

Влияние примеси Вi на основные параметры вольт-амперных характеристик полупроводника с фазовой памятью $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

© С.А. Фефелов¹, Л.П. Казакова^{1,2}, Н.А. Богословский¹, А.Б. Былев², Е.В. Гущина¹,
Ж.К. Толепов³, А.С. Жакыпов³, О.Ю. Приходько³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
050038 Алматы, Казахстан

E-mail: s.fefelov@list.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 19 сентября 2024 г.

Принята к публикации 1 октября 2024 г.

Проведены измерения вольт-амперных характеристик тонкопленочных образцов материала с фазовой памятью $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в режиме генератора тока. Исследовано влияние примеси Вi на основные параметры вольт-амперных характеристик. Полученные данные свидетельствуют о повышении устойчивости электрических свойств $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при легировании висмутом с концентрацией 6.3 и 12.0 ат%. Установлено исчезновение колебаний напряжения после переключения при введении примеси Вi.

Ключевые слова: халькогенидные стеклообразные полупроводники, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, память с изменяемым фазовым состоянием, легирование висмутом.

DOI: 10.61011/FTP.2024.08.59203.6261

1. Введение

В последнее время большое внимание привлечено к всестороннему исследованию свойств халькогенидного стеклообразного полупроводника (ХСП) состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225), который считается наиболее перспективным материалом для создания элементов энергонезависимой памяти на основе фазового перехода халькогенидного стекла — кристалл [1–3]. В настоящее время GST225 находит все более широкое применение в этом качестве [4,5]. В связи с этим важным является определение основных механизмов возрастания проводимости в сильных электрических полях, приводящих к переходу тонких пленок ХСП из высокоомного состояния в низкоомное (эффект переключения) и перехода образца из аморфного состояния в кристаллическое с низким сопротивлением, т. е. „запоминанию“ низкоомного состояния (эффект памяти). Также важно найти пути управления основными параметрами, характеризующими эффект памяти. С этой целью в данной работе было проведено исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) на нелегированных пленках состава GST225 и пленках GST225, легированных висмутом. Выбор примеси Вi обусловлен результатами, полученными в ряде исследований [6–9], согласно которым введение примеси Вi приводит к уменьшению времени записи информации, увеличению стабильности записи, а также к увеличению длительности времени хранения информации, что может быть использовано при изготовлении устройств с фазовой памятью. Применение ХСП системы GeSbTe

не ограничивается только элементами памяти. В последнее время эти материалы активно используются в оптоэлектронике и нанофотонике [2,10,11], а также для нейроморфных вычислений [12–14]. Для всех этих применений контролируемое изменение свойств материала путем легирования будет крайне полезным.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой тонкопленочные структуры ХСП типа „сэндвич“. Аморфные пленки GST225 и пленки GST225, легированные Вi, были получены методом ионно-плазменного ВЧ (13.56 МГц) магнетронного распыления комбинированной мишени из GST225 и Вi в атмосфере Ar при давлении ~ 1 Па. При этом были использованы магнетрон ONYX-3 фирмы Angstrom Sciences с охлаждаемым катодом, поликристаллическая мишень состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с химической чистотой 99.999% фирмы AciAlloys и мишени из Вi такой же чистоты. Аморфность структуры контролировалась методом рамановской спектроскопии (спектрометр Solver Spectrum с He-Ne лазером, $\lambda = 633$ нм). Состав получаемых пленок контролировался при помощи энерго-дисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 3D 200i. Толщина пленок определялась на СЭМ при сканировании электронным лучом скола сэндвич-структур. Концентрация примеси Вi в пленках составляла 6.3 и 12.0 ат%, а их толщина ~ 130 нм.

Аморфные пленки напылялись на Si-подложку с проводящим покрытием состава TiN, а также на стеклянную подложку с проводящим покрытием из Al. При электрических измерениях проводящее покрытие служило нижним электродом, в качестве верхнего прижимного электрода использовалось золото. Площадь контакта пленки с верхним электродом составляла $\sim 10^{-4}$ см². Прижимной электрод перемещался по поверхности пленки, это позволяло выполнять измерения на различных точках ее поверхности, что равносильно наличию большого количества образцов.

