

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $Si-Te$ И ИХ СВЯЗЬ С ЭФФЕКТОМ „ПАМЯТИ“

С. А. АЛТУНЯН, В. С. МИНАЕВ

Выявлена связь между структурными изменениями разных составов полупроводниковых халькогенидных стекол системы $Si-Te$ и электрическими свойствами (эффект „памяти“) диодных структур на их основе.

В связи с бурным развитием микроэлектроники, в частности пленочной электроники, встает задача получения активных пленочных элементов с S -образной вольт-амперной характеристикой. Получение тонкопленочных кристаллических активных элементов с отрицательным сопротивлением является трудной технологической и экспериментальной задачей.

В то же время диодные тонкопленочные структуры на основе аморфных пленок (в том числе и халькогенидных полупроводниковых стекол) имеют вольт-амперную характеристику с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Они обладают пороговым переключением и эффектом „памяти“ при нулевом смещении с большим перепадом ($3-4$ порядка) сопротивления в закрытом и открытом состояниях, малым остаточным напряжением ($1-5$ в) по сравнению с напряжением порогового переключения ($10-100$ в), не требуют сложной технологии создания $p-n$ -перехода, экономичны, нечувствительны к магнитному полю и радиации.

Исследование радиофизических свойств халькогенидных полупроводниковых стекол и физических процессов при переключении диодных структур на их основе [1—4] дали возможность установить связь между структурными изменениями рабочего вещества (в частности, стекол системы $Si-Te$) с ключевыми элементами „памяти“.

В работе [1] было показано, что в системе $Si-Te$ имеется область стеклообразования $15-25\%$ (at) кремния и $85-75\%$ (at) теллура, в пределах которой находятся два участка состава стекла, различающихся по своим электрическим свойствам. К первому относятся стекла, из которых с помощью напыления можно изготовить диодные пленочные структуры, обладающие эффектом „памяти“, вызванным переходом из высокосомного состояния в низкоомное при приложении электрического поля. Такие же структуры, изготовленные из стекла второго участка, обладают более низким удельным сопротивлением и не обнаруживают эффекта переключения. Известно [5—6], что эффект „памяти“ связан со структурными изменениями в стекле: при приложении электрического поля в стекле образуются кристаллические проводящие каналы, которые и обеспечивают существование низкоомного „памятного“ состояния.

Целью настоящей работы является выявление различия в механизме кристаллизации и идентификация кристаллических фаз, образующихся в результате термической обработки стекол, принадлежащих к различным участкам состава в пределах области стеклообразования системы кремний—теллур.

В качестве методик исследования были применены дифференциально-термический (ДТ) и рентгено-фазовый (РФ) анализы. Результаты ДТА стекол в системе кремний—теллур приведены на рис. 1. На

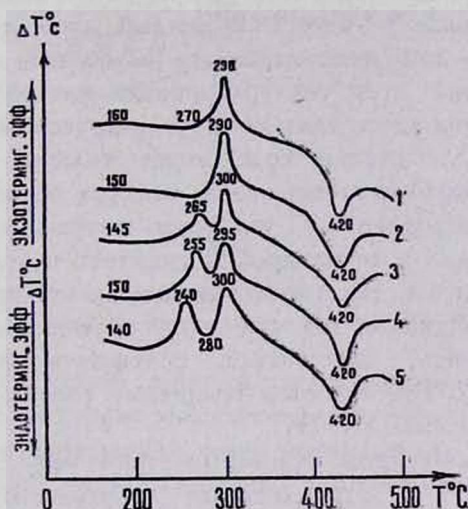


Рис. 1. Кривые нагревания ДТА стекол состава (ат %): 1 — 25Si—75Te; 2 — 20Si—80Te; 3 — 18,5Si — 81,5Te; 4 — 16,5Si—83,5Te; 5 — 15Si—85Te.

всех кривых ДТА стекол системы кремний—теллур наблюдается экзотермический пик с максимумом при 290–300°C. На кривых ДТА, характеризующих стекла с повышенным содержанием теллура, проявляется второй экзотермический пик с максимумом, смещающимся в сторону низких температур при увеличении содержания теллура.

Рентгено-фазовому анализу были подвергнуты исходные стекла системы Si—Te, стекла, частично и полностью закристаллизованные в соответствии с данными ДТА, а также исходные компоненты кремния и теллура. Все линии дифрактограммы стекла 15%Si — 85%Te, отожженного при 280°C, полностью идентичны линиям дифрактограммы кристаллического теллура. Дифрактограмма этого стекла, отожженного при 340°C, а также стекла 20%Si — 80%Te характеризуется появлением новых сравнительно слабых пиков в области углов $12,7 \div 13,2^\circ$, $14,5 \div 18,5^\circ$, $23 \div 26,5^\circ$.

