

УДК 621.315.592

Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках

Обзор

© Н.А. Богословский[¶], К.Д. Цэндин

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

(Получен 19 октября 2011 г. Принят к печати 14 ноября 2011 г.)

Эффекты переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках известны уже почти полвека. Однако до сегодняшнего дня физика этих эффектов остается неизвестной. В последнее время интерес к данному вопросу вызван интенсивными разработками элементов энергонезависимой памяти нового поколения на основе фазового перехода халькогенидное стекло—кристалл. В данной работе приведен обзор основных экспериментальных закономерностей эффектов переключения и памяти, сделан обзор и анализ моделей эффекта переключения. Рассмотрены основные характеристики элементов памяти с изменяемым фазовым состоянием и используемых материалов. На основании этого сформулированы преимущества современных элементов фазовой памяти по сравнению с элементами памяти первого поколения.

1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники 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 соединения, содержащие атомы халькогенов, и в одном из таких соединений, синтезированном совместно с Горюновой, они обнаружили полупроводниковые свойства, которые сочетались со всеми свойствами стеклообразного состояния [1]. По словам лауреата нобелевской премии по физике сэра Нэвилла Мотта, это открытие положило начало целому направлению физики — физике неупорядоченных полупроводников [2].

Сразу же после открытия халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) начались интенсивные исследования этих материалов. Результаты исследований, проведенных в конце 1950-х—начале 1960-х годов, изложены в обзоре Коломийца [3]. Необычные физические свойства ХСП нашли практическое применение при создании линз и призм для инфракрасного диапазона, а также в телевизионных передающих трубках типа „видикон“.

В 1962 г. Пирсон [4] сообщил о наблюдении на вольт-амперной характеристике (ВАХ) стекол системы As-Te-J участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением. В 1963 г. Коломиец и Лебедев при приложении к стеклам системы TI-As-Se(Te) пилообразных импульсов напряжения также наблюдали S-образную ВАХ [5]. Они обнаружили, что переход образца в состояние с низким сопротивлением (проводящее состояние — *on state*) зависит не только от величины напряжения, но и от длительности импульса. При приложении прямоугольных импульсов напряжения наблюдалось скачкообраз-

ное уменьшение сопротивления образца после некоторого времени задержки. Характерное значение времени задержки составляло несколько десятков микросекунд и быстро уменьшалось при увеличении напряжения. Кроме того, было обнаружено, что образец сохраняет проводящее состояние в течение нескольких десятков микросекунд после снятия напряжения, переходя затем в исходное состояние с высоким сопротивлением (*off state*). Впоследствии эффект обратимого скачкообразного уменьшения сопротивления ХСП в сильных электрических полях был назван эффектом переключения (рис. 1, а).

Аналогичные результаты были получены в 1968 г. Овшинским на составе $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ (STAG) [6]. Он отметил, что в полях до 10^4 В/см сопротивление материала постоянно, а при дальнейшем увеличении поля сопротивление монотонно убывает. После того, как приложенное напряжение становится больше некоторого порогового значения V_{th} , происходит быстрое переключение в проводящее состояние вдоль линии нагрузки. В проводящем состоянии напряжение на образце остается постоянным, а ток может меняться в широких пределах. На основании этого Овшинский сделал вывод

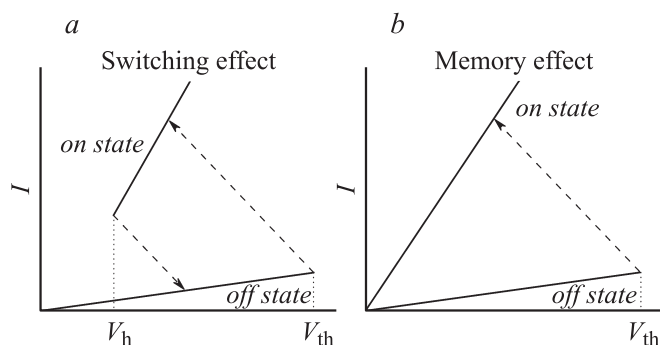


Рис. 1. Эффект переключений (а) и эффект памяти (б).

[¶] E-mail: nikitabogoslavskiy@gmail.com

о возникновении в образце шнура тока. Он также наблюдал, что пороговое напряжение V_{th} пропорционально толщине пленки, а напряжение в проводящем состоянии V_h практически не зависит от толщины. Это позволило предположить, что в проводящем состоянии падение напряжения происходит в области вблизи электродов. Кроме того, Овшинский проделал 30 тысяч циклов переключения на одном устройстве, чем продемонстрировал стабильность эффекта переключения.

