрому процессу образования проводящего металлического канала из неодима в матрице переключающего слоя и переключение элемента в

низкоомное состояние, которое запоминается и сохраняется.

При пропускании тока в обратном направлении, величина которого больше порогового значения, материал проводящего канала разогревается. Это приводит к взаимной диффузии и химическому взаимодействию атомов неодима и кислорода с образованием Nd₂O₃. При этом область проводящего канала восстанавливает свои диэлектрические свойства, и структура переключается в исходное высокоомное состояние.

Как видно из представленной таблицы, после гамма-облучения дозой 30 крад концентрация глубоких уровней возрастает более чем в два раза. В результате, сечение захвата носителей тока увеличивается, ток уменьшается. Полученный результат также подтверждается из вольт-амперной характеристики структуры Ag-GeS:Nd-Ag, которая приведена на рисунке. С другой стороны, при облучении малыми дозами гамма-лучей (30÷50 крад) в аморфных полупроводниках происходит частичное упорядочение структуры, увеличение размеров кристаллитов, уменьшение доля аморфной фазы в тонких пленках [18]. Благодаря этому процессу резко возрастает быстродействие и число циклов переключения, улучшаются свойства полупроводниковых материалов для изготовления быстродействующих электронных переключателей.

При увеличении дозы облучения до 100 крад параметры переключения ухудшаются, структура деградирует и фазовый переход не обнаруживается.

Таблица

Некоторые кинетические параметры тонкой пленки GeS:Nd

Образец GeS:Nd	Концентрация мелких уровней, см ⁻³	Концентрация глубоких уровней, см ⁻³	Энергия мелких уровней, эВ	Энергия глубоких уровней, эВ
До облучения	3,54×10 ⁷	2,23×10 ⁹	0,04	1,26
После облучения	3,46×10 ⁷	5,61×10 ⁹	0,06	1,49

Заключение

Анализ проведенных исследований показывает, что наиболее вероятным механизмом переключения проводимости и памяти являются электронно-термические процессы, происходящие в локальных участках аморфной тонкой пленки GeS:Nd вследствие неравномерного распределения тока. Эти процессы приводят к фазовому переходу и формированию проводящего канала. Атомы Nd частично залечивают дефекты структуры аморфных пленок, что приводит к улучшению структуры и электронных параметров пленок.

Возрастание размеров кристаллитов при гамма-облучении малыми дозами (30 крад) значительно увеличивает информационное быстродействие и число циклов, что в конечном итоге позво-

ляет расширить практическое применение электронных ключей и элементов памяти на основе аморфных пленок. При увеличении дозы гамма-облучения до 100 крад разрушается канал проводимости, и фазовый переход не осуществляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старос Ф. Г., Крайзмер Л. П. Полупроводниковые интегральные запоминающие устройства. – Л.: Энергия, 1973.
2. Лямичев И. Я., Литвак И. И., Ощепков Н. А. Приборы на аморфных полупроводниках и их применение. – М.: Сов. радио, 1976.
3. Бродски М. Аморфные полупроводники и приборы на их основе. – М.: Металлургия, 1986.
4. Рожков В. А., Шалимова М. Б. // ФТП. 1993. Т. 27. № 5. С. 438.
5. Фефелов С. А., Казакова Л. П., Козюхин С. А., Цэндин К. Д., Арсова Д., Памукчиева В. // ЖТФ. 2014. Вып. 4. С. 80.

6. Богославский Н. А., Цэндин К. Д. // ФТП. 2012. Т. 46. № 5. С. 577.
7. Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1994. Т. 28. № 3. С. 369.
8. Агринская Н. В., Мацовец Т. В. // ФТП. 1994. Т. 28. № 9. С. 1505.
9. Мадатов Р. С., Алекперов А. С., Гасанов О. М., Байрамов Р. Б. // Прикладная физика. 2014. № 5. С. 76.
10. Yamada N., Ohno E., Nuskiuchi K. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. No. 5. P. 2849.
11. Eacton D. L., Americ J. // Ceramic Soc. 1964. No. 11. P. 554.
12. Mott N.F. // Contemp. Phys. 1969. No. 10. P. 125.
13. Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А. // Радиотехника и электроника. 1963. № 8. С. 2097.
14. Bullock D. C., Epstein D. J. // Appl. Phys. Lett. 1970. No. 17. P. 199.
15. Малахов Б. А., Покалякин В. И., Горелов А. Н., Ормонт А. Б. // Микроэлектроника. 1978. № 7. С. 463.
16. Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф. // ФТП. 1990. Т. 24. № 4. С. 610.
17. Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 5. С. 513.
18. Мак В. Т. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 12. С. 17.