Измерения проводились в режиме генератора тока [15]. На образцы подавались импульсы тока треугольной формы, формируемые цифро-аналоговым преобразователем. Длительность нарастающего и спадающего участков импульса тока была одинаковой и составляла 1 мс. На образец последовательно подавалась серия импульсов тока с возрастающей амплитудой тока I_{\max} . При помощи цифрового осциллографа записывались синхронизованные осциллограммы тока и напряжения на образце, которые использовались для построения ВАХ. Такая методика позволяет детально исследовать ВАХ и процессы, происходящие при формировании состояния с памятью [15–17].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены осциллограммы, полученные на нелегированных и легированных образцах с нижним электродом из TiN (рис. 1, *a*) и из Al (рис. 1, *b*). Наблюдаемое на осциллограммах резкое изменение (скачок) напряжения соответствует переключению, т.е. переходу образца из высокоомного состояния в низкоомное. Максимальное напряжение в высокоомном состоянии U_{th} называют пороговым напряжением, или напряжением переключения. После переключения напряжение на образце, как правило, остается постоянным при значительном увеличении силы тока. Соответствующее напряжение называют напряжением поддержки U_{hold} . При этом возрастание полного тока происходит за счет расширения токового шнура, возникшего при переключении. Температура внутри шнура тока возрастает и происходит кристаллизация. Таким образом в электронно-тепловой модели переключения [18,19] объясняется формирование состояния с памятью, т.е. сохранение низкоомного состояния после снятия внешнего воздействия.

Осциллограммы, полученные на нелегированных образцах, демонстрируют наличие колебаний напряжения после переключения, которые могут быть связаны с неустойчивостью проводящего канала в пленке ХСП при формировании состояния памяти [16]. Как видно из рис. 1, в легированных образцах колебания напряжения, как правило, не наблюдались. Это может свидетельствовать о большей стабильности кристаллической фазы

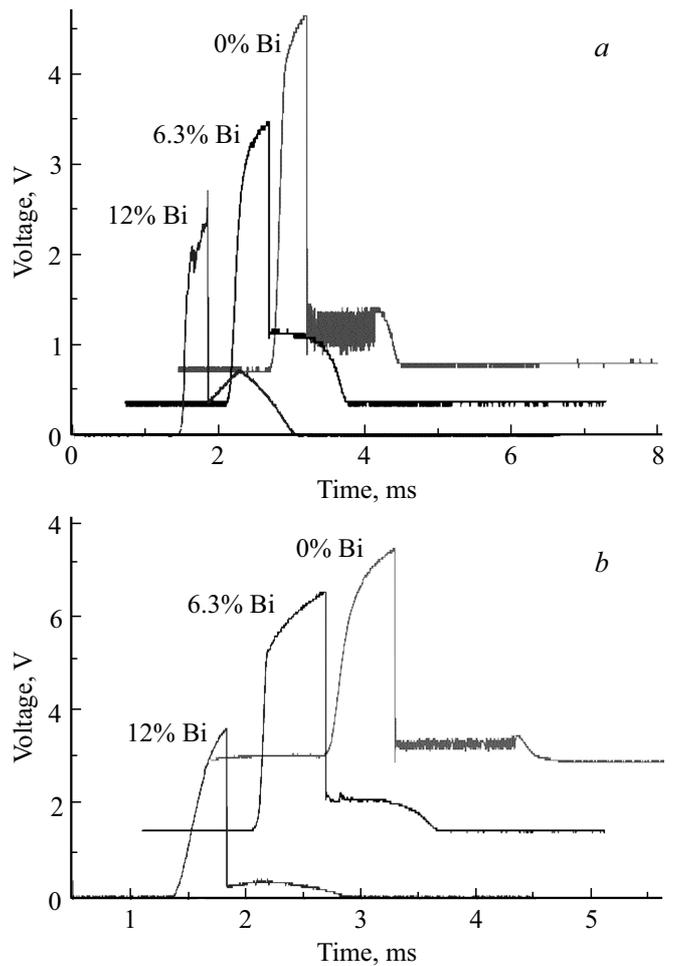


Рис. 1. Типичные осциллограммы для образцов GST225 при различной концентрации легирующей примеси Bi. Образцы с нижним электродом из TiN (*a*) и из Al (*b*). Резкий скачок напряжения — эффект переключения. Кривые для разных концентраций смещены по обеим осям для наглядности.