Необходимо отметить, что структуры с S -образными ВАХ были известны достаточно давно, в частности ВАХ такого вида обладают термисторы. Однако в работах [5,6] при переключении наблюдали резкий скачок вдоль линии нагрузки, вызванный образованием шнура тока. Поэтому изначально эффектом переключения было принято называть именно резкий скачок по току и напряжению. Однако в современных ячейках памяти размер активной области в десятки раз меньше характерного радиуса шнура, поэтому ток течет однородно по всей ячейке и наблюдается плавная S -образная ВАХ. Тем не менее, в основе этой S -образности лежат те же физические механизмы, поэтому в дальнейшем мы будем говорить об эффекте переключения также применительно к современным ячейкам с плавной S -образной ВАХ.

Овшинский в работе [6] впервые наблюдал, что на некоторых составах после эффекта переключения возникает перестройка локальной структуры и состояние с низким сопротивлением сохраняется даже при отсутствии напряжения. Данный эффект получил название эффекта памяти (рис. 1, *b*).

После открытия эффекта памяти достаточно быстро стало ясно, что этот эффект связан с переходом материала из аморфного стеклообразного состояния в кристаллическое состояние с низким сопротивлением [7]. 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 T_g , то кристаллизация (запись) происходит за очень малое время. Чтобы снова перевести материал в аморфное состояние (стирание), необходимо разогреть его выше температуры плавления T_m и быстро охладить (рис. 2). При этом материал не успевает закристаллизоваться и остается аморфным. Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние может быть произведен путем нагрева активной области импульсом света, что было впервые реализовано в работе [8].

Что касается физики эффекта переключения, то она 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, т.е. от состояния с памятью.

Работы Горюновой и Коломийца [1], Коломийца и Лебедева [5] и Овшинского [6], выполненные в

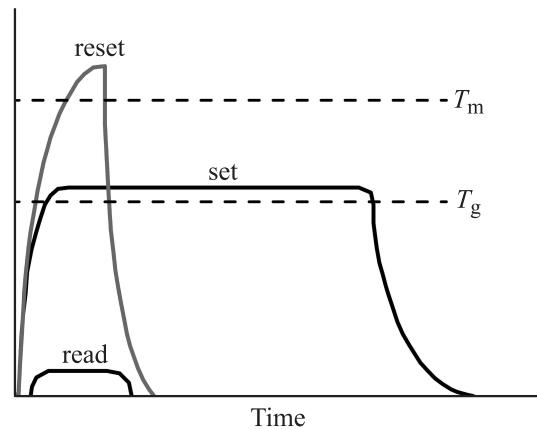


Рис. 2. Температура активной области при записи (set) и стирании (reset).

1950-х–1960-х годах, заложили основу для интенсивных исследований последнего десятилетия в области разработки элементов памяти на ХСП. Поэтому мы хотим обратить внимание на статью [9], вышедшую в журнале „Physics Today“ в 1969 г., в которой говорится об открытии Коломийцем и Горюновой электронной проводимости халькогенидных стекол и сказано, что Коломийец и Лебедев наблюдали переключение в ХСП состава $TlAs(Se,Te)$.

Однако именно работа Овшинского, в которой он наряду с эффектом переключения впервые наблюдал эффект памяти [6], вызвала лавинообразное увеличение интереса к ХСП, поскольку Овшинский указал на возможность коммерческого использования этих материалов в качестве активной области электронных ключей и ячеек памяти. В последующие годы физике и технике эффектов переключения и памяти было посвящено огромное количество работ, результаты которых подробно изложены в монографиях и обзорах [10–15].

В соответствии с лежащими в основе эффекта памяти физическими процессами, элементы памяти на основе ХСП получили название памяти с изменяемым фазовым состоянием или фазовой памяти, а в англоязычной литературе — Phase Change Memory (PCM), Phase Change Random Access Memory (PRAM) и Ovonyx Unified Memory (OUM).

Длительные попытки создать на основе ХСП надежные электронные ключи или ячейки 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.

Новый этап интенсивных исследований эффекта переключения и памяти в ХСП начался в 90-х годах, после того как группа японских ученых предложила использовать ХСП системы $Ge-Sb-Te$ (GST) в перезаписываемых оптических дисках [16]. Малое время записи, а также большой оптический контраст между аморфным и кристаллическим состояниями позволили использовать

материалы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и AgInSbTe для создания перезаписываемых CD, DVD, а также Blu-ray дисков.

