

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Богословский Никита Александрович

ЭЛЕКТРОННО-ТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ПАМЯТИ,
ОСНОВАННАЯ НА МНОГОФОНОННОЙ ТУННЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ U-МИНУС
ЦЕНТРОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Специальность 01.04.10 – «физика полупроводников»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель
д. ф.-м. н., проф. К. Д. Цэндин

Санкт-Петербург
2013 г.

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы	9
1.1 Эффекты переключения и памяти	9
1.1.1 Введение	9
1.1.2 Экспериментальные характеристики эффекта переключения	11
1.1.3 Память с изменяемым фазовым состоянием	16
1.2 Структура материалов системы GeSbTe	20
1.2.1 Введение	20
1.2.2 Структура кристаллической фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	20
1.2.3 Структура аморфной фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	22
1.2.4 Зонная структура $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	24
1.3 Электрические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников в слабом электрическом поле	28
1.3.1 Нелегируемость	28
1.3.2 Локализованные состояния	28
1.3.3 Состояния с отрицательной корреляционной энергией электронов	30
1.4 Нелинейность вольтамперной характеристики в сильном электрическом поле	34
1.5 Модели эффекта переключения	37
1.5.1 Тепловая модель	37
1.5.2 Феноменологическая электронно-тепловая модель	42
1.5.3 Электронные модели	44
1.5.4 Модель, основанная на ударной ионизации в структуре с U-минус центрами	46
1.5.5 Модель, основанная на прыжковой проводимости по локализованным состояниям	49
1.5.6 Модель нуклеации	51
1.5.7 Заключение	53
1.6 Постановка задачи	55

2 Модель нелинейности ВАХ и эффекта переключения.....	56
2.1 Вычисление вероятности термостимулированной туннельной ионизации U-минус центров	56
2.2 Сечение захвата электронов на ионизованный центр.....	61
2.3 Ионизация нейтрального центра в электрическом поле.....	62
2.4 Ионизация притягивающего центра в электрическом поле	65
2.5 Проводимость тонкой пленки ХСП.....	68
2.6 Выводы к главе 2.....	72
3 Анализ модели	73
3.1 Зависимость вольтамперной характеристики от параметров.....	73
3.2 Область существования S-образной вольтамперной характеристики	83
3.3 Выводы к главе 3.....	86
4 Сравнение с экспериментальными данными.....	88
4.1 Нелинейность вольтамперной характеристики.....	88
4.2 Пороговые параметры.....	91
4.3 Время задержки.....	96
4.4 Выводы к главе 4.....	99
Заключение	100
Список использованной литературы	102

Введение

Актуальность темы. В настоящее время ведущие мировые производители элементов памяти активно разрабатывают технологию памяти с изменяемым фазовым состоянием, в основе которой лежит фазовый переход халькогенидное стекло – кристалл. По сравнению с наиболее распространенной сегодня флэш-памятью, память с изменяемым фазовым состоянием имеет значительно более высокую скорость записи, выдерживает приблизительно в 10 тысяч раз больше циклов перезаписи и потенциально может иметь более высокую плотность записи информации.

Запись информации в памяти с изменяемым фазовым состоянием происходит на фоне сильной нелинейности вольтамперной характеристики (ВАХ) и эффекта переключения, который заключается в том, что тонкая пленка халькогенидного стеклообразного полупроводника в сильном электрическом поле скачком переходит из состояния с высоким сопротивлением в проводящее состояние. Эффект переключения также используется в электронных переключателях, для которых характерны высокая плотность тока в открытом состоянии и высокая скорость переключения.

Нелинейность ВАХ халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) и эффект переключения впервые наблюдались в начале 1960-х годов, однако механизм нелинейности вольтамперных характеристик халькогенидов, а также физика эффекта переключения остаются неизвестными до настоящего времени. Были предложены различные модели эффекта переключения, однако ни одна из моделей не может описать всю совокупность экспериментальных характеристик эффекта переключения, а следовательно, не может претендовать на целостное описание процессов, происходящих при переключении. Очевидно, что понимание механизмов нелинейной проводимости халькогенидов в сильных электрических полях и эффекта переключения может сделать существенный вклад в физику неупорядоченных полупроводников. Кроме того понимание происходящих при записи процессов необходимо для разработки элементов памяти с изменяемым фазовым состоянием и переключателей на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников, а также численного моделирования их характеристик.

В слабых электрических полях халькогенидные стеклообразные полупроводники демонстрируют ряд уникальных свойств, а именно нелегируемость, проводимость с энергией активации порядка половины ширины запрещенной зоны и отсутствие парамагнетизма. Для объяснения этих свойств Андерсоном была предложена модель

состояний с отрицательной корреляционной энергией электронов, которые также называют U-минус центрами. Такие центры закрепляют положение уровня Ферми между уровнями первой и второй ионизации центров и определяют величину энергии активации проводимости в слабом электрическом поле. Поэтому в настоящей работе было сделано предположение, что нелинейность вольтамперной характеристики в сильном электрическом поле и переключение в проводящее состояние могут быть связаны с процессами ионизации U-минус центров и захвата электронов на центры в сильном электрическом поле.

Цель работы: Построить модель, описывающую эффекты переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках

Задачи работы:

1. Проверить может ли нелинейность ВАХ халькогенидов в сильном поле быть связана с поведением U-минус центров, в частности с многофононной туннельной ионизацией центров.
2. Развить качественно и количественно модель, которая согласованно описывает свойства ХСП в слабом поле, свойства в сильном поле и переключение в проводящее состояние.
3. Исследовать построенную модель эффекта переключения.
4. Сопоставить полученные результаты с экспериментальными данными по зависимости порогового электрического поля и тока от толщины и температуры.

Научная новизна работы определяется положениями, которые выносятся на защиту:

1. Многофононная туннельная ионизация U-минус центров может являться причиной экспоненциальной зависимости проводимости от электрического поля в халькогенидных стеклообразных полупроводниках в широком диапазоне электрических полей. Этот механизм описывает участок квазилинейной зависимости логарифма тока от электрического поля, наблюдаемый экспериментально на высокоомной ветви вольтамперных характеристик ХСП.
2. Модель, основанная на многофононной туннельной ионизации U-минус центров и учитывающая нагрев, согласованно описывает омический участок, участок с

экспоненциальной зависимостью проводимости от электрического поля и предпробойный участок, наблюдаемые экспериментально на высокоомной ветви вольтамперной характеристики ХСП.

3. Построенная модель описывает эффект переключения пленки ХСП в состояние с низким сопротивлением, а также зависимость амплитуды S-образной ВАХ от параметров задачи.
4. Модель количественно описывает экспериментальные зависимости электрического поля и тока в пороговой точке от толщины пленки ХСП и температуры, а также зависимость времени задержки переключения от величины напряжения.

Достоверность и надежность результатов. Основные выводы работы и выносимые на защиту положения являются обоснованными. Используемые в работе методы исследования основываются на адекватно выбранном теоретическом базисе и апробированном наборе физических моделей и вычислительных алгоритмов. Полученные в рамках разработанной теоретической модели результаты количественно согласуются с известными из литературы экспериментальными данными. Результаты работы опубликованы в авторитетных рецензируемых научных журналах и докладывались на семинарах и конференциях по физике полупроводников.

Практическая значимость работы. Полученные в диссертации результаты вносят существенный вклад в формирование современных представлений о механизмах эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Разработанная модель нелинейности вольтамперных характеристик в сильных полях и эффекта переключения может быть использована при численном моделировании характеристик элементов памяти.

Апробация работы. Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих отечественных и международных конференциях и семинарах:

- Аморфные и микрокристаллические полупроводники. VI международная конференция, Санкт-Петербург, 2008
- 25-я международная конференция Defects in semiconductors, Санкт-Петербург, 2009
- Международная конференция "Development of Nanotechnology and Mongolia", Улан-Батор, Монголия, 2009

- Аморфные и микрокристаллические полупроводники. VII международная конференция, Санкт-Петербург, 2010
- 53-я научная конференция МФТИ Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук Москва, 2010
- 5-th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. Fundamentals and Applications. Bucharest, Romania, 2011
- Аморфные и микрокристаллические полупроводники. VIII международная конференция, Санкт-Петербург, 2012
- European \ Phase Change and Ovonic Symposium, Tampere, Finland, 2012
- Заседании ученого совета отделения физики твердого тела Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН

Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах:

1. Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. Динамика оптической записи информации на тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников // Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, вып. 12. – С. 1-8.
2. Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. Нелинейность вольт-амперных характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводников, обусловленная многофононной туннельной ионизацией U-минус центров // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 10. – С. 1378-1382.
3. N.A. Bogoslovskij, K.D. Tsendin. Electronic-thermal switching and memory in chalcogenide glassy semiconductors // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357. – Pp. 992-995.
4. N.A. Bogoslovskiy, K.D. Tsendin. Multiphonon tunnel ionization of negative-U centers – the origin of switching and memory effects in chalcogenide glasses // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2011. – Vol. 13, no. 11-12. – Pp. 1423-1428.
5. K.D. Tsendin, N.A. Bogoslovskiy. Comparison of new and old generations of the phase change memory chalcogenide materials and devices // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2011. – Vol. 13, no. 11-12. – Pp. 1429-1432.
6. Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, вып. 5. – С. 577-608.

7. N. Almasov, N. Bogoslovskiy, N. Korobova, S. Kozyukhin, S. Fefelov, L. Kazakova, S. Jakovlev, K. Tsendin, N. Guseinov. Switching and memory effects in partly crystallized amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films in a current controlled mode // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 358. – Pp. 3299–3303.

Структура диссертации Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 112 страниц машинописного текста, включая 48 рисунков.

1 Обзор литературы

1.1 Эффекты переключения и памяти

1.1.1 Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) были открыты Борисом Тимофеевичем Коломийцем и Ниной Александровной Горюновой в середине 1950-х годов в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе. Коломиец исследовал сложные многокомпонентные соединения, содержащие атомы халькогены, и в одном из таких соединений, синтезированном совместно с Горюновой, были обнаружены полупроводниковые свойства, которые сочетались со всеми признаками стеклообразного состояния [1].

В 1962 г. Пирсон с соавторами наблюдали на вольтамперной характеристике (ВАХ) стекол системы As-Te-J участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением [2]. В 1963 г. Коломиец и Лебедев при приложении к пленкам Tl-As-Se(Te) пилообразных импульсов напряжения также наблюдали S-образную ВАХ [3]. При подаче на образец прямоугольных импульсов напряжения они наблюдали достаточно быстрый переход пленки в состояние с низким сопротивлением после некоторого времени задержки.

Приблизительно в то же время аналогичные результаты были получены Овшинским на пленках ХСП состава SiTeAsGe [4]. Овшинский сразу занялся патентованием переключателей на основе ХСП и опубликовал результаты своих исследований только в 1968 г. В статье [5] Овшинский впервые предложил называть скачкообразное уменьшение сопротивления ХСП в сильных электрических полях эффектом переключения.

Рассмотрим пленку ХСП толщиной L , на которую подано напряжение V . Если приложенное электрическое поле меньше 10^4 В/см, то сопротивление пленки остается постоянным. При увеличении приложенного напряжения сопротивление пленки монотонно уменьшается. Наконец, когда приложенное напряжение достигает порогового значения V_{th} , которое также называют напряжением прямого перехода, после некоторого времени задержки t_d происходит переход в проводящее состояние, который происходит за время собственного переключения t_{sw} и сопровождается быстрым ростом тока от I_{th} до I_{on} (Рис. 1.1).

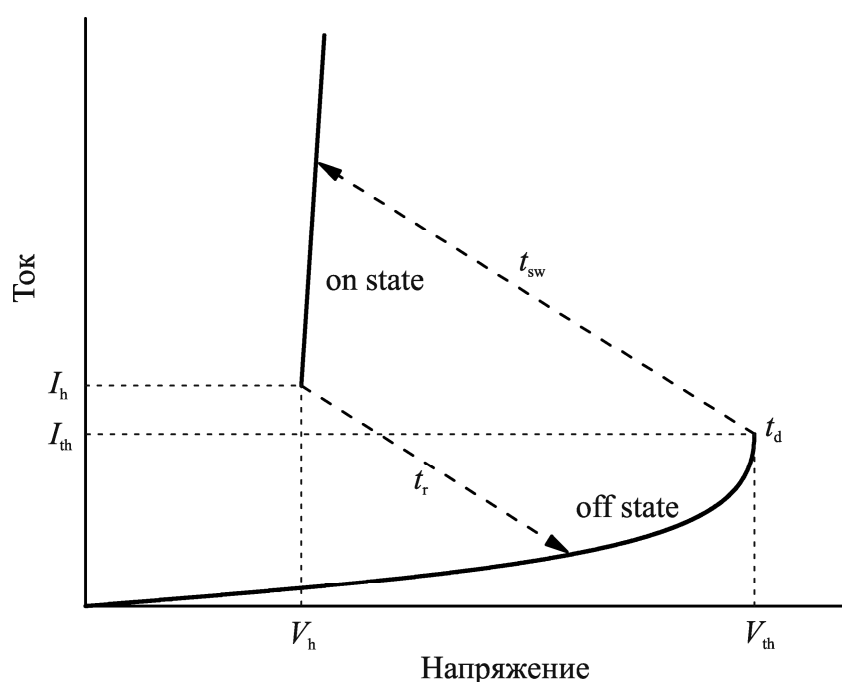


Рис. 1.1 Схематическое изображение нелинейной ВАХ халькогенидов в сильных электрических полях с эффектом переключения.

Время задержки t_d зависит от толщины пленки и может изменяться от наносекунд для пленок нанометровой толщины до сотен микросекунд для пленок толщиной в несколько десятков микрон. Кроме того, время задержки быстро уменьшается при увеличении приложенного напряжения. Время собственного переключения t_{sw} (switching time) очень мало, согласно оценкам Овшинского $t_{sw} < 10^{-10}$ сек [5].

В проводящем состоянии напряжение на образце остается приблизительно постоянным, в то время как ток может изменяться в широких пределах. Это свидетельствует о том, что в проводящем состоянии образуется область с высокой плотностью тока, которую также называют шнуром тока.

Важно отметить, что эффект переключения является обратимым. Если уменьшить напряжение ниже некоторого минимального значения V_h (holding voltage – напряжение поддержки или напряжение обратного перехода), устройство возвращается вдоль линии нагрузки в исходное состояние с высоким сопротивлением за время восстановления t_r (recovery time). Благодаря обратимости эффект переключения часто называют обратимым пробоем материала. В работе [3] Коломиец и Лебедев наблюдали, что пленка ХСП сохраняет проводящее состояние в течение нескольких микросекунд после снятия приложенного напряжения.

Овшинский в работе [5] впервые наблюдал, что на некоторых составах проводящее состояние может сохраняться в течение длительного времени даже при отсутствии

напряжения. Данный эффект получил название эффекта памяти, он связан с переходом материала из аморфного стеклообразного состояния в кристаллическое состояние с низким сопротивлением [6]. Стеклообразное состояние является термодинамически неустойчивым, но при комнатной температуре время перехода материала в кристаллическое состояние огромно. Однако если импульсом тока нагреть активную область выше температуры размягчения, то кристаллизация происходит за очень малое время, например в материалах системы GeSbTe время кристаллизации составляет порядка 100 нс. Чтобы снова перевести материал в аморфное состояние необходимо разогреть его выше температуры плавления и быстро охладить. При этом материал не успевает закристаллизоваться и остается аморфным. Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние также может быть произведен путем нагрева активной области импульсом света, что было впервые продемонстрировано в [7]. Особенности оптической записи информации в ХСП рассмотрены в работе [8].

1.1.2 Экспериментальные характеристики эффекта переключения

Физика эффекта переключения обсуждалась во многих работах, однако до настоящего времени вопрос о природе этого явления остается открытым. Тем не менее, известно, что проводящее состояние, которое возникает при переключении, отличается, в том числе и по величине проводимости, от кристаллического состояния. Обзор и анализ основных моделей эффекта переключения можно найти в [9-11].

В настоящем параграфе приведен обзор основных экспериментальных закономерностей эффекта переключения. В дальнейшем приведенные экспериментальные данные будут использованы при анализе теоретических моделей, описывающих нелинейность вольтамперных характеристик ХСП и эффект переключения.

В работах [12-14] измерены высокоомные ветви ВАХ тонкой пленки состава SiTeAsGe при различных значениях внешней температуры T_0 (Рис. 1.2) и показано, что на ВАХ наблюдается участок экспоненциальной зависимости тока от напряжения. На Рис. 1.3 показана зависимость проводимости пленки $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$ толщиной 0,9 мкм от величины приложенного напряжения, измеренная при различных значениях внешней температуры [13]

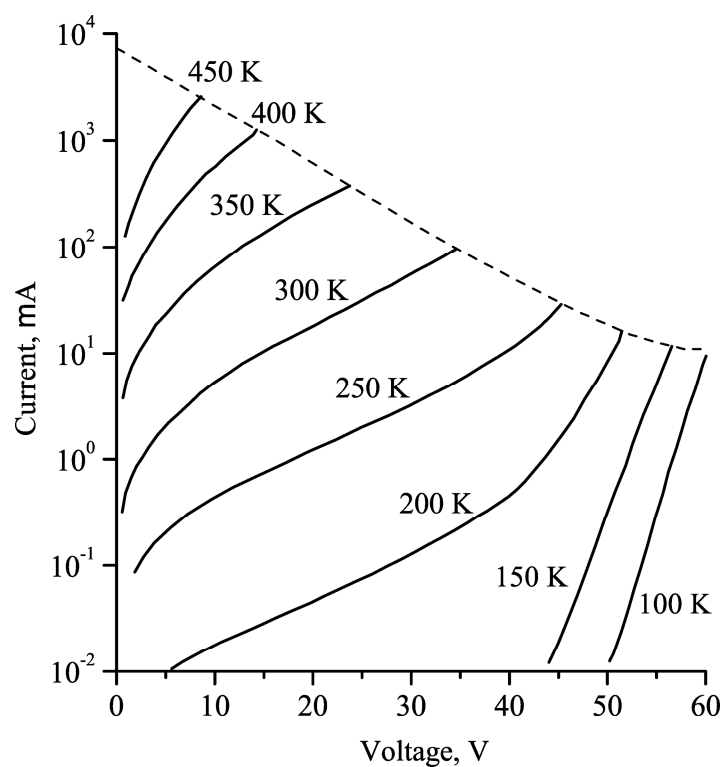


Рис. 1.2 ВАХ пленки ХСП состава SiTeAsGe толщиной 1.2 мкм при различных значениях внешней температуры [12].

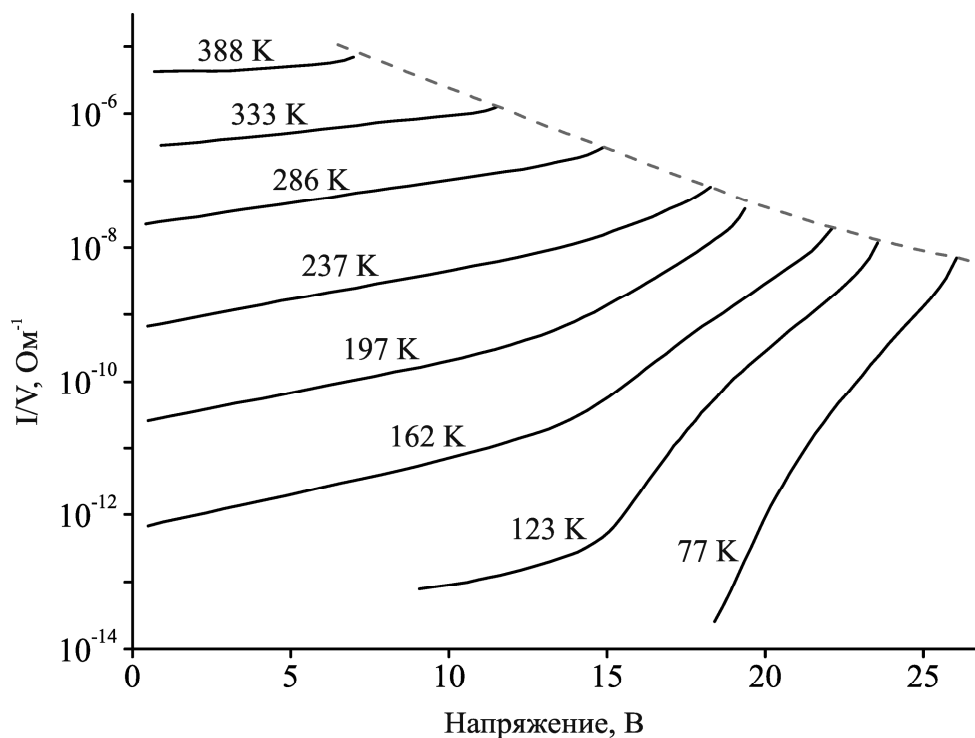


Рис. 1.3 Зависимость проводимости пленки $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$ толщиной 0.9 мкм в предпробойной области от величины приложенного напряжения при различных значениях внешней температуры [13].

Характеристики эффекта переключения одними из первых исследовали Коломиец, Лебедев и Таксами [15,16]. Они измерили зависимость порогового электрического поля F_{th} от толщины пленки L и температуры окружающей среды T_0 [15], а также исследовали временные характеристики эффекта переключения [16]. Зависимость величины порогового электрического поля F_{th} от толщины пленки L показана на Рис. 1.4. В области толстых пленок ($L > 10$ мкм) данные хорошо описываются теорией теплового пробоя. В области BC пороговое электрическое поле $F_{th} \propto L^{-0.5}$, в тепловой теории такая зависимость свидетельствует о том, что температуру можно считать одинаковой во всех точках пленки. В области CD пороговое поле обратно пропорционально толщине $F_{th} \propto L^{-1}$, в рамках тепловой теории такая зависимость означает, что температура пленки зависит от координаты z , перпендикулярной плоскости пленки [9].

На Рис. 1.5 приведена зависимость порогового электрического поля F_{th} от температуры T_0 для пленки толщиной $L = 300$ мкм. Сильная зависимость от температуры подтверждает то, что для толстых пленок справедлива тепловая теория эффекта переключения.

Однако наибольший интерес представляет случай тонких пленок. Зависимость порогового напряжения от толщины для пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$ была измерена в работах [17-19]. Получено, что пороговое электрическое поле практически не зависит от толщины пленки. Аналогичные результаты для тонких пленок состава $SiTeAsGe$ были получены в работе [15].

Зависимость порогового напряжения от толщины для пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$ показана на Рис. 1.6. Точки, отмеченные треугольными маркерами, получены на свеженапыленных образцах, а точки отмеченные кружками получены на образцах, аморфизированных из кристаллической фазы при помощи электрического импульса. Соответствующая зависимость порогового напряжения от температуры приведена на Рис. 1.7. Видно, что в случае тонких пленок зависимость значительно менее выраженная, чем в случае толстых пленок (см. Рис. 1.5).

Очевидно, что зависимость порогового напряжения от температуры для тонких пленок (см. Рис. 1.6, Рис. 1.7) существенно отличается от случая толстых пленок (см. Рис. 1.4, Рис. 1.5). Также следует отметить, что в тонких пленках величина порогового электрического поля значительно больше, чем в случае толстых пленок и слабо зависит от толщины. Это указывает на то, что в тонких пленках эффект переключения связан с электронными процессами.

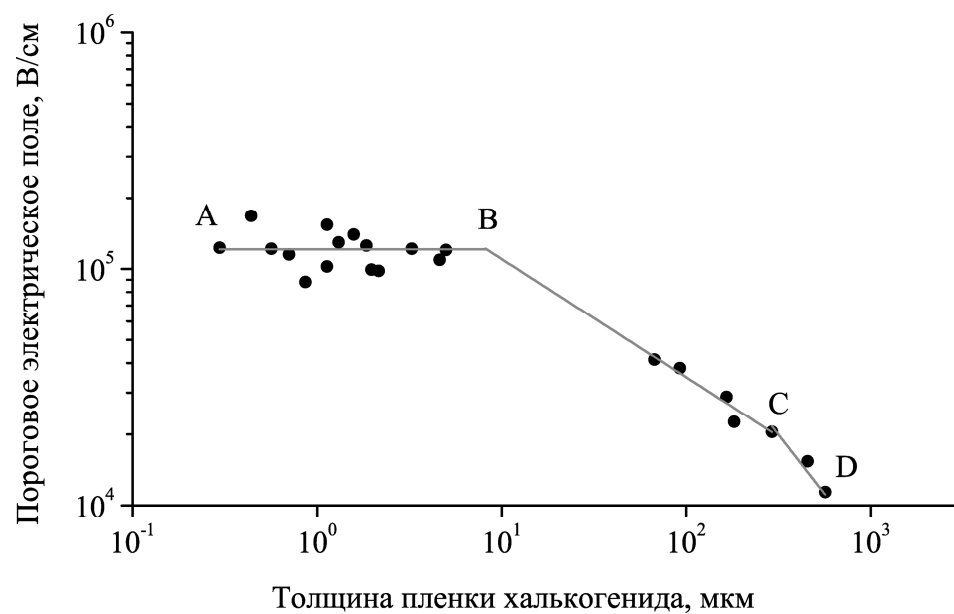


Рис. 1.4. Зависимость порогового электрического поля от толщины пленки состава SiTeAsGe [15].

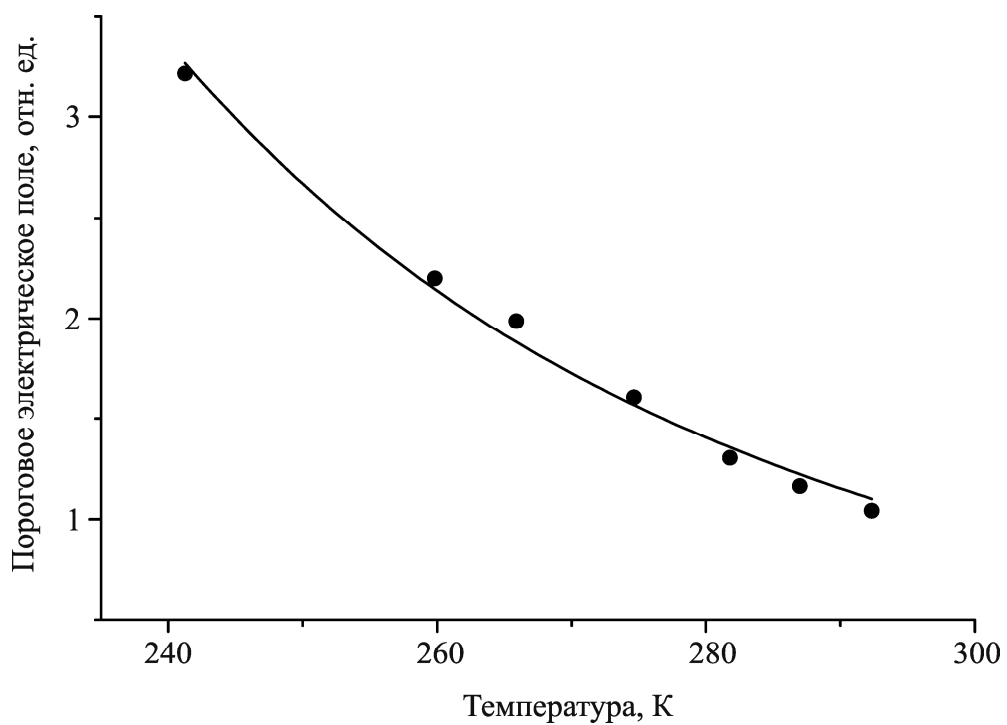


Рис. 1.5. Зависимость порогового электрического поля от температуры для пленки состава SiTeAsGe толщиной 300 мкм [15].

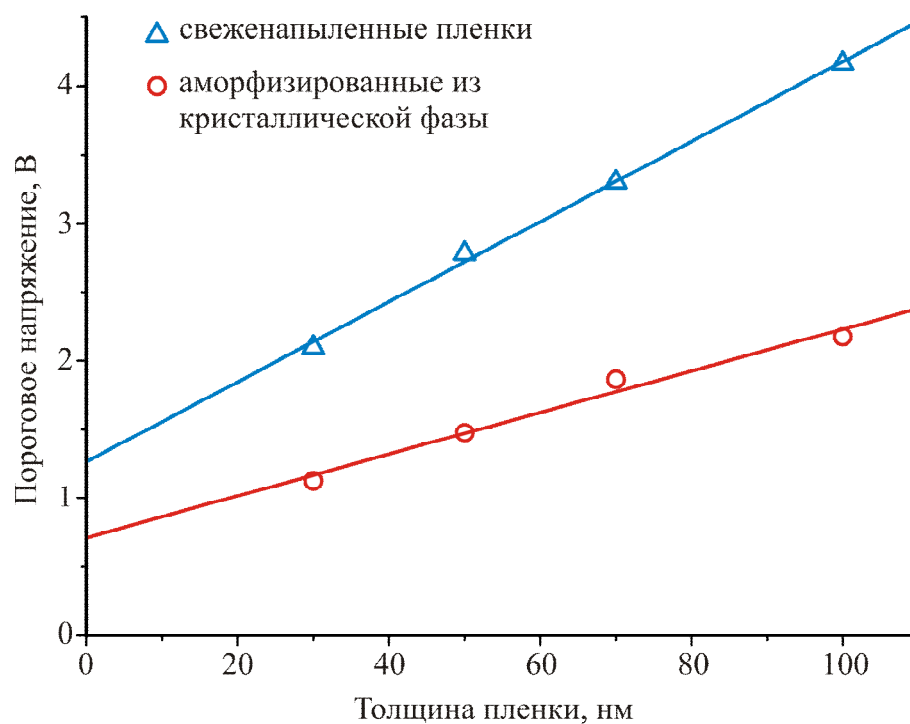


Рис. 1.6. Зависимость порогового напряжения от толщины пленки состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при комнатной температуре. Точки, отмеченные треугольными маркерами, получены на свеженапыленных пленках, точки отмеченные круглыми маркерами, получены на пленках, аморфизированных с помощью электрического импульса [17].

Экспериментальные данные усреднены по нескольким образцам.

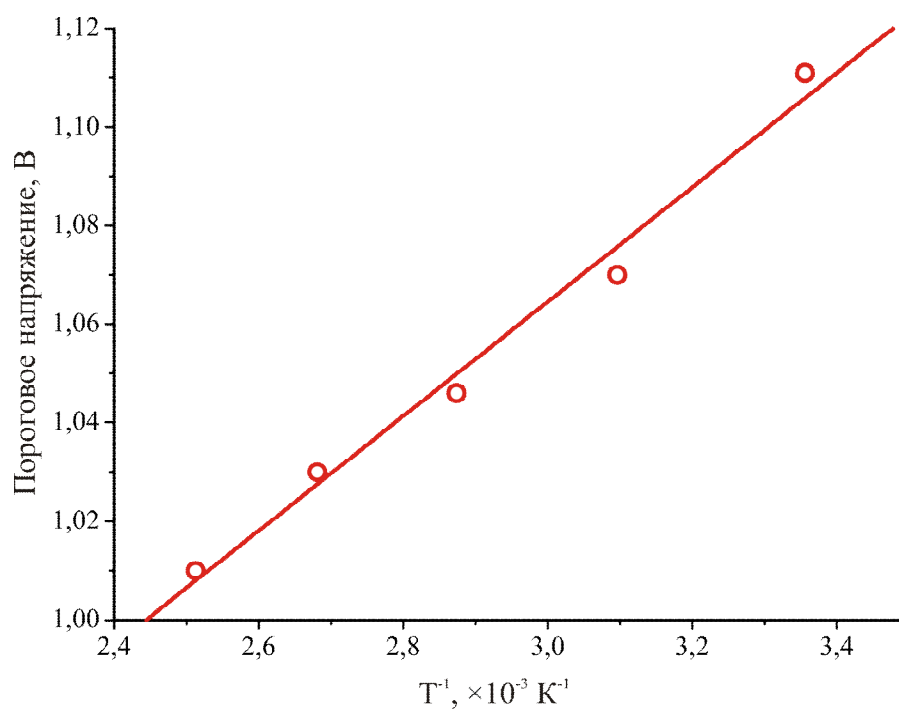


Рис. 1.7. Зависимость порогового напряжения от температуры для пленки состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 30 нм [17].

Костылев в работе [20] обобщил многие экспериментальные данные и показал, что зависимость пороговой плотности тока j_{th} от толщины пленки L для ХСП различных составов хорошо описывается зависимостью $j_{th} \propto L^{-1.4}$ (Рис. 1.8).

Временные характеристики эффекта переключения были исследованы в работах [16, 21-23]. В этих работах измерены зависимости времени задержки переключения t_d от толщины пленки (Рис. 1.9) и от величины перенапряжения V/V_{th} (Рис. 1.10). Аналогичные зависимости получены в работе [21] на пленках состава $Ge_{20}As_{30}Te_{50}$ и $Si_{10}Ge_7As_{43}Te_{37}P_3$.

1.1.3 Память с изменяемым фазовым состоянием

Активные исследования эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках началось в конце 1960-х годов после публикации статьи Овшинского [5]. Основной целью этих исследований было создание электронных переключателей и элементов памяти на основе ХСП. На этом этапе исследований основное внимание уделялось материалам с высокой стеклообразующей способностью. Такие материалы можно получить в аморфной фазе охлаждением макроскопического объема из расплава. В ходе исследований были достаточно подробно экспериментально изучены характеристики эффектов переключения и памяти. Также было предложено несколько различных моделей эффекта переключения. Подробное изложение результатов исследований, проведенных в 1970-х годах, можно найти в монографиях [9, 24-26].

