

УДК 621.383.415

Эффект переключения и памяти в слоистых кристаллах GeS

Р. С. Мадатов, А. С. Алекперов, О. М. Гасанов

Эффекты переключения и памяти в полупроводниках были открыты в середине 50-х годов. Только в 90-х годах японские ученые предложили новую систему халькогенидных стеклообразных полупроводников, которые отличаются своей стабильностью и высокой скоростью фазовых переходов. Моносulfид германия может находиться как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях, и это позволяет использовать слоистые кристаллы GeS в современных носителях информации

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

Ключевые слова: вольтамперная характеристика, эффекты переключения и памяти, высокоомное и низкоомное состояния, шнур тока, отрицательное дифференциальное сопротивление, пороговое значение напряжения, тепловой и электронные механизмы, гамма-излучение, редкоземельные металлы.

Введение

Среди полупроводниковых материалов, которые могут быть использованы для регистрации оптической информации и голограмм, значительный интерес представляют слоистые кристаллы. К ним, в частности, относятся кристаллы GeS [1]. Недавно в Университете Северной Каролины (США) было создано уникальное устройство из сульфида германия. Тонкие пластины, которые получены быстрым охлаждением, способны содержать большое количество ионов лития. Данный материал отлично подходит в качестве сырья при производстве солнечных панелей. Наряду с этим качеством слоистый монокристалл GeS обладает эффектами переключения и памяти [2].

Цель данной работы состояла в изучении эффекта переключения, а также влияния на этот процесс атомов примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) и воздействия гамма-излучения.

Методика эксперимента

Специально нелегированные и легированные РЗЭ (Nd, Sm, Gd) монокристаллы GeS выра-

щивались методом Бриджмена в запаянных и предварительно откачанных до давления 10^{-4} мм. рт. ст. кварцевых ампулах с внутренним диаметром 18—20 мм и длиной 200 мм. В качестве исходного материала для синтеза кристаллов использовались: германий с удельным сопротивлением 50 Ом·см, сера марки «B5», неодим марки «Нм-2», самарий марки «См-2» и гадолиний марки «Гм-1». Во избежание взрыва ампулы количество вещества ограничивалось величиной до 10—15 грамм. Следует отметить, что для полной безопасности германий до взвешивания был измельчен в порошок [3].

Процесс синтеза осуществлялся в два этапа: сначала ампулы нагревали в печи со скоростью 3—5 град/мин до 300 °С и выдерживали 10—12 часов. Затем температура повышалась до полного плавления германия со скоростью 2—3 град/мин и выдерживалась 18—20 часов.

Во время выращивания монокристалла температура верхней части печи была на 50 °С больше, а нижней части на 50 °С меньше температуры плавления соответствующего вещества. Скорость движения ампулы с веществом в печи была 2—3 мм/час, что вполне достаточно для создания монокристаллов. Температура плавления поликристаллов была определена дифференциально-термическим анализом.

Монокристаллы образовались в виде плоскопараллельных пластин с размерами $15 \times 1 \times 0,1$ мм. Образцы для исследования представляли собой сэндвич из структуры «металл—монокристалл—металл». Для исследования эффектов переключения и памяти на нижнюю грань кристалла наносился сплошной электрод из серебра, а на верхнюю грань через специальную маску в разные места поочередно наносились электроды из сереб-

Мадатов Рагим Селим оглы¹, зав. лабораторией.

Алекперов Айдын Сафарбек оглы², доцент.

Гасанов Октай Маилович², доцент.

¹Институт радиационных проблем НАНА.

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

²Азербайджанский государственный педагогический университет.

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

Тел. +99451 946-57-78.

E-mail: aydin60@inbox.ru, 1959oktay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 6 июля 2015 г.