Создание CD-RW дисков на основе ХСП системы GST продемонстрировало стабильность и высокую скорость фазовых переходов в материалах этой системы. Это позволило начать работы по созданию на основе эффекта памяти в материалах системы GST элементов памяти с электрической записью информации. Активные исследования в этом направлении начались в конце 1990-х гг. и продолжаются до настоящего времени.

Результаты этой работы изложены в большом количестве статей и обзоров. Свойства и структура материалов системы Ge-Sb-Te рассмотрены в обзорах [17–19], характеристики эффектов переключения и памяти — в обзорах [20–23]. В работе [24] описаны микроскопические модели эффекта памяти, а в недавнем обзоре [25] подробно описана технология РСМ и проведен анализ возможных областей ее применения. Поэтому основной задачей данного обзора мы будем считать обсуждение существующих моделей эффектов переключения и памяти, не претендуя на полноту охвата всех экспериментальных результатов.

Далее в разд. 2 будут приведены основные экспериментальные данные, касающиеся эффектов переключения и памяти. Затем в разд. 3 будут рассмотрены и проанализированы модели, выдвинутые для объяснения эффекта переключения, а в разд. 4 будет рассмотрена электронно-тепловая модель и проведено сравнение этой модели с экспериментальными данными как для старых материалов системы STAG, так и для современных материалов системы GST.

2. Основные экспериментальные закономерности эффектов переключения и памяти

2.1. Структура и электронные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников

В настоящее время одним из наиболее перспективных приложений ХСП считается использование этих материалов в элементах фазовой памяти. Для того чтобы успешно конкурировать с флэш-памятью, современные материалы для фазовой памяти должны удовлетворять ряду жестких требований.

- В обычных условиях материал должен существовать как в аморфной, так и в кристаллической фазе.
- При комнатной температуре время кристаллизации материала должно быть не менее нескольких десятков лет, а время кристаллизации при температуре записи не должно превышать нескольких десятков наносекунд.
- Должно наблюдаться различие между удельными сопротивлениями аморфной и кристаллической фаз не менее чем на порядок.
- Материал должен выдерживать большое количество циклов перезаписи.

Найти состав ХСП, который обладает всеми перечисленными свойствами, удалось не сразу. На первом этапе исследований халькогенидные стекла приготавливались путем охлаждения из расплава. Про такие материалы принято говорить, что они обладают высокой стеклообразующей способностью. Это значит, что при охлаждении макроскопического объема расплава при естественных условиях материал не успевает закристаллизоваться и остается аморфным. Чтобы впоследствии перевести материал в кристаллическое состояние, его необходимо отжечь при температуре порядка 200°C в течение нескольких часов.

Среди материалов с высокой стеклообразующей способностью наиболее полно был исследован состав $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$. Однако этот материал демонстрировал не очень хорошую воспроизводимость. После 10^4 циклов перезаписи параметры ячеек памяти начинали существенно изменяться. Как стало ясно теперь, это главным образом связано с выпадением фаз.

Исследование в этом направлении было недавно проведено в работе [26]. Показано, что при кристаллизации в однородном стеклообразном образце состава $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ происходит сегрегация фаз. В одной из фаз атомы Ge имеют четырех ближайших соседей на расстояниях, соответствующих sp^3 -гибридизованным связям, а в другой фазе эти расстояния значительно больше.

Как оказалось, не только $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, но и другие материалы с высокой стеклообразующей способностью не обладают достаточной скоростью записи и выдерживают сравнительно небольшое количество циклов перезаписи. Поэтому коммерческие элементы памяти на основе этих материалов так и не были созданы.

Как упомянул Ямада в докладе [27], в его группе поняли, что при высокой скорости охлаждения аморфизировать можно практически любой материал и поэтому нужно искать материалы, которые быстро кристаллизуются. В 1991 г. они показали, что материалы системы $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ обладают большим оптическим контрастом и высокой скоростью кристаллизации и предложили использовать ХСП этой системы в перезаписываемых оптических дисках [16].

Материалы системы Ge-Sb-Te обладают низкой стеклообразующей способностью и легко кристаллизуются. Для того, чтобы получить такой материал в аморфном состоянии, нужно охладить расплав за несколько десятков или сотен наносекунд, т.е. скорость охлаждения должна быть порядка 10^{10} К/с. Именно высокая скорость кристаллизации позволяет в современных ячейках памяти записывать информацию за время менее 50 нс. Однако при понижении температуры время кристаллизации экспоненциально растет и при комнатной температуре составляет около 100 лет [20]. Поэтому материалы системы Ge-Sb-Te успешно используются в современных носителях информации.

