

Нелинейность вольт-амперных характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводников, обусловленная многофононной туннельной ионизацией U -минус центров

© Н.А. Богословский[¶], К.Д. Цэндин*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 19 марта 2009 г. Принята к печати 28 марта 2009 г.)

Рассмотрено поведение U -минус центров в сильных электрических полях. Показано, что многофононная туннельная ионизация U -минус центров в халькогенидных стеклообразных полупроводниках приводит к существенному увеличению числа электронов проводимости и, как следствие, к сильной нелинейности вольт-амперной характеристики. Данный механизм нелинейности хорошо объясняет экспериментально наблюдаемую вольт-амперную характеристику халькогенидных стеклообразных полупроводников, используемых в настоящее время в качестве ячеек памяти.

PACS: 71.20.Nr, 71.23.-k, 71.23.Cq, 71.55.Jv

1. Введение

В настоящее время наблюдается взрыв интереса к элементам памяти, запись информации на которых реализуется за счет индуцированного электрическим полем фазового перехода стекло-кристалл в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП). Переход из стеклообразного полупроводникового состояния с высоким электрическим сопротивлением в кристаллическое металлическое состояние происходит на фоне сильной нелинейности вольт-амперной характеристики (ВАХ) ячеек памяти из ХСП. Существуют различные модели, описывающие нелинейность ВАХ ХСП, краткий обзор которых приведен в [1]. Однако ни одна из них не может адекватно описать процессы, происходящие при записи информации. Среди авторов также нет единого мнения о природе нелинейности ВАХ в сильных полях [1,2].

Сегодня общепризнанным является наличие в ХСП высокой концентрации дефектов с отрицательной корреляционной энергией, так называемых U -минус центров, впервые введенных в работе [3]. Такие дефекты определяют положение уровня Ферми и тем самым проводимость в слабом электрическом поле. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка связать нелинейность ВАХ ХСП в сильном поле с туннельной ионизацией U -минус центров.

Важнейшей отличительной особенностью U -минус центров является то, что в основном состоянии они не нейтральны, поскольку суммарная энергия пары заряженных состояний D^+ и D^- оказывается меньше, чем удвоенная энергия нейтрального состояния D^0 [1–4]. Отрицательная корреляционная энергия U^- обычно существенно превосходит тепловую энергию по абсолютной величине, поэтому относительная концентрация центров

в состоянии D^0 может быть положена равной нулю. Согласно [5], положительными центрами могут являться трехкратно координированные атомы халькогена, а отрицательными — однократно координированные.

В электрическом поле равновесные концентрации отрицательно и положительно заряженных центров различны, следовательно, для расчета ВАХ в сильном поле необходимо рассмотреть процессы ионизации нейтральных и отрицательно заряженных центров, а также процессы захвата электронов на ионизованные центры:

$$\begin{aligned} D^- &\leftrightarrow D^0 + e, \\ D^0 &\leftrightarrow D^+ + e. \end{aligned} \quad (1)$$

Для описания процессов ионизации центров будем использовать модель многофононной туннельной ионизации (МТИ), построенную в работах [6–8]. Согласно этой модели, сначала происходит тепловое возбуждение электронов до некоторого уровня энергии, затем возбужденные электроны туннелируют через потенциальный барьер, создаваемый электрическим полем в присутствии поля кулоновского центра (рис. 1) при ионизации D^0 , или через треугольный барьер (рис. 2) при ионизации D^- центра. Различие потенциалов связано с тем, что в первом случае ионизация электрона происходит в притягивающем поле D^+ центра, а во втором случае в короткодействующем поле нейтрального центра D^0 . Модель МТИ является простой и позволяет получать аналитические результаты. Однако, как будет показано далее, приведенные в [6] расчеты вероятности МТИ притягивающего центра применимы лишь в достаточно узком диапазоне электрических полей, поэтому для широкого диапазона полей необходимо провести более точные вычисления.

В настоящей работе предложен метод, позволяющий вычислять вероятность термоионизации притягивающего центра в широком диапазоне электрических полей.