Кристаллизация стекол с количеством теллура менее 80% идет в одну стадию при температуре 290–300°C. Стекла с более высоким содержанием Te кристаллизуются в две стадии, о чем свидетельствует появление низкотемпературного экзотермического пика на кривой ДТА и данные РФА. Анализы этих стекол однозначно говорят о

том, что на первой стадии кристаллизации образуется новая фаза — кристаллический теллур, которая сосуществует [с первичной стеклообразной фазой.

Литературные данные [7, 8] говорят о тетраэдрическом строении теллуридов с повышенным содержанием теллура. На основании этих данных, а также описанных выше результатов ДТА и РФА можно предположить, что при увеличении содержания теллура в расплаве $Si-Te$ происходит „насыщение“ тетраэдров атомами теллура. И если в тетраэдрах состава $Si:Te = 1:2$ каждый атом теллура принадлежит одновременно двум тетраэдрам, то в составе с соотношением $Si:Te = 1:4$ каждый атом теллура принадлежит только одному тетраэдру и тетраэдры здесь связаны друг с другом через соседние атомы теллура. При увеличении содержания теллура выше 80% (мол) ($Si:Te < 1:4$) дополнительные атомы теллура образуют одноатомные мостики между насыщенными теллуrom тетраэдрами. Именно этот теллур, не входящий в тетраэдры, и выпадает в кристаллическую фазу при нагревании стекол. Легко подсчитать, что все тетраэдры будут соединены мостиками теллура при соотношении $Si:Te = 1:6$. Можно предположить, что состав, соответствующий соотношению (14,29% $Si-85,71\%$ Te), является граничным составом в области стеклообразования системы $Si-Te$.

Высокотемпературный экзотермический эффект кристаллизации стекла 15% $Si-85\%$ Te отражается на дифрактограммах в виде пиков, показывающих наличие кристаллического теллура, и пиков, характеризующих выпадение новой кристаллической фазы или нескольких фаз, что вытекает из анализа кривых ДТА стекол и диаграммы состояния кремний—теллур. Совместное выпадение всех кристаллических фаз в проводящих каналах диодных пленочных структур переводит стекло в состояние „памяти“, которое сохраняется до подачи импульса тока, разогревающего канал выше 500°C, что приводит к плавлению закристаллизованных фаз и их последующему стеклованию.

В экспериментах при приложении к диодной структуре увеличивающегося со временем электрического поля ток рос пропорционально напряжению. Сопротивление структуры составляло $\sim 10^6-10^7$ ом. При электрических полях $\sim 10^5-10^6$ в/см происходил внезапный (со временем меньше 1 мксек) переход структуры из высокоомного в низкоомное (проводящее) состояние, которое оставалось диодной структурой даже при нулевом смещении сколь угодно долгое время. Переключение из высокоомного состояния в низкоомное приводило к уменьшению сопротивления структуры на 2-3 порядка; статическая вольт-амперная характеристика является симметричной (рис. 2).

Поскольку диодная структура сохраняет информацию о состоянии (проводящем) при нулевом смещении, она является аналогом запоминающей ячейки и носит название элемента „с памятью“. Резкое отключение прибора (быстрое уменьшение тока в проводящем состоянии) или приложение короткого прямоугольного импульса любой по-

лярности переводит структуру из низкоомного состояния в высокоомное. Медленное же уменьшение тока сохраняет проводящее состояние.

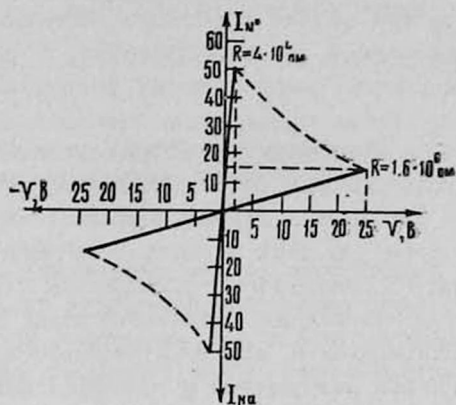


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика диодной структуры „с памятью“ на основе стекла системы $Si-Te$.