Однако длительные попытки создания на основе ХСП электронных ключей и ячеек памяти наталкивались на ряд существенных трудностей, среди которых главными были нестабильность работы устройств и деградация их свойств со временем. Это привело к постепенному снижению интереса к ХСП в конце 1970-х годов.

В середине 1980-х годов Набору Ямада занимался поиском материалов для оптической записи информации. Он первым понял, что при достаточно высокой скорости охлаждения можно аморфизировать практически любой материал. Поэтому Ямада предложил обратить внимание на материалы с высокой скоростью кристаллизации. Такие материалы обладают низкой стеклообразующей способностью. Для того чтобы при охлаждении из расплава материал остался в аморфной фазе, скорость охлаждения должна быть порядка 10^{10} °C/сек.

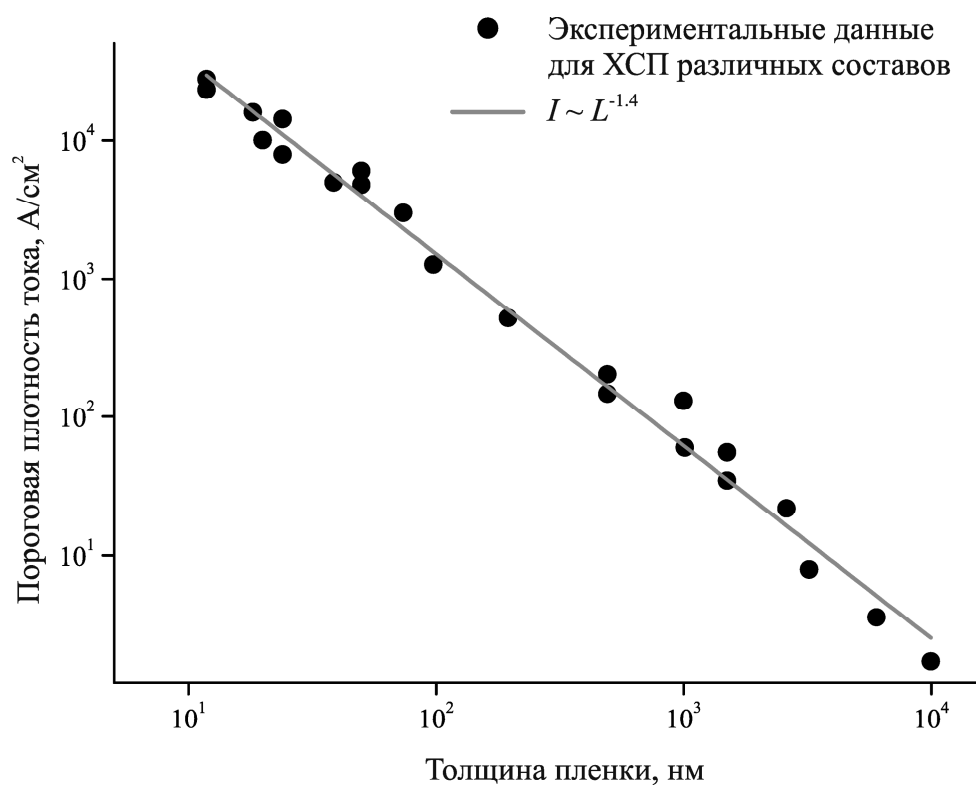


Рис. 1.8. Зависимость пороговой плотности тока от толщины пленки для ХСП различных составов [20].

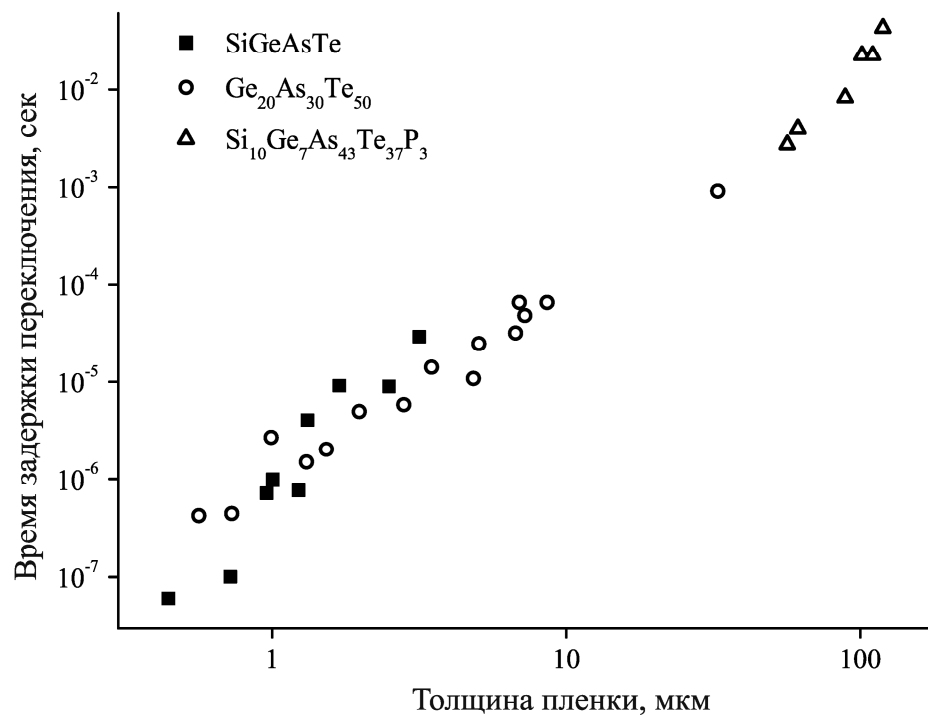


Рис. 1.9. Зависимость времени задержки t_d от толщины пленки L для состава системы Ge-Si-As-Te [16] и составов $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Te}_{50}$ и $\text{Si}_{10}\text{Ge}_7\text{As}_{43}\text{Te}_{37}\text{P}_3$ [21].

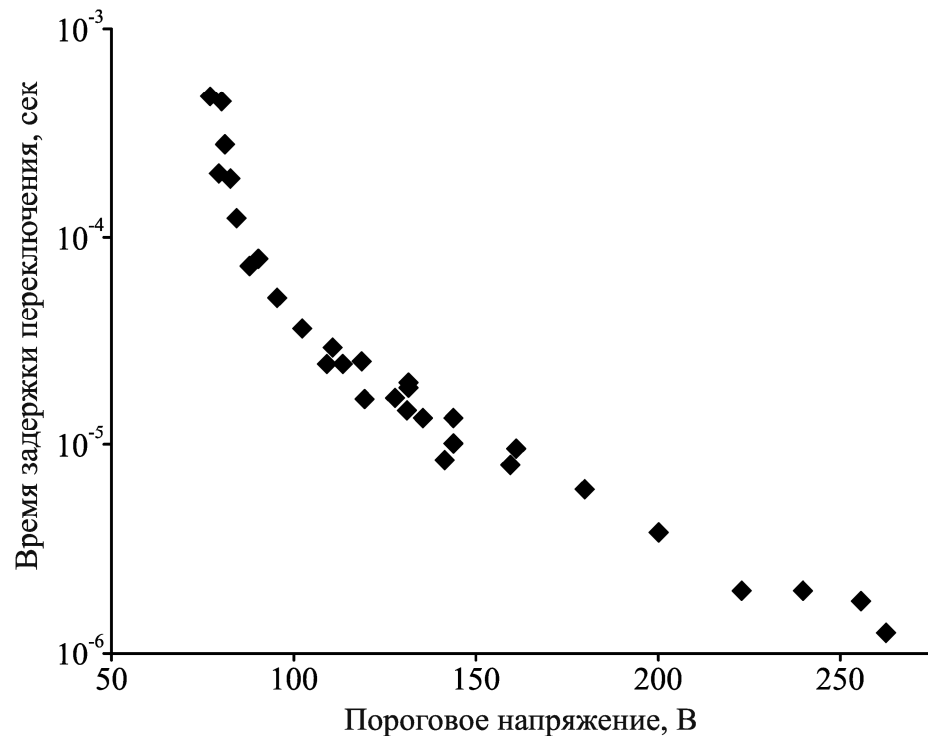


Рис. 1.10. Зависимость времени задержки от перенапряжения для пленки $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Te}_{50}$ толщиной 6.8 мкм [21].

Ямада обнаружил, что ХСП системы $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ обладают большим оптическим контрастом, а также высокой скоростью кристаллизации и предложил использовать материалы этой системы в перезаписываемых оптических дисках [27]. В 1997 г. были созданы CD-RW диски, в качестве активной области в которых был использован материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Стабильность оптических дисков на основе составов с низкой стеклообразующей способностью позволила вновь поднять вопрос о разработке на основе ХСП элементов памяти с электрической записью информации. В 2000 г. сразу несколько ведущих производителей элементов памяти начали исследования в этом направлении.

В последнее время технология памяти с изменяемым фазовым состоянием достигла значительных результатов. Так в нескольких работах было показано, что в материалах системы GeSbTe длительность импульса записи может достигать 10 нс [28,29], а характерное количество циклов перезаписи может достигать 10^{12} [29,30]. В 2006 г. в лаборатории IBM был изготовлен прототип ячейки памяти с размером активной области 3×20 нм [31]. В феврале 2008 года корпорация Intel совместно с итало-французской компанией ST Microelectronics впервые объявили о начале серийного производства элементов фазовой памяти. В 2010 компания Numonux начала выпуск элементов памяти объемом 1 Гбит, а в феврале 2012 Samsung выпустила элемент памяти объемом 8 Гбит, произведенный по 20-нм технологии [32]. С 2011 года Samsung использует фазовую память в некоторых моделях своих смартфонов, это позволило значительно снизить энергопотребление и увеличить время автономной работы устройства. В 2012 г. производство элементов фазовой памяти для использования в мобильных устройствах начала компания Micron [33].

1.2 Структура материалов системы GeSbTe

1.2.1 Введение

Значительный прогресс, достигнутый в технологии фазовой памяти в течение последнего десятилетия, связан с использованием халькогенидов системы GeSbTe. Данные материалы сочетают несколько важных свойств [34]:

1. При комнатной температуре материалы этой системы могут существовать как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии.
2. При комнатной температуре аморфная фаза является метастабильной, время кристаллизации составляет десятки лет. Однако скорость кристаллизации быстро возрастает с ростом температуры, и при температуре записи (около 500 °C) время кристаллизации уменьшается до нескольких десятков наносекунд [29].
3. Различие между удельными сопротивлениями аморфной и кристаллической фаз составляет несколько порядков, что позволяет легко различать соответствующие состояния. Также материалы системы GeSbTe обладают значительным оптическим контрастом, что позволяет использовать их в перезаписываемых оптических дисках.
4. Материалы системы GeSbTe выдерживают до 10^{12} циклов записи – стирания [30].

Уникальные свойства ХСП системы GeSbTe связаны с особенностями структуры этих материалов. Принято считать, что для большинства материалов аморфная фаза сохраняет ближний порядок кристаллической фазы, поэтому свойства аморфной фазы во многом схожи со свойствами кристалла. Однако в материалах системы GeSbTe расположение атомов в аморфной и кристаллической фазах существенно различается. Считается, что различие в длине и типе связей является причиной значительного различия в удельном сопротивлении и большого оптического контраста.

В качестве примера рассмотрим структуру материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, наиболее хорошо изученного среди составов системы GeSbTe. Другие составы этой системы имеют похожую структуру [35-39].

1.2.2 Структура кристаллической фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Исследование структуры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ было впервые проведено Петровым, Имамовым и Пинскером в 1968 г [40]. Они изучили структуру пленок, полученных вакуумным

напылением и отожженных в течение нескольких часов при температуре 150-170 °C и получили, что $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеет гексагональную структуру, в которой слои расположены в порядке Te-Sb-Te-Ge-Te-Te-Ge-Te-Sb.

Однако в процессе записи информации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ кристаллизуется в метастабильной кристаллической фазе с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой типа поваренной соли. Подробные исследования структуры ГЦК фазы были проведены цикле работ [41-44]. Ниже будут кратко изложены полученные результаты.

В ГЦК фазе одну подрешетку занимают атомы Te, а вторая подрешетка состоит из Ge, Sb и 20% вакансий. Высокая доля вакансий в решетке, вероятно, связана с отсутствием у Ge и Sb достаточного числа валентных электронов. Этот вывод подтверждают результаты работ [45,46], в которых показано, что добавление дополнительных атомов Ge или Sb приводит к сегрегации и скоплению атомов на границах зерен, а не заполнению вакансий.

Анализ тонкой структуры рентгеновского поглощения (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) ГЦК фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ показывает, что связи Ge-Te и Sb-Te разделяются на короткие и длинные. Получено, что длины связей Ge-Te равны 2.83 Å и 3.2 Å, а длины связей Sb-Te равны 2.91 Å и 3.2 Å. Также обнаружено, что среднеквадратичное отклонение расстояния между ближайшими атомами Te (вторыми ближайшими соседями) существенно меньше среднеквадратичного отклонения длин связей Ge-Te и Sb-Te.

Исследование структуры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при помощи рентгеноструктурного анализа показало значительное отклонение атомов Ge и Sb от соответствующих узлов ГЦК решетки. Кроме того оказалось, что измеренное значение параметра решетки в точности соответствует расстоянию между ближайшими атомами Te, измеренному с помощью EXAFS. На основании этих результатов сделан вывод, что локальная структура материала определяется атомами Te, которые образуют достаточно стабильную ГЦК подрешетку. Из-за различия в атомных радиусах между Te, Ge и Sb, атомы Ge и в меньшей степени Sb смещаются из соответствующих узлов ГЦК решетки. Это приводит к разделению всех связей на короткие, которые образуют каркас локальной структуры, и длинные.

В работе [42] показано, что кристаллическую ГЦК фазу можно представить как состоящую из блоков атомов. Внутри каждого блока атомы соединены более жесткими короткими связями, а между собой блоки соединены более слабыми длинными связями. Блоки расположены упорядоченно, так что атомы Te образуют одну ГЦК решетку. Однако структура решетки допускает вращения блоков на 90° вокруг кубических осей. Поэтому атомы Ge, Sb и вакансии распределены во второй ГЦК решетке неупорядоченно.

Вероятно, жесткие короткие связи являются ковалентными с небольшой добавкой резонансной связи, а слабые длинные связи являются полностью резонансными [47].

1.2.3 Структура аморфной фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Резонансные связи могут существовать только в хорошо упорядоченных структурах [48]. Поэтому в аморфной фазе резонансные связи разрушаются, в результате ковалентные связи становятся более короткими и жесткими. Согласно данным EXAFS спектроскопии [42], при аморфизации длина коротких связей Ge-Te уменьшается с 2.83 Å до 2.61 Å, длина коротких связей Sb-Te уменьшается с 2.91 Å до 2.85 Å. Среднеквадратичное отклонение длин связей в аморфной фазе становится значительно меньше, чем в кристаллической фазе.

Исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (x-ray absorption near-edge structure, XANES) показывает, что атомы Ge смещаются из октаэдрического положения в кристаллической фазе в тетраэдрическое положение в аморфной фазе. Последнее подтверждается тем, что длина связи Ge-Te, которая в аморфном состоянии равна 2.61 Å, в точности соответствует тетраэдрическому положению Ge в ГЦК решетке Te с параметром решетки 6.02 Å. Переход атома Ge из октаэдрического в тетраэдрическое положение называют термином «umbrella flip» (Рис. 1.11) [41]. Вероятно, положение атомов Sb при аморфизации изменяется незначительно, а изменение длин связей Te-Sb в аморфном состоянии связано с изменением положения атомов Ge.

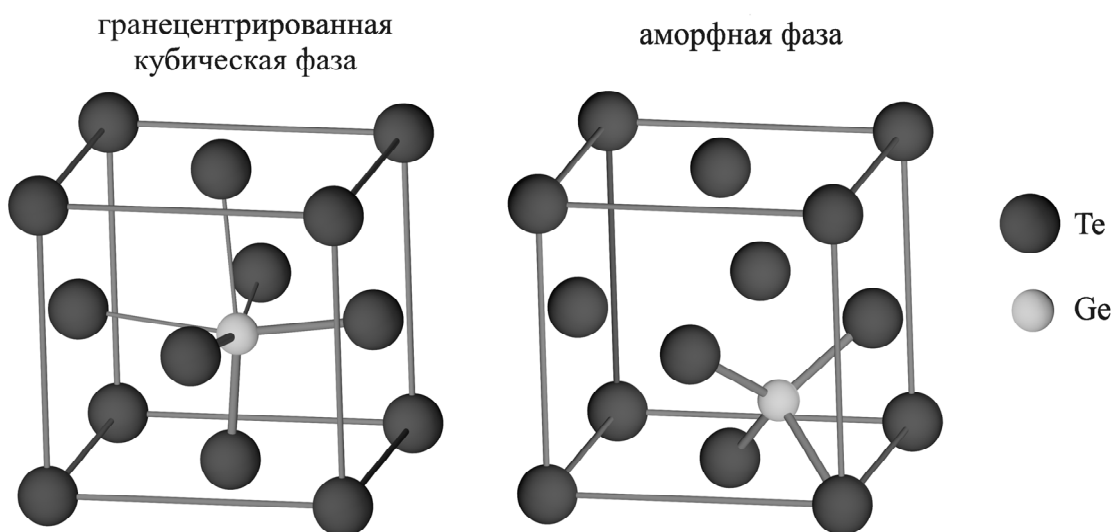


Рис. 1.11. Структура кристаллической и аморфной фаз $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [41].

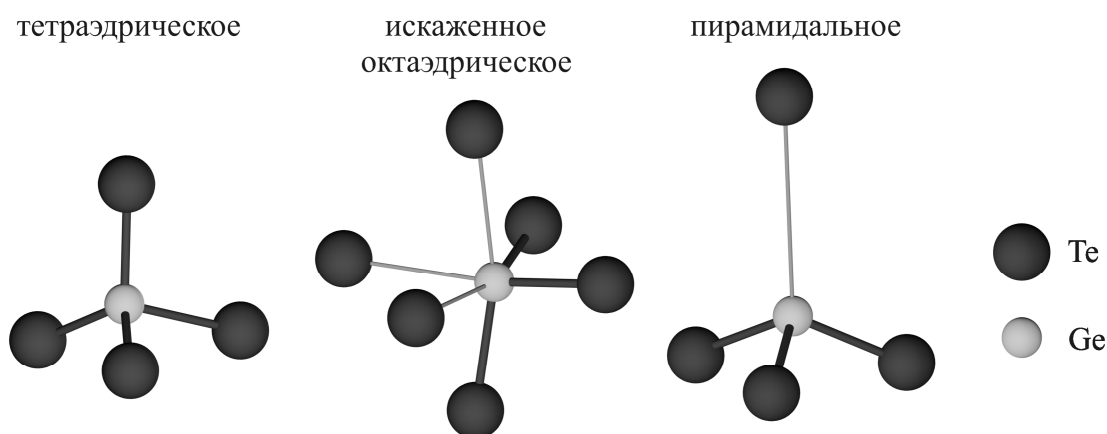


Рис. 1.12. Различные конфигурации окружения Ge в аморфной фазе [49].

В работе [49] сравнивалась структура аморфных пленок состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученных в результате термического испарения и путем аморфизации лазером из кристаллической пленки. Показано, что в термически осажденных пленках большинство атомов Ge находятся в тетраэдрическом положении. Однако в пленках аморфизированных лазером только 30 % атомов Ge находятся в тетраэдрическом положении. Остальные атомы занимают искаженное октаэдрическое положение, как в ГЦК фазе, или пирамидальное положение. В последнем случае атом Ge образует три связи с ближайшими атомами Te, углы между связями близки к 90° , и одну длинную связь со вторым ближайшим соседом (Рис. 1.12). Таким образом, аморфная фаза, полученная путем аморфизации лазером, занимает промежуточное положение между аморфной фазой, полученной в результате термического испарения, и кристаллической фазой.

В работах [50,51] исследовалась динамика изменения локального окружения атомов Ge в процессе оптической записи информации. Показано, что при переходе из кристаллической в аморфную фазу происходит разрушение резонансных связей, что приводит к разрушению дальнего порядка. Однако более жесткие ковалентные связи сохраняются, таким образом, не происходит плавления материала. В работе [51] также показано, что в кристаллических материалах, в которых связи имеют различную энергию, деформации могут приводить к разрушению слабых связей и, как следствие, исчезновению дальнего порядка. Сделаны оценки, показывающие что аморфизация высокочастотным излучением требует значительно меньше энергии.

В работах [52,53] было проведено численное моделирование структуры аморфной и кристаллической фаз $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. В [52] показано, что в аморфной фазе существует значительная концентрация колец, состоящих из 4-х атомов. Также показано, что в структуре аморфной вазы существуют полости, благодаря которым фазовые переходы не

требуют разрыва большого числа связей. Также наблюдалось значительное количество перекоординированных атомов Sb и Te, что свидетельствует о низкой стеклообразующей способности $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

1.2.4 Зонная структура $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

В работах [54-58] фазовые переходы в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были исследованы с помощью измерения электрического сопротивления в процессе нагревания материала. Переход из аморфной в ГЦК фазу наблюдался при температуре около 150 °С, а переход из ГЦК в гексагональную фазу - при температуре порядка 310 °С.

В работе [55] подробно исследованы оптические, электрические и термоэлектрические свойства $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Измерен спектр оптического поглощения материала и определена ширина запрещенной зоны E_g , которая равна 0.74 эВ в аморфной фазе и 0.5 эВ в кубической и гексагональной фазах. Близкие значения ширины запрещенной зоны получены в [59]. В [55] была также измерена зависимость удельного сопротивления материала от температуры. Получено, что в аморфном состоянии наблюдается проводимость активационного типа с энергией активации $E_p = 0.45 \pm 0.05$ эВ, в кубической фазе энергия активации уменьшается до величины $E_p = 0.14 \pm 0.04$ эВ, а в гексагональной фазе проводимость практически не зависит от температуры. По результатам измерений коэффициента Зеебека сделан вывод о том, что во всех фазах преобладает дырочная проводимость. Сделаны оценки концентрации дырок и их подвижности. На основании полученных данных предложены модели зонной структуры для аморфной, кубической и гексагональной фаз (Рис. 1.13).

В работе [57] измерена зависимость сопротивления слоя от температуры при охлаждении в различных материалах системы GeSbTe. Получено что в гранецентрированной кубической и гексагональной фазах энергия активации проводимости может плавно изменяться в зависимости от температуры отжига. В то же время энергия активации проводимости в GeTe не зависела от температуры отжига и изменялась только при кристаллизации.

Показано, что при температуре отжига равной 275 °С энергия активации проводимости в GeSb_2Te_4 становится равной нулю, а при больших температурах отжига – отрицательной, то есть наблюдается переход от проводимости полупроводникового типа к проводимости металлического типа (Рис. 1.14). Показано, что этот переход связан с уменьшением степени неупорядоченности структуры и делокализацией состояний вблизи уровня Ферми [57]. Также проведен рентгеноструктурный анализ GeSb_2Te_4 и показано,

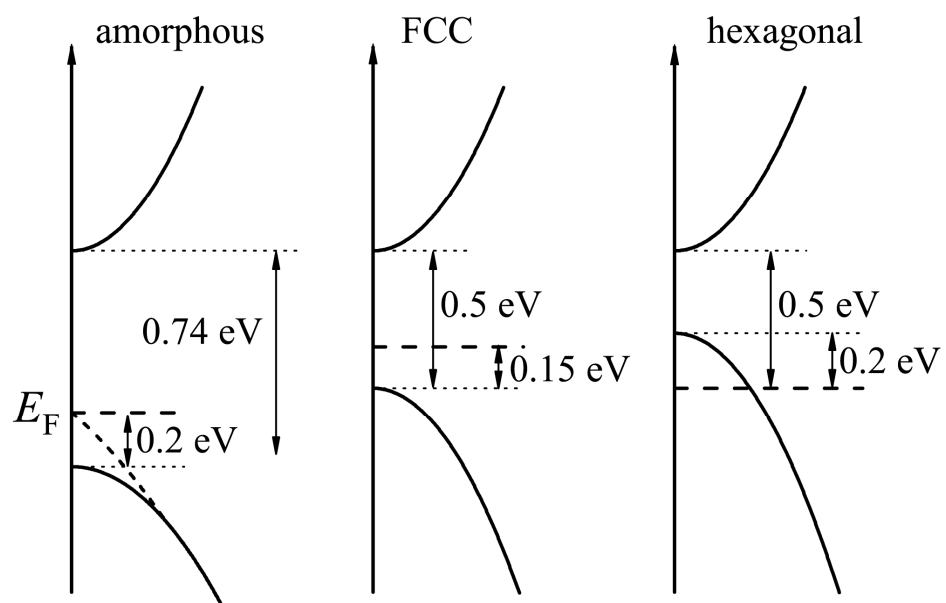


Рис. 1.13. Зонная диаграмма $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфной, гранецентрированной кубической и гексагональной фазах [55].

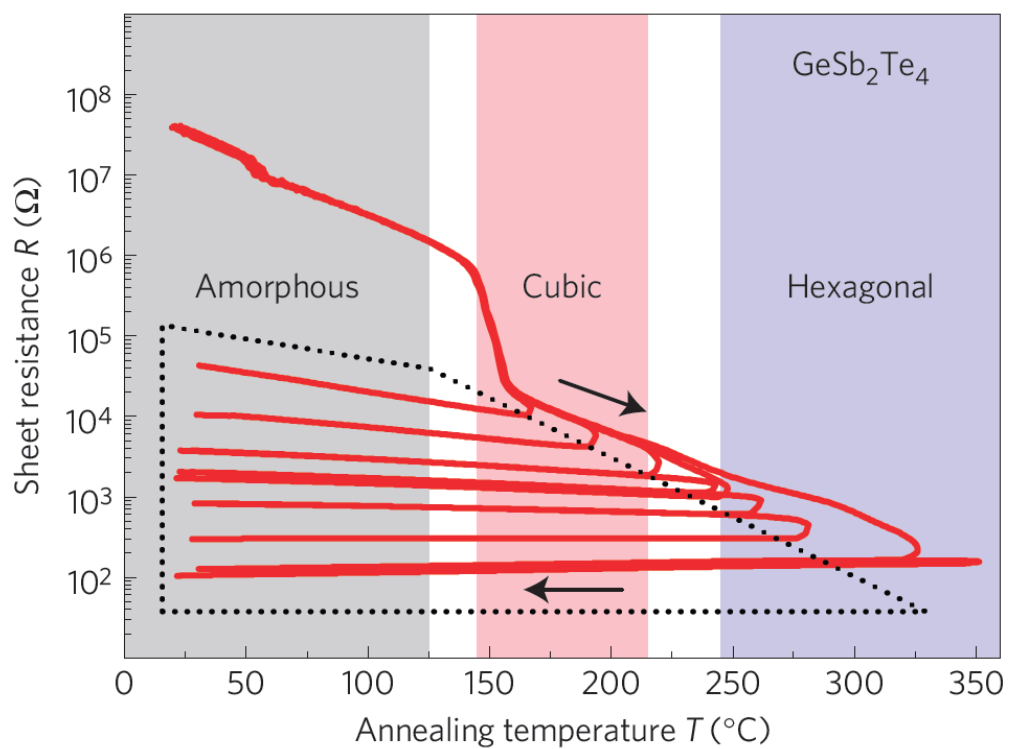


Рис. 1.14. Зависимость сопротивления слоя пленки GeSb_2Te_4 толщиной 100 нм от температуры при отжиге и последующем охлаждении [57]. Структура материала определена при помощи рентгеноструктурного анализа пленок, отожженных при соответствующей температуре.

что при температуре отжига выше 250 °C на дифракционной картине наблюдаются только пики, соответствующие гексагональной фазе, поэтому переход по проводимости не связан с фазовым переходом.

В работе [60] измерена зависимость импеданса тонких аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от температуры. Авторы показали, что низкочастотная часть импеданса связана с электрическими свойствами контактов, а высокочастотная часть – со свойствами собственно материала. Измерение энергии активации проводимости E_p по низкочастотной части импеданса показало, что значение E_p сильно зависит от толщины пленки, тогда как значение E_p , полученное по высокочастотной части импеданса, одинаково для пленок различной толщины и равно 0.347 ± 0.026 эВ. Близкое значение энергии активации было получено в [61].

Важный вопрос о временном дрейфе электрического сопротивления стеклообразного состояния $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ исследовался в работе [62], в которой было показано, что за времена порядка десятков минут энергия активации проводимости может возрасти на 0.1 эВ

Из вышесказанного следует, что при переходах из стеклообразной в кристаллическую фазу ближний порядок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ несколько изменяется, в частности изменяется количество связей и длины связей между ближайшими соседями. Переход от полупроводниковой проводимости в аморфной фазе к проводимости металлического типа в гексагональной фазе происходит не за счет схлопывания запрещенной зоны материала, а за счет смещения уровня Ферми к потолку валентной зоны. Однако конкретные причины или механизмы такого смещения уровня Ферми неизвестны.

1.3 Электрические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников в слабом электрическом поле

1.3.1 Нелегируемость

После открытия халькогенидных стеклообразных полупроводников Коломиец с сотрудниками провели подробные исследования свойств этих материалов. В том числе они пытались легировать ХСП, однако оказалось, что введение даже 1-3 % легирующей примеси незначительно влияет на свойства материала, в том числе на величину проводимости [63]. Также было обнаружено, что в ХСП различных составов уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны.

Для объяснения нелегируемости халькогенидов Мотт предположил, что примесные атомы в неупорядоченной матрице стекла имеют возможность насытить все свои валентные связи и поэтому не создают донорные или акцепторные уровни [64]. Другими словами атом примеси, который имеет $N \geq 4$ валентных электронов, образует $8 - N$ связей. В дальнейшем это объяснение стали называть правилом $8 - N$ [24].

1.3.2 Локализованные состояния

Для того, чтобы объяснить закрепление уровня Ферми и экспериментальные данные по фотопроводимости, Коэн Фритче и Овшинский в работе [65] высказали предположение, что из-за неупорядоченного расположения атомов и флуктуаций состава в ХСП возникают локализованные состояния, которые расположены в запрещенной зоне и образуют так называемые хвосты плотности состояний (см. Рис. 1.15). При этом существуют достаточно резкие границы зон по подвижности, которые одевают локализованные состояния от делокализованных. При высоких температурах проводимость материала определяется именно шириной запрещенной зоны по подвижности, а при низких температурах доминирует термостимулированная прыжковая проводимость по локализованным состояниям. Согласно предположению авторов хвосты валентной зоны и зоны проводимости перекрываются. Это объясняет закрепление уровня Ферми в середине запрещенной зоны [65]. Однако в настоящее время считается, что протяженность хвостов плотности состояний невелика, и они занимают лишь небольшую часть запрещенной зоны.

Мотт и Дэвис предположили, что в халькогенидах существует высокая концентрация состояний, энергия которых близка к середине запрещенной зоны (Рис. 1.16) [66]. Позже

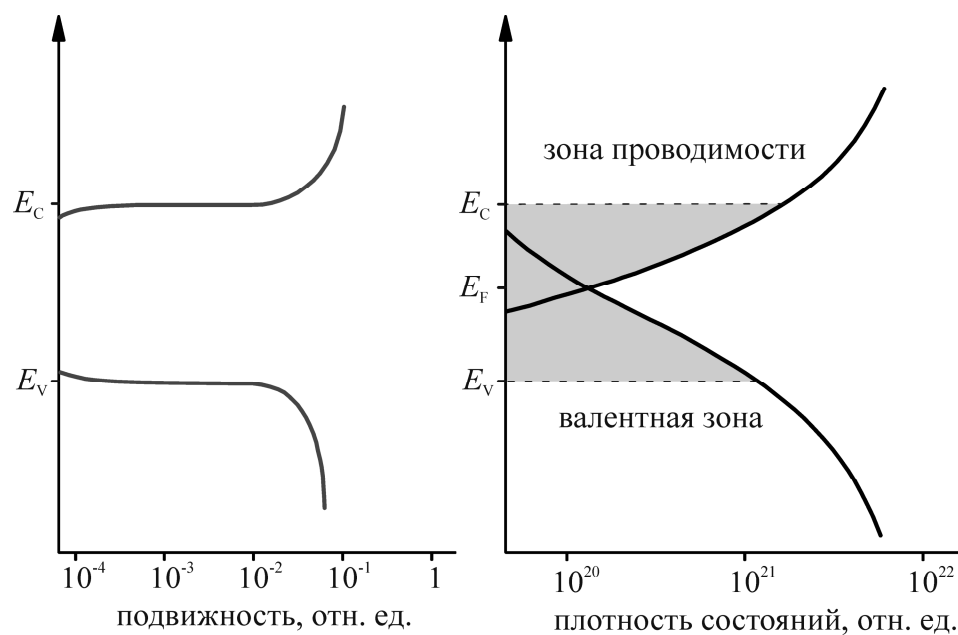


Рис. 1.15. Диаграмма плотности состояний и зависимости подвижности от энергии в модели Козна Фритче и Овшинского [65]. Закрашены локализованные состояния, расположенные в запрещенной зоне по подвижности.

