

Проводимость слоев халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в сильных электрических полях

© Э.А. Лебедев[†], С.А. Козюхин*, Н.Н. Константинова, Л.П. Казакова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 30 марта 2009 г. Принята к печати 3 апреля 2009 г.)

Изучено влияние сильных электрических полей на проводимость слоев толщиной 0.5–1 мкм халькогенидного стеклообразного полупроводника состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, который используется для ячеек фазовой памяти. Установлено, что в сильных полях проявляются зависимость тока I от напряжения U вида $I \propto U^n$ с показателем степени $n \approx 2$, связанная с токами, ограниченными пространственным зарядом, и зависимость проводимости σ от поля F вида $\sigma = \sigma_0 \exp(F/F_0)$, где $F_0 = 6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, обусловленная ионизацией локальных центров. Определенное из величины токов значение подвижности составляет $10^{-3} - 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

PACS: 71.55.Jv, 73.40.Sx, 72.80.Ng, 73.20.Jc

1. Введение

Возросший в последнее время интерес к электрическим свойствам халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) связан с успехом использования их для оптической и электрической записи информации. Несмотря на то что со времени обнаружения эффекта переключения прошло уже почти полвека [1–3], единого мнения о его природе не существует. Имеются две основные точки зрения на данное явление. С одной стороны, эффект переключения рассматривается как чисто электронное явление [4], с другой — как электронно-тепловое [5,6], при котором наряду с электронными процессами в сильных электрических полях существенную роль играют тепловые процессы. С обеих позиций является важным выяснение основных механизмов возрастания проводимости в сильных электрических полях, приводящих к переходу слоев ХСП из высокоомного состояния в низкоомное. Для определения механизмов, проявляющихся в слоях ХСП системы Ge-Sb-Te , которая используется как в оптических, так и в электрических элементах памяти, нами было проведено исследование нелинейности вольт-амперных характеристик (ВАХ) на слоях ХСП состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (так называемый CST 225, который является одним из наиболее перспективных составов для ячеек фазовой памяти [7]).

2. Образцы и методы исследования

Аморфные слои $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были получены методом термического напыления в вакуумной камере на подложки из стекла с проводящим покрытием ИТО. В качестве исходного состава для напыления использовали поликристаллический $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, синтезированный из элементов полупроводниковой степени чистоты по

методике, описанной в [8]. Фазовый состав полученных аморфных пленок определялся по данным рентгенофазового анализа (ДРОН-3). Толщина полученных пленок определялась на атомно-силовом микроскопе (ACM SolverPro NT-MDT) по величине „ступеньки“, получаемой при скрабировании пленки. Химический состав полученных пленок анализировался на растровом электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL) с энергодисперсионным спектрометром Inka-Sight (Oxford). Было установлено, что состав аморфных пленок в пределах точности $\pm 1 \text{ ат}\%$ соответствует исходному кристаллическому соединению $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

На слоях толщиной около 0.5 и 1 мкм проводились измерения ВАХ на импульсном напряжении. Импульсы напряжения пилообразной формы длительностью 1 мс подавались на образец и последовательно с ним соединенное сопротивление нагрузки. Величина тока определялась с помощью двухлучевого цифрового осциллографа PCS 500 по напряжению на сопротивлении нагрузки, а напряжение на образце — как разность поданного напряжения и напряжения на нагрузке. Сопротивление нагрузки изменялось от 270 Ом до 27 кОм. Для исследования переходных характеристик использовался генератор импульсов Г5-54.

На тонких слоях одним из электродов служил слой ИТО, в качестве материала второго электрода использовался графит. Площадь электрода составляла 10^{-3} см^2 .

Исследования характеристик переключения и ВАХ проводились на образцах до их первого перехода в низкоомное состояние. Изменение характеристик после переключения нами здесь не рассматривается.

3. Результаты и их обсуждение

На исследуемых слоях измерялись ВАХ и наблюдался переходный процесс, характерный для переключе-

[†] E-mail: Elebedev.ivom@mail.ioffe.ru

чения на слоях ХСП. Как видно из рис. 1, *a*, ВАХ имеют *S*-образный вид с явно выраженной областью отрицательного дифференциального сопротивления. На переходной характеристике, представленной на рис. 1, *b*, ясно видно время задержки. Резкое возрастание тока происходит через некоторое время после подачи на образец прямоугольного импульса напряжения.