[¶] E-mail: bogoslowsky@mail.ru

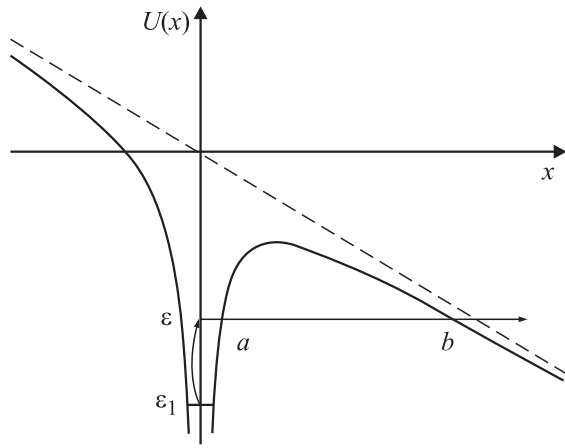


Рис. 1. Потенциал притягивающего центра. ε — энергия уровня, с которого происходит туннелирование, ε_1 — основной уровень энергии D^0 центра. (a, b) — классически недоступная область.

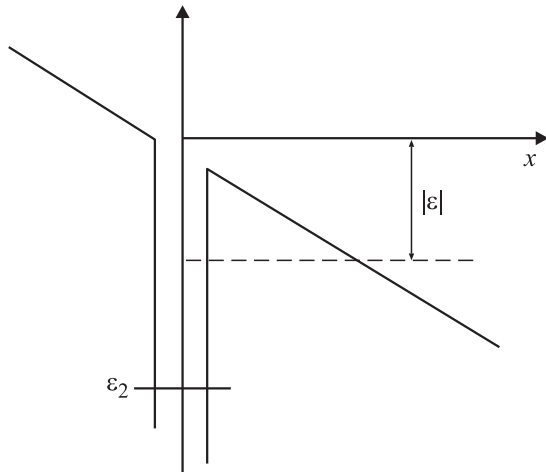


Рис. 2. Потенциал нейтрального центра в электрическом поле. ε_2 — основной уровень энергии D^- центра.

Затем полученная зависимость вероятности термоионизации притягивающего центра использована для расчета нелинейной ВАХ халькогенидного стеклообразного полупроводника.

2. Вероятность многофононной туннельной ионизации притягивающего центра

Рассмотрим центр, на котором в связанном состоянии находится электрон. Колебания решетки приводят к изменению его энергии связи. Следуя [6], будем считать, что главную роль в движении электронного уровня играет одна мода локальных колебаний, т. е. воздействие колебаний на электронный уровень может быть описано зависимостью от одной координаты x . Фактически роль

такой координаты может играть не только линейная координата, но и валентный угол [9].

Для вычисления проводимости, связанной с МТИ U -минус центров, необходимо найти равновесные концентрации отрицательно заряженных центров D^- , нейтральных центров D^0 , а также положительно заряженных центров D^+ , которые определяются скоростями ионизации и захвата электронов. Наибольший интерес представляет ионизация притягивающих центров D^0 , поскольку движение электронов на таких центрах происходит в суммарном потенциале положительно заряженного остова и приложенного внешнего электрического поля E

$$U(x) = -Eex - \frac{e^2}{|x|}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона. Процесс ионизации D^- центров подробно рассмотрен в (6).

В электрическом поле, согласно эффекту Пула-Френкеля, уменьшается потенциал ионизации электрона, а также появляется возможность туннельного просачивания электронов с меньшей энергией в область сплошного спектра (рис. 1).

Точное решение задачи о туннелировании электрона через потенциальный барьер требует решения уравнения Шредингера, однако можно показать, что в данной задаче выполняется условие применимости квазиклассического приближения, которое позволяет записать аналитическое выражение для вероятности туннелирования в виде [10]

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m|\varepsilon - U(x)|} dx\right), \quad (3)$$

где ε — энергия уровня, с которого происходит туннелирование, отсчитываемая от границы сплошного спектра в отсутствие поля, a и b — классические точки поворота, m — масса электрона.