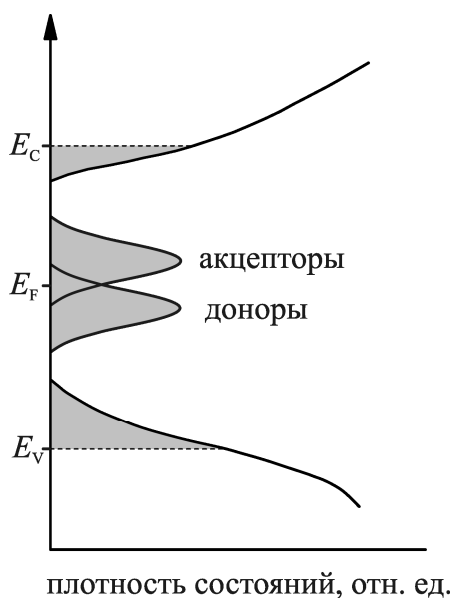


Рис. 1.16. Диаграмма плотности состояний в модели Мотта и Дэвиса [66]. Закрашены состояния в запрещенной зоне по подвижности.

они предложили рассматривать локализованное состояние, расположенное в середине запрещенной зоны, как амфотерный центр [67,68]. Такое состояние может отдать электрон в зону проводимости, выступая в роли донора, а также захватить электрон из валентной зоны, как акцептор. Из-за кулоновского взаимодействия двух электронов акцепторный уровень энергии будет расположен несколько выше. Соответствующая диаграмма плотности состояний показана на Рис. 1.16.

1.3.3 Состояния с отрицательной корреляционной энергией электронов

Андерсон отметил, что материал, в котором существует высокая концентрация занятых локализованных одноэлектронных состояний, должен быть парамагнетиком [69]. Однако экспериментально не удавалось обнаружить в халькогенидах хоть сколько-нибудь отличную от нуля концентрацию неспаренных электронов. Для того чтобы объяснить отсутствие парамагнетизма в стеклообразных полупроводниках Андерсон предположил, что в таких материалах между двумя неспаренными электронами с противоположными спинами из-за взаимодействия этих электронов с решеткой возникает эффективное притяжение, аналогичное притяжению электронов в куперовских парах в сверхпроводниках [69]. В результате эффективная корреляционная энергия U^{eff} , которая складывается из положительной кулоновской энергии отталкивания электронов и отрицательной энергии взаимодействия с решеткой, становится отрицательной, происходит перестройка локальной структуры, атомы сближаются и образуют связь. Поэтому в стеклообразных полупроводниках электронам выгодно спариваться и материал является диамагнетиком.

Микроскопическая природа состояний с отрицательной корреляционной энергией остается неизвестной до сегодняшнего дня. Однако тот факт, что в аморфных халькогенидах существует высокая концентрация состояний с отрицательной корреляционной энергией, сегодня считается общепризнанным. В современной литературе состояния с отрицательной корреляционной энергией принято называть U-минус центрами. Было предложено две микроскопических модели состояний с отрицательной корреляционной энергией. Согласно одной из моделей U-минус центры являются дефектами, а по другой точке зрения U-минус центры образуются в местах с мягким атомным потенциалом. Ниже мы рассмотрим эти модели более подробно.

В работе Андерсона [69] показано, что эффективная корреляционная энергия может быть записана как

$$U^{eff} = -\frac{\lambda^2}{k} + U_C, \quad (1)$$

где λ – константа, описывающая силу электрон-фононного взаимодействия, k – локальный коэффициент упругости, U_C – кулоновская энергия взаимодействия между электронами. Андерсон отметил, что в случае если упругая константа k достаточно мала, а параметр электрон-фононной связи λ достаточно велик, то эффективная корреляционная энергия U^{eff} может стать отрицательной. В дальнейшем эта идея была развита в работах Клингера и Карпова [70, 71], в которых такой подход был назван моделью мягких атомных потенциалов. Авторы показали, что образование мягких потенциалов возможно в случае растянутой связи или двухмяного потенциала.

Еще одна микроскопическая модель U-минус центров была предложена в работах Стрита и Мотта [72] и Кастнера, Адлера и Фритче [73]. В этих работах идея Андерсона была применена к собственным дефектам материала, хотя сам Андерсон считал, что состояние с отрицательной корреляционной энергией может возникнуть в любом месте неупорядоченной решетки ХСП.

В работе [72] авторы предположили, что в материале As_2Se_3 может содержаться около 10^{18} - 10^{19} см⁻³ оборванных связей. Атомы халькогены, в частности Se двухвалентные, у них имеется 6 электронов на внешней оболочке, в основном состоянии два из них образуют связи, а оставшиеся занимают неподеленные орбитали. Такое состояние халькогена можно обозначить C_2^0 , где C означает халькоген, нижний индекс показывает валентность атома, а верхний – заряд. Схематически цепочка халькогенов показана на Рис. 1.17, где для простоты предположено, что связи соответствуют sp^2 -гибридизации. Дефект типа оборванной связи можно обозначить как C_1^0 , у такого дефекта на оборванной связи находится один неспаренный электрон, на величину энергии связи которого энергия дефекта больше, чем энергия двухвалентного атома C_2^0 . Также можно рассмотреть состояния, когда на оборванной связи находится ноль или 2 электрона, эти состояния можно обозначить как C_1^+ и C_1^- соответственно. Стрит и Мотт предположили, что электроны на оборванной связи характеризуются отрицательной корреляционной энергией, поэтому образование пары состояний C_1^+ и C_1^- энергетически более выгодно, чем образование двух состояний типа C_1^0 .

Кастнер и др. [73] показали, что для образования дефектов типа оборванная связь требуется достаточно большая энергия, равная энергии связи. В состоянии C_1^0 один электрон находится на связывающей орбитали, а остальные электроны – на неподеленных

орбиталях. Поэтому состояние трехкратно координированного халькогена C_3^0 , в котором три электрона находятся на связывающей орбитали и один – на антисвязывающей энергетически более выгодно. Схематически конфигурация состояния C_3^0 показана на Рис. 1.17, большой кружок обозначает антисвязывающую орбиталь.

Далее авторы предположили, что в материалах с отрицательной корреляционной энергией трехкратно координированные состояния в свою очередь являются неустойчивыми по отношению к переходу $2C_3^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^-$. Пара дефектов C_3^+ и C_1^- была названа авторами парой с чередующейся валентностью (valence alternation pair, VAP). Если атомы в такой паре расположены близко, то между ними возникает кулоновское взаимодействие, которое еще сильнее снижает энергию пары. Кулоновски взаимодействующие пары были названы intimate valence alternation pairs (IVAP). Центры типа C_3^0 амфотерны, то есть происходящие из них C_3^+ центры можно рассматривать как доноры, а C_1^- – как акцепторы. Таким образом, в материале имеется достаточно высокая концентрация собственных дефектов, которые выступают в качестве доноров и акцепторов. Это приводит к закреплению уровня Ферми в середине запрещенной зоны.

В работе Цэндина [74] сделана попытка объединения двух подходов. Показано, что область с мягким потенциалом может образоваться в результате изменения гибридизации химических связей на состоянии, которое может быть занято одним или двумя электронами.

В смысле равновесных статистических свойств состояния с отрицательной корреляционной энергией описываются системой двух уровней, соответствующих энергии первой и второй термической ионизации электрона с отрицательно заряженного центра (Рис. 1.18.). Отличительная особенность U-минус центров заключается в том, что энергия первой ионизации ε_1 больше, чем энергия второй ионизации ε_2 .

Модель состояний с отрицательной корреляционной энергией позволила объяснить такие свойства ХСП, как отсутствие парамагнетизма, линейную зависимость теплоемкости от температуры и нелегируемость. Поэтому в настоящее время существование в ХСП значительной концентрации U-минус центров является общепризнанным.

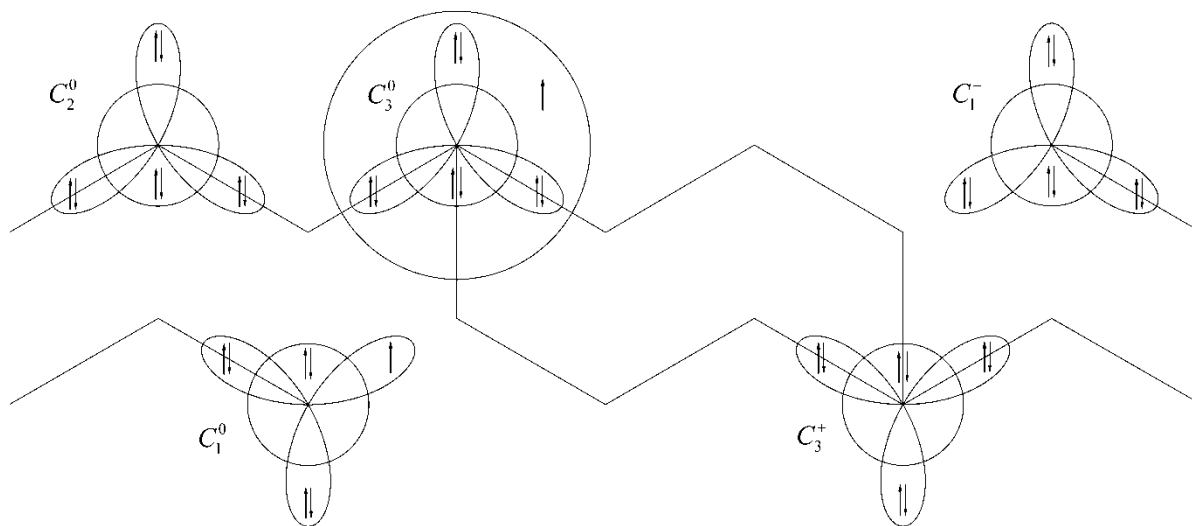


Рис. 1.17. Схематическое изображение различных состояний дефектных центров.

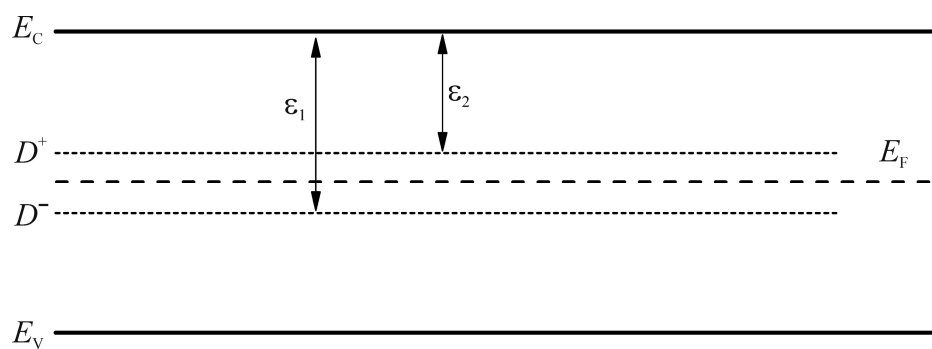


Рис. 1.18. Зонная диаграмма ХСП с уровнями первой и второй термической ионизации U-минус центров.

1.4 Нелинейность вольтамперной характеристики в сильном электрическом поле

Экспериментально на вольтамперных характеристиках ХСП наблюдается достаточно большой участок, на котором логарифм тока возрастает пропорционально приложенному напряжению (Рис. 1.2). В этой области вольтамперную характеристику описывают феноменологическим выражением

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT} + \frac{F}{F_0}\right). \quad (2)$$

В этом выражении первое слагаемое описывает активационную зависимость от температуры, характерную для полупроводников, ΔE – энергия активации проводимости, F_0 – некоторое характерное электрическое поле.

Уолш, Фогель и Эванс [75] исследовали зависимость проводимости пленок ХСП от температуры и показали, что величина параметра F_0 может быть описана эмпирическим выражением $F_0 = aT(T - T^*)$, где значение параметра T^* для различных образцов лежит в диапазоне 500 – 600 К (Рис. 1.19). При температуре T^* проводимость материала формально становится бесконечной, поэтому авторы высказали предположение о существовании некоторого фазового перехода полупроводник – металл при этой температуре.

Возможные механизмы экспоненциальной нелинейности ВАХ (2) обсуждались в литературе. Было предложено несколько механизмов, описывающих экспоненциальную зависимость проводимости от электрического поля. Подробный обзор и анализ механизмов нелинейности приведены в работе [76].

Согласно эффекту Пула-Френкеля электрическое поле понижает энергию ионизации одиночного кулоновского центра пропорционально корню из электрического поля. Однако для случая двух близко расположенных центров, понижение энергетического барьера между центрами пропорционально электрическому полю в первой степени.

В работе Мотта [77] рассмотрена прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми и показано, что в электрическом поле плотность тока описывается выражением

$$j = j_0 \cdot \exp(-2\alpha R) \sinh\left(\frac{qFR}{kT}\right) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (3)$$

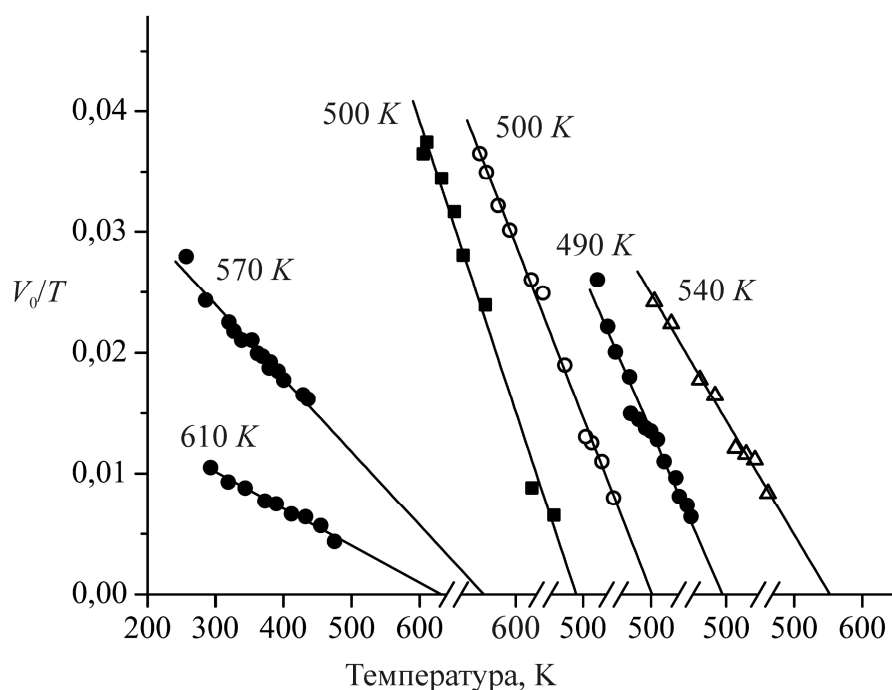


Рис. 1.19. Зависимость величины V_0/T_0 от T_0 .
Температура перехода T^* указана около кривых. $V_0 = F_0 \cdot L$.

В этом выражении α описывает затухание волновой функции локализованного состояния, R – расстояние между локализованными состояниями, F – величина электрического поля, W – расстояние по энергии между уровнями локализованных состояний.

Аналогичное выражение для плотности тока термостимулированной прыжковой проводимости по локализованным состояниям было получено в работе Иелмини [78]. Однако предположение о существовании в ХСП значительной концентрации локализованных состояний вблизи уровня Ферми не согласуется со многими экспериментальными данными. Так при низких температурах величина прыжковой проводимости зависит от температуры как $T^{1/4}$ [77], также в ХСП не наблюдается фотопроводимости с энергией порядка половины ширины запрещенной зоны и сигнала электронного парамагнитного резонанса. Поэтому нелинейность вольтамперной характеристики ХСП, скорее всего, не связана с прыжковой проводимостью по локализованным состояниям.

В работе Лебедева и Рогачева [79] было сделано предположение о том, что электрическое поле может уменьшать энергию локализованных состояний, расположенных в запрещенной зоне. В результате мелкие состояния делокализуются и уменьшается ширина запрещенной зоны по подвижности. Показано, что в электрическом

поле уровень энергии, отделяющий локализованные состояния от делокализованных, смещается на величину er_0F , где r_0 – характерный размер локализованных состояний. Если предположить, что плотность локализованных состояний экспоненциально зависит от энергии, то в электрическом поле количество свободных носителей возрастает пропорционально $\exp(F/F_0)$.

Коломиец, Лебедев и Цэндин в работе [80] исследовали зависимость проводимости тонких пленок состава SiTeAsGe с инжектирующими электродами от толщины и приложенного напряжения. На основании проведенных исследований было показано, что возможным механизмом проводимости может являться ток, ограниченный пространственным зарядом [81], а проводимость хорошо описывается выражением

$$\sigma(T, F) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT} + \frac{V}{rL^2T}\right) \quad (4)$$

Здесь V – приложенное напряжение, а r – некоторая константа.

Однако если считать что проводимость ХСП определяется токами, ограниченными пространственным зарядом, то проводимость должна зависеть от свойств контактов, что противоречило экспериментальным данным.

В работах [76,82] было высказано предположение, что в аморфной фазе существует некоторая концентрация кристаллических зародышей. Известно, что положение границы валентной зоны в кристаллической и аморфной фазах смещено на приблизительно 0,4 эВ. Поэтому на границе фаз возникает поверхностный заряд, а потенциал вблизи кристаллического зародыша аналогичен потенциалу кулоновского центра. Если кристаллические зародыши расположены достаточно близко, то в электрическом поле энергетический барьер между зародышами уменьшается пропорционально величине поля. Поэтому линейная зависимость логарифма тока от приложенного электрического поля может быть связана с проводимостью по кристаллическим зародышам в аморфной матрице.

1.5 Модели эффекта переключения

1.5.1 Тепловая модель

Одно из первых предположений о природе отрицательного дифференциального сопротивления в ХСП было высказано Итоном [83]. Исследуя процесс переключения в стеклах As-Te-J, он обнаружил сильную зависимость напряженности поля пробоя от температуры, а также наличие в области пробоя кристаллической фазы. На основании этих данных Итон предположил, что в основе отрицательного дифференциального сопротивления ХСП может лежать тепловой пробой материала.

Теория теплового пробоя была развита еще в 1920-1930-х годах. Интерес к этой теме был вызван исследованием поведения изоляционных материалов в сильных электрических полях. А вскоре после открытия эффекта переключения многими авторами было высказано предположение, что этот эффект представляет собой обратимый тепловой пробой материала [83,84]. Необходимо отметить, что в отличие от теплового пробоя изоляторов, пленка ХСП после снятия напряжения снова возвращалась в исходное состояние с высоким сопротивлением, поэтому тепловой пробой в ХСП стали называть обратимым. Ниже мы рассмотрим основные результаты теории теплового пробоя.

Количественно условие теплового пробоя было впервые сформулировано Вагнером в 1922 г. [85,86]. Он рассмотрел пленку диэлектрика толщиной L , проводимость которой зависит от температуры по активационному закону

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (5)$$

Вагнер предположил, что пробой происходит в слабом месте, имеющем вид тонкой нити сечением S . Кроме того он считал, что при протекании тока тепло выделяется только внутри нити, а тепловыделением вне нити можно пренебречь. В модели Вагнера температура нити не зависела от координаты, а температура области вне нити была постоянна и равна температуре окружающей среды T_0 .

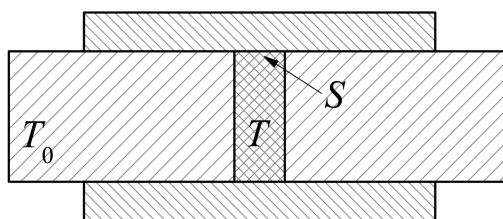


Рис. 1.20. Геометрия Вагнера.

В этих предположениях Вагнер записал уравнение баланса тепла

$$SL\sigma_0 F^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \lambda L(T - T_0). \quad (6)$$

Здесь S – площадь сечения нити, L – длина нити, F – электрическое поле, ΔE – энергия активации проводимости, λ – коэффициент теплообмена, T – температура нити, а T_0 – температура окружающей среды. Левая часть равенства описывает выделение Джоулева тепла внутри нити, а правая – отвод тепла через боковую поверхность.

Вагнер решил уравнение (6) относительно температуры нити T , разложив его вблизи температуры T_0 , и показал, что при небольших значениях поля, уравнение имеет два решения по температуре. По мере увеличения электрического поля решения сближаются, величина поля, при котором эти решения сливаются, равна пороговому электрическому полю F_{th} и может быть найдена из системы уравнений (6-7). Уравнение (7), задающее условие слияния двух решений, получается при дифференцировании (6) по температуре

$$SL\sigma_0 F^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \frac{\Delta E}{kT^2} = \lambda L. \quad (7)$$

Вагнер вычислил величину порогового электрического поля F_{th} и соответствующую ей пороговую температуру T_{th} , разложив систему уравнений (6-7) вблизи температуры T_0 :

$$T_{th} = T_0 + \frac{kT_0^2}{\Delta E}, \quad (8)$$

$$F_{th} = \sqrt{\frac{\lambda k T_0}{S \sigma_0 \Delta E}} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT_0} - \frac{1}{2}\right). \quad (9)$$

В работе Лотоцкого и Чиркина [87] показано, что система уравнений (6-7) имеет еще одно решение, соответствующее при малых значениях T_0 очень высокой температуре $T_1 \approx \Delta E/k$. При увеличении внешней температуры T_0 размах S-образности по температуре уменьшается и при $T_0 = \Delta E/4k$ высокотемпературное решение T_1 сливается с T_{th} при значении $\Delta E/2k$. При $T_0 > \Delta E/4k$ S-образность ВАХ отсутствует.

В общем случае задача существования S-образности в тепловой теории была решена в работах [88, 89]. Авторы нашли распределение температуры в пленке и построили область параметров, при которых существует S-образность ВАХ (Рис. 1.21).

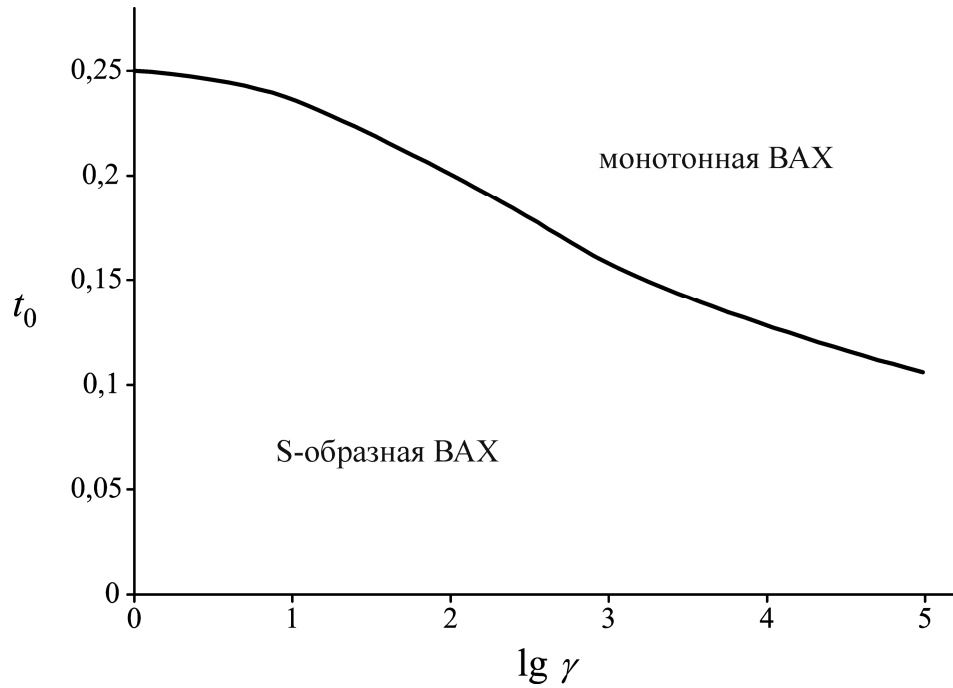


Рис. 1.21. Область существования S-образности ВАХ в тепловой теории. Область определяется приведенной температурой $t_0 = kT_0/\Delta E$ и параметром $\gamma = \lambda L/2\kappa_s (1 + \lambda\delta/\kappa_c)$.

λ – константа теплообмена, L – толщина пленки ХСП, δ – толщина электрода, κ_s – коэффициент теплопроводности пленки, κ_c – коэффициент теплопроводности электрода.

В теории Вагнера величина пороговой температуры мало отличается от T_0 , поскольку ΔE значительно превышает kT_0 . Кроме того пороговое поле экспоненциально зависит от температуры и не зависит от толщины пленки. Экспоненциальная зависимость F_{th} от температуры была подтверждена экспериментально, но независимость F_{th} от толщины противоречила данным многих экспериментов. Оказалось, что последнее связано с предположением о протекании тока в слабом месте.

Точно задачу о тепловом пробое диэлектрика сформулировал и решил Фок в работе [90]. Он рассмотрел распределение температуры и потенциала в диэлектрике и записал стационарные уравнения теплопроводности и непрерывности электрического тока

$$\operatorname{div}(\kappa \operatorname{grad}(T)) + \sigma (\operatorname{grad} \phi)^2 = 0, \quad (10)$$

$$\operatorname{div}(\sigma \operatorname{grad} \phi) = 0. \quad (11)$$

Здесь T – температура, ϕ – электрический потенциал, κ – коэффициент теплопроводности, σ – проводимость, причем проводимость и теплопроводность сами

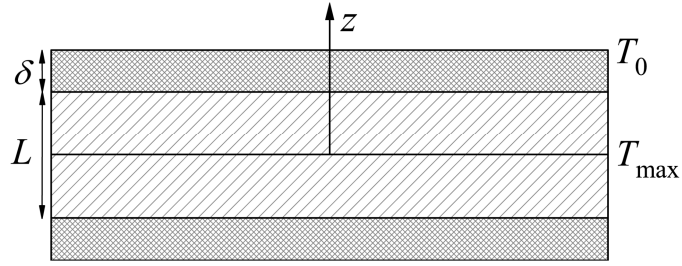


Рис. 1.22. Геометрия Фока.

являются функциями температуры. Далее Фок умножил уравнение (11) на $\phi - \phi_0$, где ϕ_0 – произвольная постоянная, и прибавил к уравнению (10)

$$\operatorname{div}(\kappa \operatorname{grad}(T) + \sigma(\phi - \phi_0) \operatorname{grad} \phi) = 0. \quad (12)$$

В общем случае решить систему (11, 12) аналитически не представляется возможным, поэтому Фок рассмотрел несколько частных случаев. Наиболее важный частный случай – пробой бесконечной пластинки толщиной L , расположенной перпендикулярно оси z , на каждой грани которой нанесены электроды толщиной δ (Рис. 1.22).

В этом случае температура и потенциал зависят только от координаты z , поэтому уравнения (11, 12) сводятся к одномерному виду:

$$\frac{d}{dz} \left(\kappa \frac{dT}{dz} + \sigma \phi \frac{d\phi}{dz} \right) = 0, \quad (13)$$

$$\frac{d}{dz} \left(\sigma \frac{d\phi}{dz} \right) = 0. \quad (14)$$

Фок предположил, что сопротивлением электродов можно пренебречь, поэтому в области электродов потенциал будет постоянным, а температура будет линейной функцией z . На границе диэлектрика с электродом Фок поставил условия непрерывности потенциала, температуры и теплового потока. На границе электрода с окружающей средой – условие теплообмена по закону Ньютона

$$\kappa_c \frac{dT}{dz} \Big|_{z=\pm(L/2+\delta)} \pm \lambda (T|_{z=\pm(L/2+\delta)} - T_0) = 0. \quad (15)$$

Здесь κ_c – коэффициент теплопроводности материала электродов, λ – коэффициент теплообмена, T_0 – температура окружающей среды.

Для случая активационной проводимости $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta E/T)$ Фок решил задачу аналитически и показал, что напряжение пробоя, как и в теории Вагнера,

экспоненциально падает с ростом температуры. Однако зависимость напряжения пробоя от толщины диэлектрика существенно отличается от теории Вагнера. В случае тонких пленок напряжение пробоя V_{th} пропорционально $L^{1/2}$, а для толстых пленок напряжение пробоя практически не зависит от толщины.

Нестационарная теория теплового пробоя диэлектриков рассматривалась Вагнером, а впоследствии более строго была рассмотрена Гринбергом и др. [91]. Эти авторы рассмотрели нагрев однородной пластинки, температура которой не зависит от координат и записали уравнение теплопроводности в виде

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \sigma(T) F^2 - \frac{\lambda(T - T_0)}{L}, \quad (16)$$

где ρ – плотность, а C – удельная теплоемкость. Из (16) следует, что время нагрева пленки от температуры T_0 до некоторой температуры T задается выражением

$$t = \rho C \int_{T_0}^T \frac{dT}{\sigma(T) F^2 - \lambda(T - T_0)/L}. \quad (17)$$

Оценим время нагрева пленки до пороговой температуры. Если к пленке приложено поле значительно больше критического, то процесс нагрева можно считать адиабатическим, тогда можно записать оценку для времени нагрева до пороговой температуры

$$t \approx \rho C \frac{T_{th} - T_0}{\sigma(T_{th}) F^2}. \quad (18)$$

В работе Каплана и Адлера [92] тепловая модель эффекта переключения была использована для численного моделирования ВАХ переключателей. Авторы численно решили задачу теплопроводности тонкой пленки в приближении идеального теплоотвода. В работе показано, что если проводимость пленки задается простым выражением активационного типа (5), то S-образность ВАХ отсутствует. Это связано с тем, что вблизи электродов существует тонкий слой материала, которому граничными условиями запрещено нагреваться. Сопротивление такого слоя велико, поэтому он не позволяет току расти. На основании этого Каплан и Адлер сделали вывод, что чисто тепловая модель не может описывать S-образность ВАХ.

Получить S-образную ВАХ в удалось в приближении виртуальных электродов. В этом случае напряжение приложено к виртуальным электродам, расположенным внутри пленки на расстоянии Δz от ее края. На основании этих расчетов Каплан и Адлер предположили о существовании некоторого механизма образования виртуальных

электродов, в качестве возможных механизмов авторами были названы инжекция и образование барьеров Шоттки.

Результаты Каплана и Адлера многими считались важным аргументом против тепловой модели эффекта переключения. Однако сегодня ясно, что полученные в этой работе результаты оказались ошибочными из-за неправильного выбора граничных условий. В данной задаче предположение об идеальной теплопроводности электродов приводит к физически неверным результатам. В работах Людера и Шпенке [93-95] исследовано условие возникновения теплового пробоя и показано, что если считать температуру электродов равной температуре окружающей среды, то S-образность ВАХ отсутствует. В то же время решения с S-образной ВАХ существуют при любой конечной теплопроводности электродов. Аналогичные результаты были более строго получены в работе [88].

1.5.2 Феноменологическая электронно-тепловая модель

Достаточно быстро стало ясно, что чисто тепловая теория хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями только для случая толстых пленок (> 10 мкм). Так в работе Коломийца, Лебедева и Таксами [15] была измерена зависимость порогового электрического поля от толщины пленки (Рис. 1.4). Для пленок толщиной более 10 мкм эта зависимость описывалась теорией теплового пробоя Фока, однако для более тонких пленок пороговое электрическое поле практически не зависело от температуры, что противоречило теории теплового пробоя.

Также следует обратить внимание на результаты работы [96], в которой наблюдалось значительное увеличение времени задержки переключения в случае, когда перед переключением полярность приложенного напряжения изменялась на противоположную. Наиболее сильно данный эффект проявлялся при низких температурах порядка 200 К, при комнатной температуре увеличение времени задержки было значительно меньше. На основании этих данных был сделан вывод о том, что при низких температурах эффект переключения связан с электронными процессами, такими как инжекция носителей. Однако в работе [97], наоборот, было показано, что время задержки переключения не изменяется в случае, когда полярность приложенного напряжения изменялась на противоположную. Также показано, что время задержки переключения уменьшается при увеличении частоты следования импульсов. На основании этих результатов был сделан вывод, что эффект переключения, скорее всего, связан с тепловыми процессами.

Еще одно несоответствие теории теплового пробоя с экспериментом заключалось в том, что согласно этой теории проводимость в пороговой точке должна быть приблизительно в 3 раза выше проводимости в слабом поле, однако экспериментально наблюдалось увеличение проводимости на несколько порядков.

Приведенные экспериментальные результаты не согласуются с тепловой теорией эффекта переключения. Это связано с тем, что в сравнительно тонких пленках, а также при низкой температуре, величина порогового электрического поля достаточно высока. Поэтому возрастает роль электронных процессов, таких как инжекция носителей из контактов.

Для объяснения сильного увеличения проводимости в пороговой точке, а также экспоненциальной зависимости проводимости от электрического поля было предложено описывать проводимость ХСП феноменологическим выражением [75, 98]

$$\sigma(T, F) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT} + \frac{F}{F_0}\right) \quad (19)$$

В этом выражении первое слагаемое в экспоненте описывает проводимость активационного типа, а второе – определяет зависимость проводимости от поля.

В работе Мэйла и Уоррена [99] выражение (19) было впервые использовано в тепловой теории эффекта переключения. В дальнейшем модели, в которых проводимость материала описывается выражением типа (19) стали называть электронно-тепловыми моделями эффекта переключения, поскольку в них наряду с тепловыми эффектами учитывались электронные процессы, приводившие к явной зависимости проводимости от приложенного электрического поля.