Принято считать, что для большинства материалов аморфная фаза сохраняет ближний порядок кристаллической фазы, поэтому свойства аморфной фазы во

многим схожи со свойствами кристалла. Однако для материалов системы Ge-Sb-Te это не так, в них расположение атомов в аморфном состоянии существенно отличается от кристаллической фазы, что приводит к значительному различию в удельном сопротивлении и большому оптическому контрасту. Эти уникальные свойства лежат в основе практических применений Ge-Sb-Te в качестве активной области элементов оптической и электрической памяти.

Впервые исследование материалов псевдобинарной системы GeTe–Sb₂Te₃ было проведено Абрикосовым и Даниловой-Добряковой в 1964 г. [28]. Они показали, что в исследуемой системе образуются только три тройных соединения: Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄ и GeSb₄Te₇. В настоящее время именно эти составы вместе с GeTe считаются одними из наиболее перспективных. Структура этих ХСП подробно исследована как экспериментально, так и при помощи компьютерных расчетов. Ниже приведены основные результаты данных исследований.

Вначале рассмотрена структура бинарного состава GeTe, а затем — структура тройных составов. GeTe имеет две кристаллические модификации. Низкотемпературная кристаллическая фаза имеет ромбоэдрическую структуру, которая может быть представлена как растянутая вдоль направления $\langle 111 \rangle$ гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка, в которой подрешетки Te и Ge сдвинуты друг относительно друга в том же направлении (рис. 3) [29,30]. В такой структуре каждый атом образует шесть связей с ближайшими соседями, причем из-за сдвига подрешеток Ge и Te связи разделяются на три более длинные и три более короткие.

Нетрудно заметить, что у атомов Ge и Te недостаточно электронов для образования шести ковалентных связей. Согласно результатам недавних работ в GeTe присутствует значительная доля резонансной связи [31,32]. Поэтому слабые длинные связи скорее всего являются резонансными. Кроме того подрешетка Ge содержит до 10% вакансий [33], что так же может быть связано с недостаточным количеством валентных электронов [34].

При температуре 705 К GeTe переходит из низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы в высокотемпературную параэлектрическую фазу. Ранее считалось, что высокотемпературная кристаллическая фаза имеет ГЦК решетку. Однако в недавних работах [29,30] с помощью EXAFS (extended *x*-ray absorption fine structure) спектроскопии были измерены длины коротких и длинных связей в зависимости от температуры. Показано, что при переходе в высокотемпературную фазу длины связей сохраняются. Это значит, что локально структура высокотемпературной параэлектрической фазы не отличается от структуры низкотемпературной фазы. Однако в высокотемпературной фазе смещения всех атомов Ge некоррелированы. Поэтому переход в параэлектрическую фазу является переходом типа порядок–беспорядок.

Длины связей Ge–Te в кристаллическом и аморфном состоянии были измерены в [34] с помощью EXAFS спектроскопии. Показано, что в ромбоэдрической фазе

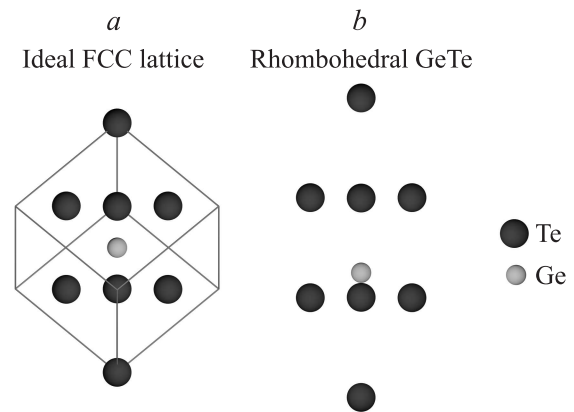


Рис. 3. Схематическое изображение высокотемпературной ГЦК фазы (a) и низкотемпературной ромбоэдрической фазы (b) GeTe.

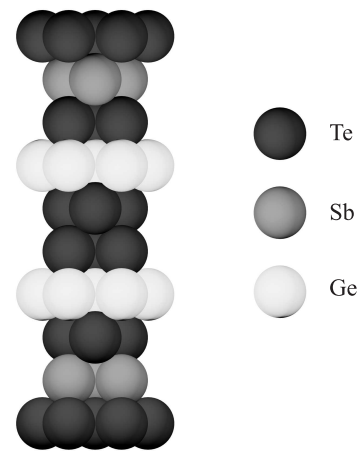


Рис. 4. Структура гексагональной фазы Ge₂Sb₂Te₅ [36].