В работах [6,8] интеграл (3) вычислен аналитически, при этом кулоновский потенциал учтен как поправка к потенциалу электрического поля. С учетом описанных приближений для вероятности туннелирования электрона $D(\varepsilon)$ получено [6]

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}|\varepsilon|^{3/2}}{Ee\hbar}\right) \times \exp\left(\frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{|\varepsilon|}} \ln\left(\frac{8\sqrt{2m}|\varepsilon|^{3/2}}{Ee\hbar}\right)\right). \quad (4)$$

Полная вероятность МТИ центра в зависимости от величины приложенного электрического поля получается интегрированием вероятности туннелирования, умноженной на вероятность термической активации до

соответствующего уровня энергии

$$\tilde{\varepsilon}(E) \propto \int \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{KT^*}\right) D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5)$$

Здесь T^* — эффективная электронная температура, определяемая соотношением $\frac{1}{KT^*} = \frac{2\tau_2}{\hbar} = \frac{1}{KT} + \frac{2\tau_1}{\hbar}$, где τ_2 имеет смысл характерного времени туннелирования, а величина $\frac{\hbar}{2\tau_1}$ имеет порядок энергии фонона.

Интегрирование в формуле (5) проведено по методу перевала, логарифм в выражении для вероятности туннелирования (4) считался медленно меняющейся величиной [6,8].

Необходимо отметить, что использованная при вычислениях так называемая перевальная энергия $\varepsilon_m = -\frac{E^2 e^2 \tau_2^2}{2m}$ может лежать как выше энергии ионизации центра в случае малых электрических полей, так и ниже основного уровня энергии электрона на центре ε_1 в случае больших полей. В этих случаях метод перевала не может быть применен.

В результате интегрирования выражения (5) для вероятности МТИ электрона получено [6]

$$\tilde{\varepsilon}(E) \propto \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{KT} + \frac{E^2 e^2 \tau_2^3}{3\hbar m} + 2 \frac{me^2}{Ee\tau_2\hbar} \ln\left(\frac{4E^2 e^2 \tau_2^3}{\hbar m}\right)\right). \quad (6)$$

Случай больших электрических полей разобран в [6] отдельно. В этом случае происходит прямая туннельная ионизация электронов, которую также называют холодной эмиссией, поскольку туннелирование электронов происходит с основного состояния на центре в зону проводимости. Вероятность ионизации в этом случае приблизительно равна вероятности туннелирования через треугольный потенциальный барьер, кулоновский потенциал считается малым по сравнению с потенциалом электрического поля [6]

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}|\varepsilon_1|^{3/2}}{eE\hbar}\right). \quad (7)$$

Несмотря на то, что выражение для вероятности термоионизации притягивающего центра удалось получить аналитически, диапазон электрических полей, при которых полученное выражение применимо, мал. Для вычисления проводимости в широком диапазоне электрических полей необходимо более точное вычисление вероятности туннелирования $D(\varepsilon)$, а также последующее точное вычисление полной вероятности МТИ согласно формуле (5).

3. Вероятность туннелирования

Покажем, как в квазиклассическом приближении можно точно вычислить вероятность туннелирования электрона с притягивающего центра.

Подставим выражение (2) в интеграл (3):

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m\left|\varepsilon + Eex + \frac{e^2}{x}\right|} dx\right). \quad (8)$$

Здесь пределы интегрирования определяются из равенства потенциала центра и энергии туннелирования $a, b = \frac{-\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 - 4Ee^3}}{2Ee}$. Для удобства записи введем обозначения $x_0 = \frac{-\varepsilon}{2Ee}$ и $c^2 = \left(\frac{\varepsilon}{2Ee}\right)^2 - \frac{e}{E} = \left(\frac{b-a}{2}\right)^2$, тогда интеграл (8) запишется в виде

$$\int_a^b \sqrt{eE} \sqrt{\frac{c^2 - (x - x_0)^2}{x}} dx. \quad (9)$$

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

$$\sqrt{c^2 - (x - x_0)^2} = c - \frac{1}{c} \frac{(x - x_0)^2}{2!} - \frac{3}{c^3} \frac{(x - x_0)^4}{4!} \dots \quad (10)$$

Преимущества данного разложения в том, что оно содержит только четные слагаемые и хорошо сходится на интервале (a, b) , поэтому при вычислениях необходимо суммировать небольшое количество слагаемых.

