

ПРОЦЕССЫ ПАМЯТИ И ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

¹Троян Е.Ф.*, ¹Смирнов А.Г., ¹Степанов А.А., ¹Жовнерик Н.В., ²Сун Хиао Вей, ²Лiu Женгбиао

¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь*

²*Южный университет науки и технологии, Шеньчжень, Китай*

*troevfe@gmail.com

В предлагаемой статье представлена теоретическая модель для анализа процессов памяти и переключения в тонкопленочных структурах на основе двух- и трехкомпонентных халькогенидов, представлены результаты экспериментального исследования влияния введения модифицирующего элемента, изоморфного с одним из основных компонентов халькогенидного полупроводника, с целью примесного замещения и изменения электрофизических свойств исследуемых материалов. Анализируется возможность создания тонкопленочных энергонезависимых элементов памяти на их основе.

Ключевые слова: тонкопленочные структуры, теллур, халькогенидные соединения, РСМ, процессы переключения и памяти.

MEMORY AND SWITCHING PROCESSES IN THIN-FILM STRUCTURES BASED ON TWO- AND THREE-COMPONENT CHALCOGENIDES

¹Troyan E.F., ¹Smirnov A.G., ¹Stepanov A.A., ¹Zhovnerik N.V., ²Sun Hiao Wei, ²Liu Zhengbiao

¹*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus*

²*Southern University of Science and Technology, Shenzhen, China*

The proposed article presents a theoretical model for the analysis of memory and switching processes in thin-film structures based on two- and three-component chalcogenides, presents the results of an experimental study of the effect of introducing a modifying element isomorphic with one of the main components of a chalcogenide semiconductor in order to impurity substitution and change the electrophysical properties of the materials under study. The possibility of creating thin-film non-volatile memory elements based on them is analyzed.

Keywords: thin-film structures, tellurium, chalcogenide compounds, PCMS, switching and memory processes.

Введение

Тонкопленочные структуры на основе двух- и трехкомпонентных халькогенидов могут переключаются из состояния с высоким сопротивлением («off-state») в состояние с низким сопротивлением («on-state») при определенном пороговом напряжении $U_{пор}$. При этом возможно:

а) **пороговое переключение**, когда структура возвращается в «off-state» состояние сразу же после снятия приложенного напряжения;

б) **переключение с памятью**, когда «on-state» состояние сохраняется длительное время даже после снятия приложенного напряжения, т. е. реализуется так называемая энергонезависимая память с фазовым переходом (nonvolatile memory). Используемые материалы, как правило, представляют собой стекла на основе теллура, к наиболее перспективным из которых можно отнести полупроводниковые соединения типа $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeTe$, Sb_2Te_3 , $GeSb_2Te_4$, $GeSbTe_7$ и др., лежащие на линии квазибинарного разреза $GeTe - Sb_2Te_3$. Сегодня актуальной задачей, решение которой имеет важное научное и практиче-

ское значение, является переход от разработки и создания экспериментальных образцов матриц элементов энергонезависимой памяти к их экономически обоснованному широкомасштабному производству.

Теоретическая модель эффектов переключения и памяти в тонкопленочных структурах халькогенидных полупроводников

Нами предложена теоретическая модель эффектов переключения и памяти в тонкопленочных структурах халькогенидных полупроводников [1], позволяющая установить оптимальные условия формирования элементов памяти с заданными электрическими параметрами. Эта модель базируется на предположении, что в момент переключения в открытое состояние «on-state» в активной области тонкопленочных элементов формируется узкая кристаллическая зона из высокопроводящих метастабильных дихалькогенидных кластеров, например, AlTe_2 с метавалентными связями, направленными вдоль линий электрического поля, в которых сохраняется остаточная внутренняя поляризация $P_{\text{внутр}}$:

$$P_{\text{внутр}} = -kU_{\text{удерж.}},$$

где k – коэффициент пропорциональности, связанный с диэлектрической проницаемостью активного материала, $U_{\text{удерж.}}$ – напряжение удержания элемента в низкоомном состоянии. Если эти предположения верны, то полученные метастабильные дихалькогенидные кластеры AlTe_2 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 мы пришли к выводу, что необходимо формировать дополнительные слои активного материала, окружающие данные метастабильные дихалькогенидные кластеры, в которых возможен эффект стабильно-фиксированной индуцированной поляризации с $P_{\text{инд.}} \geq P_{\text{внутр.}}$. Только в этом случае будет наблюдаться эффект памяти. И наоборот, когда в слоях активного материала стабильно-фиксированная поляризация отсутствует или мала, то при уменьшении внешнего напряжения ($U \leq U_{\text{удерж.}}$) будет наблюдаться эффект переключения. Известно [2], что такими свойствами обладают сегнетоэлектрические пленки SnTe и GeTe . Для проверки предлагаемой модели были проведена ЯМР – спектроскопия специально подготовленных для этого образцов элементов памяти. Исследовалась многослойная тонкопленочная структура $\text{Al-Te-SnTe-TeO}_2\text{-SnTe-Me}$, в которой Me – это Ni , Cr или Mo), находящаяся в «off- state» и «on-state» состояниях. ^{27}Al ЯМР спектры с частотой вращения 14 кГц под магическим углом MAS были записаны с помощью широкоугольного спектрометра Bruker AVANCE III мощностью 16,4 Т с использованием зондовой головки НХУ диаметром 3,2 мм. Данные ЯМР спектры приведены на *рис. 1а, б*.

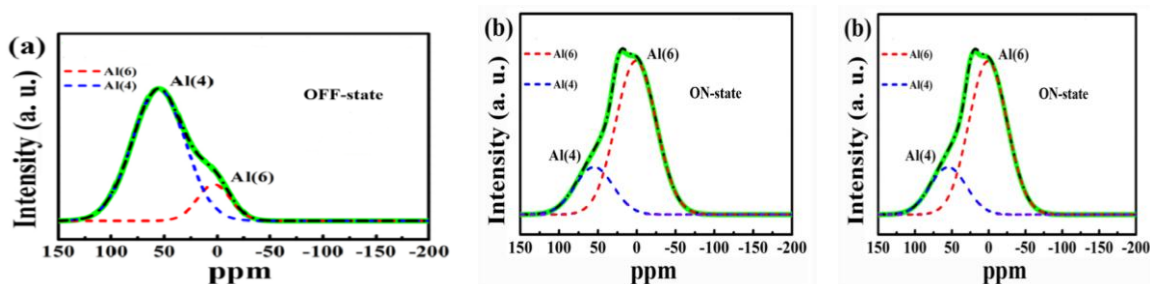


Рис. 1а, б. ^{27}Al ЯМР спектры образцов элементов памяти, находящихся в «off- state» (а) и «on-state» состояниях (б)

Из *рис. 1* видно, что атомы Al претерпевают обратимые тетраэдрическо-октаэдрические перегруппировки во время фазового перехода переключения из «off- state» в «on-state». Известно, что октаэдрическая координация атомов переходных металлов является характерной чертой полиморфных структур с металлическим типом проводимости, наблюдающихся в дихалькогенидах MoTe_2 , WTe_2 , PtTe_2 , VTe_2 и др. [3]. Мы полагаем также, что наблюдаемые спектры подтверждают существование в «on-state» таких дихалькогенидных кластеров, как AlTe_2 . Эти метастабильные кластеры образуются в кристаллической фазе (шнуре проводимости) элементов памяти под воздействием сильного внешнего

электрического поля и фиксируются как структурные образования при комнатной температуре индуцированным внутренним полем пленки SnTe той же или большей величины, но с противоположно направленным вектором.

Экспериментальные результаты

Экспериментально исследовано влияние введения модифицирующего элемента, изоморфного с одним из основных компонентов халькогенидного полупроводника, с целью примесного замещения и изменения электрофизических свойств исследуемых материалов. С этой точки зрения перспективной модифицирующей примесью является алюминий *Al*, изоморфный со *Sb* [4, 5]. В связи с этим мы исследовали возможность управления электрофизическими свойствами указанных материалов путем введения различной концентрации модифицирующей примеси *Al* в пленки *Te*.