в легированных образцах, видимо, связанной с более высокой кристаллизационной способностью образцов.

На рис. 2 представлены типичные ВАХ, полученные как на пленках GST225 без примеси, так и с примесью Bi с концентрацией 6.3 и 12.0 ат% для образцов с нижним электродом из TiN (рис. 2, *a*) и Al (рис. 2, *b*). Из рисунка видно, что при напряжении U_{th} наблюдается скачкообразный переход образца из высокоомного состояния, которому соответствует нижняя ветвь ВАХ, в низкоомное состояние.

Проведенные исследования показали, что резкий скачок напряжения (эффект переключения) как в нелегированных, так и легированных образцах, наблюдался однократно. При подаче на образцы следующих импульсов тока с более высокими значениями I_{\max} происходил плавный переход в новое низкоомное состояние с уменьшением сопротивления (рис. 3).

Важной особенностью образцов с концентрацией Bi 12.0 ат% было практически полное отсутствие верти-

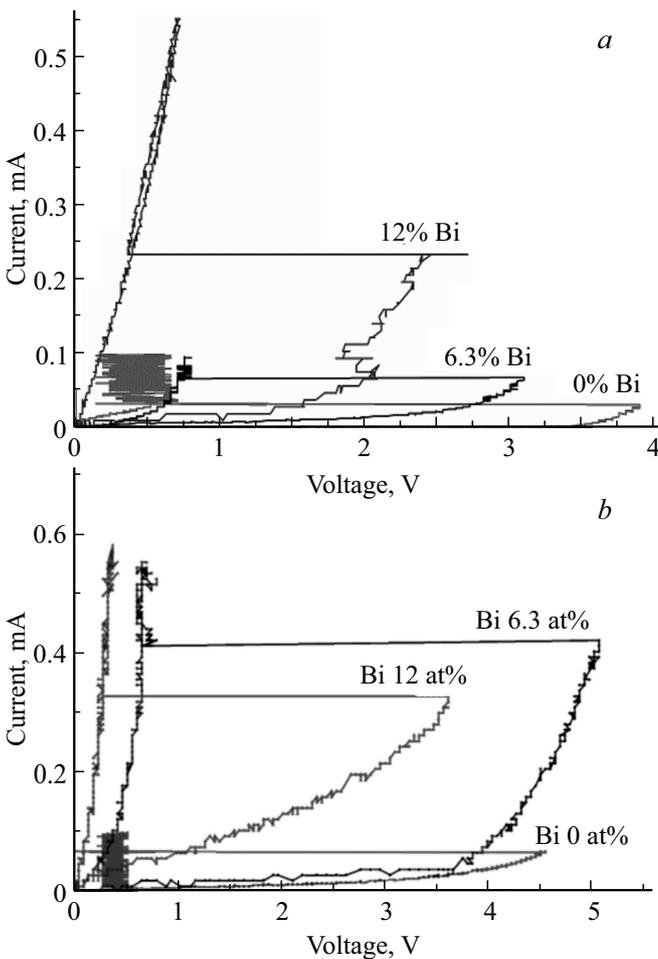


Рис. 2. Типичные ВАХ образцов с эффектом переключения в легированных и нелегированных образцах GST225 с нижним электродом из TiN (a) и из Al (b).

кального участка на ВАХ, соответствующего напряжению поддержки U_{hold} .

Как видно из рис. 2, для полученных ВАХ характерно то, что на участке после переключения обратный ход ВАХ, соответствующий уменьшению тока, подаваемого на образец, практически совпадает с прямым ходом, наблюдаемым при возрастании тока. По этому же участку идет и растущая ветвь ВАХ, построенная по следующему подаваемому импульсу тока. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что кристаллизация образца происходит практически сразу после переключения. В результате сопротивление образца не изменяется при последующем увеличении тока.

Анализ ВАХ исследованных образцов показал, что значения напряжения переключения U_{th} в нелегированных образцах находились обычно в интервале 3.5–5.0 В и не существенно изменялись при легировании, немного уменьшаясь ($\sim 30\%$) при максимальной концентрации примеси.