Рассмотрим возможный процесс переключения „с памятью“ в диодной структуре на основе халькогенидного стекла системы $Si-Te$. При одновременном наблюдении через металлографический микроскоп МИМ-7 за состоянием аморфной пленки диодной планарной структуры, напыленной на оптическое стекло, и осциллографическом исследовании ВАХ этой структуры наблюдалось следующее явление. При приложении к диоду возрастающего электрического поля ($\sim 10^4$ в/см) вольт-амперная характеристика подчиняется закону Ома и пленка халькогенидного стекла между электродами в щели 20 мкм аморфна. Дальнейшее увеличение электрического поля (до 10^5 в/см) влечет за собой появление в соприкасающемся с пленкой крае отрицательного электрода блестящих в микроскоп точек-зародышей (порог переключения). Последующее небольшое увеличение поля вызывает электрическое переключение в проводящее состояние с последующей стадией формирования памяти, а в объеме пленки образуется канал со структурой, отличной от аморфной.

В процессе эксперимента нами использовалась методика быстрого снятия смещения с образца сразу же после электрического пробоя, т. е. без выдержки времени допущения изменения структуры халькогенидного стекла. В этом случае при последующем приложении электрического поля рабочая пленка халькогенидного стекла находится в высокоомном состоянии. Вследствие образования проводящего канала сопротивление падает (переключение), ток возрастает до предела, определяемого сопротивлением внешней цепи или сопротивлением самой диодной структуры.

При медленном уменьшении тока структуры (охлаждение расстеклованной области медленное) не имеет места обратный переход

расстеклованного состояния в аморфное и сохраняется проводящее состояние, т. е. прибор пребывает в состоянии „памяти“. При быстром же уменьшении тока через структуру, находящуюся в проводящем состоянии, т. е. при подаче короткого импульса тока быстрое охлаждение расстеклованной области приводит к разупорядоченному состоянию, т. е. аморфному высокоомному состоянию, и прибор выключается.

Таким образом, в аморфных структурах „с памятью“ на основе халькогенидных стекол системы $Si-Te$, содержащих от 20 до 25% (ат) кремния и от 80 до 75% (ат) теллура, эффект обратного переключения „с памятью“ состоит из двух этапов: электрического пробоя и формирования „памяти“, связанного с изменением структуры некоторого объема вещества. Благодаря быстродействию, возможности планарно-пленочного исполнения и дешевой технологии, считывания информации („памяти“) без разрушения и хранения информации без расхода мощности диодные структуры на основе халькогенидного стекла системы $Si-Te$ могут найти применение в трехступенчатых регистрах сдвига и ячейках „памяти“ малогабаритных быстродействующих ЭВМ с электрическим или оптическим (лазерным) исчислением.

СКТБ объединения „Позистор“

Поступила 31.VIII.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Алтунян, В. И. Стафеев. ФТП, 4, 518 (1970).
2. В. И. Стафеев, С. А. Алтунян, Л. С. Гасанов. ФТП, 5, 490 (1971).
3. С. А. Алтунян, В. С. Минаев, В. И. Стафеев. ФТП, 5, 548 (1971).
4. Л. С. Гасанов, В. И. Стафеев, С. А. Алтунян. Электронная техника, сер. 6, вып. 3, 25 (1971).
5. S. Ovshinsky, H. Fritzsche. Metallurgical Transactions, v. 2, 1971.
6. С. А. Алтунян. Кандидатская диссертация, ЕГУ, Ереван, 1971.
7. I. Vennik, A. Callaerts. Compt. Rend., 260, 469 (1965).
8. A. Klein Haneveld, W. Vander Weer. Recueil trav. chim., 87, 255 (1968).

Si-Te ՍԻՍՏԵՄԻ ԿԻՍՆՀԱՂՈՐԴՁԱՅԻՆ ԽԱՎԿՈԳԵՆԻԴ
ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԿԱՏԱՐՎՈՂ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԱՊԸ ՀԻՇՈՂՈՒԹՅԱՆ ԷՖԵԿՏԻ ՀԵՏ

Ս. Ա. ԱԼԹՈՒՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՆԱԵՎ

Բացահայտված է տարբեր կազմության Si-Te սիստեմի կիսահաղորդչային խալկոգենիդ ապակիների կառուցվածքային փոփոխությունների կապը նրանց հիման վրա ստեղծված դիոդային կառուցվածքների էլեկտրական հատկությունների (հիշողության էֆեկտի) հետ:

STRUCTURAL CHANGES IN SEMICONDUCTOR HALCOGENIDE GLASSES OF $Si-Te$ SYSTEM AND THEIR RELATION TO THE „MEMORY“ EFFECT

S. A. ALTUNYAN, V. S. MINAEV

The relation between structural transformations of semiconductor halcogenide $Si-Te$ glasses with different compositions and the electric properties (the „memory“ effect) of diode structures on their basis is revealed.