

# Электропроводность аморфных пленок халькогенидных соединений в сильных электрических полях

© Э.Н. Воронков, С.А. Козюхин\*<sup>¶</sup>

Московский энергетический институт (Технический университет),  
111250 Москва, Россия

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

(Получена 27 октября 2008 г. Принята к печати 5 ноября 2008 г.)

Исследовано влияние напряженности электрического поля и температуры на электропроводность аморфных тонких пленок халькогенидных соединений. Показано, что при напряженности электрического поля, превышающей  $10^4$  В/см, ток растет экспоненциально с увеличением напряжения. При этом энергия активации температурной зависимости проводимости уменьшается с ростом напряженности электрического поля. На основе допущения о доминирующем влиянии на проводимость роста концентрации носителей заряда с увеличением напряженности поля предложена модель, которая удовлетворительно объясняет экспериментальные результаты. В качестве характеристических параметров модели использована эффективная подвижность носителей заряда  $\sim 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/(В·с) и характеризующая влияние электрического поля длина активации  $\sim (10-30)$  нм.

PACS: 61.43.Dq, 73.50.Fq, 73.61.Jc

## 1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) обладают набором уникальных электрофизических характеристик, что обусловлено особенностями энергетического спектра электронов и соответственно транспорта носителей заряда [1,2]. Первые же исследования показали перспективность применения тонких пленок этих материалов в электронике в качестве ключевых элементов и элементов памяти [3–5]. Принцип действия данных устройств основан на реализации обратимых фазовых переходов „стекло  $\leftrightarrow$  кристалл“ в материале под действием низкоэнергетических внешних воздействий (электрический импульс, свет). В последнее десятилетие ведутся особенно интенсивные исследования по созданию матриц энергонезависимой памяти на основе квазибинарных соединений GeTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, в частности соединения Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST) [6].

Одним из ключевых параметров для понимания природы данного явления оказывается проводимость аморфных полупроводников в сильных электрических полях. Данная работа посвящена анализу зависимости электропроводности аморфных тонких пленок халькогенидных соединений от величины электрического поля и температуры. Ранние исследования, выполненные на основе ХСП сложных составов, показали, что электропроводность образцов экспоненциально растет при увеличении приложенного напряжения [7–10]. Увеличение электропроводности объяснялось либо возрастанием подвижности с ростом электрического поля [1,5], либо ростом температуры активной области [10], либо возрастанием концентрации носителей заряда [11–16]. На основе допущения о доминирующем росте концентрации носителей заряда было предложено несколько моделей эффекта переключения, нашедшего применение в элементах

энергонезависимой памяти с фазовыми переходами. При этом предполагалось, что рост концентрации носителей с полем имеет место либо в результате ударной ионизации [12], либо в результате полевой эмиссии с дефектов [14–16].

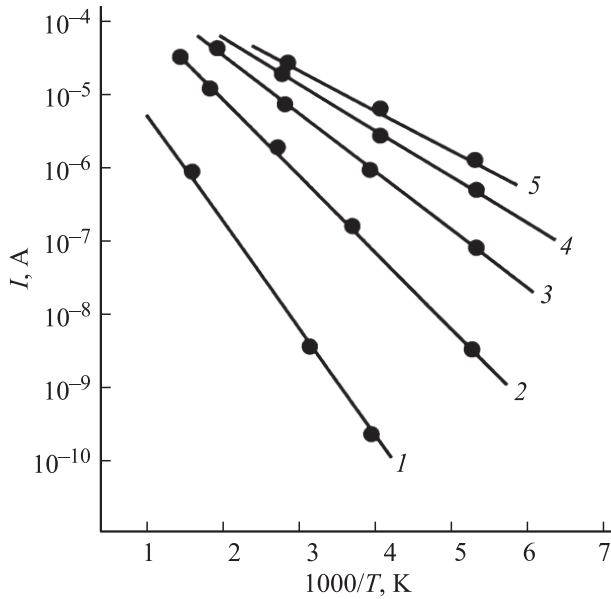
Цель настоящей работы состоит в анализе экспериментальных результатов по проводимости некоторых ХСП на основе развиваемой теоретической модели, связанной с ростом концентрации носителей заряда за счет внутренней полевой эмиссии.