Тот факт, что в пленках с концентрацией примеси Bi 12.0 at% переключение происходило при более высоких

значениях тока (рис. 2, b), может свидетельствовать об особенностях зародышеобразования в этих пленках, связанных с их более высокой кристаллизационной способностью, приводящей к уменьшению сопротивления пленки при переключении.

Основные данные, полученные в результате проведенных исследований, приведены в таблице и представляют собой средние значения величин, измеренных при разных положениях верхнего электрода (≥ 10) на поверхности пленки ХСП. Из данных, представленных в таблице, видно, что введение примеси Bi привело к уменьшению измеряемого при малых токах ($I_{max} = 6.5$ мкА) начального сопротивления образцов R_{in} в 3 раза при концентрации примеси 12.0 at% в случае нижнего контакта из TiN и в 15 раз в случае нижнего контакта из Al.

Конечное сопротивление R_{fin} , измеряемое при токе $I_{max} = 8.2$ мА и соответствующее сопротивлению образца в кристаллическом состоянии с памятью, практически не зависело от концентрации введенной примеси. При этом в случае нижнего контакта из TiN значения R_{fin} были существенно выше (в ~ 3 раза), чем в случае нижнего контакта из Al.

Как видно из таблицы, при приложении к образцам напряжения обратной полярности (минус на верхнем электроде) в нелегированных образцах наблюдалось возрастание начального сопротивления в 1.5–2 раза, что может указывать на наличие контактной разности потенциалов. В легированных образцах R_{in} при изменении полярности практически не изменялось, однако R_{fin} возрастало в случае нижнего контакта из TiN и уменьшалось в случае Al-контакта. Эти факты указывают на большую роль материала нижнего контакта и свидетельствуют о наличии контактной разности потенциалов.

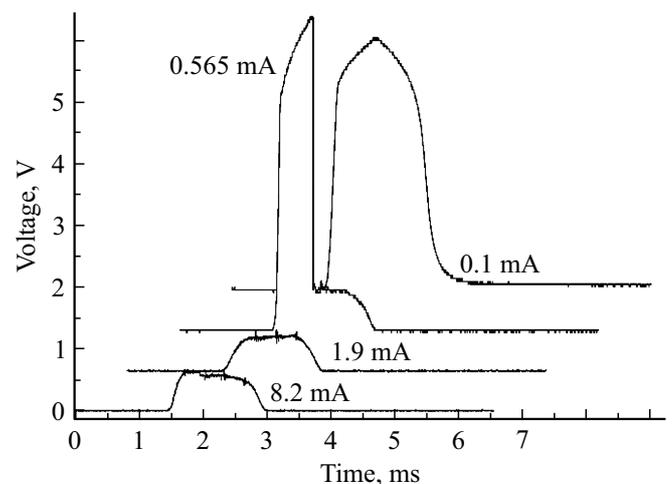


Рис. 3. Осциллограммы, наблюдаемые в образцах GST225, легированных 6.3 at% Bi (нижний электрод — Al), при последовательной подаче импульсов тока с возрастающим значением I_{max} . Кривые для разных значений тока смещены по обеим осям для наглядности.

Основные параметры ВАХ образцов GST225 с различной концентрацией легирующей примеси Вi

№ образца	Материал нижнего электрода	Полярность	Концентрация Вi, ат%	R_{in} , кОм	R_{fin} , Ом	U_{th} , В	U_{hold} , В	Колебания
1	TiN	Прямая	0	334	328	3.5	0.62	Есть
1	TiN	Обратная	0	646	304	5.8		Нет
2	Al	Прямая	0	394	70	4.3		Есть
2	Al	Обратная	0	561	39	5.2		Есть
3	TiN	Прямая	6.3	200	326	3.4	0.7	Нет
3	TiN	Обратная	6.3	227	417	4.1		Нет
4	Al	Прямая	6.3	384	866	5.0	0.6	Нет
4	Al	Обратная	6.3	350	36	4.8		Нет
5	TiN	Прямая	12	134	315	2.5	0.8	Нет
5	TiN	Обратная	12	33.4	684	—		Нет
6	Al	Прямая	12	25	111	2.9		Нет
6	Al	Обратная	12	22	57	3.5		Нет

В литературе предложены различные механизмы, объясняющие возрастание электропроводности в легированных ХСП [1,18,20,21]: возможно влияние примеси на концентрацию собственных дефектов как заряженных, так и нейтральных и не исключено также проявление примесной проводимости. По нашему мнению, весьма вероятным является механизм „залечивания“ дефектов, поскольку примесь Вi, являясь изоморфной Sb, аналогично Sb может сформировать прочную химическую связь с Те в GST225, взаимодействуя с болтающейся связью халькогена.