длины связей равны 2.80 и 3.13 Å. Известно, что резонансные связи могут существовать только в хорошо упорядоченных структурах [32], поэтому в аморфной фазе слабые резонансные связи разрываются, а ковалентные связи становятся более жесткими [35], при этом длина коротких связей уменьшается до 2.60 Å [34]. Можно считать, что аморфная фаза состоит из небольших блоков, которые соединены между собой относительно слабо [33], поэтому аморфная фаза менее плотная, чем кристаллическая. Значительное различие в длине и типе связей между кристаллической и аморфной фазами GeTe является причиной значительного различия в электрическом сопротивлении и оптическом контрасте.

Исследование структуры состава Ge₂Sb₂Te₅ было впервые проведено Петровым и др. в 1968 г. [36]. Они изучили структуру пленок, полученных вакуумным напылением и отожженных в течение нескольких часов при температуре 150–170°С, и получили, что Ge₂Sb₂Te₅ имеет структуру типа гранецентрированной кубической решетки, в которой гексагональные слои расположены в порядке Te-Sb-Te-Ge-Te-Te-Ge-Te-Sb (рис. 4).

В [16] показано, что в процессе записи информации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ кристаллизуется в метастабильную ГЦК фазу с решеткой типа поваренной соли. Подробные исследования структуры ГЦК фазы были проведены в работах [33,34,37–39]. Далее мы кратко изложим результаты этих работ.

В ГЦК фазе одну подрешетку занимают атомы Te, а вторая подрешетка состоит из Ge, Sb и 20% вакансий. В [34] высокая доля вакансий в решетке объясняется отсутствием у Ge и Sb достаточного числа валентных электронов. Этот вывод подтверждают результаты работ [40,41], в которых показано, что добавление дополнительных атомов Ge или Sb приводит к сегрегации и скоплению атомов на границах зерен, а не заполнению вакансий.

Анализ ГЦК фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с помощью EXAFS спектроскопии показал, что связи Ge–Te и Sb–Te разделяются на короткие и длинные. Получено, что длины связей Ge–Te равны 2.83 и 3.2 Å, а длины связей Sb–Te равны 2.91 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. Вероятно, в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ также как и в GeTe жесткие короткие связи являются ковалентными с небольшой добавкой резонансной связи, а слабые длинные связи являются резонансными [31].

Исследование с помощью дифракции рентгеновских лучей 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 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 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 [33].

В работе [37] 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 вращение блоков на 90° вокруг кубических осей. Поэтому атомы Ge, Sb и вакансии распределены во второй ГЦК решетке неупорядоченно.

В аморфной фазе резонансные связи разрушаются, а ковалентные связи становятся более короткими и жесткими. Согласно данным EXAFS спектроскопии [37], при аморфизации длина коротких связей Ge–Te уменьшается с 2.84 до 2.61 Å, а длина коротких связей Sb–Te уменьшается с 2.91 до 2.85 Å. При этом значитель-

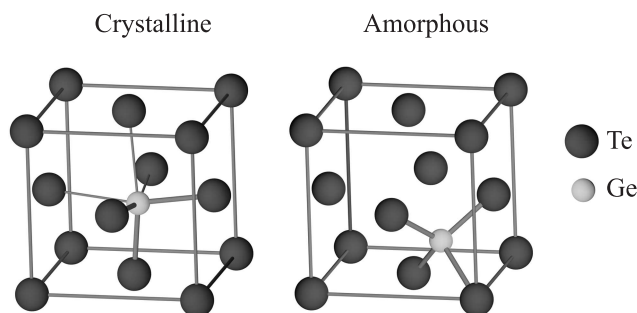


Рис. 5. Изменение структуры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при переходе из кристаллической в аморфную фазу [33].

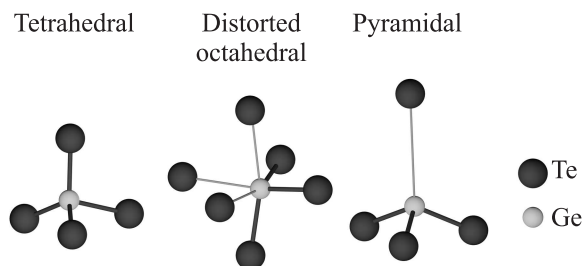


Рис. 6. Различные конфигурации окружения Ge в аморфной фазе [39].