© Мадатов Р. С., Алекперов А. С., Гасанов О. М., 2015

ра методом вакуумного испарения из единого источника. Испарение серебра проводилось в ростовой камере, откаченной до давления 10^{-6} мм. рт. ст. В качестве испарителя применялся нагреваемый электрическим током графитовый цилиндр. Держатель монокристалла размещался непосредственно над испарителем. Температура подложек регулировалась посредством плоской резистивной печи. Кристалл в целях стабилизации параметров паровой фазы во время осаждения Ag находился на металлическом экране системы испарения. Толщина пленок контролировалась временем испарения и достигала 1—2 мкм.

Экспериментальные результаты

Для всех кристаллов GeS и $\text{Ge}_{0,995}\text{Ln}_{0,005}\text{S}$ (Ln = Nd, Sm, Gd) при комнатной температуре и при прочих одинаковых условиях, наблюдались ВАХ с резко выраженным участком отрицательного дифференциального сопротивления (рис. 1).

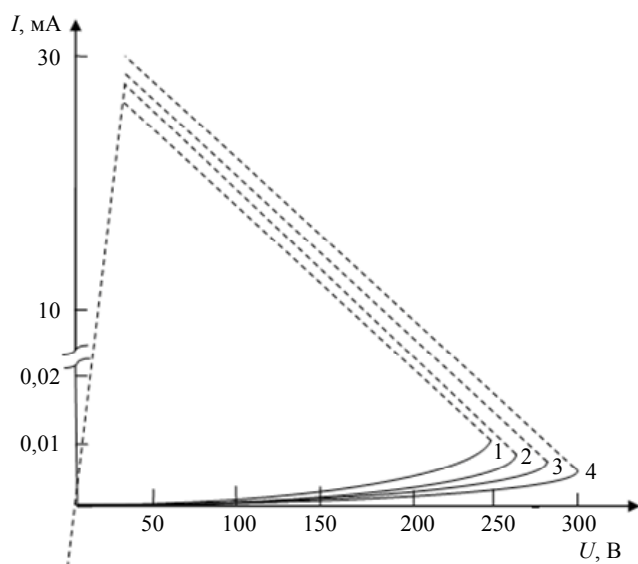


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики монокристаллов при комнатной температуре: 1 — GeS; 2 — $\text{Ge}_{0,995}\text{Gd}_{0,005}\text{S}$; 3 — $\text{Ge}_{0,995}\text{Sm}_{0,005}\text{S}$; 4 — $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$

При малых напряжениях электрического поля все образцы находились в высокоомном состоянии и соответствующие значения удельного темнового сопротивления приведены в таблице.

Вещество	ρ_m , Ом·см $T = 300$ К	Кратность изменения тока в момент пере- ключения
GeS	10^6 — 10^7	10^2 — 10^3
$\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$	10^{10} — 10^{11}	10^3 — 10^4
$\text{Ge}_{0,995}\text{Sm}_{0,005}\text{S}$	10^9 — 10^{10}	10^3 — 10^4
$\text{Ge}_{0,995}\text{Gd}_{0,005}\text{S}$	10^8 — 10^9	10^3 — 10^4

С увеличением напряжения ток через образец на начальном участке ВАХ растет по линей-

ному закону, а затем по степенному с показателем 2—4 и далее при определенном напряжении, которое называется напряжением переключения $U_{пер}$, ток увеличивается скачком, причем величина скачкообразного изменения тока различна для разных материалов и зависит, прежде всего, от сопротивления образца. Как видно из таблицы, примеси РЗЭ существенно увеличивают сопротивление кристалла GeS. Проведенные нами исследования показывают, что наряду с атомами примесей РЗЭ на физические свойства монокристаллов, сильно влияет радиационное излучение, в частности, гамма-излучение, где эффекты переключения и памяти не исключаются. Облучение образцов гамма-квантами осуществлялось на установке, содержащей Co^{60} , при комнатной температуре.

Как видно из рис. 2, при дозе облучения 30 крад эффект переключения происходит при более низких напряжениях, чем для необлученных образцов. При больших дозах облучения (100 крад) эффекты переключения и памяти не происходят.