В результате преобразования (10) интеграл (9) выражается в виде суммы интегралов вида

$$\int_a^b \frac{(x - x_0)^k}{\sqrt{x}} dx. \quad (11)$$

Такие интегралы легко вычисляются аналитически для каждого значения параметра k .

4. Вероятность многофононной туннельной ионизации

Для вычисления вероятности МТИ притягивающего центра подставим рассчитанную вероятность туннелирования электрона в интеграл (5). Интегрирование от основного уровня энергии до энергии ионизации (рис. 1) проводим численно из-за громоздкости выражения для вероятности туннелирования. Интеграл от энергии ионизации до бесконечности вычислим аналитически. Данный интеграл описывает увеличение вероятности ионизации, связанное с эффектом Пула-Френкеля. Отметим, что вклад эффекта Пула-Френкеля в увеличение вероятности МТИ притягивающего центра является значимым даже при достаточно больших полях.

Чтобы показать преимущества описанного подхода, на рис. 3 построена рассчитанная зависимость вероятности МТИ от величины электрического поля (кривая 1) на одном графике с зависимостью из формулы (6) (кривая 2). Для того чтобы показать область применимости последней, график построен для центра с энергией $\varepsilon_1 = 2.5$ эВ.

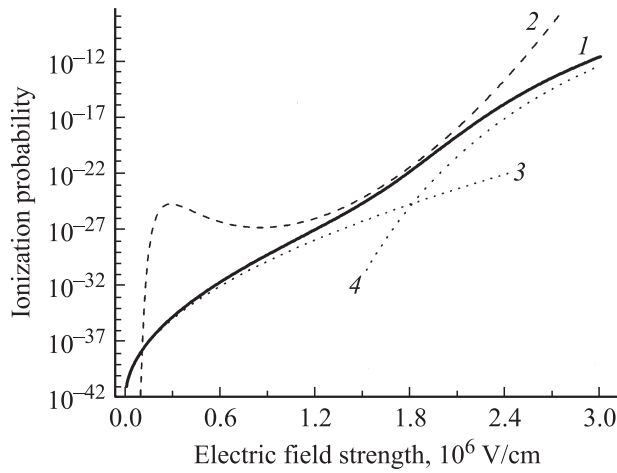


Рис. 3. Зависимость вероятности ионизации от величины приложенного электрического поля для центра с энергией $\epsilon_1 = 2.5$ эВ. 1 — рассчитанная вероятность МТИ, 2 — вероятность ионизации по формуле (6), 3 — прямая туннельная ионизация, 4 — ионизация Пула–Френкеля.

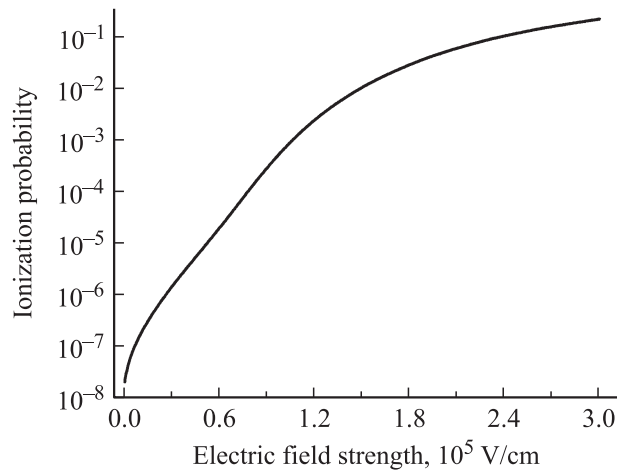


Рис. 4. Рассчитанная зависимость вероятности термоионизации для центра с энергией уровня $\epsilon_1 = 0.6$ эВ. Хорошо виден переход от МТИ к прямому туннелированию.