В работе [99] величина F_0 описывалась выражением $F_0 = aT$ и получено, что для тонких пленок поле пробоя F_{th} пропорционально $\ln(1/L)$, а зависимость F_{th} от T_0 гораздо слабее экспоненциальной.

В работе Кролла [100] подробно рассмотрена электронно-тепловая модель эффекта переключения, в которой проводимость описывается выражением (19). Решено уравнение теплового баланса для цилиндрического образца. Рассчитаны зависимости порогового электрического поля от толщины и температуры, показано, что полученные зависимости хорошо описывают известные экспериментальные данные.

Также в работе [100] исследован процесс образования шнура тока. Показано, что существование на однородной вольтамперной характеристике участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением может приводить к образованию шнура тока.

1.5.3 Электронные модели

Как уже упоминалось, в тонких пленках пороговое электрическое поле достаточно велико, поэтому очевидно, что в тонких пленках переключение связано с некоторыми электронными процессами. В настоящее время существует две точки зрения на механизм эффекта переключения в тонких пленках халькогенидов. Согласно одной из них тепловые процессы, наряду с электронными, играют значительную роль в процессе переключения. По другой точке зрения эффект переключения является чисто электронным.

Тепло всегда считалось негативным фактором для электроники. Поэтому использование в электронике эффекта, связанного с нагревом было крайне нежелательным. По этой причине многие старались объяснить эффект переключения чисто электронными механизмами, без учета нагрева.

Коломиец и Лебедев в работе [3] высказали предположение о связи отрицательного дифференциального сопротивления в ХСП с инжекцией носителей. Они считали, что большие времена задержки переключения могут быть связаны с высокой концентрацией центров захвата и низкой подвижностью носителей.

Модель, в которой эффект переключения связывался с двойной инжекцией носителей, была предложенная в 1969 г. независимо Моттом [101] и Хэнишем [102]. Известно, что типичная концентрация свободных носителей в проводящем состоянии ХСП составляет порядка 10^{18} - 10^{19} см⁻³ [103]. Мотт и Хэниш предположили, что такая высокая концентрация не может быть достигнута в результате процессов в объеме материала, таких как термическое возбуждение или ударная ионизация, поэтому должна происходить инжекция электронов и дырок через контакты. Затем инжектированные носители рекомбинируют в объеме материала. В модели двойной инжекции предполагается, что падение напряжения происходит в узкой области вблизи контактов, маленькая толщина образованных барьеров позволяет электронам и дыркам достаточно легко туннелировать внутрь материала. Модель хорошо объясняет слабую зависимость напряжения поддержки V_h от толщины пленки, а также хорошо согласуется с тем фактом, что величина V_h приблизительно равна ширине запрещенной зоны. Однако остаются открытыми вопросы о механизмах формирования и поддержания барьеров, а также о механизме быстрой рекомбинации носителей в материале. Последний вопрос особенно важен в случае тонких пленок, поскольку при уменьшении толщины пленки возрастает плотность порогового тока и уменьшается размер области, в которой может происходить рекомбинация.

Сандомирский, Суханов и Ждан предложили модель электронного фазового перехода [104]. Они предположили, что увеличение концентрации свободных электронов приводит к сдвигу и исчезновению уровней или узкой зоны согласно соотношению

$$E = E_0 - \frac{n}{\bar{n}} kT \quad (20)$$

Здесь n – концентрация свободных электронов, $\bar{n}$ – некоторая характерная концентрация, при которой энергия уровня E уменьшается на kT . Авторы указывают, что концентрационный эффект может быть связан с экранированием локальных состояний свободными носителями заряда, однако механизм возникновения этого эффекта в ХСП не обсуждается, а зависимость вида (20) постулируется.

Отмечено, что в системе с концентрационным эффектом любой механизм увеличения концентрации свободных носителей может привести к неустойчивости и образованию S-образности. Среди возможных механизмов названы инжекция носителей из контактов, термоионизация доноров, облегченная сильным электрическим полем (эффект Пула-Френкеля), автоионизация доноров, и перегревные процессы. Подробно рассмотрены инжекция носителей в диэлектрик с ловушками и эффект Пула-Френкеля в полуизоляторе с донорами.

Рывкин в работе [105] предложил рассматривать аморфный полупроводник как материал, в котором из-за неупорядоченности в положении атомов возникают флуктуации потенциала, сравнимые по величине с шириной запрещенной зоны. Поэтому материал состоит из чередующихся областей p- и n-типа и имеет S-образную ВАХ.

В работе Савранского [106] рассмотрен механизм эффекта переключения, основанный на Оже-рекомбинации на U-минус центрах. Можно отметить, что в обычных материалах вероятность Оже процессов мала, так как такие процессы происходят с участием трех частиц. Однако в халькогенидах Оже-рекомбинация может происходить на U-минус центрах. Рассмотрим, например, Оже-рекомбинацию на отрицательно заряженном центре. Такой центр имеет два электрона на внешней орбитали, между которыми, в результате взаимодействия с решеткой, возникает эффективное притяжение. Если один из таких электронов рекомбинирует с дыркой, то энергия взаимодействия между электронами выделяется и выбросит второй электрон в зону проводимости. Выделившаяся энергия нагревает материал и реализует механизм обратной связи, необходимый для образования отрицательного дифференциального сопротивления. Важным аргументом в пользу модели может служить переход от дырочной проводимости в высокоомном состоянии к электронной проводимости в проводящем состоянии [106].

1.5.4 Модель, основанная на ударной ионизации в структуре с U-минус центрами

Механизм переключения, основанный на ударной ионизации в двухуровневых структурах, еще до появления концепции U-минус центров был предложен в работе Забродского, Рывкина и Шлимака [107]. Авторы заметили, что эффект переключения, связанный с ударной ионизацией, наблюдается в кристаллических полупроводниках, в частности в сильно легированном компенсированном германии при низких температурах. Поэтому авторы предположили, что аналогичный механизм может лежать в основе эффекта переключения в ХСП. В работе [107] считается, что при низких температурах протекание тока в аморфном полупроводнике происходит за счет прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. В сильном электрическом поле энергия, набираемая электроном при таком прыжке, может стать больше расстояния до возбужденного уровня, в этом случае заселенность такого уровня значительно возрастает. Далее происходит ударная ионизация электронов с возбужденного уровня, которая приводит к S-образной ВАХ.

В работе Адлера, Шура, Фритче и Овшинского были развиты идеи с инжекцией носителей из контактов и ударной ионизацией [108]. В работе предложены две модели эффекта переключения, основанные на ударной ионизации. В первой качественно показана возможность S-образности в структуре с двумя уровнями, а вторая модель количественно описывает переключение в структуре с U-минус центрами.

Вначале в [108] показано, что в модельной структуре с двумя уровнями – мелкими донорами и глубокими акцепторами возможно образование S-образной ВАХ за счет ударной ионизации. Считается, что доноры ионизованы полностью, а акцепторы ионизованы частично, $f = N_A^- / N_A$ – отношение числа ионизованных к полному числу акцепторов. Рекомбинация электронов и дырок описывается уравнениями Шокли-Рида

$$\begin{aligned} R_e &= \alpha_e n N_A (1 - f) \\ R_h &= \alpha_h p N_A f \end{aligned} \quad (21)$$

Кроме того можно записать уравнение электронейтральности

$$N_D - n - N_A f + p = 0 \quad (22)$$

Генерация электронно-дырочных пар происходит в результате ударной ионизации и описывается выражением

$$G = A(n + p)\lambda(E) \quad (23)$$

Здесь A – константа, а $\lambda(E)$ – безразмерная, монотонно возрастающая функция электрического поля. В равновесии должно наблюдаться равенство генерации и рекомбинации для электронов и дырок. Можно показать, что при некоторых значениях параметров эта система уравнений имеет два решения, которые соответствуют высокоомному состоянию и состоянию с отрицательной дифференциальной проводимостью.

Теперь подробно рассмотрим модель эффекта переключения в структуре с U-минус центрами и ударной ионизацией [108]. В модели U-минус центры рассматриваются как дефекты, которые преимущественно находятся в C_3^+ и C_1^- состояниях и являются центрами рекомбинации. Считается, что эмиссия свободных носителей с центров маловероятна.

Как было сказано выше, пленка ХСП может находиться в состоянии с высоким сопротивлением (off state) или в проводящем состоянии (on state). Поскольку происходящие при этом процессы коренным образом различаются, эти два случая рассмотрены в работе [108] отдельно.

В состоянии с высоким сопротивлением концентрации электронов и дырок малы, а свободные носители быстро захватываются заряженными дефектами:



Захват дырок на C_1^- центр происходит с перестройкой локальной структуры, поэтому данный процесс имеет некоторую энергию активации и происходит медленнее, чем захват электронов на C_3^+ центр. Образовавшиеся в результате этих процессов C_3^0 центры снова переходят в энергетически более выгодные заряженные состояния



В проводящем состоянии концентрация свободных носителей велика, поэтому захват носителей на центры происходит значительно быстрее, чем процессы перехода между различными состояниями центров (25) и последние можно не учитывать [108]. Очевидно, что сечение захвата носителей на нейтральный центр значительно меньше, чем сечение захвата на заряженные центры, поэтому большинство центров находятся в нейтральном состоянии C_3^0 . Таким образом, в проводящем состоянии скорость

рекомбинации свободных носителей определяется процессами захвата на нейтральные центры



Сформулируем систему кинетических уравнений, описывающих процессы захвата носителей центрами в пленке ХСП. Кинетическое уравнение для дырок:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{q} \operatorname{div} j_p = G_{\text{tot}} - \gamma_p N_3^0 p - \beta_p N_1^- p. \quad (27)$$

Здесь p – концентрация дырок, j_p – плотность тока дырок, G_{tot} – суммарная скорость генерации, состоящая из тепловой и электронной части $G_{\text{tot}} = G_{\text{th}} + G$, N_3^0 – концентрация центров в состоянии C_3^0 , N_1^- – концентрация центров в состоянии C_1^- , γ_p и β_p – соответствующие коэффициенты захвата дырок центрами. В силу приведенных соображений $\gamma_p < \beta_p$. Аналогично кинетическое уравнение для электронов:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q} \operatorname{div} j_n = G_{\text{tot}} - \gamma_n N_3^0 n - \beta_n N_3^+ n \quad (28)$$

Здесь n – концентрация электронов, j_n – плотность тока электронов, N_3^+ – концентрация центров в состоянии C_3^+ , γ_n и β_n – соответствующие коэффициенты захвата электронов, причем $\gamma_n < \beta_n$.

Кинетические уравнения для центров выглядят следующим образом

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_3^+}{\partial t} &= \gamma_p N_3^0 p - \beta_n N_3^+ n - A N_3^+ N_1^- + B (N_3^0)^2 \\ \frac{\partial N_1^-}{\partial t} &= \gamma_n N_3^0 n - \beta_p N_1^- p - A N_3^+ N_1^- + B (N_3^0)^2 \end{aligned} \quad (29)$$

В этих уравнениях первые два слагаемых описывают изменение концентрации центров за счет захвата свободных носителей, а два последних слагаемых отвечают переходам $2C_3^0 \leftrightarrow C_3^+ + C_1^-$. При этих процессах полное число центров N_{tot} остается постоянным

$$N_{\text{tot}} = N_3^0 + N_3^+ + N_1^- \quad (30)$$

Кроме того выполняется соотношение электронейтральности:

$$N_3^+ + p = N_1^- + n \quad (31)$$

Рассмотрим решение системы уравнений (27-31) в высокоомном состоянии. В этом случае концентрация свободных носителей значительно меньше концентрации центров.

Из (31) легко показать, что равновесному решению отвечает $N_1^- = N_3^+ \ll N_3^0$. Кроме того в уравнениях (27, 28) следует пренебречь слагаемыми, описывающими захват носителей на нейтральные центры.

Поскольку $\beta_p < \beta_n$, в высокоомном состоянии ХСП имеют дырочную проводимость. В модели ударной ионизации [108] электронная часть генерации G в кинетическом уравнении для дырок (27) задается выражением $G = p \cdot g(E)$, где $g(E)$ – монотонно возрастающая функция электрического поля E . В таком приближении стационарное и однородное решение уравнения (27) выглядит как:

$$p = \frac{G_{th} \tau_p}{1 - g(E) \tau_p}, \quad (32)$$

где $\tau_p = 2/\beta_p N_{tot}$ – характерное время захвата дырок. Электрическое поле E_{th} , удовлетворяющее условию $g(E) \cdot \tau_p = 1$, называется пороговым полем и является максимальным полем высокоомного состояния. Формально пороговому электрическому полю отвечает бесконечная концентрация дырок, это значит, что в поле E_{th} возникает лавинный пробой и пленка переходит в проводящее состояние.

Решение системы уравнений (27-31) для случая проводящего состояния приведено в оригинальной работе [108]. Поскольку решение довольно громоздко, ограничимся кратким описанием результатов. В проводящем состоянии падение напряжения происходит в узкой области вблизи контактов. В этой области электрическое поле максимально, поэтому именно там происходит ударная ионизация. Затем носители проникают вглубь образца, где они захватываются нейтральными центрами и рекомбинируют.

Модель ударной ионизации в структуре с U-минус центрами [108] сыграла значительную роль в теории эффекта переключения, поскольку впервые не только качественно, но и количественно удалось показать, что эффект переключения может происходить без участия тепла. Однако наиболее спорным моментом этой модели является предположение о возможности ударной ионизации в ХСП, поскольку в аморфных халькогенидах длина свободного пробега крайне мала.

1.5.5 Модель, основанная на прыжковой проводимости по локализованным состояниям

Еще одна модель эффекта переключения была сравнительно недавно предложена в работах Иелмини и Занга [78, 109]. В основе этой модели лежит термостимулированная

прыжковая проводимость по локализованным состояниям. Если предположить, что концентрация локализованных состояний в ХСП велика и составляет порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то среднее расстояние между такими состояниями, которые выступают как центры захвата для носителей, оказывается менее 10 нм. В таком случае перенос заряда может осуществляться путем туннелирования носителей между центрами, причем при комнатной температуре наиболее вероятно термостимулированное туннелирование. В этом случае туннелирование происходит не с основного, а с некоторого возбужденного уровня энергии.

Плотность электрического тока термостимулированной прыжковой проводимости может быть записана как [78]

$$j = \frac{2qN_T\Delta z}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qF\Delta z}{2kT}\right). \quad (33)$$

В этом выражении q – элементарный заряд, N_T – концентрация центров захвата, Δz – среднее расстояние между центрами, τ_0 – характерное время порядка периода колебаний электрона на центре, F – приложенное электрическое поле.

Известно, что в электрическом поле уровень энергии одиночного центра понижается пропорционально корню из поля, согласно эффекту Пула–Френкеля. Однако понижение энергетического барьера между двумя близко расположенными центрами линейно по электрическому полю. Последнее приводит к линейной зависимости логарифма тока от приложенного напряжения (33). Напомним, именно такая зависимость наблюдается экспериментально на различных составах ХСП.

В модели [78] рассматривается зависимость уровня Ферми от координаты z , перпендикулярной к плоскости пленки и решается стационарное уравнение энергетического баланса, в котором плотность тока j описывается выражением (33)

$$\frac{dE_F}{dz} = qF - \frac{qn_T}{j} \frac{E_F - E_{F0}}{\tau_{rel}}. \quad (34)$$

Здесь $n_T = N_T \frac{kT}{E_C - E_F}$ – концентрация захваченных электронов, τ_{rel} – характерное время релаксации энергии, связанное с электрон-фононным взаимодействием на локализованных состояниях. Первое слагаемое в правой части выражения (34) отвечает за выделение, а второе – за рассеяние энергии.

Система уравнений (33-34) дает S-образную ВАХ, которая описывает эффект переключения. В полях близких к пороговому распределение электрического поля в образце становится неоднородным. В случае электронной проводимости поле вблизи

катода значительно увеличивается, это свидетельствует об инжекции электронов в материал. После переключения величина барьера вблизи катода увеличивается до нескольких десятых электронвольта, а электрическое поле в материале уменьшается [78]. Подводя итог можно сказать, что в модели [78, 109] переключение происходит в результате инжекции электронов из катода, перераспределения локализованных электронов и образования вблизи катода барьера, через который электроны легко туннелируют в материал.

1.5.6 Модель нуклеации

Предположение о связи эффекта переключения кристаллизацией впервые высказал Овшинский в работе [5]. В работах [17, 110] построена модель эффектов переключения и памяти, согласно которой в электрическом поле снижается энергетический барьер нуклеации (Рис. 1.23). Поэтому в электрическом поле происходит образование кристаллических зародышей. В сравнительно слабом поле наиболее вероятно образование зародышей сферической формы, а в полях больше 10^4 В/см образуются кристаллические зародыши в форме иголок, расположенных в направлении поля. В области вблизи края такого зародыша электрическое поле существенно усиливается, поэтому зародыш прорастает через всю толщину пленки.

Показано, что в электрическом поле свободная энергия цилиндрического кристаллического зародыша радиусом R и высотой $h \gg R$ задается выражением

$$F = 2\pi Rh\sigma - \pi R^2 h\mu - \frac{h^3 E_0^2 \varepsilon}{8} \quad (35)$$

В этом выражении σ – поверхностная энергия, μ – химический потенциал, ε – диэлектрическая проницаемость и E_0 – электрическое поле в материале.

Если после снятия электрического поля радиус кристаллической области оказывается меньше минимального термодинамически устойчивого радиуса кристалла x_0 , то кристаллическая область оказывается термодинамически неустойчивой и разрушается, то есть происходит обратный переход в высокоомное состояние. Если же кристаллический канал успевает вырасти до размера, превышающего x_0 , то кристалл оказывается стабильным даже в отсутствие электрического поля, этот случай описывает эффект памяти. Авторы отмечают, что предложенная модель является универсальной и может быть применена для описания эффектов переключения и памяти в оксидах (RRAM) и сегнетоэлектриках (FeRAM) [17].

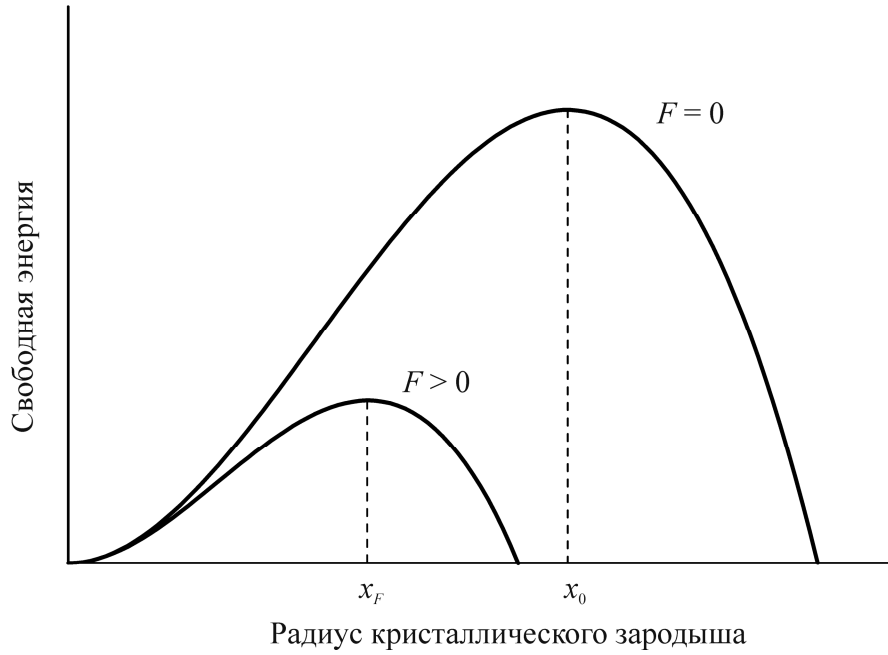


Рис. 1.23. Зависимость свободной энергии кристаллического зародыша от радиуса.

В работе [110] получено следующее выражение для величины порогового напряжения:

$$V_{th} = L \sqrt{\frac{3\pi^3 \alpha^3 W_0}{32 \epsilon R_0^3}} \frac{W_0}{kT} \left[\ln \left(\frac{t_{exp} N}{\tau_0} \right) \right]^{-1} \quad (36)$$

В этом выражении использованы обозначения $R_0 = \frac{\sigma}{\mu}$, $W_0 = \frac{16\pi\sigma^3}{3\mu^2}$, α – феноменологический безразмерный параметр, t_{exp} – экспериментальное значение времени задержки переключения, N – отношение площади электрода к площади зародыша, τ_0 – характерное время фазового перехода.

В работах [17,111] было проведено сравнение данной модели с экспериментальными данными. Показано, что модель качественно описывает зависимость порогового электрического поля от толщины и температуры, однако наблюдалось некоторое количественное несоответствие между теоретической зависимостью и экспериментальными данными.

Также следует заметить что, в работе [112] было исследование влияние электрического поля на процесс кристаллизации и показано, что скорость кристаллизации значительно возрастает только в полях порядка 10^6 В/см. В тонких пленках халькогенидов системы GeSbTe пороговое электрическое поле приблизительно на порядок ниже.

1.5.7 Заключение

Как было показано выше, существует более десяти моделей, описывающих нелинейность ВАХ халькогенидов в сильном электрическом поле и эффект переключения. Для того чтобы судить о справедливости каждой из моделей необходимо провести детальное сравнение выводов модели с экспериментальными зависимостями. Большинство моделей эффекта переключения были разработаны только на качественном уровне, сравнить с экспериментальными данными можно только пять моделей, разработанных количественно.

Тепловая модель согласуется с экспериментальными данными по зависимости порогового электрического поля от толщины пленки и температуры для пленок толщиной более 10 мкм. Однако в случае тонких пленок наблюдается качественное различие между результатами расчета и экспериментальными данными [15]. Кроме того, согласно тепловой модели величина проводимости в пороговой точке приблизительно в 3 раза отличается от проводимости в слабом поле. Однако на эксперименте наблюдается увеличение проводимости на порядок и более.

Феноменологическая электронно-тепловая модель хорошо описывает нелинейность ВАХ, однако данная модель не объясняет какие процессы могут приводить к экспоненциальной зависимости проводимости электрического поля.

Для модели, основанной на ударной ионизации в материале с U-минус центрами, детальное сравнение с экспериментальными данными не проводилось. Также очевидно, что данная модель имеет несколько очевидных недостатков. Во-первых, халькогенидные стеклообразные полупроводники имеют неупорядоченную структуру, поэтому характерное значение длины свободного пробега в этих материалах порядка постоянной решетки. Во-вторых, в тонких пленках пороговое напряжение сравнимо с шириной запрещенной зоны. Наконец, следует обратить внимание на то, что инжектированный в материал электроны и дырки рекомбинируют в объеме материала. В тонких пленках увеличивается величина пороговой плотности тока и уменьшается объем, в котором происходит рекомбинация. По этим причинам механизм, основанный на ударной ионизации, представляется маловероятным.

Модель, основанная на прыжковой проводимости по локализованным состояниям, хорошо описывает высокоомную ветвь ВАХ и ее зависимость от температуры. Однако модель неправильно описывает зависимость величины порогового напряжения и пороговой плотности тока от толщины пленки. Для того чтобы объяснить эти зависимости была предложена модель, в которой заряженный ловушки случайно распределены по

материалу. В работе [23] модель была использована для описания времени задержки переключения от величины напряжения, однако рассчитанная зависимость не смогла описать экспериментальные данные. Также следует обратить внимание на то, что предположение о существовании в ХСП значительной концентрации локализованных состояний противоречит многим экспериментальным данным. Это стало основой для создания модели U-минус центров.

В [111] исследована модель нуклеации и показано, что данная модель качественно описывает зависимость величины порогового напряжения от толщины пленки и температуры, а также зависимость времени задержки от температуры и величины приложенного напряжения. Также следует обратить внимание на то, что модель нуклеации объясняет только эффект переключения, но не может описать нелинейность вольтамперной характеристики.

Подводя итог следует отметить, что все существующие модели, описывающие нелинейность вольтамперных характеристик и эффект переключения в ХСП, имеют существенные недостатки. Для того чтобы сделать вывод о справедливости каждой из моделей необходимо провести подробное сравнение предсказаний модели с экспериментальными данными. Однако к настоящему моменту такое сравнение проведено не достаточно полно.

1.6 Постановка задачи

Из изложенного выше обзора моделей эффекта переключения можно сделать вывод, что ни одна из существующих моделей не может претендовать на согласованное описание нелинейности ВАХ в высокоомном состоянии, переключения в проводящее состояние и эффекта памяти. Поэтому в настоящей работе была поставлена **цель** построить модель, описывающую эффекты переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках.

Известно, что многие свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников связаны с существованием в этих материалах высокой концентрации U-минус центров. В слабых электрических полях U-минус центры закрепляют положение уровня Ферми в середине запрещенной зоны и таким образом определяют проводимость материала. Поэтому было высказано предположение, что свойства халькогенидов в сильных электрических полях могут быть связаны с поведением U-минус центров. Для достижения заявленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Проверить не может ли нелинейность ВАХ халькогенидов в сильном поле быть связана с поведением U-минус центров, в частности с многофононной туннельной ионизацией центров.
2. Развить качественно и количественно модель, которая согласованно описывает свойства ХСП в слабом поле, свойства в сильном поле и переключение в проводящее состояние.
3. Исследовать построенную модель эффекта переключения.
4. Сопоставить полученные результаты с экспериментальными данными по зависимости порогового электрического поля и тока от толщины и температуры.

2 Модель нелинейности ВАХ и эффекта переключения

2.1 Вычисление вероятности термостимулированной туннельной ионизации U-минус центров

Как было показано в обзоре литературы, многие уникальные свойства халькогенидных стекол объясняются наличием в этих материалах высокой концентрации центров с отрицательной корреляционной энергией, или U-минус центров. Такие центры в основном состоянии оказываются зараженными, половина центров заряжена положительно, а другая половина – отрицательно. Уровни первой и второй ионизации центров расположены вблизи середины запрещенной зоны, поэтому уровень Ферми оказывается закрепленным между уровнями центров (см. Рис. 1.18).

Существование значительной концентрации U-минус центров (порядка 10^{18} см^{-3}) во многих халькогенидах подтверждается отсутствием парамагнетизма (отсутствием неспаренных электронов), а также близкими значениями энергии активации проводимости в материалах, полученных в разных лабораториях при помощи различных методов.

Хорошо известно, что U-минус центры определяют электрические свойства халькогенидных стекол в слабых электрических полях. Поэтому было высказано предположение, что уникальные свойства ХСП в сильных полях, в частности нелинейность ВАХ и переключение в проводящее состояние, связаны именно с поведением центров в сильном поле. Очевидно, что в сильном поле возрастает вероятность ионизации центра, в результате увеличивается концентрация свободных носителей и проводимость материала. Поэтому ниже мы подробно рассмотрим процессы ионизации центров в сильном поле.

В рассматриваемой модели важен сам факт существования U-минус центров и их поведение в сильном электрическом поле. Природа таких состояний не конкретизируется и может быть связана с дефектами, мягкими потенциалами, или каким-либо другим механизмом. Поэтому так же как в [72], будем обозначать соответствующие состояния центров как D^+ , D^0 , D^- , однако, не имея в виду оборванные связи, как это делалось в [72].

Рассмотрим пленку ХСП, к которой приложено электрическое поле. В сильном поле будет происходить стимулированная ионизация U-минус центров, поэтому мы считаем, что нелинейная проводимость ХСП в сильных электрических полях может быть связана с процессами ионизации и захвата носителей:

$$\begin{aligned} D^- &\leftrightarrow D^0 + e \\ D^0 &\leftrightarrow D^+ + e \end{aligned} \quad (37)$$

Для наглядности будем описывать процессы ионизации и захвата на языке электронов, аналогичные выражения могут быть написаны для случая ионизации и захвата дырок.

Процессы ионизации и захвата носителей электрически активными центрами были рассмотрены в работах группы Переля [113-117], подробное изложение результатов этих работ можно найти в монографии [118] и обзоре [119]. Рассмотрение процессов ионизации центров будет основано на этих работах.

Будем рассматривать U-минус центры в модели Хуанга и Рис, согласно которой адиабатические термы различных состояний центров представляют собой одинаковые сдвинутые параболы. Модель Хуанга и Рис часто используется при теоретических расчетах благодаря своей простоте и возможности получения аналитических результатов. Вначале рассмотрим нейтральный центр D^0 , такой центр может отдать один электрон и перейти в положительно заряженное состояние D^+ . При равновесной конфигурации решетки для электрона на центре имеется потенциальная яма. Колебания решетки приводят к изменению потенциала центра, в результате чего меняется энергия связи электрона. Будем считать, что основной вклад в изменение уровней энергии центра вносит одна мода локальных колебаний. Поэтому уровень энергии центра описывается одной конфигурационной координатой, которую обозначим через x .

Поскольку равновесие в подсистеме электронов достигается значительно быстрее характерного времени изменения ядерной конфигурации, можно использовать адиабатическое приближение, согласно которому электронная система в любой момент времени рассматривается как равновесная. В модели Хуанга и Рис энергия связи электрона на центре описывается в линейном приближении [118]

$$\varepsilon_b(x) = \varepsilon_0 - vx, \quad (38)$$

где ε_0 – энергия связи при равновесной конфигурации решетки без электрона, а v – некоторая константа. Сумму электронных энергий и энергий взаимодействия с другими ядрами, формирующую потенциал, в котором движется ядро центра, называют адиабатическим термом. В простейшем приближении адиабатический терм ионизованного центра D^+ вблизи точки равновесия задается выражением

$$U_2(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2. \quad (39)$$

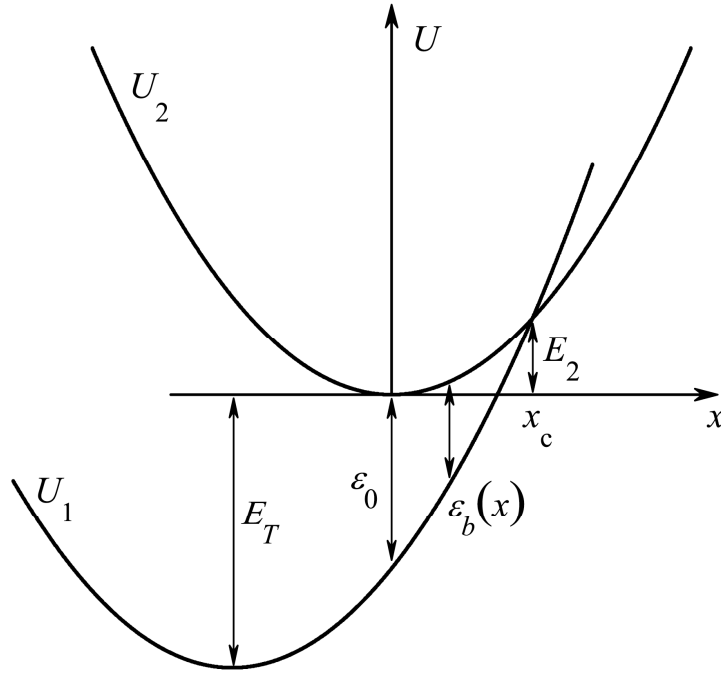


Рис. 2.1. Схема адиабатических термов в модели Хуанга и Рис.

В этом выражении энергия и координата отсчитываются от равновесного уровня, M – масса ядра, ω – частота колебаний. Тогда адиабатический терм D^0 центра можно представить в виде суммы энергии ионизованного центра U_2 и энергии электрона на центре $-\varepsilon_b$.

$$U_1(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 - \varepsilon_0 + \nu x. \quad (40)$$

Адиабатический терм $U_1(x)$ имеет параболическую форму, а минимум энергии достигается при сдвинутом положении равновесия $x_0 = -\frac{\nu}{M\omega^2}$, поэтому модель Хуанга и

Рис часто называют моделью одинаковых сдвинутых парабол. Адиабатические термы центров в модели Хуанга и Рис изображены на Рис. 2.1. Через E_2 обозначено расстояние от минимума терма U_2 до точки пересечения термов, E_T – расстояние по энергии между минимумами термов, имеет смысл энергии тепловой ионизации центра. Ниже мы будем использовать стандартные обозначения. Энергию тепловой ионизации D^+ центра будем обозначать ε_1 , а энергию тепловой ионизации D^0 центра ε_2 .

В халькогенидах энергия основного состояния U-минус центров составляет несколько десятых электронвольта, что в несколько раз превышает характерную энергию фононов. Следовательно, процессы термоионизации и захвата носителей на такие центры являются многофононными.

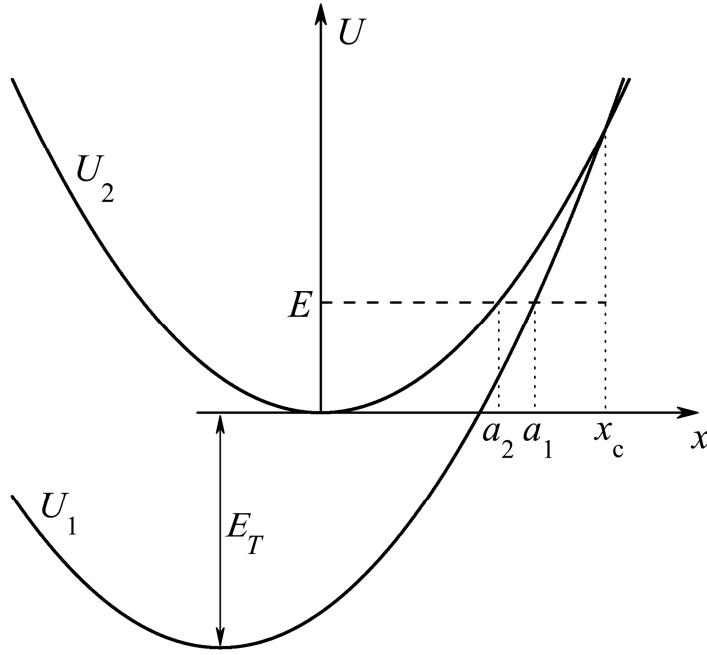


Рис. 2.2. Туннельная ионизация центра.