но уменьшается среднеквадратичное отклонение длин связей.

В работе [34] с помощью XANES спектроскопии (X-ray Absorption Near-edge Structure) показано, 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. 5) [33,34]. Вероятно, положение атомов Sb при аморфизации изменяется незначительно, а изменение длин связей Te–Sb в аморфном состоянии связано с изменением положения атомов Ge.

В работе [39] 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. 6). Следовательно, аморфная фаза, полученная путем амор-

Параметры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфной и кристаллических фазах

Фаза	E_g , эВ	ΔE , эВ	p , см^{-3}	μ_h , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Аморфная	0.74 ± 0.05	0.45 ± 0.05	$10^{17} - 10^{18}$	$10^{-2} - 10^{-3}$
Кубическая	0.5	0.14 ± 0.04	10^{16}	10^2
Гексагональная	0.5	—	$5 \cdot 10^{20}$	20

физации лазером, занимает промежуточное положение между аморфной фазой, полученной в результате термического испарения, и кристаллической фазой.

Наконец, следует отметить, что структура аморфных пленок, полученных в разных работах методом термического испарения, может несколько отличаться. Так, в работе [42] аморфные пленки после отжига при температуре 170°C или лазерной модификации переходили в модифицированное состояние, которое отличалось от исходного по величине оптического поглощения и показателя преломления. Однако исследование модифицированного состояния с помощью EXAFS спектроскопии показал, что модифицированное состояние является аморфным, а длины связей Ge—Te и Ge—Ge такие же, как и в исходном аморфном состоянии.

Структура состава GeSb_2Te_4 во многом схожа со структурой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [43]. Термодинамически стабильной является гексагональная фаза, однако при записи информации в ячейке памяти материал кристаллизуется в ГЦК фазе, поскольку ее структура близка к структуре аморфной фазы и кристаллизация происходит быстрее.

В работе [44] фазовые переходы в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были исследованы с помощью измерения электрического сопротивления. Получено, что температура перехода из аморфной в ГЦК фазу равна 140°C , а температура перехода из ГЦК в гексагональную фазу равна 310°C . Близкие значения температур переходов были позднее получены в других работах [45–48].

В работе [45] 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 работе [49]. В [45] была также измерена зависимость удельного сопротивления материала от температуры. Получено, что в аморфном состоянии наблюдается проводимость активационного типа с энергией активации $\Delta E = 0.45 \pm 0.05$ эВ, в кубической фазе энергия активации уменьшается до величины $\Delta E = 0.14 \pm 0.04$ 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. 7).

В работе [50] 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 ΔE по низкочастотной части импеданса показало, что значение ΔE сильно зависит от толщины пленки, тогда как значение ΔE , полученное по высокочастотной части импеданса, одинаково для пленок различной толщины и равно 0.347 ± 0.026 эВ. Близкое значение энергии активации было получено в работе [51]. Приведенные выше параметры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфной и кристаллических фазах указаны в таблице.

Важный вопрос о временном дрейфе электрического сопротивления стеклообразного состояния $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ исследован в работе [52]. Наблюдалось значительное изменение энергии активации проводимости за времена порядка $10^4 - 10^5$ секунд.

Из вышесказанного следует, что при переходах из стеклообразной фазы в кристаллическую фазу ближний порядок в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ изменяется, в частности изменяются длины связей между ближайшими соседями. Однако 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. Авторам обзора не известны работы, в которых бы рассматривались конкретные причины или механизмы такого смещения уровня Ферми.

В заключение отметим, что близкие значения энергии активации проводимости в стеклообразных образцах

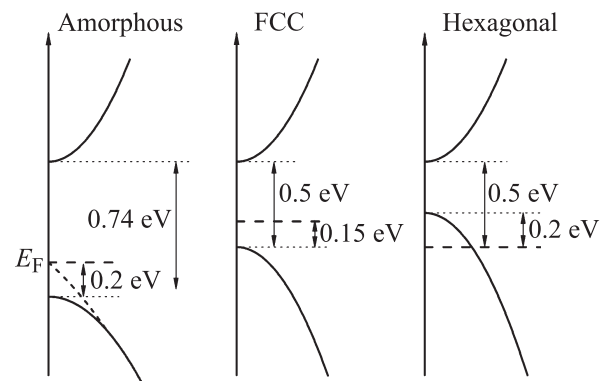


Рис. 7. Зонная диаграмма $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфной, кубической и гексагональной фазах [45].