Первоначально была изготовлена многослойная тонкопленочная структура: *Al* – *Te* (1) – *TeO₂* – *Te* (2) – *Me* (где, *Me* – это *Ni*, *Cr* или *Mo*). Окисел теллура получали напуском воздуха в вакуумную камеру после осаждения первого слоя теллура *Te* (1). Известно [1], что материал нижнего электрода *Al*, диффундируя в пленки *Te* может модифицировать его электрофизические свойства.

Сразу же после изготовления ВАХ такой структуры была линейна и достаточно высокоомна (с удельным сопротивлением $\rho = 80,0 \dots 120,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Через 1,5–2 ч ВАХ превращалась в диодную (прямая ветвь – минус на нижнем электроде). Еще приблизительно через час структура при напряжении $U_{\text{пор}} = 3,5 - 4,0 \text{ В}$ переходила в низкоомное состояние с участком отрицательного дифференциального сопротивления. Изготовленный тонкопленочный элемент имел следующие характеристики **порогового переключения**: напряжение переключения из высокоомного («OFF-state») в низкоомное состояние («ON-state») составляло $U_{\text{пор}} = 3,5 \dots 4,0 \text{ В}$, удерживающее напряжение $U_{\text{уд}} = 1,1 \dots 1,2 \text{ В}$, отношение сопротивлений элементов в высокоомном (R_{OFF}) и низкоомном (R_{ON}) состояниях $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = 10^3 \dots 10^4$.

Для достижения **эффекта памяти** мы дополнительно напыляли сегнетоэлектрические пленки *SnTe*. Для этих целей была изготовлена и исследована тонкопленочная структура *Al* – *Te* – *SnTe* – *TeO₂* – *SnTe* – *Me*, в которой *Me* – это *Ni*, *Cr* или *Mo*). В результате, нами был получен тонкопленочный элемент памяти с рекордно низкими временами переключения $t_{\text{пер}} \leq 1 \text{ мкс}$ и достаточно высоким временем хранения записанной информации $t_{\text{хр}} \geq 15 \text{ лет}$.

Из ЯМР спектров, приведенных на *рис. 1a, b* видно, что атомы *Al* претерпевают обратимые тетраэдрическо-октаэдрические перегруппировки во время фазового перехода (переключения из «OFF- state» в «ON-state»). Известно [3], что октаэдрическая координация атомов переходных металлов является характерной чертой полиморфных структур с металлическим типом проводимости, наблюдающихся в дихалькогенидах *MoTe₂*, *WTe₂*, *PtTe₂*, *VTe₂* и др. Мы также полагаем, что наблюдаемые спектры подтверждают существование в «ON-state» таких дихалькогенидных кластеров, как *AlTe₂*. Эти метастабильные кластеры образуются в кристаллической фазе (шнуре проводимости) элементов памяти под воздействием сильного внешнего электрического поля ($E > 10^6 \text{ В/см}$) и фиксируются как структурные образования при комнатной температуре индуцированным внутренним полем в сегнетоэлектрической пленке *SnTe* той же или большей величины, но с противоположно направленным вектором.

Заключение

Основные выводы

Эффект **переключения** связан с образованием в тонкопленочных халькогенидных полупроводниках высокопроводящих метастабильных дихалькогенидных кластеров с метавалентными связями (шнур проводимости).

Эффект **памяти** обусловлен индуцированием поляризационной фазы в окружающем шнур проводимости халькогенидном материале. Наведенная внутренняя поляризация удерживает шнур проводимости при отсутствии внешнего напряжения (эффект памяти).

Библиография

1. Колосницын Б.С., Троян Е.Ф. Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных неупорядоченных халькогенидных полупроводниках // Доклады БГУИР. 2017. № 2 (104). С. 25–30.
2. Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. Микроскопическая теория динамики решетки. Природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах // УФН. 1998. Т. 154. Вып. 1. С. 3–48.
3. Saif Siddique et al. Emerging two-dimensional tellurides, 2021. Elsevier Ltd. 247 p.
4. Pumlianmunga D., Ramesh K. Electrical switching in Sb doped AlTe glasses // Journal of Physical and Chemistry of Solids. 2017. V. 2. P. 17–21.
5. Asokan S. Electrical Switching and Other Properties of Chalcogenide Glasses // Journal of the Indian Institute of Science. 2011. V. 91. N 2. P. 11–14.