Также на графике показаны вероятности надбарьерной ионизации (кривая 3) и прямой туннельной ионизации с основного уровня энергии (кривая 4). Реальные энергии U -минус центров в ХСП порядка 0.6 эВ, вероятность МТИ такого центра показана на рис. 4.

Из рис. 3 видно, что описанный в [6,8] метод вычисления вероятности туннельной ионизации притягивающего центра совпадает с точными результатами только для полей в диапазоне 1.5–2 МВ/см.

В пользу предложенного в настоящей работе метода следует также отметить, что даже при учете первых трех слагаемых в разложении (11) ошибка вычисления вероятности термоионизации во всем диапазоне электрических полей составляет менее 10 процентов.

5. Изотермическая вольт-амперная характеристика

Известно, что в слабых электрических полях увеличение вероятности ионизации электрона в основном связано с уменьшением энергии ионизации, т. е. с эффектом Пула–Френкеля. Вероятность туннелирования через барьер в слабых полях крайне мала. При увеличении приложенного электрического поля главную роль начинают играть электроны, туннелирующие через барьер с некоторого возбужденного уровня энергии. В этой области полей вероятность ионизации достаточно хорошо описывается формулой (6). При дальнейшем увеличении приложенного электрического поля увеличивается доля электронов, туннелирующих с основного уровня энергии. Другими словами, происходит прямая туннельная ионизация. В терминах [6,8] прямая туннельная ионизация происходит, когда перевальная энергия ϵ_m опускается ниже энергии основного уровня электрона на центре ϵ_1 .

Как уже было сказано выше, для вычисления проводимости необходимо найти равновесные концентрации отрицательно заряженных ионов D^- , нейтральных центров D^0 , а также положительно заряженных ионов D^+ , которые определяются из соотношений между вероятностями ионизации и захвата электрона. Согласно принципу детального равновесия запишем выражения для скоростей реакций (1):

$$\frac{D^0 n}{D^-} = N_c \exp\left(\frac{\epsilon_1}{KT} + \frac{E^2 e^2 \tau_2^3}{3\hbar m}\right), \quad (12)$$

$$\frac{D^+ n}{D^0} = N_c \exp\left(\frac{\epsilon_2}{KT} + \omega\right). \quad (13)$$

Здесь N_c — эффективная концентрация электронов на краю зоны проводимости, через ω обозначен логарифм численно рассчитанной вероятности термоионизации притягивающего центра. Поскольку относительная концентрация центров в состоянии D^0 мала, выполняется соотношение [2,4]

$$D^+ = D^-. \quad (14)$$

Решая совместно уравнения (12)–(14), получим выражение для концентрации электронов проводимости

$$n = N_c \exp\left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2KT} + \frac{E^2 e^2 \tau_2^3}{6\hbar m} + \frac{\omega}{2}\right). \quad (15)$$

Важно понимать, что данное выражение получено в приближении малости концентрации свободных электронов, так что выполняется условие (14). Полученная зависимость концентрации электронов от величины приложенного электрического поля может быть использована для построения изотермической ВАХ. Будем считать, что подвижность носителей не зависит от величины приложенного поля, следовательно, проводимость материала пропорциональна количеству свободных электронов:

$$\sigma(E) = en(E)\mu. \quad (16)$$

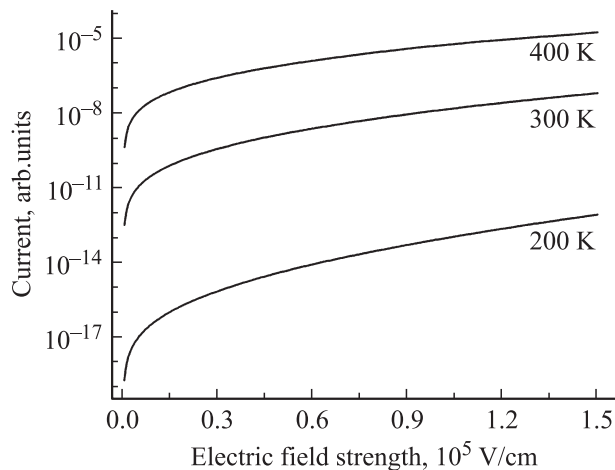


Рис. 5. Изотермическая ВАХ при различных значениях температуры.