4. Заключение

Ощутимое влияние введения примеси Вi на параметры ВАХ наблюдалось при максимальной концентрации примеси — 12.0 ат% и приводило к уменьшению напряжения переключения U_{th} и увеличению U_{hold} на ~ 30%, а также к уменьшению начального сопротивления образцов R_{in} в 3–15 раз. Также введение примеси Вi приводило к исчезновению колебаний напряжения после переключения. Результаты измерений при прямой и обратной полярности указывают на наличие контактной разности потенциалов.

Важной особенностью ВАХ в исследованных образцах с 12.0 ат% примеси являются:

- практически полное отсутствие на них вертикального участка, вследствие чего напряжение поддержки U_{hold} не определялось;

- обратный ход ВАХ при уменьшении подаваемого на образец тока практически совпадал с прямым ходом.

На основании этих фактов можно сделать вывод, что кристаллизация происходит практически сразу после переключения. В результате сопротивление образца не изменяется при последующем увеличении тока. Такое поведение ВАХ может быть связано с более высокой кристаллизационной способностью легированных образцов.

Полученные данные позволяют сделать вывод о повышении устойчивости электрических свойств GST225 при введении примеси Вi методом высокочастотного ионно-плазменного магнетронного сораспыления и могут быть использованы при разработке устройств с фазовой памятью для улучшения их основных характеристик.

Финансирование работы

Исследование частично поддержано программой гранта КН Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14871061).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. ФТП, **46** (5), 577 (2012).
- [2] S.A. Kozyukhin, P.I. Lazarenko, A.I. Popov, I.L. Eremenko. Russ. Chem. Rev., **91** (9), RCR5033 (2022).
- [3] *Phase Change Memory: Device Physics, Reliability and Applications*, ed. by A. Redaelli (Springer Cham, 2018).
- [4] N. Li, C. Mackin, A. Chen, K. Brew, T. Philip, A. Simon, I. Saraf, J.-P. Han, S.G. Sarwat, G.W. Burr, M. Rasch, A. Sebastian, V. Narayanan, N. Saulnier. Adv. Electron. Mater., **9** (6), 2370030 (2023).
- [5] K. Zhao, W. Han, Z. Han, X. Zhang, X. Zhang, X. Duan, M. Wang, Y. Yuan, P. Zuoet. Nanophotonics, **11** (13), 3101 (2022).
- [6] Zh. Tolepov, O. Prikhodko, A. Kolobov, G. Ismailova, S. Peshaya, N. Guseinov, Y. Mukhametkarimov, A. Kapanov, S. Maksimova. J. Non-Cryst. Sol., **642**, 123167 (2024).
- [7] A. Sherchenkov, P. Lazarenko, A. Babich, D. Terekhov, S. Kozyukhin. *Int. Conf. Mechanics, Materials and Structural Engineering* (ICMMSE 2016).
- [8] A. Babich, A. Sherchenkov, S. Kozyukhin, P. Lazarenko, O. Boytsova, A. Shuliatyev. J. Thermal Analysis and Calorimetry, **127** (1), 283 (2016).