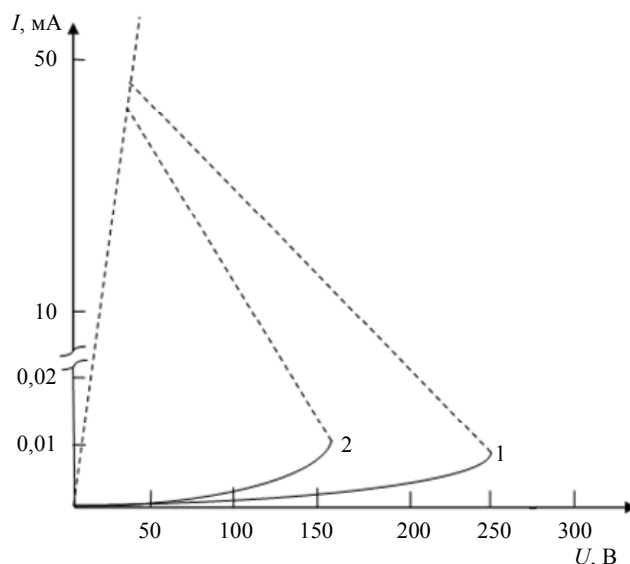


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика монокристалла GeS: 1 — до облучения; 2 — после облучения дозой $\Phi = 30$ крад

Следует отметить, что во всех случаях эффект переключения является запоминающимся и число переключений зависит от параметров кристалла. Образцы находятся длительное время как в высокоомном состоянии, так и в состоянии электрической памяти. Состояние электрической «памяти» можно «стереть» подачей импульса напряжения любой полярности, амплитуда которого равна или выше $U_{пер}$. После возвращения образца в низкопроводящее состояние его параметры сохранялись. Однако ряд существенных трудностей, в том числе нестабильность работы устройств и деградация свойств со временем, привели к снижению интереса к этим физическим явлениям. После того, как группа японских ученых предложила в

качестве материала новую систему халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) типа Ge-Sb-Te, начался новый этап интенсивных исследований эффекта переключения и памяти [5]. Отличительной чертой новой системы от предыдущих устройств является малое время записи, а большая оптическая контрастность между аморфным и кристаллическим состояниями обеспечивает стабильную работу.

Авторы статьи [6] считают, что современные материалы для фазовой памяти должны удовлетворять следующим требованиям:

- в обычных условиях материал должен находиться как в аморфной, так и в кристаллической фазе;

- время кристаллизации при температуре записи не должно превышать нескольких десятков наносекунд;

- различия между удельными сопротивлениями аморфной и кристаллической фаз должны быть не менее чем на порядок;

- материал должен выдерживать большое количество циклов перезаписи.

Отношение удельных сопротивлений аморфных и кристаллических состояний в моносulfиде германия гораздо выше, чем это предусмотрено. Это означает, что GeS отличается высокой стеклообразующей способностью, что в результате приводит к большому оптическому контрасту.

В отличие от GeS, в тройных соединениях $\text{Ge}_{0,995}\text{Ln}_{0,005}\text{S}$ (Ln = Nd, Sm, Gd) атомы PЗЭ увеличивают удельное сопротивление и напряжение, но уменьшают стеклообразующую способность матрицы GeS. В связи с этим данные вещества не представляют практического интереса и поэтому в дальнейшем нами не исследовались. Гораздо больший практический интерес представляет моносulfид германия после его облучения дозой в 30 крад, так как они отвечают вышеуказанным требованиям.