## 2. Методика и результаты эксперимента

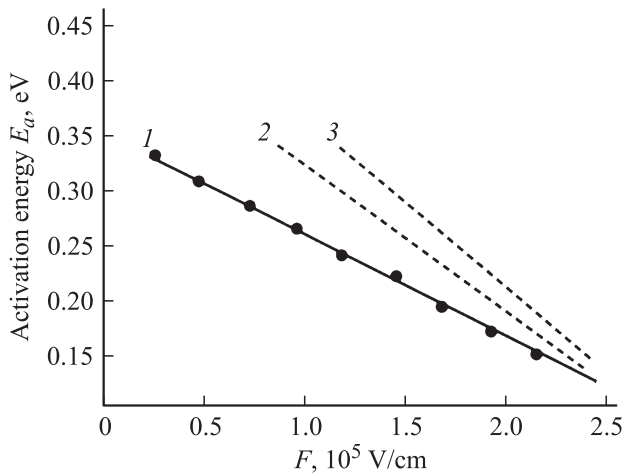
Измерения проводимости на постоянном токе выполнялись на автоматизированной установке Keithly 6485 с использованием управляющей программы на основе LabView 8.1. Использовались тонкие пленки GST, полученные вакуумным напылением на стеклянные подложки, покрытые пассивирующей пленкой SiO<sub>x</sub> и проводящим покрытием. В качестве проводящего покрытия использовалась либо металлическая пленка, либо пленка In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве верхнего электрода всегда использовалась металлическая пленка. При расчете величины поля допускалось, что пространство между электродами однородно.

На рис. 1 приведены зависимости тока ( $I$ ) через пленку толщиной  $d = 100$  нм и эффективной площадью контактов  $S = 0.5$  мм<sup>2</sup> от обратной температуры ( $1/T$ ), измеренные при различных значениях приложенного напряжения ( $V$ ). Как видно из приведенных зависимостей, с увеличением приложенного к образцу напряжения меняется наклон прямых в координатах рис. 1. При условии равномерного распределения электрического поля в образце это означает, что с ростом поля проводимость

<sup>¶</sup> E-mail: sergkoz@igic.ras.ru



**Рис. 1.** Зависимости тока  $I$  через образец от температуры  $T$  при различных значениях напряжения  $V$ , В: 1 — 0.1, 2 — 0.7, 3 — 1.4, 4 — 1.6, 5 — 2.



**Рис. 2.** Зависимости энергии активации проводимости  $E_a$  от напряженности электрического поля  $F$ : 1 — GST, 2 —  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$  [7], 3 — STAG [13].

образца возрастает и при этом энергия температурной активации проводимости тем меньше, чем выше электрическое поле. Следует отметить, что такое поведение электропроводности наблюдалось и ранее на образцах ХСП сложных составов [7–13].

На рис. 2 (кривая 1) показана зависимость энергии активации проводимости ( $E_a$ ) в пленке GST от напряженности поля ( $F$ ), рассчитанная по данным, приведенным на рис. 1. На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости, рассчитанные для  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$  (кривая 3) по результатам, приведенным в [13], и для STAG (кривая 2) по результатам работы [8]. Приведенные на рис. 1 экспериментальные результаты в области сильных полей (величина напряженности поля более  $10^4$  В/см)

можно описать зависимостью

$$I = A_s V \exp\left(-\frac{E_a(F)}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $E_a(F)$  — энергия активации,  $F$  — напряженность электрического поля,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $V$  — напряжение, приложенное к образцу,  $A_s$  — величина с размерностью проводимости, характерная для данного образца.

Как видно из рис. 2, в области сильных предпробойных полей энергия активации линейно уменьшается с ростом электрического поля и может быть описана формулой