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученных разными исследовательскими группами при различных условиях, часто считают доказательством существования в этом материале U^- -центров, которые пиннируют уровень Ферми приблизительно в середине запрещенной зоны материала.

2.2. Эффект переключения

В данном разделе будут рассмотрены основные характеристики эффекта переключения. К сожалению, эффект переключения на составах системы Ge-Sb-Te исследован не достаточно подробно, поэтому многие приведенные далее зависимости были получены еще в 1960–1970-х годах на составах с высокой стеклообразующей способностью, преимущественно на составе $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ (STAG). Имеющиеся экспериментальные зависимости для состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) будут приведены отдельно.

Рассмотрим пленку ХСП толщиной L , на которую подано напряжение V . Если это напряжение равно пороговому напряжению V_{th} (threshold voltage), которое также называют напряжением прямого перехода, то через некоторое время задержки t_d (delay time) можно наблюдать быстрый рост тока, происходящий за время собственного переключения $t_{sw} \ll t_d$ из высокоомного состояния с током I_{th} в проводящее состояние с током I_{on} (рис. 8). Изменение тока при этом может достигать нескольких порядков.

Время задержки t_d зависит от толщины пленки и может изменяться от наносекунд для тонких пленок до сотен микросекунд для пленок толщиной в несколько десятков микрон. Кроме того, время задержки очень быстро уменьшается при увеличении приложенного напряжения. Время собственного переключения t_{sw} очень мало, согласно оценке Овшинского $t_{sw} < 10^{-10}$ с [6].

Для практических применений важно, что эффект переключения является обратимым. Если в дальнейшем уменьшить напряжение ниже некоторого минимального значения V_h (holding voltage — напряжение поддержки или напряжение обратного перехода), то устройство возвращается вдоль линии нагрузки в исходное высокоомное состояние за время восстановления t_r (recovery time). Благодаря обратимости в английской литературе эффект переключения часто называют обратимый пробой (reversible breakdown).

Одними из первых характеристики эффекта переключения исследовали Коломиец и др. [53,54]. Они измерили зависимость порогового электрического поля F_{th} от толщины пленки L и температуры окружающей среды T_0 [53], а также исследовали временные характеристики эффекта переключения [54].

Зависимость величины порогового электрического поля $F_{th} = V_{th}/L$ от толщины пленки L показана на рис. 9 [53]. 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

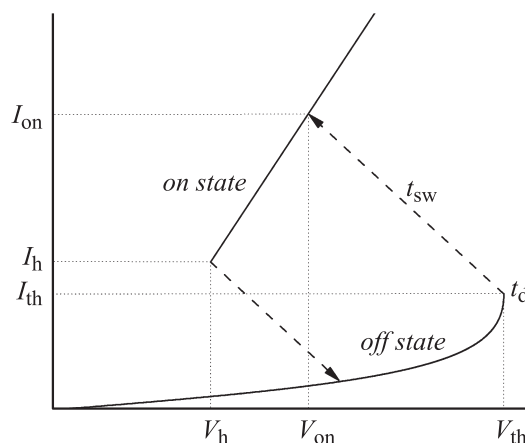


Рис. 8. Эффект переключения.

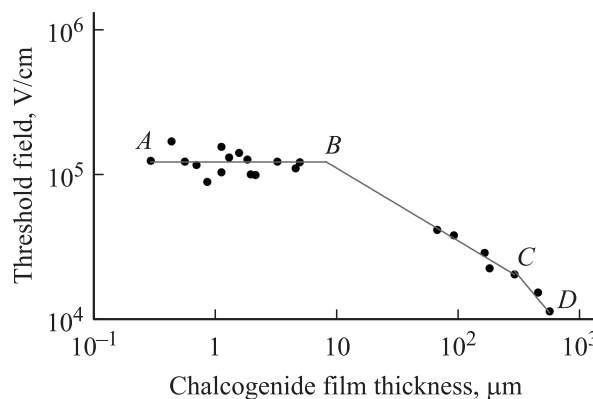


Рис. 9. Зависимость порогового поля F_{th} от толщины L пленок системы Ge-Si-As-Te [53].