Нами было обращено основное внимание на ВАХ в электрических полях до переключения. На ВАХ слоев состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проявляются разные зависимости тока от напряжения. Как видно из рис. 2, для слоев толщиной 0.5 мкм можно выделить три характерных участка зависимости силы тока от напряжения. Первый участок (при малых напряжениях, $U < 1$ В) близок к линейной зависимости тока от напряжения $I(U)$, т.е. выполняется закон Ома. Второй участок, при напряжениях $2 < U < 6$ В, соответствует нелинейной зависимости $I(U)$ и описывается законом $I \propto U^n$ с показателем степени $n \approx 2$. В области напряжений $7 < U < 10$ В зависимость тока от напряжения непосредственно перед переключением усиливается и переходит в экспоненциальную (рис. 2, см. вставку). На слоях толщиной 1 мкм в широком диапазоне электрических полей также наблю-

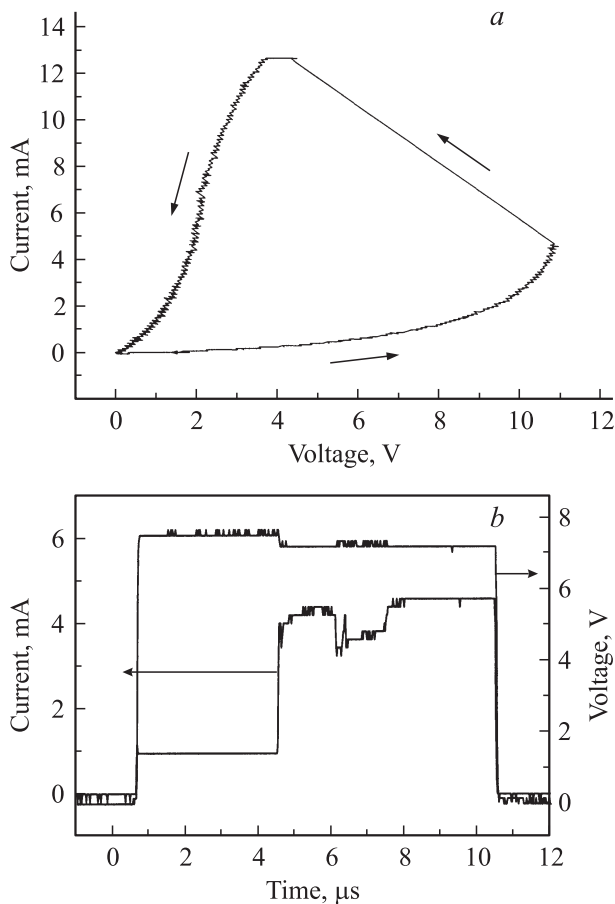


Рис. 1. *S*-образная вольт-амперная характеристика слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 0.5 мкм (*a*) и осциллограмма тока I при подаче импульса порогового напряжения U длительностью 10 мкс (*b*).

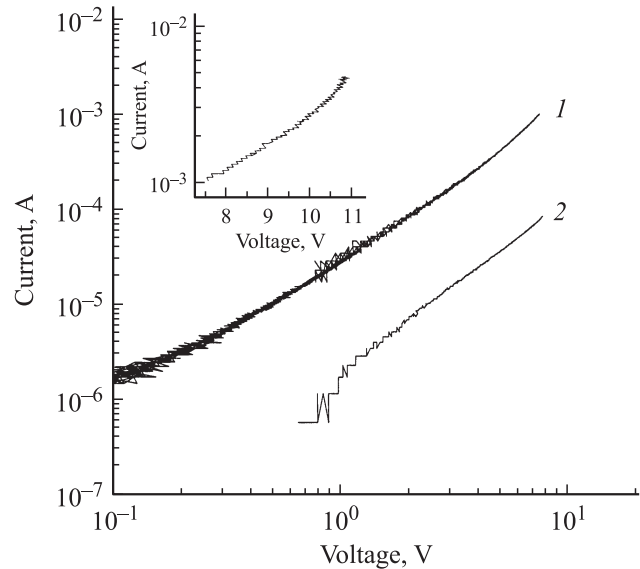


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики слоев $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 0.5 (*1*) и 1 мкм (*2*). На вставке — вольт-амперная характеристика слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 0.5 мкм в диапазоне 7–11 В.