$$E_a = E_g/2 - \alpha F, \quad (2)$$

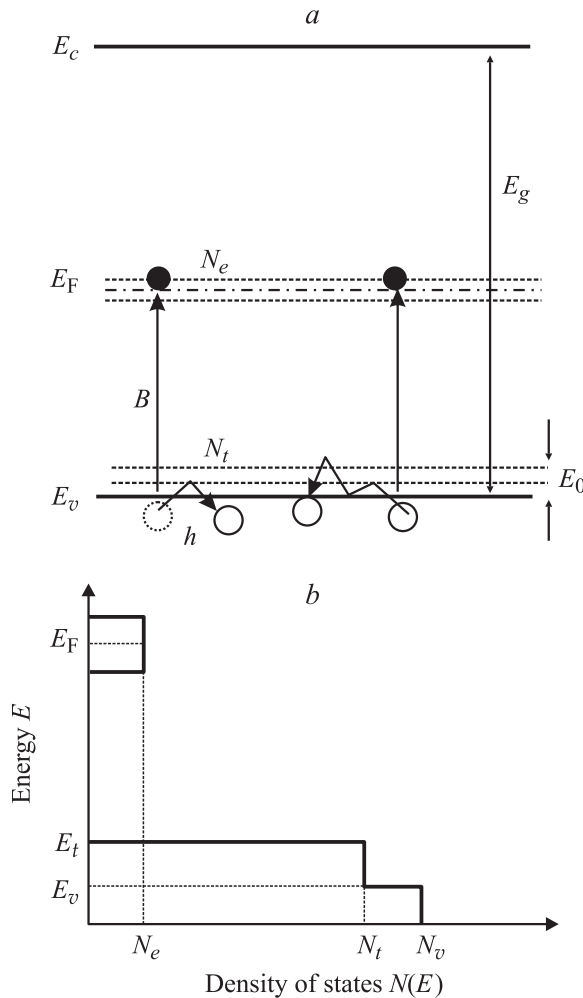
где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\alpha$  — характеризующая данный материал постоянная величина с размерностью [Кл · м].

При значениях напряженности электрического поля, много меньших, предпробойных, энергия активации стремится к значению энергии, примерно соответствующей половине запрещенной зоны ХСП.

### 3. Обсуждение результатов

Для объяснения полученных экспериментальных результатов используется модель, в которой допускается, что в сильном электрическом поле происходит внутренняя эмиссия носителей заряда — дырок, поскольку ХСП являются, как правило, полупроводниками  $p$ -типа проводимости. В качестве эмиссионных центров могут выступать дефекты, например, центры с отрицательной корреляционной энергией в соответствии с [1], с уровнями энергии, расположенными вблизи середины запрещенной зоны. Неравновесные носители, эмиттированные электрическим полем, захватываются мелкими ловушками, расположенными в хвосте валентной зоны. Таким образом, под действием электрического поля происходит перераспределение дырок между глубокими и мелкими уровнями. На рис. 3 показаны энергетические диаграммы и процессы электронного обмена, характеризующие использованный при моделировании подход. Рис. 3, *a* иллюстрирует процессы эмиссии дырок с эмиссионных центров с концентрацией  $N_e$  и их захват на мелкие ловушки с концентрацией  $N_l$ . Через величину  $V$  обозначен эмиссионный барьер, в дальнейшем его величина принимается равной  $E_g/2$ .

Как известно, энергетический спектр локализованных состояний в запрещенной зоне ХСП может иметь сложный характер, однако на стационарную (статическую) проводимость оказывают в основном влияние центры с энергетическими уровнями, расположенными вблизи уровня Ферми, а на подвижность носителей влияние оказывает в основном захват носителей мелкими уровнями. Данный процесс в упрощенном виде показан на рис. 3, *b*. Как следует из рисунка, при расчетах было принято допущение, что распределение концентрации



**Рис. 3.** Энергетические диаграммы аморфного материала: *a* — перераспределение заряда между уровнями в сильных электрических полях; *b* — распределение плотности электронных состояний.  $E_c$  — зона проводимости,  $E_v$  — валентная зона,  $E_F$  — уровень Ферми.

эмиссионных центров и мелких ловушек — непрерывное и постоянное в определенном интервале энергий, который оказывает определяющее влияние на проводимость образца. Такой подход значительно упрощает расчеты. Однако его применение справедливо для ограниченного диапазона температур, поскольку изменение температуры может приводить к изменению положения уровня Ферми и соответственно изменению концентрации  $N_e$ , если распределение уровней эмиссионных центров не постоянно вблизи середины запрещенной зоны.