PACS: 72.40.+W, 76.30Kg, 78.20, 79.60.-i

Effect of electrical switching of conductivity with memory in the Ag-GeS:Nd-Ag structure

R. S. Madatov¹, A. S. Alekperov², A. O. Dashdemirov², and A. M. Allahverdiyev²

¹Institute of Radiation Problems of ANAS
9 B. Vakhbazade str., Baku, 1143, Azerbaijan

²Azerbaijan State Pedagogical University
68 U. Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan
E-mail: aydin60@inbox.ru

Received July 11, 2017

The result of an investigation of the electric-memory effect in layered structures based on GeS:Nd thin films are presented. The characteristics of the high-resistance and low-resistance states of the metal-insulator-metal structure are determined by the methods of current-voltage characteristics and the regularities of the effect of electrical switching of conductivity and memory. The influence of gamma rays on these processes are investigated.

Keywords: electric switching effect, thin films, complexes, thermal spraying, current-voltage characteristics, electron-thermal processes, reverse switching voltage.

REFERENCES

1. F. G. Staros and L. P. Krayzmer, *Semiconductor Integrated Memory Devices*. (Energy, Leningrad, 1973) [in Russian].
2. I. Ya. Lamichev, I. I. Litvak, and N. A. Oschepkov, *Devices on Amorphous Semiconductors and Their Application*. (Sov. Radio, Moscow, 1976) [in Russian].
3. M. Brodsky, *Amorphous Semiconductors and Their Application* (Metallurgiya, Moscow, 1986) [in Russian].
4. V. A. Rozhkov and M. B. Shalimova, *Semiconductors* **27** (5), 438 (1993).
5. S. A. Fefelov, I. P. Kazakova, S. A. Kozyukhin, K. D. Tsendin, D. Arsova, and V. Pamukchiyeva, *Technical Physics*, No. 4, 80 (2014).
6. N. A. Bogoslavsky and K. D. Tsendin, *Semiconductors* **46** (5), 577 (2012).
7. V. I. Kaidanov, S. A. Nemov, and Yu. I. Ravich, *Semiconductors* **28** (3), 369 (1994).
8. N. V. Agrinskaya and T. V. Mashovets, *Semiconductors* **28** (9), 1505 (1994).
9. R. S. Madatov, A. S. Alekbarov, O. M. Hasanov, and R. B. Bayramov, *Prikl. Fiz.*, No. 5, 76 (2014).
10. N. Yamada, E. Ohno, and K. Nuskiuchi, *J. Appl. Phys.* **69** (5), 2849 (1991).
11. D. L. Eacton and J. Americ, *Cemarc Soc.*, No. 11, 554 (1964).
12. N. F. Mott, *Contemp. Phys.*, No. 10, 125 (1969).
13. B. T. Kolomites and E. A. Lebedev, *Sov. Radioengineering and electronics*, No. 8, 2097 (1963).
14. D. C. Bullock and D. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, No. 17, 199 (1970).
15. B. A. Malakhov, V. I. Pokalyakin, A. N. Gorelov, and A. B. Ormont, *Mikroelektronika*, No. 7, 463 (1978).
16. V. F. Masterov and L. F. Zacharenkov, *Semiconductors* **24** (4), 610 (1990).
17. M. G. Milvidski and V. V. Chaldishev, *Semiconductors* **32** (5), 513 (1998).
18. B. T. Mak, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **15** (12), 17 (1989).