Вначале рассмотрим нейтральный центр D^0 . Ядро такого центра совершает тепловые колебания в потенциале $U_1(x)$. При этом энергия связи электрона на центре изменяется в зависимости от положения ядра согласно (38). В точке пересечения термов x_c энергия связи обращается в ноль. Упрощенно можно считать, что ионизация происходит каждый раз, когда центр в процессе тепловых колебаний достигает точки x_c . Тогда вероятность термической ионизации электрона в единицу времени равна произведению частоты колебаний на вероятность ядру иметь энергию, большую, чем $E_2 + E_T$

$$e_n = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{E_T + E_2}{kT}\right). \quad (41)$$

Однако выражение (41) справедливо лишь при очень высоких температурах. В обычных условиях переход ядра между термами происходит не в точке x_c , а при меньшем отклонении от положения равновесия благодаря квантовому туннелированию ядра. При этом переход с терма U_1 на терм U_2 становится возможным при энергии ядра E , меньшей E_2 (Рис. 2.2).

Вероятность туннелирования с некоторого уровня энергии E можно рассчитать, используя метод комплексных классических траекторий Ландау [120].

$$P(E) \propto \exp\left(\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar} \left(\int_{a_1}^{x_c} \sqrt{U_1(x) - E} dx - \int_{a_2}^{x_c} \sqrt{U_2(x) - E} dx \right)\right) \quad (42)$$

Вероятность такого туннельного перехода мала, однако эта малость компенсируется увеличением вероятности термической активации до энергии туннелирования E . Благодаря тому, что в модели Хуанга и Рис адиабатические термы имеют параболическую форму, интегралы в выражении (42) могут быть вычислены аналитически.

Для вычисления вероятности туннелирования рассмотрим неопределенный интеграл

$$\int \sqrt{\frac{M\omega^2 x^2}{2} - E} dx = \sqrt{\frac{M\omega^2}{2}} \left(\frac{x}{2} \sqrt{x^2 - \frac{2E}{M\omega^2}} - \frac{E}{M\omega^2} \ln \left(x + \sqrt{x^2 - \frac{2E}{M\omega^2}} \right) \right) + const \quad (43)$$

Полученное выражение используем для вычисления определенных интегралов, входящих в выражение (42)

$$P(E) \propto \exp \left(\frac{2}{\hbar\omega} \left(\sqrt{E_1} \sqrt{E_2 - E} + (E + E_T) \ln \left(\frac{\sqrt{E + E_T}}{\sqrt{E_1} + \sqrt{E_2 - E}} \right) - \sqrt{E_2} \sqrt{E_2 - E} + E \ln \left(\frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E_2} + \sqrt{E_2 - E}} \right) \right) \right) \quad (44)$$

Удобно ввести обозначения

$$z_i = \frac{E_2 - E}{E_i} \quad S_i = \frac{E_i}{\hbar\omega} \left(\sqrt{z_i} + (1 - z_i) \ln \left(\frac{\sqrt{1 - z_i}}{1 + \sqrt{z_i}} \right) \right) \quad (45)$$

Тогда выражение (44) можно записать в виде

$$P(E) \propto \exp(2(S_1 - S_2)) \quad (46)$$

Вероятность ионизации центра можно выразить как интеграл по всем возможным уровням энергии E от произведения вероятности туннелирования $P(E)$ с соответствующего уровня энергии и вероятности того, что центр в процессе тепловых колебаний будет иметь энергию $E_T + E$

$$e_n \propto \int \exp \left(-\frac{E_T + E}{kT} \right) P(E) dE. \quad (47)$$

Подынтегральное выражение состоит из произведения растущей и падающей экспонент. Такой интеграл может быть вычислен по методу перевала. Подынтегральное выражение имеет максимум при энергии E_m , которая определяется из условия

$$\frac{dS_1}{dE} - \frac{dS_2}{dE} - \frac{1}{2kT} = 0 \quad (48)$$

Для удобства введем обозначение

$$-\frac{dS_i}{dE} = \frac{\tau_i(E)}{\hbar} \quad (49)$$

Величине τ_i можно придать смысл времени туннелирования центра под потенциалом U_i от точки a_i до точки пересечения термов x_c .

$$\tau_i(E) = \int_{a_i}^{x_c} \frac{dx}{\sqrt{U_i(x) - E}}. \quad (50)$$

Для адиабатических термов, описываемых уравнениями (39,40) значение τ_i может быть вычислено в явном виде

$$\tau_i(E) = \frac{1}{2\omega} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{z_i}}{\sqrt{1 - z_i}} \right) \quad (51)$$

С учетом обозначений (49) наиболее вероятная энергия туннелирования может быть определена из условия

$$\tau_2(E_m) = \tau_1(E_m) + \frac{\hbar}{2kT} \equiv \frac{\hbar}{2kT^*}, \quad (52)$$

Где введена величина T^* , которая, как будет показано ниже, имеет смысл эффективной температуры электронов.

2.2 Сечение захвата электронов на ионизованный центр

Вероятность ионизации центра связана с сечением захвата σ_n соотношением детального равновесия [113]

$$e_n = \frac{1}{g} N_c \sigma_n \langle v \rangle \cdot \exp \left(-\frac{E_T}{kT} \right), \quad (53)$$

где N_c – эффективная плотность состояний у дна зоны проводимости, g – кратность вырождения уровня, $\langle v \rangle$ – средняя скорость электронов. Далее будем считать $g = 2$, что соответствует случаю спинowego вырождения. Подставляя известные выражения для вероятности ионизации, эффективной плотности состояний у дна зоны проводимости и средней скорости электронов, получим выражение для сечения захвата

$$\sigma_n = \frac{1}{16\pi^2} \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{\hbar^2}{mkT} \exp \left(-\frac{E_2}{kT} \right). \quad (54)$$

Из последнего выражения следует, что величина E_2 может быть интерпретирована, как энергия активации захвата.

2.3 Ионизация нейтрального центра в электрическом поле

Выше рассматривались процессы ионизации при отсутствии электрического поля. В поле электрон с отрицательной энергией, отсчитанной от границы сплошного спектра без поля, может туннелировать с центра (Рис. 2.2). Ниже мы вначале рассмотрим термоионизацию отрицательно заряженного центра $D^- \rightarrow D^0 + e$, а затем рассмотрим случай нейтрального центра $D^0 \rightarrow D^+ + e$. Отличие заключается в том, что в процессе ионизации отрицательно заряженного центра электрон движется в короткодействующем потенциале нейтрального ядра (Рис. 2.3), а при ионизации нейтрального центра электрон движется в притягивающем кулоновском потенциале положительно заряженного D^+ центра. Поэтому D^0 центр также называют притягивающим центром.

В случае ионизации отрицательно заряженного центра электрон туннелирует через треугольный барьер, созданный приложенным электрическим полем (Рис. 2.3).

Вероятность туннелирования электрона через треугольный барьер может быть вычислена в квазиклассическом приближении [120]

$$D(\varepsilon) \propto \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}\varepsilon^{3/2}}{Fq\hbar}\right), \quad (55)$$

где m – эффективная масса электрона, ε – модуль энергии электрона, отсчитанной от границы сплошного спектра, F – приложенное электрическое поле, q – модуль заряда электрона, $\hbar$ – постоянная Планка.

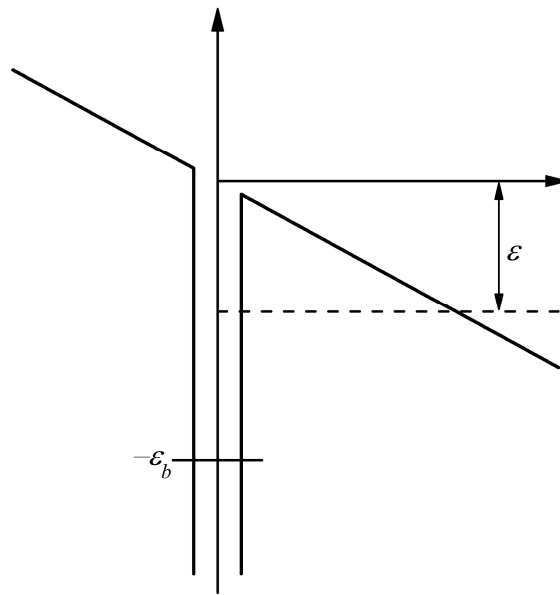


Рис. 2.3. Ионизация электрона в короткодействующем потенциале D^- центра в электрическом поле. ε – модуль энергии электрона.

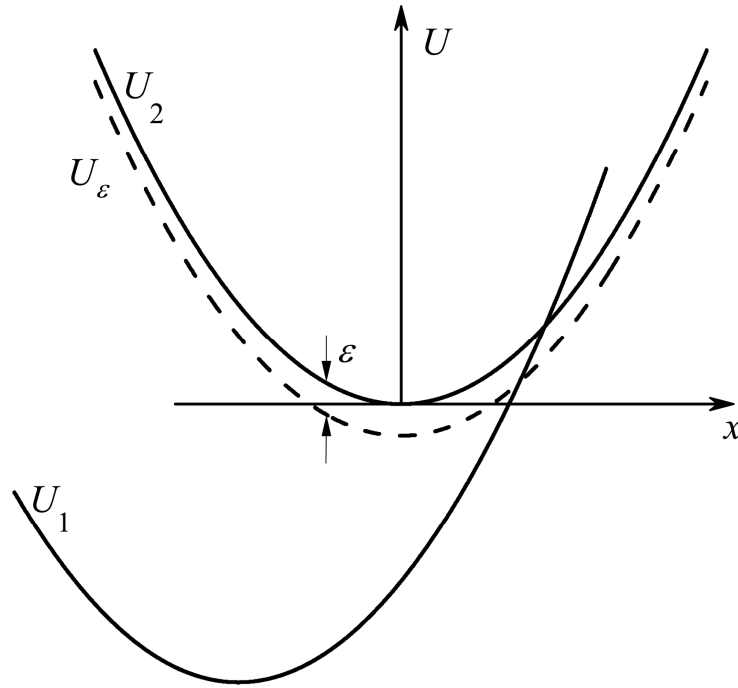


Рис. 2.4. Схема адиабатических термов в электрическом поле

При туннелировании электрона система ионизованный центр плюс электрон переходит не на терм U_2 , а на лежащий ниже по энергии терм $U_\epsilon = U_2 - \epsilon$, показанный на Рис. 2.4 пунктиром, поэтому вероятность туннелирования ядра увеличивается.

Вычислим увеличение вероятности ионизации, связанное с уменьшением барьера для туннелирования ядра. Для этого сначала рассмотрим туннелирование на терм U_2 . Тогда для вычисления действия S_1 необходимо взять интеграл по области ADC , а действие S_2 вычисляется по области ABC (Рис. 2.5). Заметим, что интегралы по областям $AEGC$ и $AFGC$ отличаются мало, поэтому при вычислении вероятности туннелирования интегралы по областям ABC и ADC можно заменить на интегралы по областям EBG и FDG соответственно.

Затем рассмотрим туннелирование на терм U_ϵ при энергии туннелирования равной $E - \epsilon$. Тогда интеграл в выражении для действий S_1 и S_2 вычисляется по областям FLN и FMN соответственно. Из выбора уровней туннелирования следует равенство областей EBG и FLN . Поэтому действия, вычисленные на этих областях, совпадают. Следовательно, увеличение вероятности туннелирования связано с различием действий, вычисленных по областям FDG и FMN . Считая величину ϵ малой по сравнению с энергией E_2 , вычислим изменение действия в первом порядке по ϵ . Для этого рассмотрим изменение величины интеграла в выражении для действия при изменении уровня энергии,

туннелирования ε . Интегрирование можно провести методом перевала. Оптимальная энергия, при которой суммарный показатель экспоненты максимален, дается выражением

$$\varepsilon_m = \frac{F^2 q^2 \tau_2^2}{2m} \quad (59)$$

Проинтегрировав выражение (56) по методу перевала получаем что в электрическом поле вероятность ионизации центра увеличивается согласно

$$e(F) \propto \exp\left(\frac{F^2 q^2 \tau_2^3}{3\hbar m}\right). \quad (60)$$

Важно, что выражение (60) дает квадратичную зависимость логарифма вероятности ионизации от электрического поля. Можно ожидать, что логарифм проводимости материала также будет зависеть от электрического поля. Однако экспериментально наблюдается линейная, но не квадратичная зависимость.

Рассмотрим область применимости выражения (60). При интегрировании выражения (58) методом перевала, интегрирование производится по всем значениям энергии от $-\infty$ до $+\infty$. Для того чтобы выражение (60) было справедливым, необходимо чтобы оптимальная энергия туннелирования (59) была расположена выше энергии уровня электрона на центре. Для оценки будем считать $\tau_1 = 0$, тогда в поле 10^5 В/см величина оптимальной энергии туннелирования будет порядка 0,4 эВ, что равно характерному значению энергии электронов на U-минус центрах в ХСП. Характерное значение порогового электрического поля в тонких пленках GeSbTe составляет $2 \cdot 10^5$ В/см, следовательно выражение (60) неприменимо и вероятность ионизации центра нужно вычислять интегрируя выражение (58) по всем возможным значениям энергии туннелирования ε . В работе интегрирование было проведено численно.

2.4 Ионизация притягивающего центра в электрическом поле

При ионизации притягивающего центра туннелирование электрона происходит в суммарном потенциале кулоновского центра и электрического поля (Рис. 2.6).

$$U(x) = -qFx - \frac{q^2}{\varepsilon x}, \quad (61)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала.

Как и в случае нейтрального центра, вероятность туннелирования электрона можно вычислить в квазиклассическом приближении

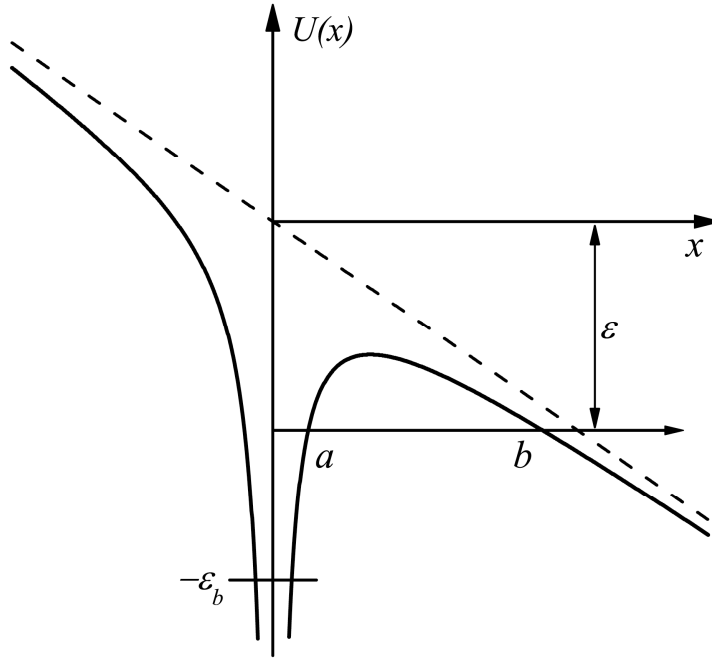


Рис. 2.6. Ионизация электрона с D^0 центра в притягивающем потенциале D^+ центра. (a, b) - классически недоступная область.

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) + \varepsilon)} dx\right). \quad (62)$$

Здесь интегрирование производится по классически недоступной области (a, b), ε – модуль энергии электрона, отсчитанной от границы сплошного спектра при отсутствии поля.

В работе Абакумова, Карпуса, Переля и Ясиевич [116] кулоновский потенциал рассматривался как малая добавка к потенциалу электрического поля, это позволило аналитически вычислить вероятность туннелирования электрона через барьер

$$\int_a^b \sqrt{2m\left(\varepsilon - Fqx - \frac{q^2}{\varepsilon x}\right)} dx \approx \sqrt{2m} \int_a^b \sqrt{\varepsilon - Fqx} \left(1 - \frac{q^2}{2\varepsilon x(\varepsilon - Fqx)}\right) dx \quad (63)$$

Если рассматривать кулоновский потенциал как малую добавку, то пределы интегрирования $a = 0$, $b = \frac{\varepsilon}{Fq}$, как и в случае нейтрального центра.

$$\sqrt{2m} \int_a^b \sqrt{\varepsilon - Fqx} dx = \frac{-2}{3Fq} (\varepsilon - Fqx)^{3/2} \Big|_0^{\varepsilon/Fq} = \frac{2\varepsilon^{3/2}}{3Fq} \quad (64)$$

$$\sqrt{2m} \int_a^b \frac{q^2}{2\varepsilon x \sqrt{\varepsilon - Fqx}} dx = \frac{\sqrt{2m} q^2}{2\varepsilon \sqrt{\varepsilon}} \ln \left(\frac{\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon - Fqx}}{\sqrt{\varepsilon} + \sqrt{\varepsilon - Fqx}} \right) \Big|_{\varepsilon^2/\varepsilon\varepsilon}^{\varepsilon/Fq} = \frac{\sqrt{2m} q^2}{2\varepsilon \sqrt{\varepsilon}} \ln \left(\frac{4\varepsilon\varepsilon^2}{Fq^3} \right) \quad (65)$$

Проинтегрировав (63) получаем выражение для вероятности туннелирования электрона

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}\varepsilon^{3/2}}{Fq\hbar}\right) \cdot \exp\left(2\sqrt{\frac{E_B}{\varepsilon}} \ln\left(\frac{8\sqrt{2m}\varepsilon^{3/2}}{Fq\hbar}\right)\right), \quad (66)$$

В этом выражении первый сомножитель описывает вероятность туннелирования через треугольный барьер, а второй – увеличение прозрачности барьера, обусловленное кулоновским потенциалом.

Однако область применимости выражения (66) ограничена случаем сильных электрических полей и глубоких центров с энергией порядка нескольких электронвольт [121]. Поэтому вероятность туннелирования электрона была рассчитана в соответствии с формулой (62). Подставим в формулу выражение для потенциала и получим

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m \left| \varepsilon - Fex - \frac{q^2}{\varepsilon x} \right|} dx\right). \quad (67)$$

Пределы интегрирования определяются из равенства потенциала центра и энергии туннелирования

$$a, b = \frac{\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 - 4Fq^3\varepsilon^{-1}}}{2Fq}. \quad (68)$$

Далее будем рассматривать только интеграл в выражении (67). Раскроем модуль на промежутке (a, b) (Рис. 2.6)

$$\int_a^b \sqrt{\left| \varepsilon - Fqx - \frac{q^2}{\varepsilon x} \right|} dx = \int_a^b \sqrt{\frac{\varepsilon x - Fqx^2 - q^2\varepsilon^{-1}}{x}} dx. \quad (69)$$

Для удобства записи введем обозначения

$$x_0 = \frac{\varepsilon}{2Fq}; \quad c^2 = \left(\frac{\varepsilon}{2Fq}\right)^2 - \frac{q}{\varepsilon F}, \quad (70)$$

где x_0 – середина промежутка (a, b) , а c – величина, равная половине длины отрезка (a, b) .

Используя введенные обозначения, запишем интеграл (69) в виде

$$\int_a^b \sqrt{Fq \frac{c^2 - (x - x_0)^2}{x}} dx. \quad (71)$$

Для вычисления интеграла разложим $\sqrt{c^2 - (x - x_0)^2}$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x = x_0$.

$$\sqrt{c^2 - (x - x_0)^2} = c - \frac{1}{c} \frac{(x - x_0)^2}{2!} - \frac{3}{c^3} \frac{(x - x_0)^4}{4!} + \dots \quad (72)$$

На интервале (a, b) этот ряд хорошо сходится, что позволяет при вычислениях суммировать небольшое количество слагаемых. Важно, что данное разложение является точным в рамках квазиклассического рассмотрения.

В результате разложения (72) интеграл (71) оказался выражен в виде суммы ряда интегралов вида

$$\int_a^b \frac{(x-x_0)^{2n}}{\sqrt{x}} dx, \quad (73)$$

которые легко вычисляются аналитически для каждого значения n . Просуммировав необходимое количество членов ряда, получим аналитическое выражение для вероятности туннелирования (67). Приведем выражения для первых трех ненулевых членов разложения

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{\sqrt{x}} &= 2\sqrt{x} \\ \int \frac{(x-x_0)^2}{\sqrt{x}} dx &= \frac{2}{5} x^{5/2} - \frac{4}{3} x_0 x^{3/2} + 2x_0^2 x^{1/2} \\ \int \frac{(x-x_0)^4}{\sqrt{x}} dx &= \frac{2}{9} x^{9/2} - \frac{8}{7} x_0 x^{7/2} + \frac{12}{5} x_0^2 x^{5/2} - \frac{8}{3} x_0^3 x^{3/2} + 2x_0^4 x^{1/2} \end{aligned} \quad (74)$$

Зная вероятность туннелирования электрона с некоторого уровня энергии ε , вычисляем вероятность многофононной туннельной ионизации центра

$$e(F) \propto \exp\left(\frac{\varepsilon_{PF}}{kT^*}\right) \cdot \left(1 + kT \int_0^{\varepsilon_b - \varepsilon_{PF}} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT^*}\right) D(\varepsilon) d\varepsilon\right) \quad (75)$$

В этом выражении первый множитель описывает вероятность надбарьерной ионизации центра, второй множитель описывает увеличение вероятности ионизации, связанное с туннелированием электрона. Величина $\varepsilon_{PF} = 2q\sqrt{Fq\varepsilon}^{-1}$ описывает понижение барьера ионизации притягивающего центра в электрическом поле вследствие эффекта Пула-Френкеля (см. Рис. 2.6).

2.5 Проводимость тонкой пленки ХСП

Выше были рассмотрены процессы первой и второй ионизации центра и захвата электронов на ионизованный центр. Вычислены вероятности первой и второй ионизации центра в электрическом поле, а также сечение захвата электронов при отсутствии поля.

Сечение захвата электрона слабо зависит от величины электрического поля [118], поэтому будем считать, что сечение захвата в электрическом поле описывается выражением (54).

Для первой ионизации центра $D^- - n \leftrightarrow D^0$

$$e_n^- = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{E_{T1} + E_1}{kT} + \phi_1 + w_1\right) \quad (76)$$

$$\sigma_n^0 = \frac{g}{N_c \langle v \rangle} \frac{\omega}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT} + \phi_1\right) \quad (77)$$

В этом выражении величина E_{T1} – тепловая энергия ионизации центра (равна расстоянию по энергии между минимумами термов, соответствующих D^- и D^0 центрам), величина E_1 имеет смысл энергии активации захвата электронов на D^0 центр (она равна расстоянию по энергии между минимумом терма, соответствующего центру без электрона, и точкой пересечения термов), величина ϕ_1 описывает увеличение вероятности ионизации и захвата благодаря туннелированию ядра центра между термами, величина w_1 описывает численно рассчитанное увеличение вероятности ионизации в электрическом поле.

Аналогичные выражения можно записать для вероятности второй ионизации центра и захвата $D^0 - n \leftrightarrow D^+$

$$e_n^0 = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{E_{T2} + E_2}{kT} + \phi_2 + w_2\right) \quad (78)$$

$$\sigma_n^+ = \frac{g}{N_c \langle v \rangle} \frac{\omega}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{kT} + \phi_2\right) \quad (79)$$

Концентрация электронов проводимости описывается кинетическим уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = [D^-] e_n^- + [D^0] e_n^0 - ([D^0] \sigma_n^0 + [D^+] \sigma_n^+) \langle v \rangle n + G - \frac{n}{\tau_0} \quad (80)$$

В этом выражении квадратными скобками обозначена концентрация центров в соответствующем состоянии. Два первых слагаемых в правой части описывают увеличение концентрации электронов проводимости за счет ионизации центров, следующее слагаемое описывает захват электронов на центры, два последних слагаемых описывают процессы генерации и рекомбинации электронов, не связанные с U-минус центрами. Далее будем считать, что концентрация электронов проводимости определяется процессами ионизации и захвата на U-минус центры и не будем учитывать два последних члена уравнения (80).

Также запишем кинетические уравнения для центров

$$\frac{\partial[D^+]}{\partial t} = [D^0]e_e^0 - [D^+]\sigma_e^+ \langle v \rangle n - A[D^-][D^+] + B[D^0]^2 \quad (81)$$

$$\frac{\partial[D^-]}{\partial t} = [D^0]\sigma_e^0 \langle v \rangle n - [D^-]e_e^- - A[D^-][D^+] + B[D^0]^2 \quad (82)$$

Первое слагаемое в правой части выражения описывает увеличение концентрации D^+ центров за счет ионизации D^0 центров, второе слагаемое описывает захват электронов на D^+ центры, третье и четвертое слагаемое описывают переходы между различными состояниями центров $D^+ + D^- \leftrightarrow 2D^0$. Далее будем считать, что вероятность процессов с участием двух центров мала.

Теперь рассмотрим стационарный случай, тогда кинетические уравнения (80-82) с учетом явного вида выражений для вероятности ионизации и захвата (76-79) можно записать в следующем виде:

$$\frac{[D^0]n}{[D^-]} = \frac{1}{g} N_c \exp\left(-\frac{E_{T1}}{kT} + w_1\right) \quad (83)$$

$$\frac{[D^+]n}{[D^0]} = \frac{1}{g} N_c \exp\left(-\frac{E_{T2}}{kT} + w_2\right) \quad (84)$$

U-минус центры преимущественно находятся в заряженных состояниях D^+ и D^- , концентрация центров в нейтральном состоянии D^0 значительно меньше. Кроме того будем считать, что концентрация электронов мала по сравнению с концентрацией центров $[D]$, тогда условие электронейтральности можно записать как

$$[D^+] = [D^-] = \frac{1}{2}[D]. \quad (85)$$

Перемножив уравнения (83,84) с учетом (85) получим выражение для концентрации электронов в зависимости от электрического поля и температуры

$$n(T, F) = \frac{1}{g} N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_{T1} + E_{T2}}{2kT} + \frac{w_1 + w_2}{2}\right). \quad (86)$$

В этом выражении первое слагаемое в экспоненте в слабом электрическом поле отвечает за закрепление уровня Ферми между уровнями первой и второй ионизации центров, второе слагаемое описывает увеличение вероятности ионизации в электрическом поле. Далее предположим, что подвижность электронов μ не зависит от температуры и электрического поля, тогда проводимость пленки можно описать выражением

$$\sigma(T, F) = qn(T, F)\mu. \quad (87)$$

Рассмотрим пленку ХСП, к которой приложено некоторое напряжение. В результате протекания тока в пленке выделяется Джоулево тепло, и она нагревается. В работах [122,123] задача решалась в приближении, согласно которому температура одинакова во всех точках ячейки, а теплообмен происходит только через контакты и определяется некоторой константой теплообмена λ . Использование этого приближения оправдано, поскольку целью работ [122,123] было качественное описание экспериментальных зависимостей эффекта переключения, а не моделирование характеристик реальных ячеек памяти. С учетом описанного приближения уравнение баланса тепла можно записать в виде:

$$F^2 qn(F, T) \mu L = \lambda (T - T_0). \quad (88)$$

Здесь L – толщина пленки ХСП, T_0 – температура окружающей среды. Уравнение (88) было численно решено относительно температуры пленки T при каждом значении электрического поля F . При некоторых значениях поля уравнение имеет три решения, что соответствует S-образной ВАХ. Зная значение температуры, вычисляем концентрацию электронов (86) и подставляем полученное значение в выражение для проводимости (87). В результате получаем зависимость проводимости пленки ХСП от величины приложенного электрического поля. Окончательно получаем, что стационарная вольтамперная характеристика тонкой пленки ХСП при условии однородного распределения тока в пленке задается следующим выражением:

$$j(F) = qn(T(F), F) \mu F. \quad (89)$$

Для расчета ВАХ ячейки памяти нужно отдельно учесть, что ячейка состоит из пленки ХСП и нижнего электрода, который также называют нагревателем. Сопротивление нижнего электрода меньше, чем сопротивление аморфной пленки в высокоомном состоянии, но больше, чем сопротивление пленки в проводящем состоянии. Поэтому нижний электрод оказывает значительное влияние на вольтамперную характеристику ячейки памяти.

Когда пленка находится в кристаллическом состоянии, большая часть Джоулева тепла выделяется в нижнем электроде. Условия теплоотвода в ячейке таковы, что значительная часть этой энергии уходит на нагрев пленки, поэтому нижний электрод называют нагревателем.

Рассмотрим ячейку памяти, которая состоит из пленки ХСП, соединенной последовательно с нижним электродом, сопротивление которого равно R . Тогда вольтамперная характеристика ячейки памяти описывается следующим выражением [122]

$$I = \frac{qn(F, T)\mu}{qn(F, T)\mu R + L/S} V. \quad (90)$$

Здесь I – полный ток, протекающий через ячейку, V – приложенное напряжение, S – площадь ячейки.

2.6 Выводы к главе 2

В настоящей главе рассмотрен метод расчета вероятности ионизации U-минус центров в электрическом поле. Показано, что в интересующей области электрических полей наиболее вероятна термостимулированная туннельная ионизация электрона. Характерная величина энергии центров в халькогенидах системы GeSbTe составляет порядка 0,3-0,4 эВ. Поэтому для ионизации центр должен захватить несколько фононов, а следовательно процесс ионизации является многофононным.

В работах [114,119] показано, что логарифм вероятности ионизации центра пропорционален квадрату электрического поля, это противоречит экспериментальным данным, согласно которым зависимость является линейной. В настоящей работе показано, что выражение с квадратичной зависимостью справедливо только в очень узкой области электрических полей. Численно рассчитанное выражение для логарифма вероятности ионизации центра в достаточно большой области электрических полей является квазилинейным [121], что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Предложен аналитический метод вычисления вероятности туннельной ионизации электрона с кулоновского центра [121].

Построена модель, описывающая вольтамперную характеристику халькогенидного стеклообразного полупроводника, которая основана на многофононной туннельной ионизации U-минус центров в сильных электрических полях и нагреве. При некоторых значениях электрического поля данная модель имеет три решения, что соответствует S-образной вольтамперной характеристике.

3 Анализ модели

3.1 Зависимость вольтамперной характеристики от параметров

В настоящей главе проведен анализ модели эффекта переключения, основанной на многофононной туннельной ионизации U-минус центров и теоретически рассчитана зависимость ВАХ тонкой пленки халькогенида от параметров задачи.

К параметрам задачи относятся ε_1 и ε_2 – энергии связи электронов на D^- и D^0 центрах соответственно, величины ε_1 и ε_2 также называют энергиями первой и второй ионизации центра. Вероятность ионизации центра зависит от величины характерного времени туннелирования τ_1 , эффективной массы электронов m , внешней температуры T_0 , величины электрического поля F и диэлектрической проницаемости материала ε . Величина проводимости материала зависит от подвижности μ и коэффициента теплообмена с окружающей средой λ , кроме того, температура пленки зависит от ее толщины L .

Перед тем, как перейти к анализу модели, следует оговорить используемые при расчетах значения параметров. В материалах с высокой концентрацией U-минус центров уровень Ферми расположен посередине между уровнями первой и второй ионизации центров, поэтому энергия активации проводимости в слабом поле равна $\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$.

Характерной особенностью ХСП, явно указывающей на существование в этих материалах высокой концентрации U-минус центров, является постоянная величина энергии активации проводимости. Поэтому для многих ХСП значение энергии активации проводимости достаточно хорошо известно. В частности для аморфной фазы материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученной из кристаллического состояния при помощи нагрева импульсом тока и быстрого охлаждения, энергия активации проводимости приблизительно равна 0.25 - 0.3 эВ. Также известно, что в ХСП эффективная масса электронов близка к массе свободного электрона, поэтому мы будем считать, что $m = m_0 = 0,911 \cdot 10^{-27}$ г. Величина диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 10$, наконец будем считать что коэффициент теплообмена $\lambda = 10^4$ Дж·м⁻²·с⁻¹·К⁻¹, подвижность носителей $\mu = 1$ см²В⁻¹с⁻¹.