- [9] S. Kozyukhin, A. Sherchenkov, A. Babich, P. Lazarenko, H.P. Nguyen, O. Prikhodko. *Canadian J. Phys.*, **92** (7/8), 684 (2014).
- [10] M. Wuttig, H. Bhaskaran, T. Taubner. *Nature Photonics*, **11** (8), 465 (2017).
- [11] B. Gholipour, S.R. Elliott, M.J. Müller, M. Wuttig, D.W. Hewak, B.E. Hayden, Y. Li, S.S. Jo, R. Jaramillo, R.E. Simpson, J. Tominaga, Y. Cui, A. Mandal, B.J. Eggleton, M. Rochette, M. Rezaei, I. Alamgir, H.M. Shamim, R. Kormokar, A. Anjum, G.T. Zeweldi, T.S. Karnik, J. Hu, S.O. Kasap, G. Belev, A. Reznik. *J. Phys. Photonics*, **5**, 012501 (2023).
- [12] D.V. Christensen, R. Dittmann, B. Linares-Barranco, A. Sebastian, M. Le Gallo, A. Redaelli, S. Slesazeck, T. Mikolajick, S. Spiga, S. Menzel, I. Valov, G. Milano, C. Ricciardi, S.-J. Liang, F. Miao, M. Lanza, T.J. Quill, S.T. Keene, A. Salleo, J. Grollier, D. Marković, A. Mizrahi, P. Yao, J.J. Yang, G. Indiveri, J.P. Strachan, S. Datta, E. Vianello, A. Valentian, J. Feldmann, X. Li, W. HP Pernice, H. Bhaskaran, S. Furber, E. Neftci, F. Scherr, W. Maass, S. Ramaswamy, J. Tapson, P. Panda, Y. Kim, G. Tanaka, S. Thorpe, C. Bartolozzi, T.A. Cleland, C. Posch, S. Liu, G. Panuccio, M. Mahmud, A.N. Mazumder, M. Hosseini, T. Mohsenin, E. Donati, S. Tolu, R. Galeazzi, M.E. Christensen, S. Holm, D. Ielmini, N. Pryds. *Neuromorph. Comput. Eng.*, **2**, 022501 (2022).
- [13] F. Brücknerhoff-Plückelmann, J. Feldmann, C.D. Wright, H. Bhaskaran, W.H.P. Pernice. *J. Appl. Phys.*, **129**, 151103 (2021).
- [14] P. Narayanan, S. Ambrogio, A. Okazaki, K. Hosokawa, H. Tsai, A. Nomura, T. Yasuda, C. Mackin, S.C. Lewis, A. Friz, M. Ishii, Y. Kohda, H. Mori, K. Spoon, R. Khaddam-Aljameh, N. Saulnier, M. Bergendahl, J. Demarest, K.W. Brew, V. Chan, S. Choi, I. Ok, I. Ahsan, F.L. Lie, W. Haensch, V. Narayanan, G.W. Burr. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **68** (12), 6629 (2021).
- [15] С.А. Фефелов, Л.П. Казакова, С.А. Козюхин, К.Д. Цэндин, Д. Арсова, В. Памукчиева. *ЖТФ*, **84** (4), 80 (2014).
- [16] С.А. Фефелов, Л.П. Казакова, Д. Арсова, С.А. Козюхин, К.Д. Цэндин, О.Ю. Приходько. *ФТП*, **50** (7), 958 (2016).
- [17] С.А. Фефелов, Л.П. Казакова, Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **52** (12), 1503 (2018).
- [18] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [19] N. Bogoslovskiy, K. Tsendin. *Solid-State Electron.*, **129**, 10 (2017).
- [20] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [21] *Phase Change Materials Science and Applications*, ed. by S. Raoux and M. Wuttig (N.Y., Springer, 2009).

Редактор Г.А. Оганесян

Influence of Bi impurity on the main parameters of the current-voltage characteristics of the Ge₂Sb₂Te₅ phase-change memory semiconductor

S.A. Fefelov¹, L.P. Kazakova^{1,2}, N.A. Bogoslovskiy¹, A.B. Bylev², E.V. Gushchina¹, Zh.K. Tolepov³, A.S. Zhakypov³, O.Yu. Prikhodko³

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg State Forest Technical University,
194021 St. Petersburg, Russia

³ Al-Farabi Kazakh National University,
050038 Almaty, Kazakhstan

Abstract The current-voltage characteristics of thin-film samples of the Ge₂Sb₂Te₅ phase-change memory material are measured in a current control mode. The influence of Bi impurity on the main parameters of the current-voltage characteristic is studied. The obtained results show an increase in the stability of the electrical properties of Ge₂Sb₂Te₅ when doped with Bi at concentrations of 6.3 and 12.0 at.%. The introduction of Bi impurity leads to the disappearance of voltage fluctuations after switching.