При расчетах предполагалось, что увеличение вероятности эмиссии  $P$  в электрическом поле подчиняется наблюдаемым в экспериментах зависимостям (1) и (2), при  $\alpha = qL_a$ , где  $q$  — заряд электрона,  $L_a$  — активационная длина в соответствии с [9]. Таким образом, имеем следующее выражение:

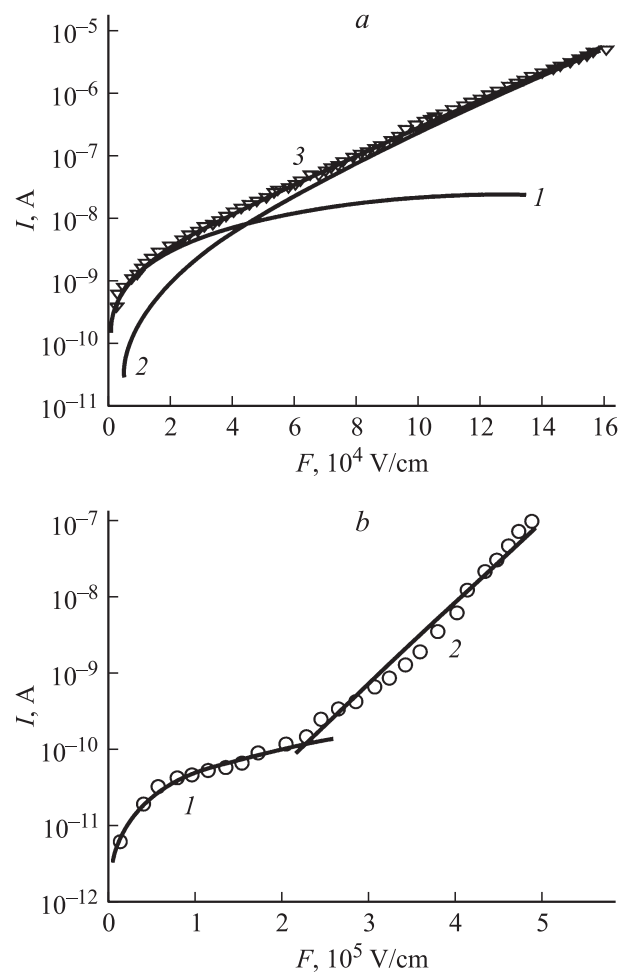
$$P = \exp\left(-\frac{B - qL_a F}{kT}\right). \quad (3)$$

Допускалось, что распределение электрического поля между электродами однородно и  $F = V/d$ . Поскольку все исследованные образцы обладали дырочной проводимостью, в расчетах электронная проводимость не учитывалась.

В высоких полях ток через образец определяется равновесными и неравновесными дырками, возникающими за счет полевой эмиссии:

$$I = G_s q \mu_p V \left[ N_v \exp\left(-\frac{B}{kT}\right) + N_e \exp\left(-\frac{B - qL_a F}{kT}\right) \right], \quad (4)$$

где  $G_s = S/d$  — коэффициент, характеризующий геометрию образца,  $\mu_p$  — подвижность дырок,  $N_v$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне,  $N_e$  — концентрация эмиссионных центров. Поскольку, как правило,  $N_v \gg N_e$ , то первое слагаемое в уравне-



**Рис. 4.** Зависимости тока  $I$  от напряженности электрического поля  $F$ : *a*: GST, точки — эксперимент при  $T = 153$  К, сплошные кривые — расчет при  $L_a = 9$  нм,  $\mu_p = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/(В · с),  $N_v = 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $N_e = 10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $B = 0.3$  эВ ( $I$  — ток равновесной проводимости,  $2$  — эмиссионный ток,  $3$  — суммарный ток). *b*: As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, точки — эксперимент при  $T = 300$  К, сплошные кривые — расчет при  $L_a = 29$  нм,  $\mu_p = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/(В · с),  $N_v = 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $N_e = 5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $B = 0.72$  эВ ( $I$  — ток равновесной проводимости,  $2$  — эмиссионный ток).

нии (4) доминирует при низких полях, второе при сильных. Сравнение (4) с эмпирическими зависимостями (1) и (2) показывает, что в области сильных полей между эмпирическими коэффициентами и параметрами материала, используемыми в модели, должны существовать следующие соотношения:

$$A_s = G_s q \mu_p N_e, \quad \alpha = q L_a.$$

Эти соотношения позволяют из экспериментальных зависимостей определить такие параметры модели, как  $N_e$  и  $L_a$ . Так, например, из кривой (1) на рис. 2 следует, что активационная длина  $L_a \approx 10$  нм и слабо зависит от электрического поля. В частности, при изменении поля от 20 до 250 кВ/см  $L_a$  изменяется примерно от 13 до 9 нм. На рис. 4 для двух различных образцов, измеренных в различных условиях, приведены экспериментальные зависимости тока от напряженности электрического поля, а также зависимости, рассчитанные по формуле (4). Как видно, соответствие между экспериментальными и расчетными кривыми вполне удовлетворительное.