дается явно выраженная квадратичная зависимость тока от напряжения (рис. 2, кривая 2).

Причина нелинейности ВАХ в тонких слоях ХСП, которая представляет собой квадратичную зависимость тока от напряжения, может быть связана с наличием токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [9]. ТОПЗ создаются носителями заряда, инжектированными из контактов. Их заряд составляет $q = CU$, где C — емкость образца, и величина плотности тока определяется формулой

$$J = \varepsilon_0 \varepsilon \mu U^2 / L^3, \quad (1)$$

где L — толщина образца, μ — подвижность носителей заряда, ε — диэлектрическая проницаемость образца, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая проницаемость вакуума. О наличии ТОПЗ свидетельствует также полученная в эксперименте сильная зависимость величины тока от толщины образцов, соответствующая формуле (1).

С использованием в формуле (1) значения $\varepsilon = 7$ из величины ТОПЗ было определено значение подвижности, которое составило $\mu = (2-4) \cdot 10^{-3}$ см²/В·с. Следует отметить, что значение подвижности определено при условии отсутствия двойной инжекции. Учет инжекции носителей заряда противоположного знака может привести к некоторому снижению приведенной оценки величины подвижности. Определенное значение подвижности близко к ее величине, полученной другими методами в этом классе стекол.

Обычно на слоях ХСП наблюдаются степенные зависимости $I \propto U^n$ с показателем степени $n > 2$ и экспоненциальные зависимости тока от напряжения, характерные для ТОПЗ в материалах с непрерывным распределением

локализованных состояний по энергии [10,11]. В литературе также приводятся экспоненциальные зависимости тока от напряжения для ячеек памяти, в которых используется $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [12,13]. Однако эти данные трудно сравнивать с нашими результатами, поскольку электрические характеристики слоев материалов типа $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, обладающих повышенной способностью к кристаллизации, сильно зависят от технологии их получения и условий исследования. В ячейках памяти толщина их слоев на порядок ниже и они имеют проводимость в перерасчете на удельное значение много выше, чем исследованные нами. Полученная нами квадратичная зависимость тока от напряжения соответствует идеальному ТОПЗ и наблюдается в полупроводниках как при переносе по зонным состояниям, так и при наличии захвата носителей заряда на дискретный уровень локализованных состояний [9].

При напряжениях, непосредственно предшествующих напряжению переключения, иногда наблюдается область более сильного возрастания тока, чем квадратичное. Изменение тока в этой области приведено на вставке к рис. 2. Здесь возрастание тока с напряжением описывается зависимостью, близкой к экспоненциальной $I \propto \exp(U/U_0)$, и соответствует зависимости проводимости σ от поля F вида

$$\sigma = \sigma_0 \exp(F/F_0). \quad (2)$$

Для слоев толщиной 0.5 мкм ХСП состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ получено значение $F_0 = 6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Исследование проводимости ХСП в сильных электрических полях ранее проводилось на объемных образцах, в которых из-за большого расстояния между электродами ТОПЗ были пренебрежимо малы. На разных по составу ХСП было установлено экспоненциальное возрастание проводимости от напряженности электрического поля, описываемое формулой (2). Для разных составов величина F_0 находилась в пределах $(1-4) \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [14]. Экспоненциальное возрастание проводимости с полем связывается с ионизацией локальных центров [14-16]. Отличие полученной экспериментальной зависимости проводимости от поля в ХСП от известного закона Френкеля-Пула было объяснено экранированием потенциала кулоновского центра [15] или перекрытием потенциалов соседних локальных центров [17]. Другой особенностью поведения проводимости ХСП в сильных электрических полях является зависимость $F_0 \propto 1/[(1/kT) - (1/kT_0)]$, где T — температура, k — постоянная Больцмана. В результате исследования температурной зависимости F_0 получено значение энергии kT_0 . Установлена корреляция между значением kT_0 и энергией φ_0 , характеризующей край оптического поглощения и связанной с непрерывным распределением по энергии E плотности локализованных состояний в запрещенной зоне $N(E) = N_c \exp[-(E_c - E)/\varphi_0]$ (E_c — край зоны проводимости, N_c — эффективная плотность состояний). Функция $N(E)$ представляет собой размытие края разрешенной зоны. На основании полученных

данных был сделан вывод о том, что зависимость проводимости от поля $\sigma = \sigma_0 \exp(F/F_0)$ связана с ионизацией мелких локализованных состояний или их делокализацией [14,15].