В соответствии с полученной зависимостью проводимости от величины приложенного электрического поля построим ВАХ (рис. 5).

Известно, что в ХСП логарифм тока в широком диапазоне электрических полей линейно зависит от величины приложенного поля [9]. Одним из важнейших результатов нашей работы является зависимость, близкая к линейной. По нашему мнению, небольшое отклонение от линейности может быть связано с тем, что в наших вычислениях не учтен джоулев разогрев.

Следует отметить, что кривые на рис. 5 сильно отличаются по величине проводимости. Экспериментальное отличие в этом диапазоне температур и полей значительно меньше. Однако мы считаем, что небольшое различие между кривыми может быть связано как с меньшей энергией центров ϵ_1 , так и с джоулевым разогревом.

Несмотря на большой объем экспериментальных данных, в настоящий момент не существует модели, объясняющей экспоненциальную зависимость тока от приложенного электрического поля. Так, логарифм тока, связанного с эффектом Пула-Френкеля, пропорционален корню от приложенного поля, а логарифм тока термостимулированной туннельной ионизации через треугольный барьер пропорционален квадрату приложенного поля [6,8].

В модели многофононной туннельной ионизации квазилинейная зависимость логарифма тока от приложенного электрического поля получается в результате суммарного влияния эффекта Пула-Френкеля и термостимулированной туннельной ионизации U -минус центров.

6. Заключение

Построена модель изотермической проводимости халькогенидных стеклообразных полупроводников, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными в сильных электрических полях. Для того чтобы полу-

чить характерную для многих халькогенидных стеклообразных полупроводников S -образную вольт-амперную характеристику, в данной модели необходимо учесть нагрев пленки протекающим током, таким образом будет реализован механизм положительной обратной связи, необходимой для возникновения S -образности.

Показано, что нелинейная проводимость халькогенидных стеклообразных полупроводников может быть связана с многофононной туннельной ионизацией U -минус центров в электрическом поле.

Работа поддержана аналитической ведомственной целевой программой „Развитие научного потенциала высшей школы“, проект 988 и программой фундаментальных исследований президиума РАН № 27 (раздел 2 — Наноматериалы).

Список литературы

- [1] К.Д. Цэндин. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (СПб., Наука, 1996).
- [2] D. Adler, M.S. Shur, M. Silver, S.R. Ovshinsky. *J. Appl. Phys.*, **51** (6), 3289 (1980).
- [3] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975).
- [4] K.D. Tsendin. *J. Opt. Adv. Mater.*, **10** (9), 3035 (2007).
- [5] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.*, **22** (37), 1504 (1976).
- [6] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., Изд-во ПИЯФ РАН, 1997) гл. 10.
- [7] В. Карпус, В.И. Перель. *ЖЭТФ*, **91**, 2319 (1986).
- [8] В.Н. Абакумов, В. Карпус, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **22**, 262 (1988).
- [9] К.Д. Цэндин. *Физика и химия стекла*, **4** (26), 495 (2000).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика* (М., Физматлит, 2004) т. 3, с. 209.

Редактор Л.В. Беляков

Nonlinearity of chalcogenide glassy semiconductors current-voltage characteristic caused by multiphonon tunnel ionization of negative- U -centers

N.A. Bogoslawsky, K.D. Tsendin*

Saint-Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Probability of multiphonon tunnel ionization of attractive center in the semiclassical approximation has been calculated for a wide range of electric fields. Obtained results have been used to calculate nonlinear current-voltage characteristics of semiconductors with negative- U -centers. Experimentally measured nonlinear current-voltage characteristics of chalcogenide glassy semiconductors, which are used today as nonvolatile memory cells, can be well explained by considered model of nonlinearity.