На Рис. 3.1 показана рассчитанная вольтамперная характеристика пленки ХСП толщиной 50 нм. На высокоомной ветви ВАХ можно выделить четыре характерных участка. На участке от 0 до 0,1 В сопротивление пленки постоянно, соответственно плотность тока зависит от приложенного напряжения линейно. На участке от 0,1 до 0,4 В

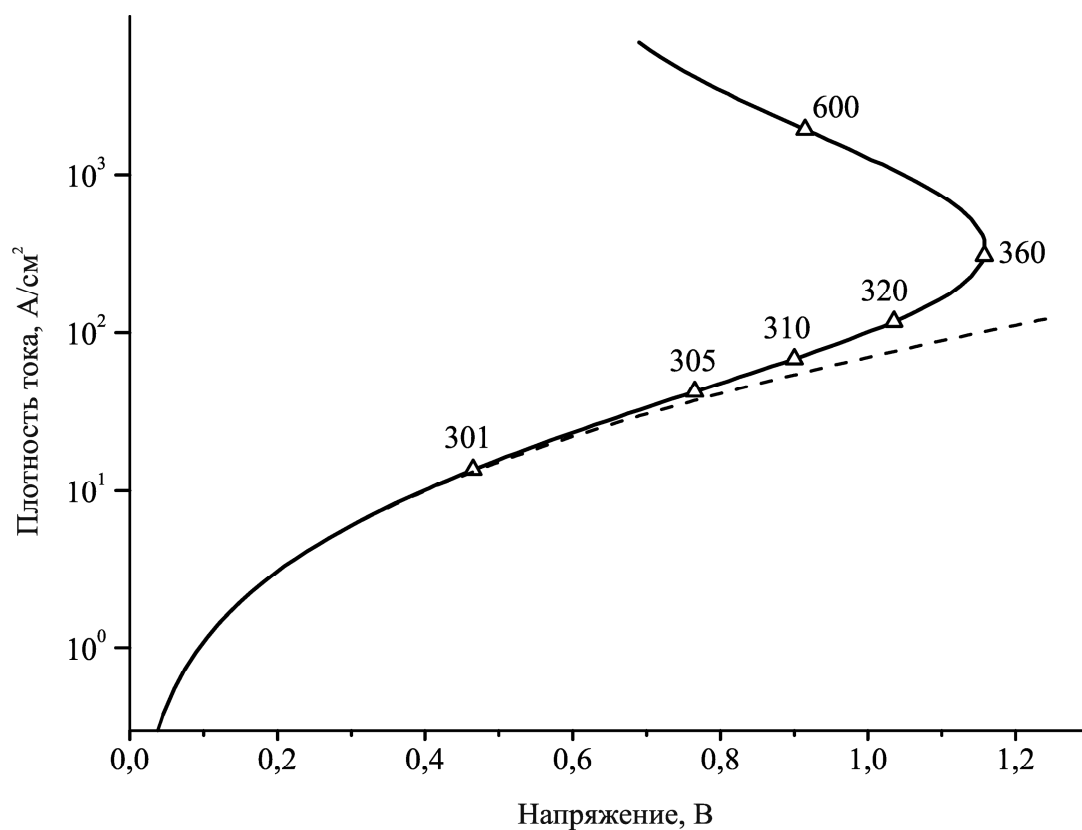


Рис. 3.1. Сплошной линией показана теоретически рассчитанная вольтамперная характеристика тонкой пленки халькогенида. Для нескольких характерных точек указана температура в градусах Кельвина, внешняя температура $T_0 = 300$ К. Пунктирной линией показана ВАХ, рассчитанная при постоянной температуре $T = T_0$.

вольтамперная характеристика описывается выражением $\ln j \propto \sqrt{F}$. Такая зависимость связана с понижением барьера для ионизации электрона с притягивающего центра благодаря эффекту Пула-Френкеля. На достаточно большом участке от 0,4 до 0,9 В логарифм плотности тока пропорционален электрическому полю $\ln j \propto F$. Наконец, при напряжении больше 0,9 В пленка существенно нагревается и зависимость становится еще более сильной. Для сравнения на Рис. 3.1 пунктирной линией показана ВАХ, рассчитанная при постоянной температуре. На участке с квазилинейной зависимостью логарифма тока от напряжения (от 0,4 до 0,9 В) две зависимости практически совпадают. Это показывает, что экспоненциальная нелинейность связана именно с многофононной туннельной ионизацией центров, а не нагревом пленки [121,122].

На Рис. 3.2 показаны вольтамперные характеристики пленки толщиной 50 нм, рассчитанные при различных значениях внешней температуры T_0 . Из-за экспоненциальной зависимости проводимости от температуры, ВАХ рассчитанные при большей температуре имеют большую плотность тока при равном напряжении на пленке. Также при увеличении температуры уменьшается величина порогового напряжения. Последнее связано с тем, что из-за большего тока пленка сильнее нагревается, поэтому переключение происходит при меньшем напряжении.

По вольтамперным характеристикам, рассчитанным при температурах от 290 К до 310 К с шагом 5 К, была получена зависимость энергии активации проводимости от электрического поля, показанная на Рис. 3.3. Следует отметить, что в работах [61,124] уменьшение энергии активации проводимости $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в электрическом поле наблюдалось экспериментально.

На Рис. 3.4 показаны вольтамперные характеристики пленок различной толщины, рассчитанные при одинаковой температуре. В слабом электрическом поле пленки не нагреваются, поэтому плотность тока зависит только от величины приложенного электрического поля (см. Рис. 3.4). Выделяющаяся мощность пропорциональна толщине пленки, поэтому более толстые пленки начинают нагреваться в меньшем поле. В результате нагрева сопротивление пленки уменьшается, а выделяющаяся мощность возрастает. Реализуется механизм обратной связи и происходит переключение в проводящее состояние.

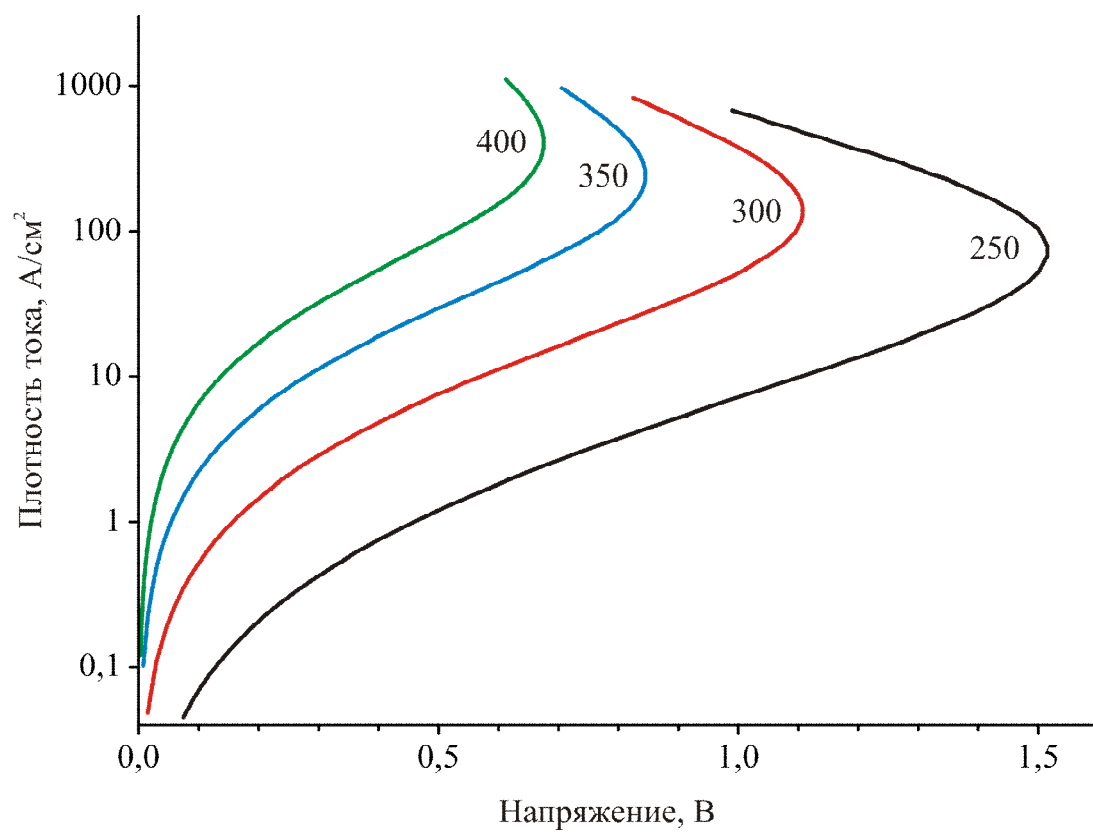


Рис. 3.2. Вольтамперные характеристики пленки толщиной 50 нм, рассчитанные при различных значениях внешней температуры в градусах Кельвина, указанной около кривых.

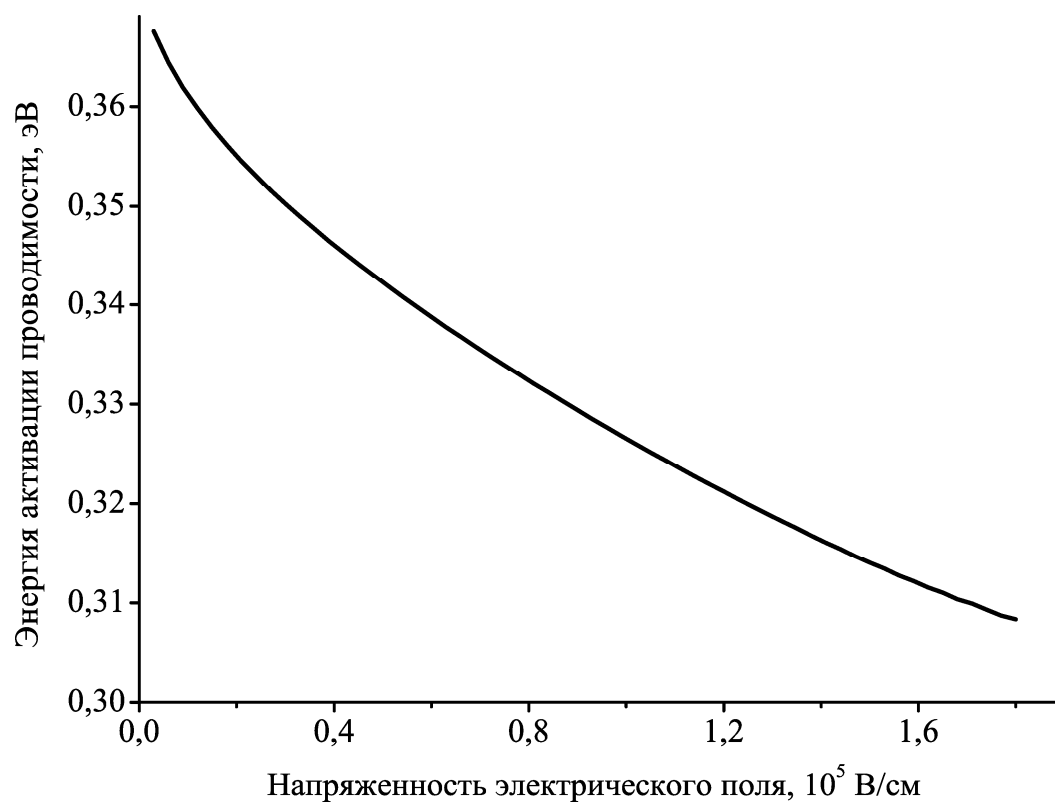


Рис. 3.3. Зависимость энергии активации проводимости от электрического поля, рассчитанная для пленки толщиной 50 нм при температуре 300 К.

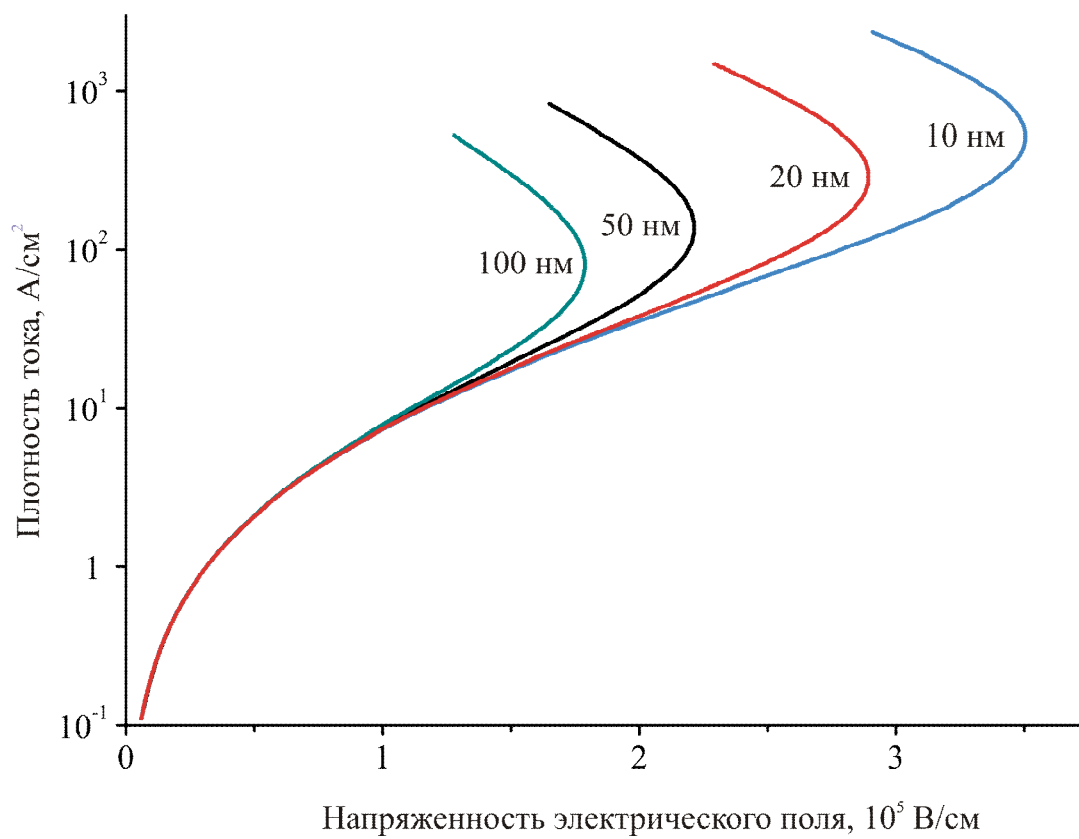


Рис. 3.4. Вольтамперные характеристики пленок различной толщины, рассчитанные при температуре 300 К.

На Рис. 3.5 показаны вольтамперные характеристики, рассчитанные для пленок с различной величиной энергии активации проводимости в слабом поле. Очевидно, что ионизация более глубоких центров происходит в более сильном электрическом поле, поэтому при увеличении энергии активации проводимости, то есть при увеличении энергии основного состояния центров, достаточно резко возрастает пороговое электрическое поле. Также следует отметить, что при увеличении энергии активации проводимости существенно уменьшается температура в пороговой точке и пороговая плотность тока.

На Рис. 3.6 показана зависимость ВАХ от эффективной массы электронов. В слабом поле положение уровня Ферми определяется уровнями центров, поэтому в слабом поле проводимость не зависит от эффективной массы электронов. Однако при уменьшении эффективной массы увеличивается вероятность туннельной ионизации электронов. Поэтому при уменьшении эффективной массы возрастает концентрация свободных электронов и проводимость материала. Следует отметить, что в материале с меньшей эффективной массой переключение происходит при меньших значениях электрического поля и при большей температуре. Также при уменьшении эффективной массы возрастает наклон вольтамперной характеристики на участке экспоненциальной зависимости тока от напряжения.

На Рис. 3.7 показаны вольтамперные характеристики, рассчитанные при различных значениях времени туннелирования τ_1 (50). При увеличении времени туннелирования уменьшается эффективная температура электронов (57) и увеличивается вероятность ионизации в электрическом поле (60), поэтому в электрическом поле ВАХ с бóльшим временем туннелирования соответствует бóльшая плотность тока. Следует отметить, что при увеличении времени туннелирования уменьшается пороговое напряжение, в то же время температура в пороговой точке практически не зависит от величины времени туннелирования.

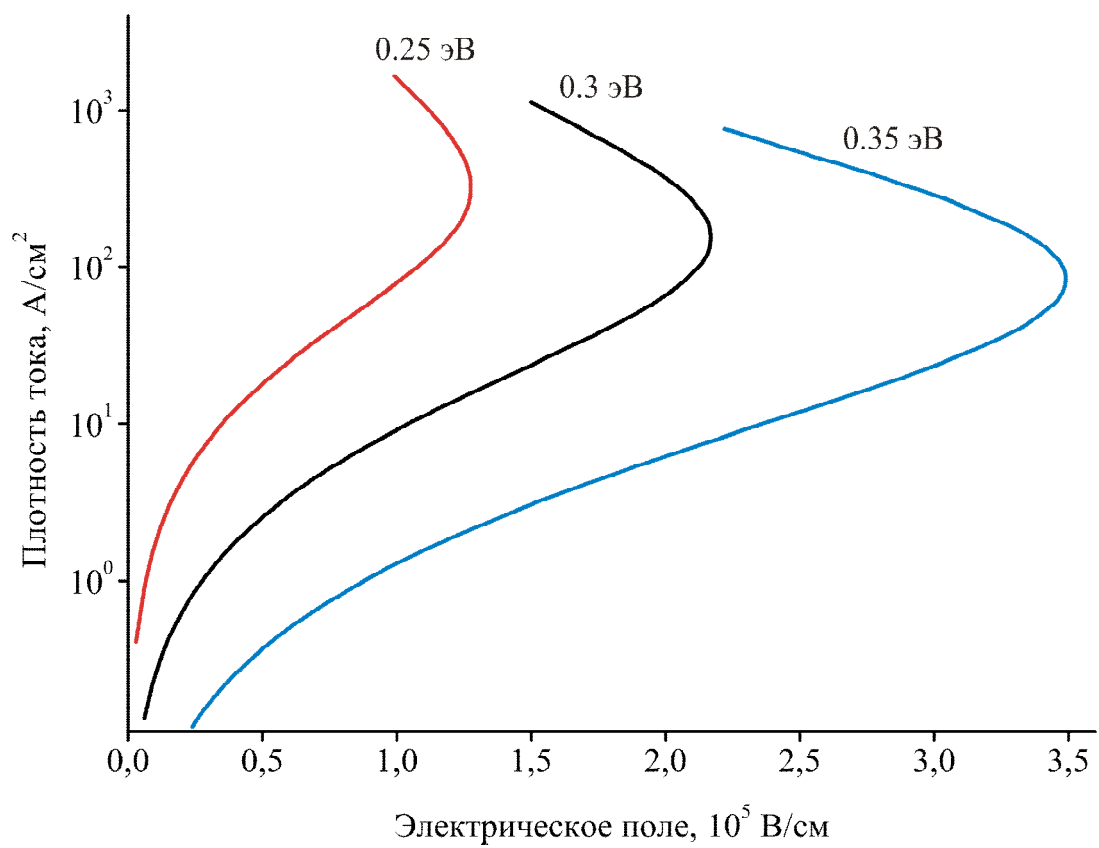


Рис. 3.5. Зависимость ВАХ от величины энергии активации проводимости.

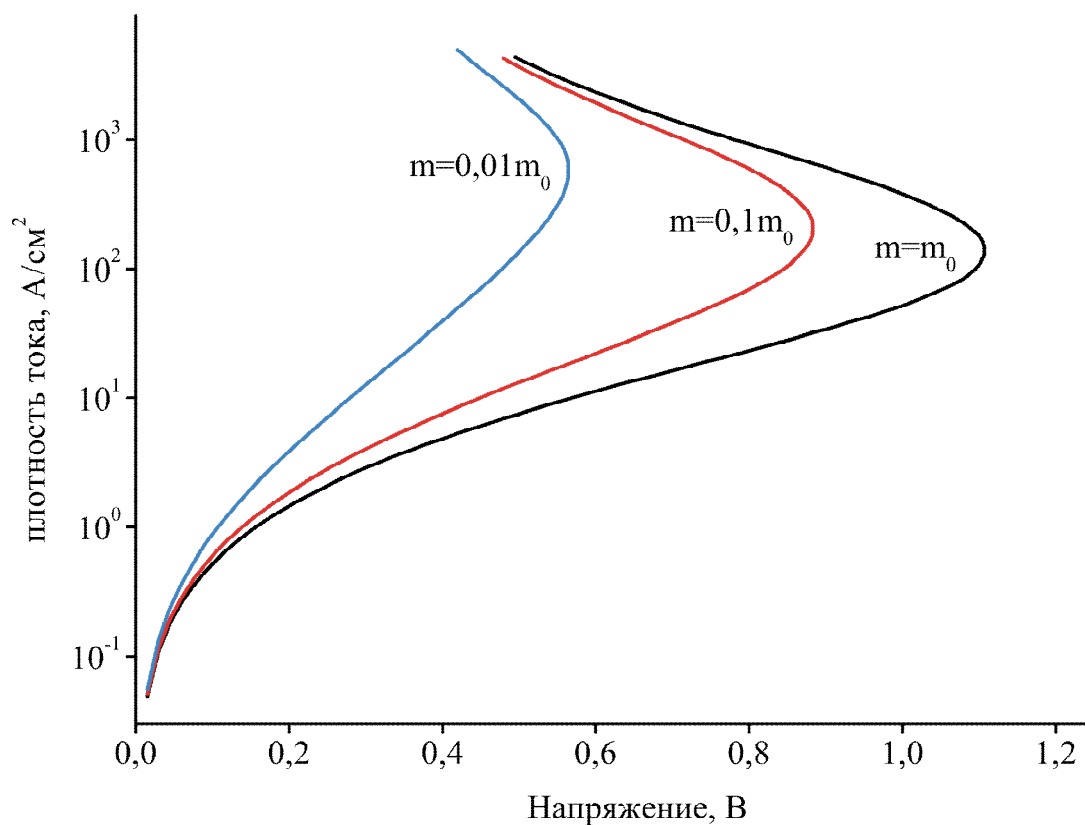


Рис. 3.6. Вольтамперные характеристики для пленок халькогенидов с различной эффективной массой электронов, рассчитанные при внешней температуре $T_0 = 300$ К. Для зависимости с $m = m_0$ пороговая температура $T_{th} = 351$ К, для зависимости с $m = 0,1m_0$ пороговая температура равна 360 К, для зависимости с $m = 0,01m_0$ пороговая температура равна 410 К.

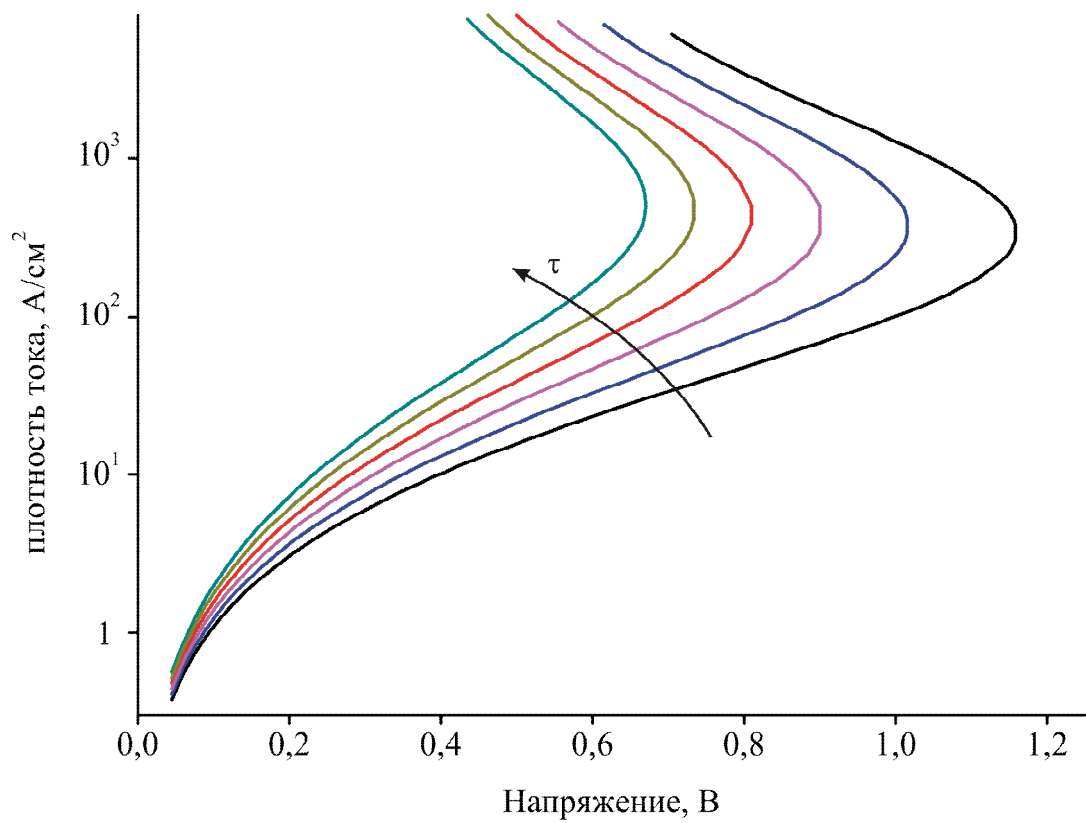


Рис. 3.7. Вольтамперные характеристики, рассчитанные при различных значениях величины времени туннелирования τ_1 от 0 (правая кривая) до 10^{-14} секунды (левая кривая) с шагом $2 \cdot 10^{-15}$ секунды.

3.2 Область существования S-образной вольтамперной характеристики

Выше было показано, что механизм, основанный на многофононной туннельной ионизации U-минус центров с учетом нагрева, может приводить к S-образности ВАХ. В настоящем разделе будут рассмотрены параметры, при которых ВАХ является S-образной.

Тонкие пленки состава GeSbTe имеют достаточно сильно выраженную S-образную вольтамперную характеристику (например, для пленки толщиной 50 нм при комнатной температуре характерное значение порогового напряжения составляет порядка 1,2 В, а характерное значение напряжения поддержки равно 0,3 В). Однако ячейки памяти, которые состоят из пленки ХСП и нижнего электрода имеют сравнительно небольшой размах S-образности по напряжению. Это связано с сопротивлением нижнего электрода.

На Рис. 3.8 показана зависимость вольтамперной характеристики ячейки памяти от сопротивления нижнего электрода. Сопротивление электрода незначительно влияет на ВАХ ячейки памяти когда пленка находится в высокоомном состоянии, однако если пленка находится в проводящем состоянии, то сопротивление ячейки определяется сопротивлением электрода. На Рис. 3.8 показано, что сопротивление электрода значительно уменьшает размах S-образности ВАХ по напряжению.

В ячейке памяти нижний электрод нужен для того чтобы разогревать пленку, когда она находится в кристаллической фазе, то есть в состоянии с низким сопротивлением. При этом значительная часть мощности тратится на нагрев самого электрода. Поэтому интересно найти значения параметров задачи, при которых собственная ВАХ пленки может стать монотонной. Точно определить значения параметров, при которых собственная S-образность пленки исчезает достаточно трудно, поэтому будем искать параметры, при которых размах S-образности ВАХ (по напряжению) составляет 1% от величины порогового напряжения.

Исчезновение собственной S-образности возможно при высокой температуре. Так в классической тепловой теории ВАХ становится монотонной при температуре окружающей среды $T_0 = \frac{\Delta E}{4k}$. При расчетах было получено близкое значение температуры исчезновения S-образности (см. Рис. 3.9). Это связано с тем, что при высокой температуре переключение происходит при малых значениях электрического поля, поэтому процессы многофононной туннельной ионизации U-минус центров незначительно влияют на проводимость материала. На Рис. 3.9 показано, что температура исчезновения собственной S-образности уменьшается при увеличении параметра $\lambda/\mu L$, одновременно

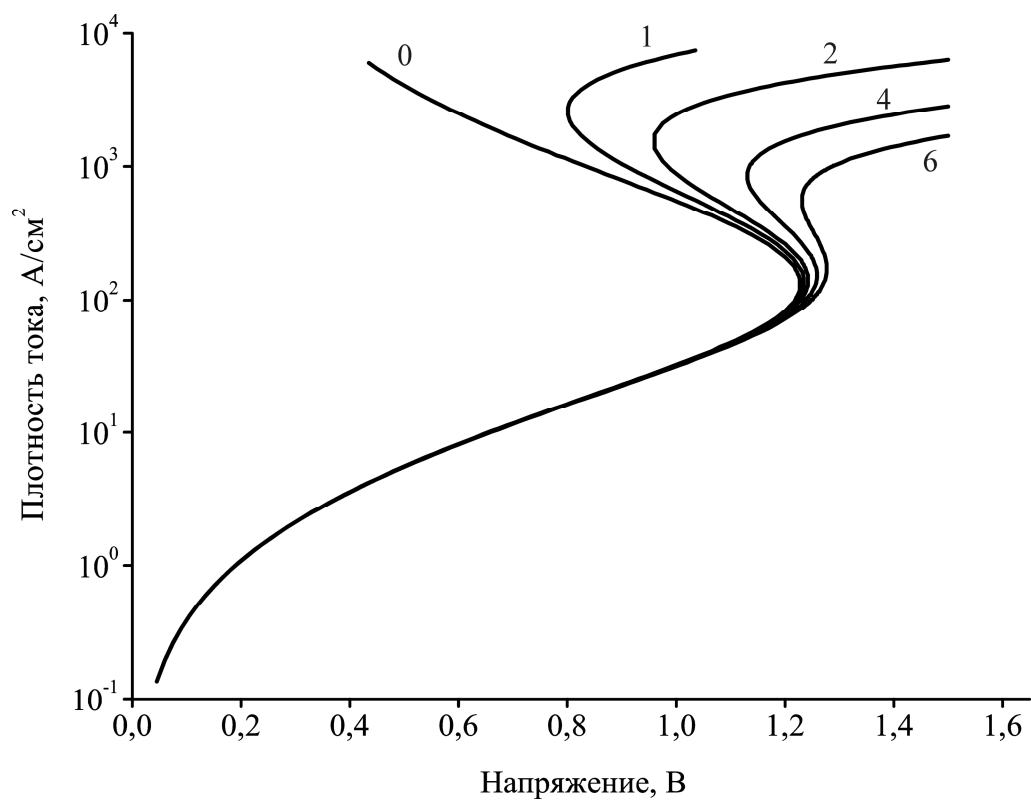


Рис. 3.8. ВАХ ячеек памяти с различным сопротивлением нижнего электрода, величина сопротивления в относительных единицах указана около кривых.

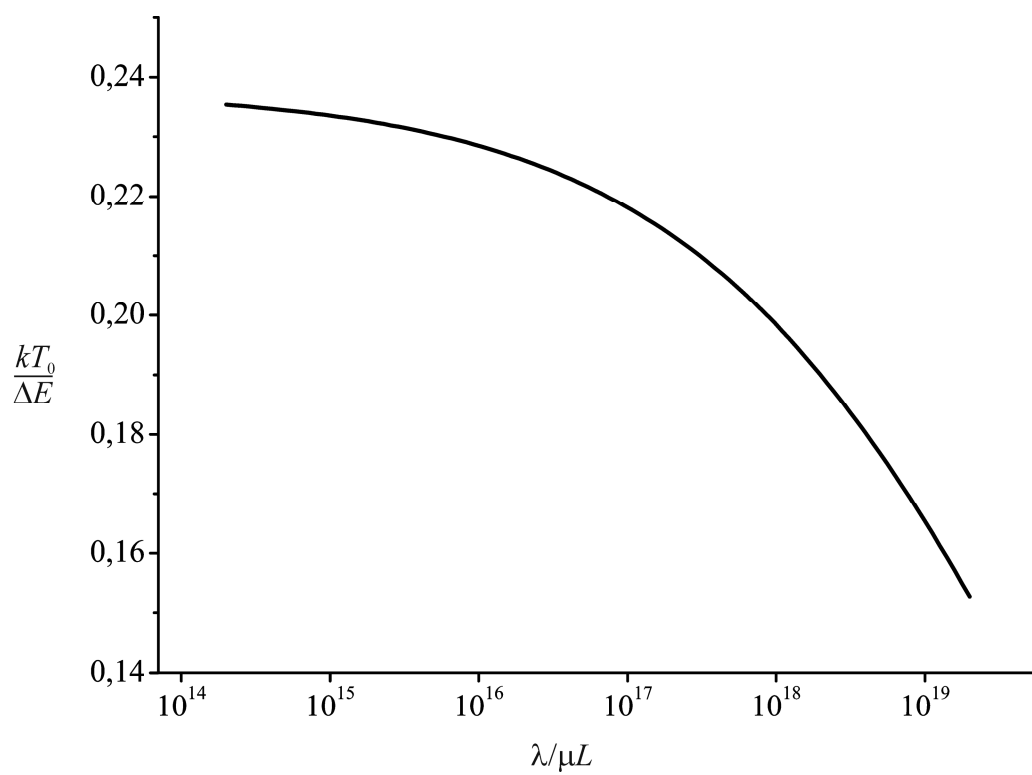


Рис. 3.9. Граница области собственной S-образности ВАХ

возрастает пороговое электрическое поле. Поэтому наибольший интерес представляет область больших значений параметра $\lambda/\mu L$, где процессы ионизации центров играют значительную роль.

На Рис. 3.10 приведена зависимость температуры исчезновения S-образности от эффективной массы электронов при сравнительно большом значении параметра $\lambda/\mu L = 10^{18}$. Показано, что при уменьшении эффективной массы увеличивается вероятность ионизации центров, поэтому уменьшается величина порогового напряжения и размах собственной S-образности пленки. На Рис. 3.11 показана зависимость температуры исчезновения S-образности от характерного времени туннелирования при $\lambda/\mu L = 10^{18}$ и эффективной массе, равной массе свободного электрона.

3.3 Выводы к главе 3

Как показано на Рис. 3.1, модель, основанная на многофононной туннельной ионизации U-минус центров, согласованно объясняет экспоненциальную зависимость проводимости от электрического поля (2) и переключение в проводящее состояние. Важно отметить, что экспоненциальная зависимость проводимости от поля может быть объяснена без учета нагрева и связана с ионизацией U-минус центров в сильном электрическом поле.