#### 4. Заключение

Рассмотренная в работе эмиссионная модель, основанная на обобщении эмпирической зависимости электропроводности от электрического поля, дает возможность выполнить расчеты, результаты которых удовлетворительно согласуются с экспериментальными зависимостями, что позволяет по температурным зависимостям электропроводности в сильных полях определить характеристики эмиссионных центров. Для измеренных образцов концентрация таких центров  $N_e$  находится в пределах от  $10^{18}$  до  $10^{19}$  см $^{-3}$ , длина активации эмиссионной проводимости  $L_a$  изменяется от 10 до 30 нм. Для объяснения наблюдаемой экспоненциальной зависимости от электрического поля в работах [15,16] предложена теоретическая модель активированной электрическим полем прыжковой проводимости, дающая вероятность эмиссии с глубоких центров, близкую к (3). Наблюдаемая в данной модели зависимость энергии тепловой активации проводимости коррелирует с результатами работы [16].

Авторы выражают благодарность Ю.В. Ануфриеву и А.Р. Файрушину за помощь в проведении экспериментов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-03-00651).

#### Список литературы

- [1] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979)].

- [2] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [3] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. *Радиотехника и электроника*, **8** (12), 2097 (1963).
- [4] S.R. Ovshinsky. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1450 (1968).
- [5] S.R. Ovshinsky, H. Fritzsche. *IEEE Trans. Electron Devices*, **2**, 91 (1973).
- [6] A.L. Lacaíta. *Sol. St. Electron.*, **50**, 24 (2006).
- [7] A.C. Warren. *IEEE Trans. Electron Devices*, **2**, 123 (1973).
- [8] P.J. Walsh, J.E. Hall, R. Nicolaides, S. Defeo, P. Calella, J. Kuchmas, W. Doremus. *J. Non-Cryst. Sol.*, **2**, 107 (1970).
- [9] J.M. Marshall, G.R. Miller. *Phil. Mag.*, **B27**, 1151 (1973).
- [10] K.D. Tsendin. *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, **9**(10), 3035 (2007).
- [11] D. Adler, M. Shur, M. Silver, S. Ovshinsky. *J. Appl. Phys.*, **51** (6), 3289 (1980).
- [12] A. Pirovano, A.L. Lacaíta, F.P. Pelizzer, S.A. Kostylev, A. Benevenuti. *IEEE Trans. Electron Devices*, **51**, 714 (2004).
- [13] E.A. Fagen, H. Fritzsche. *J. Non-Cryst. Sol.*, **2**, 170 (1970).
- [14] E. Voronkov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **353**, 2591 (2007).
- [15] D. Ielmini, Y. Zhang. *J. Appl. Phys.*, **102**, 054 517 (2007).
- [16] D. Ielmini. *Phys. Rev. B*, **78**, 035 308 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Electrical conductivity of amorphous chalcogenide alloy films in high electric fields

E.N. Voronkov, S.A. Kozyukhin\*

Moscow Power Engineering Institute  
(Technical University),  
111250 Moscow, Russia

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

**Abstract** The field and temperature dependences of conductivity of amorphous chalcogenide compounds thin films have been studied. Experiments demonstrated that under the fields above  $10^4$  V/cm the exponential dependence of the current on the applied field took place. The temperature activation energy of the conductivity dependence decreased with the electric field was increased. The experimental results are explained in the model, based on the assumption, that electric field stimulates a hole emission from the deep traps and that the mobility of holes is controlled by shallow traps. The results of calculations coincide with experimental data, if the effective hole mobility equals  $\sim 10^{-2}$  cm $^2$ /(V · s), the concentration of deep traps is  $\sim (10^{18} - 10^{19})$  cm $^{-3}$ , and the activation length which characterizes influence of electric field is  $\sim (10 - 30)$  nm.