Обсуждение результатов

Несмотря на то, что эффекты переключения и памяти были открыты десятилетия тому назад, единой теории явления до сих пор не существует. Ныне используют разные модели, а именно: тепловая модель, электронно-тепловая модель, феноменологическая модель и модель, основанная на прыжковой проводимости по локализованным состояниям. Однако механизм нелинейности ВАХ, а также физика эффекта переключения до сих пор остается неизвестной. Коломиец и др. показали, что тепловая теория хорошо описывает экспериментальные зависимости эффекта переключения в пленках с толщиной более 10 мкм и в слоистых кристаллах [7]. Имеется мнение, что эффект пере-

ключения является для материалов обратимым тепловым пробоем [8]. Однако при низких температурах порядка 200 К в тонких пленках толщиной менее 10 мкм наблюдаются существенным отклонением от этого механизма, что свидетельствует об иной природе эффекта переключения и памяти.

По нашему мнению, тепловыделение во время протекания тока имеет принципиальный характер, а S-образная ВАХ связана с появлением шнуров тока и участвует в самой инициации эффекта переключения. При этом существенную роль играют и электронные процессы, так как электрическое поле генерирует свободные электроны и дырки. Эти электроны и дырки заполняют ловушки. При комплексных исследованиях фотоэлектрических, люминесцентных и электрических свойств, проведенных нами до и после гамма-облучения монокристаллов GeS, был обнаружен богатый спектр локальных состояний в запрещенной зоне, обусловленных наличием в исследуемых кристаллах примесей, собственных и радиационных дефектов.

В высокоомных материалах исследование электропроводности усложняется и тем, что выше определенной напряженности приложенного электрического поля начинается сильная инжекция носителей из контактов и создаются пространственные заряды. При малых значениях напряжения инжекция носителей из электрода пренебрежимо мала, и ток подчиняется закону Ома. При отсутствии ловушек ток ограничивается пространственным зарядом, и концентрация свободных носителей, инжектируемых из электрода, существенно превалирует над термически равновесной концентрацией носителей. После этого нарушается линейная зависимость тока от приложенного напряжения. Неупорядоченные системы содержат также глубокие ловушки. В случае, когда мелкие и глубокие ловушки однородно распределены внутри запрещенной зоны, после заполнения этих ловушек инжекционный ток резко увеличивается, т. е. происходит переключение. Высокоомное состояние характеризуется сильной полупроводниковой зависимостью сопротивления от температуры, а сопротивление низкоомного состояния не зависит от температуры. Таким образом, эффект переключения — это обратимый фазовый переход «полупроводник—металл». Тогда как после снятия напряжения происходит обратный фазовый переход «металл—полупроводник».

Как видно из таблицы, легированные атомами PЗЭ, в частности, Nd, Sm и Gd, удельное сопротивление моносulfида германия увеличивается, а вместе с этим возрастает и величина напряжения переключения. Величина напряжения переключения в облученных образцах зависит от

дозы облучения. При облучении гамма-лучами в GeS образуются пары Френкеля, которые способны вступать во взаимодействие с атомами примесей и образовывать устойчивые дефекты. Образование новых типов дефектов в кристалле может происходить за счет термической диссоциации или ассоциации исходных дефектов при их перезарядке в процессе облучения. В результате этого наблюдается изменение критического напряжения переключения и времени его выдержки. Таким образом, в облученных материалах после заполнения мелких и глубоких ловушек, а также ловушек, образованных под действием облучения, происходит переключение.

Проведенные опыты и обнаруженные в начале 80-х годов эффекты улучшения ряда характеристик полупроводниковых материалов, приборов и структур под воздействием малых доз радиации подверглись в последующие годы интенсивному исследованию [10]. Проведенные нами исследования также подтверждают, что после облучения малыми дозами (~ 30 крад) значение переходного напряжения и время записи уменьшилось по сравнению с необлученными образцами. При облучении большими дозами (выше 10^5 рад) фазовый переход «полупроводник—металл» перестает существовать, что связано с нарушением процессов переключения под действием гамма-облучения.