Исследована зависимость ВАХ от параметров задачи. Рассмотрена область параметров, при которых вольтамперная характеристика является S-образной. Показано, что сопротивление, включенное последовательно с пленкой, значительно влияет на размах S-образности по напряжению. Размах собственной S-образности ВАХ тонкой пленки халькогенида уменьшается при уменьшении энергии активации проводимости, толщины пленки и эффективной массы электронов. Однако уменьшение размаха S-образности происходит достаточно резко вблизи границы области S-образности.

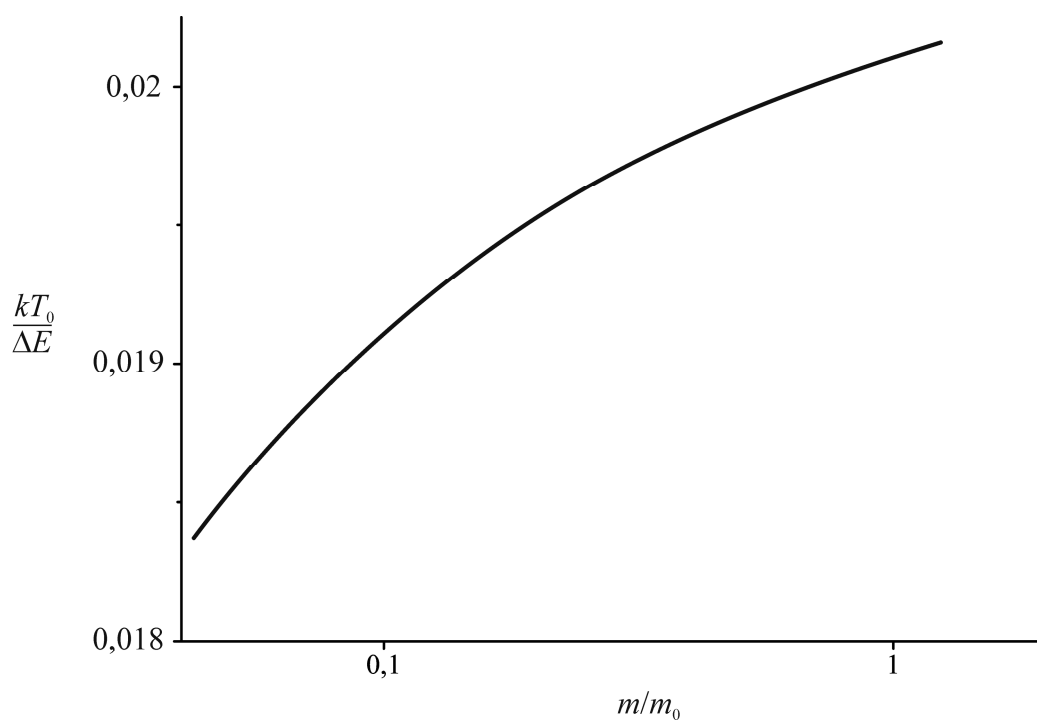


Рис. 3.10. Граница области собственной S-образности ВАХ в зависимости от эффективной массы электронов

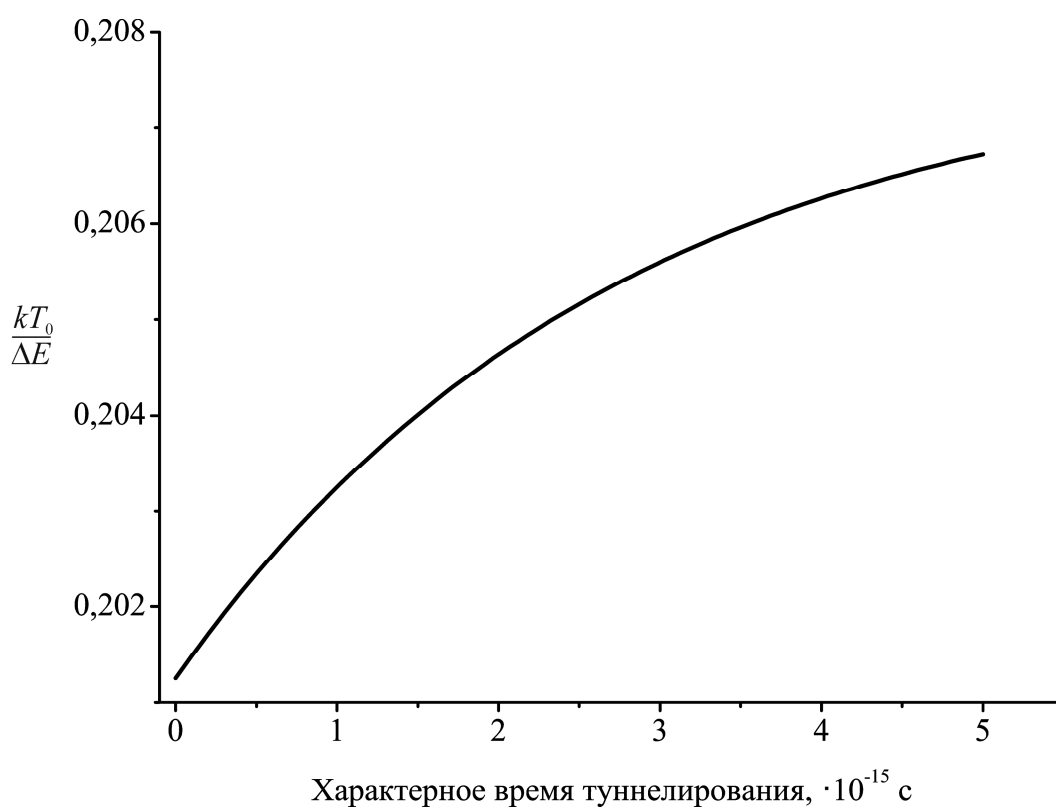


Рис. 3.11. Граница области собственной S-образности ВАХ в зависимости от характерного времени туннелирования центра.

4 Сравнение с экспериментальными данными

4.1 Нелинейность вольтамперной характеристики

В данном разделе основные экспериментальные данные по вольтамперным характеристикам халькогенидных стеклообразных полупроводников в сильном электрическом поле и эффекту переключения будут описаны при помощи построенной модели. Основываясь на степени соответствия результатов расчетов и экспериментальных данных, будет сделан вывод о применимости модели, основанной на многофононной туннельной ионизации U-минус центров, для описания нелинейности и эффекта переключения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках.

Вначале рассмотрим экспериментальные вольтамперные характеристики в высокоомном состоянии. В работе [78] измерены вольтамперные характеристики образца состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 40 нм. На Рис. 4.1 экспериментальные данные показаны точками, а рассчитанная зависимость показана сплошной линией. При расчетах данной зависимости был использован дополнительный подгоночный параметр – площадь контакта, поскольку модель позволяет найти плотность тока, а в эксперименте измеряется полный ток, протекающий через устройство. Видно, что предложенная модель хорошо описывает экспериментальную вольтамперную характеристику. Важно обратить внимание на то, что при помощи данной модели удалось согласованно описать ВАХ в омической области, участок с экспоненциальной зависимостью тока от напряжения и наклон ВАХ на этом участке, а также участок, предшествующий переключению в проводящее состояние.

На Рис. 4.2 теоретически описаны экспериментальные ВАХ пленки состава SiTeAsGe толщиной 1,2 мкм, измеренные при различной температуре (см. Рис. 1.2). Модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные при температурах 250-350 К, однако при температуре 200 К на экспериментальной зависимости наблюдается резкое увеличение наклона в полулогарифмическом масштабе в случае когда приложенное напряжение превышает 40 В.

В модели, основанной на многофононной туннельной ионизации U-минус центров, увеличение наклона высокоомной ветви ВАХ в полулогарифмическом масштабе может быть связано со значительным уменьшением эффективной массы носителей (см. Рис. 3.6). Однако конкретные механизмы уменьшения эффективной массы в сильных электрических полях неизвестны.

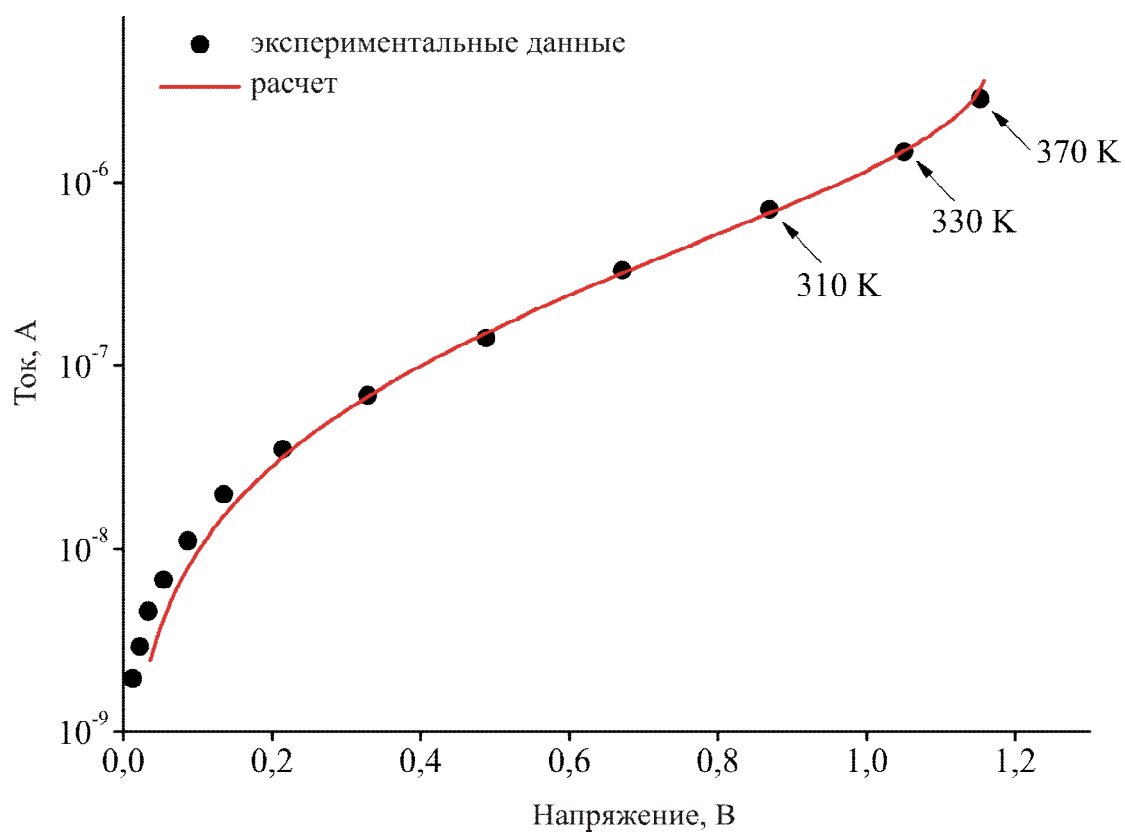


Рис. 4.1. Сравнение расчетов с экспериментальными данными по высокоомной ветви ВАХ пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 40 нм при температуре 300 К. Для сравнения указана температура некоторых характерных точек на теоретической зависимости.

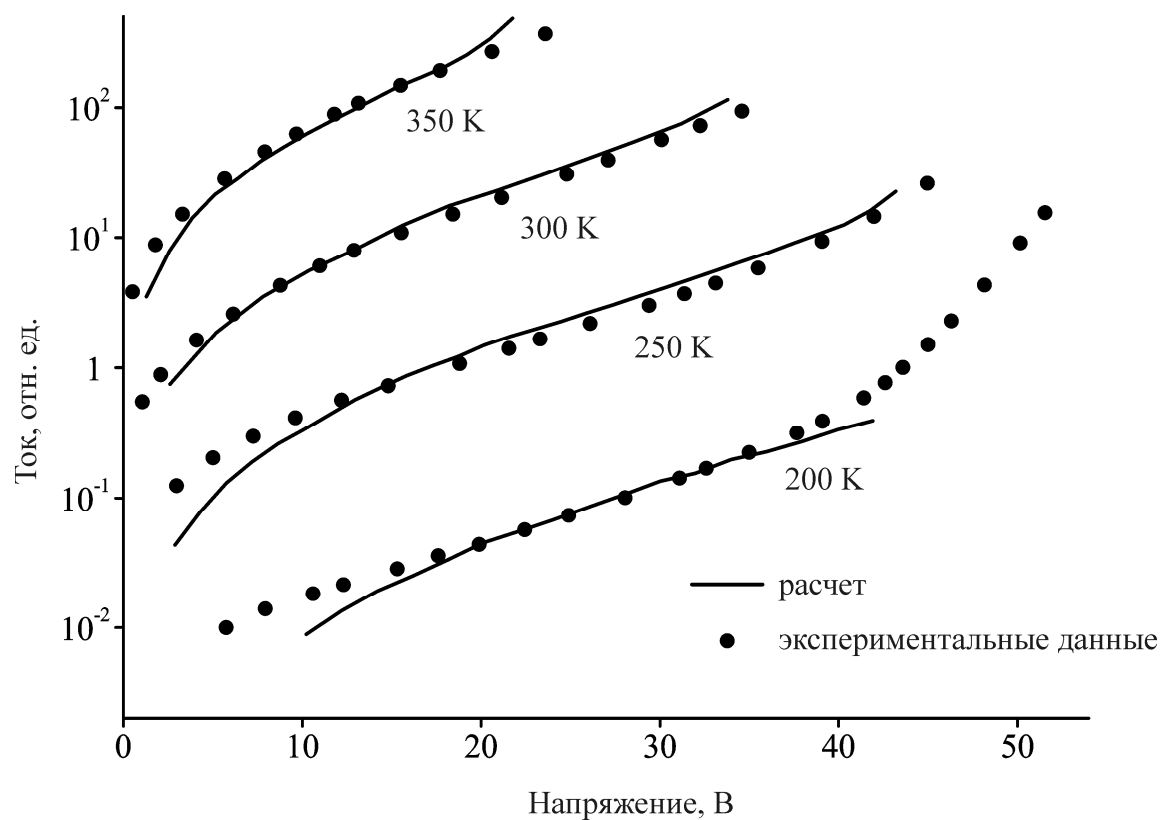


Рис. 4.2. Сравнение теоретической модели с экспериментальными данными, полученными на пленке SiTeAsGe толщиной 1.2 мкм при различных температурах.

4.2 Пороговые параметры

В работе [17] измерена зависимость порогового напряжения от толщины пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на свеженапыленных образцах и пленках, аморфизированных импульсом тока из кристаллической фазы (см. Рис. 1.6). Показано, что при равной толщине, величина порогового напряжения на свеженапыленных пленках приблизительно в 2 раза больше. В работе [17] экспериментальные точки были аппроксимированы линейной зависимостью, при этом оказалось что величина контактной разности потенциалов составляет 0,6 В для аморфизированных образцов и 1,2 В для свеженапыленных образцов. Однако известно, что ширина запрещенной зоны $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфной фазе составляет приблизительно 0,7 эВ, поэтому такая контактная разность потенциалов представляется маловероятной.

Известно, что в свеженапыленных аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ энергия активации проводимости больше, чем в аморфной фазе, полученной стиранием кристаллической фазы. Поэтому при расчетах считалось, что пленки отличаются только величиной энергии активации. На Рис. 4.3 экспериментальные точки показаны треугольными и круглыми маркерами, зависимости, рассчитанные при помощи теоретической модели, показаны сплошными линиями. При расчетах величина энергии активации проводимости для свеженапыленных образцов считалась равной 0,29 эВ, а для образцов, аморфизированных из кристаллической фазы – равной 0,22 эВ. Остальные параметры одинаковы для обеих зависимостей. Таким образом, различие в величине порогового напряжения между свеженапыленными пленками и образцами, аморфизированными из кристаллической фазы, удалось описать за счет небольшого различия в величине энергии активации проводимости.

Зависимости, показанные на Рис. 4.3 сплошными линиями, рассчитаны без учета контактной разности потенциалов. Пунктирной линией показана зависимость, рассчитанная с учетом контактной разности потенциалов. Показано, что теоретическая зависимость наилучшим образом описывает экспериментальные точки при контактной разности потенциалов, равной 0,2 В. Заметим, что величина контактной разности потенциалов получилась меньше, чем в оригинальной работе [17]. Это связано с тем, что в работе [17] экспериментальные данные были аппроксимированы линейной зависимостью, однако во многих работах показано, что пороговое электрическое поле увеличивается при уменьшении толщины пленки.

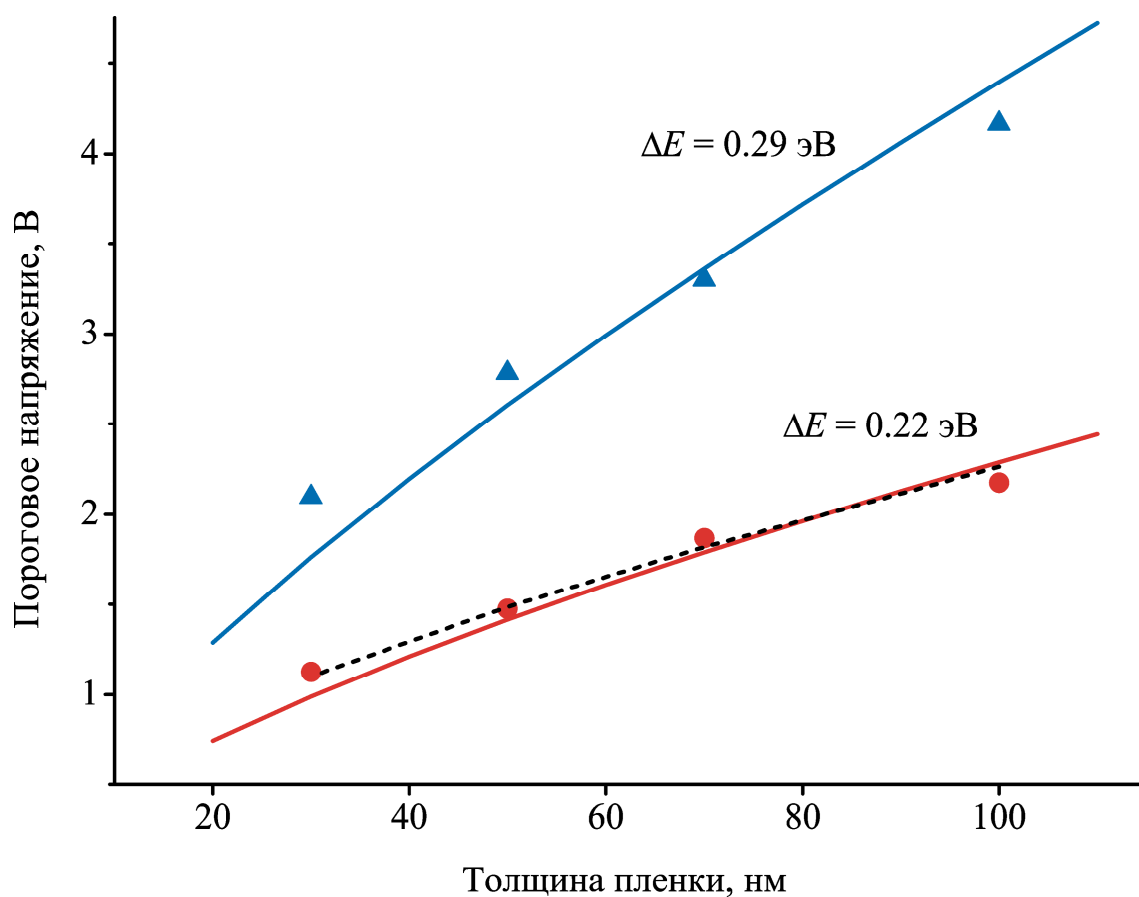


Рис. 4.3. Зависимость порогового напряжения от толщины пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при температуре 300 К. Треугольными маркерами показаны данные, полученные на свеженапыленных аморфных пленках, а круглыми – на пленках, аморфизированных импульсом тока из кристаллической фазы [17]. Пунктиром показана зависимость, рассчитанная с контактной разностью потенциалов 0,2 В.

В работе [123] модель была использована для описания экспериментальных данных по зависимости порогового напряжения от толщины пленки, полученных в работе [18]. В этом случае также наблюдалось хорошее соответствие между результатами расчета и экспериментальными данными.

На Рис. 1.7 приведена зависимость порогового напряжения от температуры, измеренная в работе [17] на образцах $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 30 нм, аморфизированных при помощи импульса тока из кристаллической фазы. На Рис. 4.4 эти экспериментальные данные сравниваются с теоретически рассчитанной зависимостью. При расчетах были использованы те же параметры, что и при расчете зависимости порогового напряжения от толщины пленки. Сплошной линией показана зависимость без контактной разности потенциалов, пунктиром – с контактной разностью потенциалов, равной 0,2 В.

Следует отметить, что согласно тепловой модели эффекта переключения пороговое электрическое поле должно экспоненциально зависеть от температуры. Поэтому достаточно слабая зависимость, наблюдаемая в разработанной электронно-тепловой модели, свидетельствует о значительной роли электронных процессов. С учетом вышесказанного, модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

В работе [125] были измерены вольтамперные характеристики различных точек на поверхности одного образца состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 500 нм. При измерениях было обнаружено, что начальное сопротивление различных точек пленки изменяется в диапазоне от 100 до 500 кОм. На Рис. 4.5 показана зависимость порогового напряжения и напряжения поддержки от величины начального сопротивления точки. Напряжение поддержки не зависит от начального сопротивления точки, а пороговое напряжение возрастает при увеличении начального сопротивления.

Было высказано предположение, что различие начального сопротивления в разных точках связано с различием в толщине аморфного слоя. При этом считается, что аморфный слой по всей площади контакта имеет одинаковую толщину, которую будем называть эффективной толщиной пленки. В действительности это предположение очень грубое, кристаллический слой может в некотором месте занимать все расстояние между электродами. В таком случае ВАХ должна быть монотонной, без переключения. Однако такая ВАХ наблюдалась только в 5 % точек.

Сплошной линией на Рис. 4.5 показана зависимость порогового электрического поля от толщины, рассчитанная с помощью модели. Видно, что модель хорошо описывает экспериментальные данные, а разброс экспериментальных точек скорее всего связан с

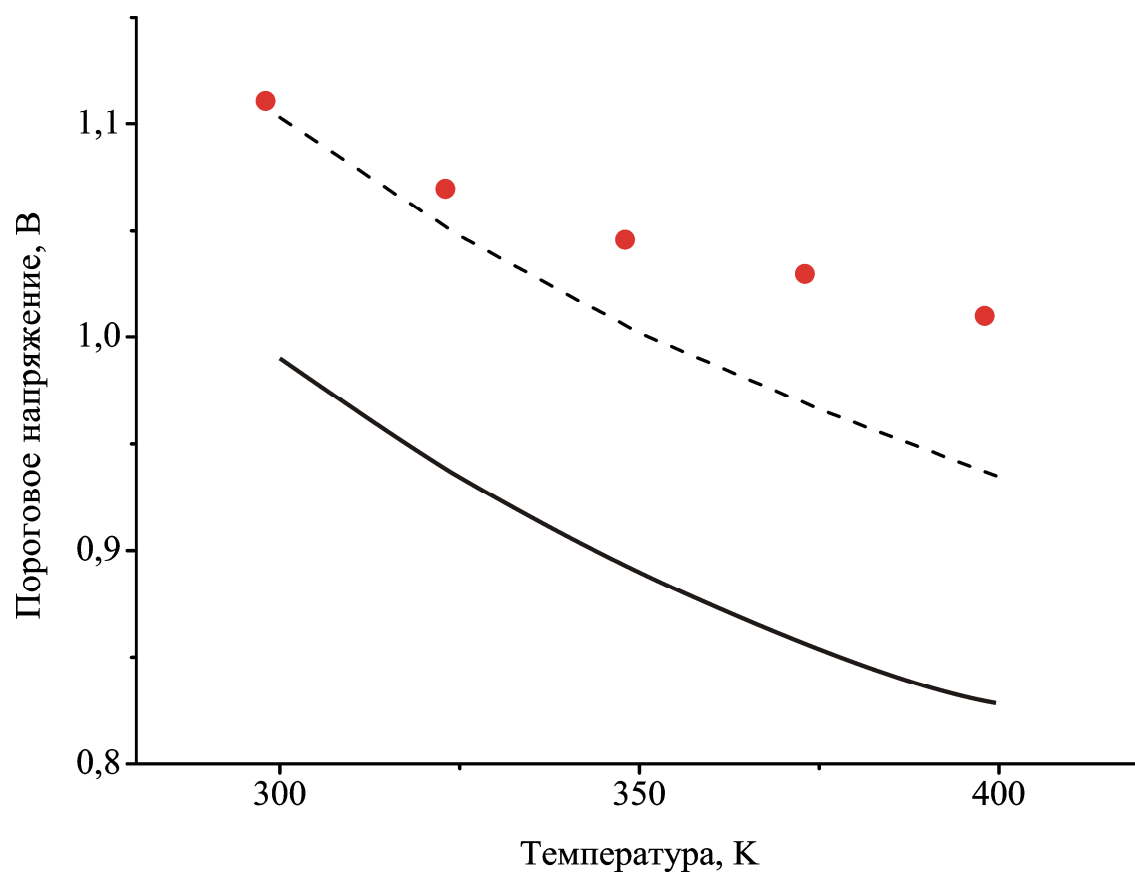


Рис. 4.4. Зависимость порогового напряжения от температуры для пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 30 нм [17]. При расчетах были использованы те же параметры, что и на Рис. 4.3.

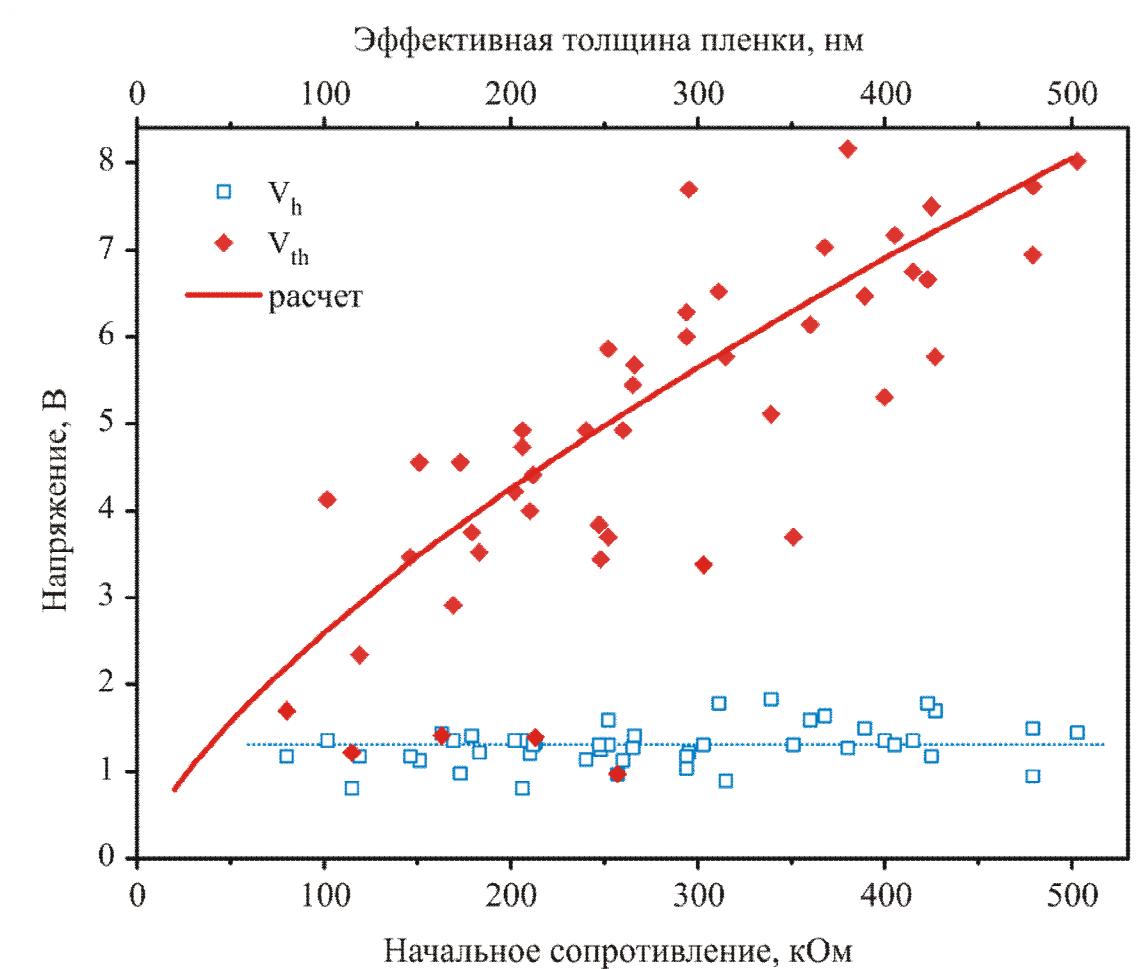


Рис. 4.5. Зависимость порогового напряжения V_{th} и напряжения поддержки V_h от начального сопротивления и от эффективной толщины аморфного слоя. Сплошной линией показана зависимость порогового напряжения от толщины, рассчитанная теоретически [125].

неоднородностью исследуемых образцов. В работе [16] линейная зависимость порогового напряжения от толщины и независимость напряжения поддержки от толщины наблюдалась в пленках состава SiTeAsGe толщиной 0,2 – 5 мкм.

На Рис. 1.8 приведены экспериментальные данные, согласно которым пороговая плотность тока зависит от толщины пленки как $j_{th} \propto L^{-1.4}$. На Рис. 4.6 рассчитанная зависимость пороговой плотности тока от толщины пленки сравнивается с экспериментальными данными. Хотя теоретическая модель дает более слабую зависимость $j_{th} \propto L^{-0.9}$, полученные при расчетах значения пороговой плотности тока близки к экспериментально наблюдаемым значениям.

4.3 Время задержки

Для вычисления времени задержки было проведено моделирование процесса переключения. Для этого к пленке ХСП, включенной последовательно с нагрузочным сопротивлением, прикладывалось постоянное напряжение и проводилось моделирование нагрева пленки согласно уравнению

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = jF - \frac{\lambda(T - T_0)}{L} \quad (91)$$

При расчетах значение параметра $\rho C = 10^6$ Дж·м⁻³·°С⁻¹. Если нагрузочная кривая расположена выше, чем пороговая точка на ВАХ, то после некоторого времени задержки наблюдалось достаточно быстрое увеличение плотности тока и переключение в проводящее состояние.

Рассчитанная зависимость времени задержки от величины приложенного напряжения показана на Рис. 4.7. На этой зависимости можно выделить два характерных участка. На участке от 1,1 до 1,2 В пленка ХСП достаточно быстро разогревается до пороговой точки, где слагаемое, описывающее теплоотвод практически сравнивается с тепловыделением. Вблизи пороговой точки пленка нагревается медленно, поэтому время задержки определяется соотношением между тепловыделением и теплоотводом. Если приложенное напряжение больше, чем 1,2 В, то слагаемое, описывающее теплоотвод, всегда значительно меньше тепловыделения. Поэтому время переключения определяется нагревом пленки за счет выделяющегося Джоулева тепла.

Рассчитанная зависимость времени задержки от напряжения качественно согласуется с экспериментальной зависимостью, показанной на Рис. 4.8. Однако

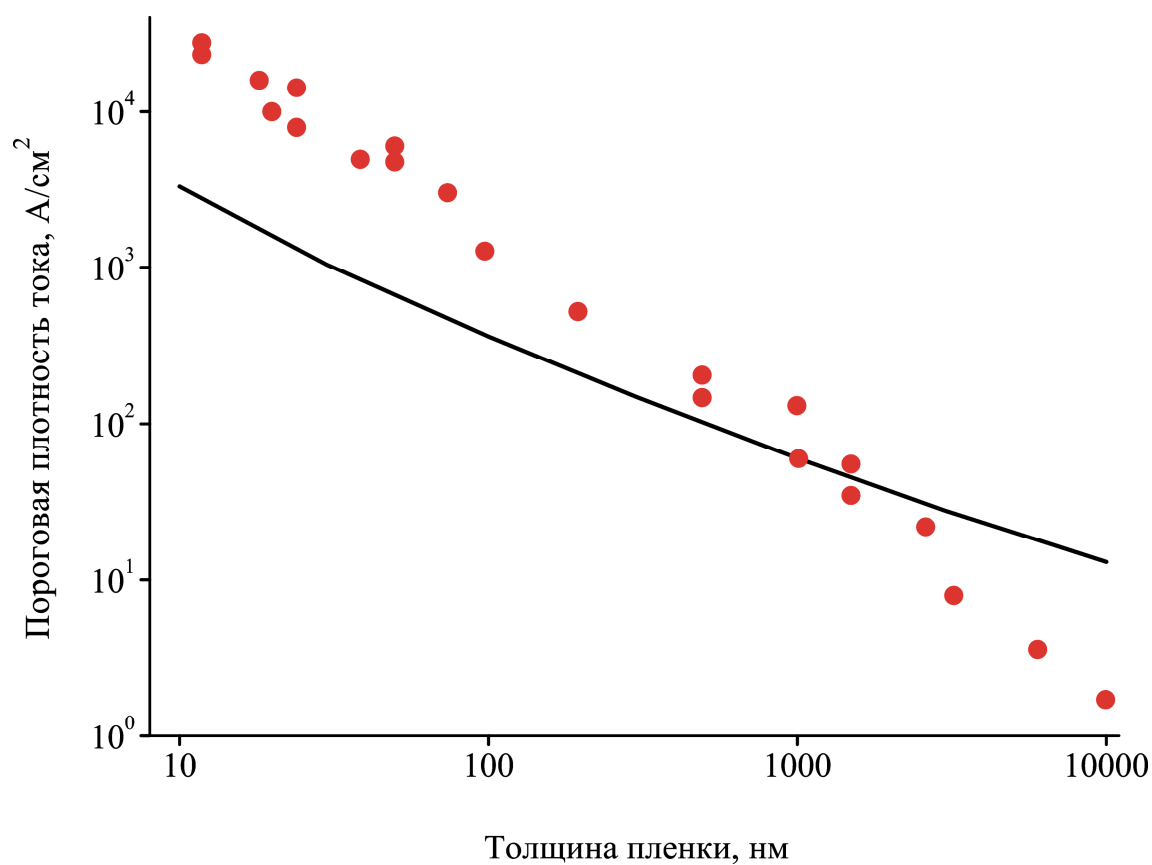


Рис. 4.6. Зависимость пороговой плотности тока от толщины пленки. Экспериментальные данные получены на пленках ХСП различных составов [20].