Установленное для слоев ХСП состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ значение $F_0 = 6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ оказалось такого же порядка, как для объемных образцов ХСП составов As_2Se_3 и $\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$; несколько меньшее ее значение может быть обусловлено неравномерным распределением электрического поля в образцах при наличии ТОПЗ и влиянием джоулева разогрева.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что на слоях ХСП состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проявляются в сильных электрических полях квадратичная зависимость тока от напряжения, связанная с токами, ограниченными пространственным зарядом, и экспоненциальная зависимость, характерная для ХСП и обусловленная ионизацией мелких локальных состояний или их делокализацией. Определенное из величины ТОПЗ значение подвижности составляет $\mu \approx 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Характеристики самого переключения не отличаются существенно от наблюдаемого на других составах ХСП, не содержащих сурьму. Следует подчеркнуть, что приведенные данные получены до первого переключения. После первого переключения электрические свойства пленки в пространстве между электродами и характеристики переключения сильно изменяются. Результаты и причины этих изменений будут предметом наших дальнейших исследований.

Работа поддержана РФФИ (проект № 08-03-00651) и Программой фундаментальных исследований президиума РАН № 27 (раздел 2 — Наноматериалы).

Список литературы

- [1] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. РЭ, **8**, 2097 (1963).
- [2] S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett., **21**, 1450 (1968).
- [3] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, И.А. Таксами. ФТП, **3**, 731 (1969).
- [4] D. Adler, H.K. Henisch, N. Mott. Rev. Mod. Phys., **50**, 209 (1978).
- [5] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, К.Д. Цэндин. ФТП, **5**, 1568 (1971).
- [6] Л. Гельмонт, К.Д. Цэндин. *Тр. 6-й Межд. конф. по жидким и аморфным полупроводникам. Электронные явления в некристаллических полупроводниках* (Л., Наука, 1976) с. 177.
- [7] A.L. Lacaita. Solid-State Electron., **50**, 24 (2006).
- [8] Н.Х. Абрикосов, Г.Т. Данилова-Добрякова. Неорг. матер., **1** (2), 204 (1965).
- [9] А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, 1966).
- [10] T.L. Hartke. Phys. Rev., **125** (4), 1177 (1952).
- [11] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. ФТП, **1** (6), 815 (1967).

- [12] A. Redaelli, A. Pirovano, F. Pellizzer, A.L. Lacaita, D. Ielmini, R. Bez. IEEE Electron. Dev. Lett., **25** (10), 684 (2004).
- [13] A. Pirovano, A.L. Lacaita, F. Pellizzer, S.A. Kostylev, A. Benevenuti, R. Bez. IEEE Trans. Electron. Dev., **51** (5), 714 (2004).
- [14] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Н.А. Рогачев. *Тр. 6-й Межд. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Электронные явления в некристаллических полупроводниках* (Л., Наука, 1976) с. 240.
- [15] Э.А. Лебедев, Н.А. Рогачев. ФТП, **15** (8), 1511 (1981).
- [16] E. Voronkov. J. Non-Cryst. Sol., **353**, 2591 (2007).
- [17] R.M. Hill. Phil. Mag., **23**, 59 (1971).

Редактор Л.В. Шаронова

Conduction of layers of chalcogenide glassy semiconductor $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in high electrical fields

E.A. Lebedev, S.A. Kozyukhin*, N.N. Konstantinova, L.P. Kazakova

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Kurnakov Institute of General
and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The field dependence of conductivity for layers 0.5 and $1\ \mu\text{m}$ thick of chalcogenide glassy semiconductor $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ has been studied. The composition $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ is used for phase change memory cells nowadays. The occurrence in high electrical fields current–voltage dependence $I \propto U^n$, where $n \approx 2$, connected with space charge limited current and field dependence of conductivity $\sigma = \sigma_0 \exp(F/F_0)$, where $F_0 = 6 \cdot 10^4\ \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$, caused by ionization of localized states was established. The charge carrier mobility of $10^{-3} - 10^{-2}\ \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ was determined from space charge limited current data.