Заключение

Слоистый полупроводниковый моносulfид германия является перспективным матери-

алом для оптической и электрической записи информации в электрических переключателях и запоминающих устройствах. После проведенных исследований установлено, что легирующие атомы РЗЭ повышают напряжение переключения и затрудняют процесс перехода «полупроводник→металл». Малые дозы гамма-облучения, наоборот, значительно снижает напряжение переключения и время записи, что имеет большой практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. — М.: Наука. 1975.
2. Блецкан Д. И., Таран В. И., Сичка М. Ю. // УФЖ. 1976. № 9. С. 1436.
3. Мургузов М. И., Алекперов А. С., Мамедов М. И. / Труды VII Всесоюзной конференции «Химия, физика и техническое применение халькогенидов». Ужгород. 1988. Т. 1. С. 70.
4. Madatov R. S., Alekperov A. S. / The Seventh Eurasian Conference of Nuclear Science and its Applications. Book of Abstracts. Baku. 2014. P. 157.
5. Yamada N., Ohno E., Nuskiuchi K., et al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. No. 5. P. 2849
6. Богословский Н. А., Цэндин К. Д. // ФТП. 2012. № 5. С. 577.
7. Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Таксами И. А. // ФТТ. 1969. № 3. С. 731.
8. Ovshinsky S. R. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 21. No. 20. P. 1450.
9. Madatov R. S., Alekperov A. S., Mikailova G. S. // The Seventh Eurasian Conference of Nuclear Science and its Applications. Book of Abstracts. Baku. 2014. P. 189.
10. Мак В. Т. // Письма в ЖТФ. 1989. № 12. С. 17.

Change-over and memory effects in the layered GeS monocrystals

R. S. Madatov¹, A. S. Alekperov², and O. M. Hasanov²

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

²Azerbaijan State Pedagogical University
68 U.Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan
E-mail: aydin60@inbox.ru, 1959oktay@mail.ru

Received July 6, 2015

Change-over and memory effects in semiconductors were discovered in mid-fifties. Attempts to create reliable electronic switches on the base of amorphous exist for prolonged time. Only in the nineties, Japanese scientists proposed a system of halcogenide vitreous semiconductors which are characterized by stability and high velocity of phase transitions. As it is known from literature, germanium monosulfide exists both in amorphous and crystallized states. This fact will allow to utilize the layered GeS crystals in the modern information media.

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

Keywords: volt-ampere characteristics change-over and memory effects, high-ohmic and low-ohmic states, conductive cord, negative differential resistance, threshold value of voltage, thermal and electronic mechanisms, gamma radiation, rare-earth metals.

REFERENCES

1. N. X. Abrikosov, *Semiconductor Materials Based on the $A^{IV}B^{VI}$ compounds*. (Nauka, Moscow, 1975) [in Russian].
2. D. I. Bleckan, B. I. Taran, and M. U. Sichka, *Ukrainian Journal of Physics*, No. 9, 1436 (1976).
3. M. I. Murguzov, A. S. Alekperov, and M. I. Mamedov, in *Proc. VII Allunion Conference "Chemistry, Physics and engineering applications of chalcogenides"* (Uzhgorod, 1988). V. 1. P. 70.
4. R. S. Madatov and A. S. Alekperov, in *Proc. Seventh Eurasian Conference Nuclear Science and its Applications. Book of Abstracts*. (Baku, 2014). P. 157.
5. N. Yamada, E. Ohno, K. Nuskiuchi, et al., *J Appl. Phys.* **69**, 2849 (1991).
6. N. A. Bogoslovski and K. D. Cendin, *Semiconductors*, No. 5, 577 (2012).
7. B. T. Kolomic, E. A. Lebedev, and I. A. Taksami, *Solid State Physics*, No. 3, 731 (1969).
8. S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1969).
9. R. S. Madatov, A. S. Alekperov, and G. S. Mikailova, in *Proc. Seventh Eurasian Conference Nuclear Science and its Applications. Book of Abstracts*. (Baku, 2014). P. 189.
10. V. T. Mak, *Tech. Phys. Lett.*, No. 12, 17 (1989).