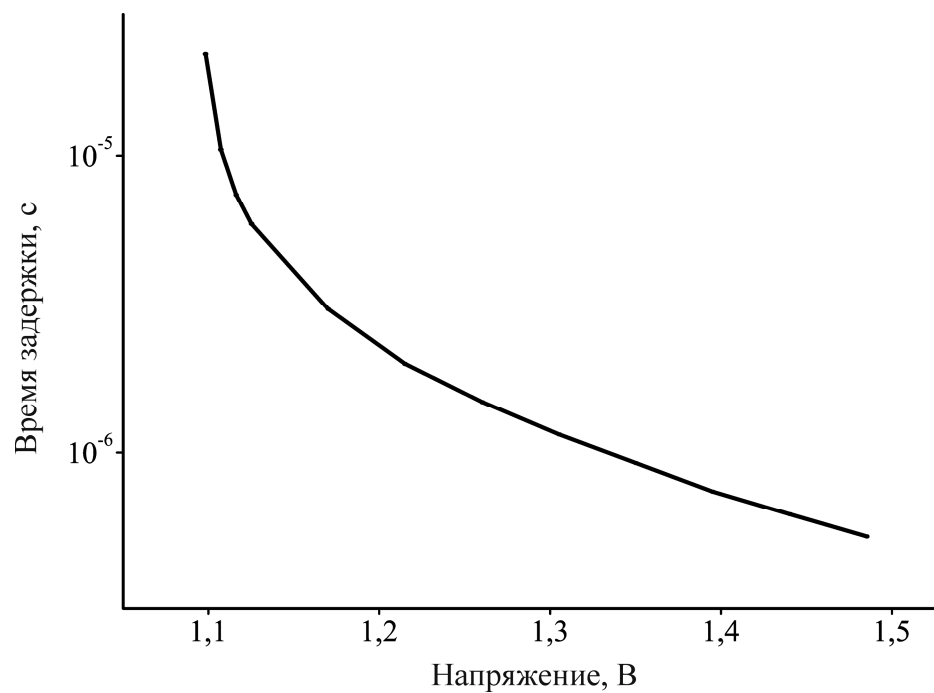


Рис. 4.7. Зависимость времени задержки переключения от величины напряжения, рассчитанная для образца толщиной 50 нм.

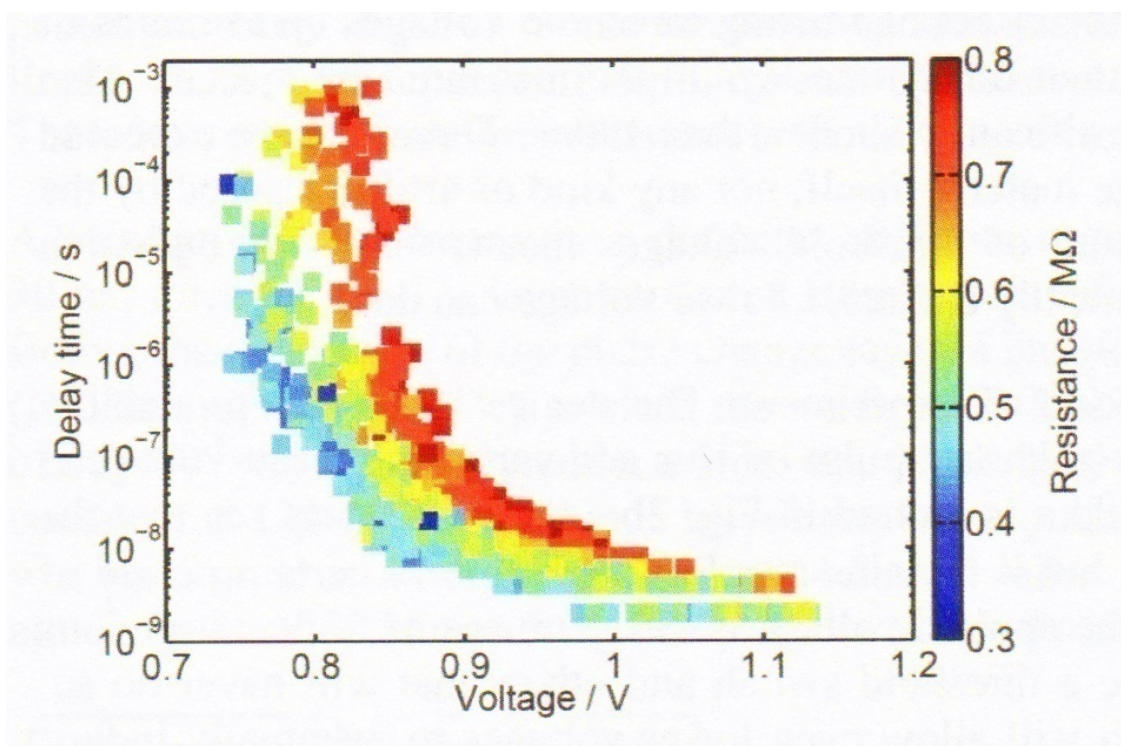


Рис. 4.8. Зависимость времени задержки переключения от величины приложенного напряжения для точек с различным начальным сопротивлением [23].

абсолютное значение времени задержки оказалось приблизительно на 2 порядка больше, чем наблюдается экспериментально. Количественное несоответствие может быть связано с тем, что пробой и переключение в проводящее состояние происходят не во всей ячейке, а только в узкой области, или шнуре тока. Шнур тока возникает в области, которая из-за неоднородности аморфной фазы, имеет наименьшее сопротивление.

4.4 Выводы к главе 4

Проведено сравнение вольтамперных характеристик, рассчитанных при помощи построенной модели, с экспериментальными данными. Показано, что модель согласованно описывает линейный, экспоненциальный и предпороговый участки на высокоомной ветви вольтамперной характеристики. Также модель описывает экспериментальные зависимости порогового напряжения от толщины пленки и температуры, зависимость порогового тока от толщины пленки. Кроме того модель качественно описывает зависимость времени задержки от величины приложенного напряжения.

Важно отметить, что при помощи построенной модели впервые удалось количественно и качественно описать все известные экспериментальные характеристики эффекта переключения. Хорошее соответствие между рассчитанными зависимостями и экспериментальными результатами позволяет сделать вывод о том, что многофононная туннельная ионизация U-минус центров в сильных электрических полях с учетом нагрева является вероятным механизмом нелинейности ВАХ и эффекта переключения.

Заключение

Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:

В работе критически проанализированы существующие модели, описывающие нелинейность вольтамперной характеристики ХСП, эффекты переключения и памяти. Показано, что ни одна из ранее предложенных моделей не может согласованно описать все известные экспериментальные данные.

Известно, что многие свойства ХСП в слабом электрическом поле определяются U-минус центрами, поэтому было сделано предположение, что нелинейность ВАХ в сильном поле и эффект переключения также могут быть связаны с поведением U-минус центров. При рассмотрении процессов ионизации U-минус центров было показано, что для центров с энергией связи порядка 0,3-0,5 эВ, характерной для халькогенидов системы GeSbTe, известное приближенное выражение [118,119], согласно которому логарифм вероятности ионизации пропорционален квадрату электрического поля, неприменимо. В настоящей работе вероятность ионизации центров рассчитана численно и получено, что в широком диапазоне электрических полей логарифм вероятности ионизации центра линейно зависит от электрического поля.

Показано, что вольтамперная характеристика, рассчитанная с учетом многофононной туннельной ионизации U-минус центров, согласованно описывает экспериментальные данные в омической области и в области с экспоненциальной зависимостью тока от приложенного напряжения. Модель, основанная на многофононной туннельной ионизации U-минус центров с учетом нагрева, также описывает предпробойный участок вольтамперной характеристики и переключение в проводящее состояние.

Рассмотрено влияние нагрева и показано, что в высокоомном состоянии существенный нагрев наблюдается только при напряжениях, близких к пороговому напряжению. Нагрев пленки в пороговой точке зависит главным образом от величины энергии активации проводимости и составляет несколько десятков градусов. Нагрев пленки в проводящем состоянии составляет сотни градусов, таким образом, температура пленки в проводящем состоянии близка к температуре размягчения, при которой происходит кристаллизация.

В рамках построенной модели проведено исследование зависимости вольтамперных характеристик от параметров модели. В том числе рассмотрена область параметров, при которых вольтамперная характеристика является S-образной.

Проведено сравнение модели с известными экспериментальными данными по нелинейности ВАХ тонких пленок GeSbTe, зависимости порогового напряжения от толщины пленки и температуры, зависимости пороговой плотности тока от толщины, а также зависимости времени задержки от величины напряжения. Показано, что модель количественно и качественно описывает все экспериментальные данные. Небольшое количественное несоответствие величины времени задержки может быть связано с предположением о том, что ток протекает в ячейке однородно, в то время как в действительности возможно образование шнура с высокой плотностью тока.

На основании полученных результатов сделан вывод, что нелинейность ВАХ тонких пленок халькогенидов, а также эффекты переключения и памяти связаны с многофононной туннельной ионизацией U-минус центров.

Список использованной литературы

1. Коломиец, Б. Т. Свойства и структура тройных полупроводниковых систем / Б. Т. Коломиец, Н. А. Горюнова // Журнал технической физики. – 1955. – Вып. 25 № 6. – С. 984-994.
2. Chemical, Physical and Electrical Properties of Some Unusual Inorganic Glasses / A. D. Pearson, W. R. Northover, I. F. Dewald, I. W. Peck // Advances in Glass Technology: Technology papers of the VI International Congress on Glass. – New York: Plenum Press, 1962. – Pp. 357-371.
3. Коломиец, Б. Т. Вольтамперная характеристика точечного контакта со стеклообразными полупроводниками / Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев // Радиотехника и электроника. – 1963. – Вып. 8. – С. 2097-2098.
4. Ovshinsky, S. R. Symmetrical current controlling device // U. S. Patent No 3 271 591. 06.09.1966 (Filed 20.09.1963).
5. Ovshinsky, S. R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures / S.R. Ovshinsky // Phys. Rev. Lett. – 1968. – Vol. 21, no 20. – Pp. 1450-1453.
6. Ovshinsky, S. R. An Introduction to Ovonic Research / S.R. Ovshinsky // J. Non-Crystalline Solids. – 1970. – Vol. 2. – Pp. 99-106.
7. Rapid Reversible Light-induced Crystallization of Amorphous Semiconductors / J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsky // Appl. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 18, no 6. – Pp. 254-257.
8. Н. А. Богословский, К. Д. Цэндин. Динамика оптической записи информации на тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников // Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, вып. 12. – С. 1-8.
9. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Л. П. Казакова, Э. А. Лебедев, Э. А. Сморгонская и др.; отв. ред. К. Д. Цэндин. – СПб.: Наука, 1996. – 486 с.

10. Богословский, Н. А. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Н. А. Богословский, К. Д. Цэндин // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, вып. 5. – С. 577-608.
11. Hudgens, S. Progress in Understanding High-field Threshold Switching in Amorphous Chalcogenide Semiconductors / S. Hudgens // Workshop on Switching and ON Conduction in Chalcogenide Materials. – Santa Clara, 2010.
12. Experimental Results in Amorphous Semiconductor switching behavior / P. I. Walsh, J. E. Hall, R. Nicolaides et al. // J. non-Crystalline Solids. – 1970. – Vol. 2. – Pp. 107-124.
13. Fagen, E. A. Electrical conductivity of amorphous chalcogenide alloy films / E. A. Fagen, H. Fritzsche // J. non-Crystalline Solids. – 1970. – Vol. 2. – Pp. 170-179.
14. Reehal, H. S. The current-voltage characteristics of amorphous chalcogenide films prepared from $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ / H. S. Reehal, C. B. Thomas // Philosophical Magazine B. – 1979. - Vol 39, no. 4. – Pp. 321-332.
15. Коломиец, Б. Т. К вопросу о механизме пробоя в слоях стеклообразных халькогенидных полупроводников / Б. Т. Коломиец, Э. А. Лебедев, И. А. Таксами // Физика и техника полупроводников. – 1969. – Т. 3, вып. 2. – С. 312-314.
16. Коломиец, Б. Т. Основные параметры переключателей на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников / Б. Т. Коломиец, Э. А. Лебедев, И. А. Таксами // Физика и техника полупроводников. – 1969. – Т. 3, вып. 5. – С. 731-735.
17. Nucleation switching in phase-change memory / V. G. Karpov, Y. A. Kryukov, S. D. Savransky, I. V. Karpov // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – 123504.
18. Czubytyj, W. Properties of Small Pore Ovonic Memory Devices / W. Czubytyj, S. A. Kostylev // Physics and Applications of Disordered Materials, ed. by M.A. Popescu. – Bucharest : INOE Publishing House, 2002. – p. 390.
19. Threshold field of phase-change memory materials measured using phase-change bridge devices / D. Krebs, S Raoux, C. T. Rettner et al. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – 082101.
20. Kostylev, S. A. Threshold and Filament Current Densities in Chalcogenide-Based Switches and Phase-Change-Memory Devices / S. A. Kostylev // IEEE Electron Device Letters. – 2009. – Vol. 30, no. 8. – Pp. 814-816.

21. Stocker, H. J. Mechanism of threshold switching in semiconducting glasses / H. J. Stocker, C. A. Barlow, D. F. Weirauch // J. Non-Crystalline Solids. – 1970. – Vol. 4. – Pp. 523-535.
22. Time-resolved analysis of the set process in an electrical phase-change memory device / D.-H. Kang, B.-k. Cheong, J.-h. Jeong et al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – 253504.
23. Salinga, M. The gradual nature of threshold switching / M. Salinga. M. Wimmer // E\PCOS 2012. Proceedings. – Tampere, 2012. – Pp. 115-120.
24. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис; пер. с англ. под ред. Б. Т. Коломийца. – М.: Мир, 1982.
25. Davis, E. A. Characteristic phenomena in amorphous semiconductors / E. A. Davis, R. F. Shaw // J. non-Crystalline Solids. – 1970. – Vol. 2. – Pp. 406-431.
26. Костылев, С. А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках / С. А. Костылев, В. А. Шкут. – Киев: Наукова думка, 1978. – 203 с.
27. Rapid phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory / N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi et al. // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 69, no. 5. – Pp. 2849-2856.
28. Nanosecond switching in GeTe phase change memory cells / G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann et al. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – 043108.
29. Phase change memory technology / G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2010. – Vol. 28, no. 2. – Pp. 223-262.
30. Lai, S. Current status of the phase change memory and its future / S. Lai // IEDM Tech. Dig. – 2003. – 10.1. – Pp. 255-258.
31. Ultra-Thin Phase-Change Bridge Memory Device Using GeSb / Y.-C. Chen, C. T. Rettner, S. Raoux et al. // IEDM Technical Digest. – 2006. – S30P3.
32. A 20nm 1.8V 8Gb PRAM with 40MB/s Program Bandwidth / Y. Choi, I. Song, M.-H. Park et al. // IEEE International Solid-State Circuits Conference. – 2012.
33. Micron Announces Availability of Phase Change Memory for Mobile Devices. – URL: <http://investors.micron.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=692563> (дата обращения: 03.12.2012).

34. Tsendin, K. D. Comparison of new and old generations of the phase change memory chalcogenide materials and devices / K. D. Tsendin, N. A. Bogoslovskiy // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2011. – Vol. 13, no. 11-12. – Pp. 1429-1432.
35. A.V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, T. Uruga. Local structure of crystallized GeTe films. / Appl. Phys. Lett., 82, 382-384 (2003).
36. Phase transition in crystalline GeTe: Pitfalls of averaging effects / P. Fons, A. V. Kolobov, M. Krbal et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – 155209.
37. The order-disorder transition in GeTe: Views from different length-scales / T. Matsunaga, P. Fons, A. V. Kolobov et al. // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99. – 231907.
38. Raman scattering study of GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ phase-change materials / K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, A. V. Kolobov et al. // J. Phys. Chem. Sol. – 2007. – Vol. 68. – Pp. 1074-1078.
39. Matsunaga, T. Structural investigation of GeSb₂Te₄: A high-speed phase-change material / T. Matsunaga, N. Yamada // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – 104111.
40. Петров, И. И. Электронографическое определение структур Ge₂Sb₂Te₅ и GeSb₄Te₇ / И. И. Петров, Р. М. Имамов, З. Г. Пинскер // Кристаллография. – 1968. – Т. 13, вып. 3. – С. 417-421.
41. Why Phase-Change Media are Fast and Stable: A New Approach to an Old Problem / A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 44, no. 5B. – Pp. 3345-3349.
42. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media / A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel et al. // Nature Materials. – 2004. – Vol. 3. – Pp. 703-708.
43. Kolobov, A. V. Local structure of amorphous Ge-Sb-Te alloys: Ge umbrella flip vs. DFT simulations / A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga // Phys. Status Solidi B. – 2009. – Vol. 246, no. 8. – Pp. 1826-1830.
44. Crystalline GeTe-based phase-change alloys: Disorder in order / M. Krbal, A.V. Kolobov, P. Fons et al. // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – 045212.

45. Yamada, N. Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical disk memory / N. Yamada, T. Matsunaga // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88, no. 12. – Pp.7020-7028.
46. Crystallization and phase-separation in $\text{Ge}_{2+x}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films / S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno et al. // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94, no. 7. – Pp. 4409-4413.
47. Resonance bonding in crystalline phase-change materials / K. Shportko, S. Kremers, M. Woda et al. // Nature mat. – 2008. – Vol. 7. – Pp. 653-658.
48. Lucovsky, G. Effects of Resonance Bonding on the Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors / G. Lucovsky, R. M. White // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 8, no. 2. – Pp. 660-667.
49. Intrinsic complexity of the melt-quenched amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ memory alloy / M. Krbal, A. V. Kolobov, P. Fons et al. // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83. – 054203.
50. Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / P. Fons, H. Osawa, A. V. Kolobov et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – 041203R.
51. Distortion-triggered loss of long-range order in solids with bonding energy hierarchy / A. V. Kolobov, M. Krbal, P. Fons et al. // Nature Chemistry. – 2011. – Vol. 3. – Pp. 311-136.
52. Experimentally constrained density-functional calculations of the amorphous structure of the prototypical phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 80. – 020201.
53. Hegedus, J. Microscopic origin of the fast crystallization ability of Ge–Sb–Te phase-change memory materials / J. Hegedus, S. R. Elliot // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – Pp. 399-405.
54. Structural transformations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements / I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge et al. // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87, no. 9. – Pp. 4130-4134.
55. Kato, T. Electronic Properties of Amorphous and Crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films / T. Kato, K. Tanaka // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 44, no. 10. – Pp. 7340-7344.

56. Shelby, R. M. Crystallization dynamics of nitrogen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / R. M. Shelby, S. Raoux // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – 104902.
57. Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials / T. Siegrist, P. Jost, H. Volker et al. // Nature materials. – 2011. – Vol. 10. – Pp. 202-208.
58. Sousa, V. Chalcogenide materials and their application to Non-Volatile Memories / V. Sousa // Microelectronic Engineering. – 2011. – Vol. 88. – Pp. 807-813.
59. Investigation of the optical and electronic properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change material in its amorphous, cubic, and hexagonal phases / B.-S. Lee, J. R. Abelson, S. G. Bishop et al. // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – 093509.
60. Electrical characterization of sputtered Ge:Sb:Te films using impedance measurements / E. Morales-Sanchez, E. F. Prokhorov, A. Mendoza-Galvan, J. Gonzalez-Hernandez // Vacuum. – 2003. – Vol. 69. – Pp. 361-364.
61. Ielmini, D. Evidence for trap-limited transport in the subthreshold conduction regime of chalcogenide glasses / D. Ielmini, Y. Zhang // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – 192102.
62. A physics-based model of electrical conduction decrease with time in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / M. Boniardi, A. Redaelli, A. Pirovano et al. // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – 084506.
63. Kolomiets, B. T. Vitreous Semoconductors / B.T. Kolomiets // Phys. Stat. Solidi. – 1964. – Vol. 7. – Pp. 359-372, 713-731.
64. Мотт, Н. Электроны в неупорядоченных структурах / Н. Мотт. – М.: Мир, 1969. – 172 с.
65. Cohen, M. H. Simple band model for amorphous semiconducting alloys / M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky // Phys. Rev. Lett. – 1969. – Vol. 22, no. 20. – Pp. 1065-1068.
66. Davis, E. A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E. A. Davis, N. F. Mott // Phil. Mag. – 1970. – Vol. 22, no. 179. – Pp. 903-922.

67. Marshall, J. Drift mobility studies in vitreous arsenic triselenide / J. Marshall, A. E. Owen // *Phil. Mag.* – 1971. – Vol. 24. – Pp. 1281-1305.
68. Mott, N. F. Evidence for a pseudogap in liquid mercury / N.F. Mott // *Phil. Mag.* – 1972. – Vol. 26. – Pp. 505-522.
69. Anderson, P. W. Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors / P. W. Anderson // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – Vol. 34, no. 15. – Pp. 953-955.
70. Клингер, М. И. Автолокализация электронных пар в неупорядоченных системах / М. И. Клингер, В. Г. Карпов // *ЖЭТФ.* – 1982. – Т. 82. – С. 1687-1703.
71. Карпов, В. Г. Спектральные свойства центров с отрицательной энергией Хаббарда в стеклах / В. Г. Карпов // *ЖЭТФ.* – 1983. – Т. 85. – С. 1017-1028.
72. Street, R. A. States in the Gap in Glassy Semiconductors / R. A. Street, N. F. Mott // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – Vol. 35, no. 19. – Pp. 1293-1296.
73. Kastner, M. Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors / M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – Vol. 37, no. 22. – Pp. 1504-1507.
74. Цэндин, К. Д. Роль гибридизации в поляроном механизме U^- -центров, мягких и двухъямных потенциалов / К. Д. Цэндин // *Письма в ЖЭТФ.* – 1992. – Т. 55, вып. 11, С. 635-638.
75. Walsh, P. J. Conduction and Electrical Switching in Amorphous Chalcogenide Semiconductor Films / P. J. Walsh, R. Vogel, E. J. Evans // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 78, no. 3. – Pp. 1274-1279.
76. Electrical conduction in chalcogenide glasses of phase change memory / M. Nardone, M. Simon, I. V. Karpov, V. G. Karpov // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – 071101.
77. Mott, N. F. Conduction in Non-crystalline Systems VII. Non-ohmic Behavior and Switching / N. F. Mott // *The Philosophical Magazine.* – 1971. – Vol. 24, no. 190. – Pp. 911-934.
78. Ielmini, D. Threshold switching mechanism by high-field energy gain in the hopping transport of chalcogenide glasses / D. Ielmini // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – 035308.

79. Лебедев, Э. А. Проводимость халькогенидных стеклообразных полупроводников в высоких электрических полях / Э. А. Лебедев, Н. А. Рогачев // ФТП. – 1981. – Т. 15, вып. 8. – С. 1511-1518.
80. Коломиец, Б. Т. Влияние токов, ограниченных пространственным зарядом, на тепловой пробой / Б. Т. Коломиец, Э. А. Лебедев, К. Д. Цэндин // ФТП. – 1971. – Т. 5, вып. 8. – С. 1568-1572.
81. Роуз, А. Основы теории фотопроводимости / А. Роуз. – М. : Мир, 1966. – 192 с.
82. Conductive path formation in glasses of phase change memory / M. Simon, M. Nardone, V. G. Karpov, I. V. Karpov // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – 064514.
83. Eaton, D. L. Electrical Conduction Anomaly of Semiconducting Glasses in the System As-Te-I / D. L. Eaton // J. American Ceramic Society. – 1964. – Vol. 47, no. 11. – Pp. 554-558.
84. Warren, A. C. Switching Mechanism in Chalcogenide Glasses / A. C. Warren // Electronics Letters. – 1969. – Vol. 5, no. 19. – Pp. 461-462.
85. Wagner, K. W. The physical nature of the electrical Breakdown of solid dielectrics / K.W. Wagner // Journal of the Institution of Electrical Engineers [1889-1940]. – 1922. – Vol. 41. – Pp. 1034.
86. Брагин, С. М. Теория и практика пробоя диэлектриков / С. М. Брагин, А. Ф. Вальтер, Н. Н. Семенов. – Государственное издательство, 1929.
87. Лотоцкий, Б. Ю. Отрицательное дифференциальное сопротивление, обусловленное микронагревом / Б. Ю. Лотоцкий, Л. К. Чиркин // ФТТ. – 1966. – Т. 6. – С. 1967-1970.
88. Гельмонт, Б. Л. Бифуркационные значения параметров и шнурование тока в теории теплового пробоя / Б.Л. Гельмонт, К.Д. Цэндин // Труды шестой международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам. Электронные явления в некристаллических полупроводниках – Ленинград: Наука, 1976. – С. 177-181.
89. Цэндин, К. Д. Условия предотвращения теплового пробоя полупроводниковых приборов / К. Д. Цэндин, А. Б. Шмелькин // Письма в Журнал Технической Физики. – 2004. – Т. 30, вып. 12. – С. 86-94.
90. Фок, В. А. К тепловой теории электрического пробоя / В. А. Фок // Труды Л.Ф.-Т.Л. – 1928. – Вып. 5: Сборник работ по прикладной физике. – С. 52-64.

91. Гринберг, Г. А. О протекании теплового пробоя во времени / Г. А. Гринберг, М. И. Конторович, Н. Н. Лебедев // ЖТФ. – 1940. – Т. 10, вып. 3. – С. 199-216.
92. Kaplan, T. Thermal Effects in Amorphous-Semiconductor Switching / T. Kaplan, D. Adler // Appl. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 19, no. 10. – Pp. 418-420.
93. Spenke, E. Eine anschauliche Deutung der Abzweigtemperatur scheibenformiger Heissleiter / E. Spenke // Archiv für Electrotechnik. – 1936. – Vol. 30, iss. 11. – Pp. 728-736.
94. Lueder, H. Zur technischen Beherrschung des Warmedurchschlags / H. Lueder, W. Shottky, E. Spenke // Naturwissenschaften. – 1936. – Vol. 24, iss. 4. – P. 61.
95. Lueder, H. Über den Einfluss der Wärmeableitung auf das elektrische Verhalten von temperaturabhängigen Widerständen / H. Lueder, E. Spenke // Zeitschrift für Technische Physik. – 1935. – Vol. 16. – Pp. 373-379.
96. Pryor, R. W. Mechanism of threshold switching / R. W. Pryor, H. K. Henisch // Appl. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 18, no. 8. – Pp. 324-325.
97. Balberg, I. Simple test for double injection initiation of switching / I. Balberg // Appl. Phys. Lett. – 1970. – Vol. 16, no. 12. – Pp. 491-493.
98. Boer, K. W. Electrothermal Initiation of an Electronic Switching Mechanism in Semiconducting Glasses / K. W. Boer, S. R. Ovshinsky // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41, no. 6. – Pp. 2675-2681.
99. Male, J. C. Field-enhanced conductivity effects in thin chalcogenide-glass switches J. C. Male, A. C. Warren // Electron. Lett. – 1970. – Vol. 6. – Pp. 567-569.
100. Kroll, D. M. Theory of electrical instabilities of mixed electronic and thermal origin / D. M. Kroll // Phys. Rev. B. – 1974. – Vol. 9, no 4. – Pp. 1669-1706.
101. Mott, N. F. Conduction and switching in non-crystalline materials / N. F. Mott // Contemp. Phys. – 1969. – Vol. 10, no. 2. – Pp. 125-138.
102. Henisch, H. K. Amorphous – semiconductor switching / H. K. Henisch // Scientific American. – 1969. – Vol. 221, no. 5. – Pp. 30-41.
103. Adler, D. The mechanism of threshold switching in amorphous alloys / D. Adler, H. K. Henisch, N. Mott // Rev. Mod. Phys. – 1978. – Vol. 50, no. 2. – Pp. 209-220.

104. Сандомирский, В. Б. Феноменологическая теория концентрационной неустойчивости в полупроводниках / В.Б. Сандомирский, А.А. Суханов, А.Г. Ждан // ЖЭТФ. – 1970. – Т. 58, вып. 5. – С. 1683-1694.
105. Рывкин, С. М. О механизме переключения в аморфных полупроводниках / С. М. Рывкин // Письма ЖЭТФ. – 1972. – Т. 15, вып. 10. – С. 632-635.
106. Savransky, S. D. Model of conductivity transition in amorphous chalcogenides induced by auger recombination / S. D. Savransky // J. Ovonic Res. – 2005. – Vol. 1, no. 2. – Pp. 25-31.
107. Забродский, А. Г. О механизме низкотемпературного примесного пробоя в компенсированных полупроводниках и эффекта переключения в аморфных полупроводниках / А. Г. Забродский, С. М. Рывкин, И. С. Шлимак // Письма ЖЭТФ. – 1973. – Т. 18, вып. 8. - С. 493-497.
108. Threshold switching in chalcogenide-glass thin films / D. Adler, M. S. Shur, M. Silver, S. R. Ovshinsky // J. Appl. Phys. – 1980. – Vol. 51, no. 6. – Pp. 3289-3309.
109. Ielmini, D. Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices / D. Ielmini, Y. Zhang // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 102. – 054517.
110. A unified model of nucleation switching / M. Nardone, V. G. Karpov, D. C. S. Jackson, I. V. Karpov // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94. – 103509.
111. Karpov, V. Switching, Electron transport / V. Karpov, D. Georgiev // Workshop on Switching and ON Conduction in Chalcogenide Materials. – Santa Clara, 2010.
112. Kohary, K. Electric field induced crystallization in phase-change materials for memory applications / K. Kohary, C. D. Wright // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 98. – 223102.
113. К теории многофононного захвата электрона на глубокий центр / В. Н. Абакумов, И. А. Меркулов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 89. – С. 1472-1486.
114. Карпус, В. Термоионизация глубоких центров в полупроводниках в электрическом поле / В. Карпус, В. И. Перель // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 42. – С. 403-405.
115. Карпус, В. Многофононная ионизация глубоких центров в полупроводниках в электрическом поле / В. Карпус, В. И. Перель // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 91. – С. 2319-2331.

116. Влияние заряда глубокого центра на многофононные процессы термоионизации и захвата электронов / В. Н. Абакумов, В. Карпус, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич // ФТП. – 1988. – Т. 22. – С. 262-267.
117. Термополевая ионизация примесей многомодовое рассмотрение / В. Н. Абакумов, В. Карпус, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич // ФТТ. – 1988. – Т. 30, вып. 8. – С. 2498-2504.
118. Абакумов, В. Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках / В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич. – СПб.: изд. ПИЯФ, 1997.
119. Ганичев, С. Д. Ионизация глубоких примесных центров дальним инфракрасным излучением / С. Д. Ганичев, И. Н. Ясиевич, В. Преттл // ФТТ. – 1997. – Т. 39, вып. 11. – С. 1905-1932.
120. Ландау, Л. Д. Курс теоретической физики: Учеб. пособ. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 6-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 800 с. – ISBN 5-9221-0530-2.
121. Богословский, Н. А. Нелинейность вольт-амперных характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводников, обусловленная многофононной туннельной ионизацией U-минус центров / Н. А. Богословский, К. Д. Цэндин // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 10. – С. 1378-1382.
122. Bogoslovskij, N. A. Electronic-thermal switching and memory in chalcogenide glassy semiconductors / N. A. Bogoslovskij, K. D. Tsendin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357. – Pp. 992-995.
123. Bogoslovskiy, N. A. Multiphonon tunnel ionization of negative-U centers – the origin of switching and memory effects in chalcogenide glasses / N. A. Bogoslovskiy, K. D. Tsendin // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2011. – Vol. 13, no. 11-12. – Pp. 1423-1428.
124. Воронков, Э. Н. Электропроводность аморфных пленок халькогенидных соединений в сильных электрических полях / Э. Н. Воронков, С. А. Козюхин // ФТП. – 2009. – Т. 43, вып. 7. – С. 953-956.
125. Switching and memory effects in partly crystallized amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films in a current controlled mode / N. Almasov, N. Bogoslovskiy, N. Korobova et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 358. – Pp. 3299–3303.