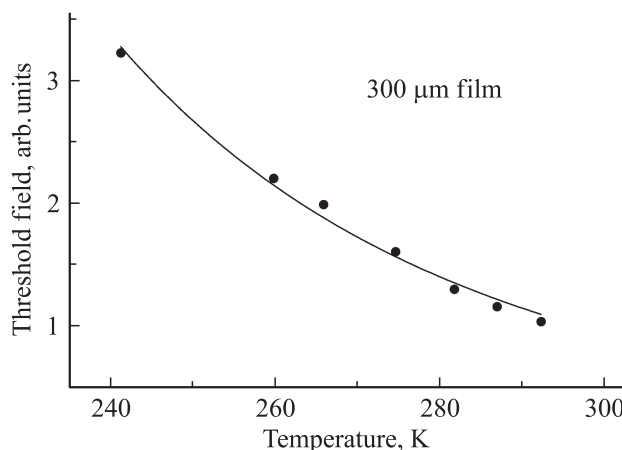


Рис. 10. Зависимость порогового поля F_{th} от внешней температуры T_0 для пленки толщиной $L = 300$ мкм состава системы Ge-Si-As-Te [53].

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

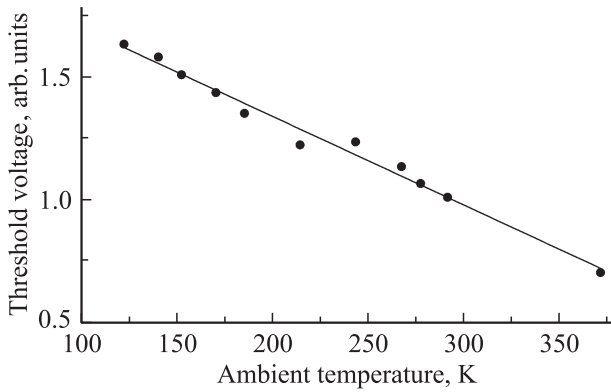


Рис. 11. Зависимость порогового напряжения V_{th} от внешней температуры T_0 для пленки толщиной $L = 2$ мкм состава системы Ge-Si-As-Te [54].

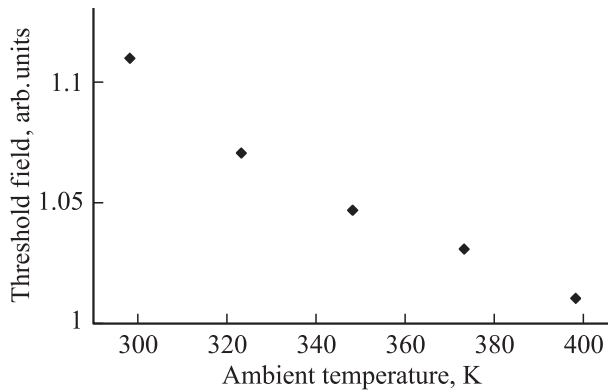


Рис. 12. Зависимость порогового поля F_{th} от внешней температуры T_0 для пленки GST толщиной $L = 50$ нм [55].

пленки зависит от координаты z , перпендикулярной плоскости пленки [10].

На рис. 10 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, которая будет подробно рассмотрена в следующем разделе.

С практической точки зрения наиболее интересен случай тонких пленок. В этом случае пороговое поле F_{th} не зависит от толщины пленки L (рис. 9, область AB), а зависимость F_{th} от внешней температуры T_0 гораздо более слабая, чем в случае толстых пленок (рис. 11). Слабая зависимость F_{th} от температуры и толщины свидетельствует о том, что в тонких пленках переключение не может быть чисто тепловым. В настоящее время сложились две точки зрения на природу переключения в тонких пленках. Согласно одной из них, в этой области толщин эффект переключения имеет чисто электронную природу. По другой точке зрения для тонких пленок справедлива электронно-тепловая теория. Далее в разд. 3 мы подробно обсудим различные модели эффекта пере-

ключения, а в разд. 4 будет представлена электронно-тепловая модель, в рамках которой будут теоретически рассчитаны данные зависимости.

Аналогичные зависимости были недавно измерены на тонких пленках состава $Ge_2Sb_2Te_5$. В [55] была измерена зависимость порогового электрического поля от температуры для пленки толщиной 50 нм (рис. 12), а в работах [56,57] получена зависимость порогового поля от толщины (рис. 13). Видно, что качественно эти зависимости совпадают с приведенными выше данными.

На рис. 14 приведены зависимости порогового напряжения V_{th} и напряжения поддержки V_h от толщины пленки для одного из составов системы Ge-Si-As-Te [54]. Видно, что существует критическая толщина, порядка 0.2 мкм, для которой S -образность ВАХ исчезает.

Костылев обобщил многие экспериментальные данные и показал, что зависимость пороговой плотности тока j_{th} от толщины пленки L для ХСП различных составов хорошо описывается зависимостью $j_{th} \propto L^{-1.4}$ [58] (рис. 15).

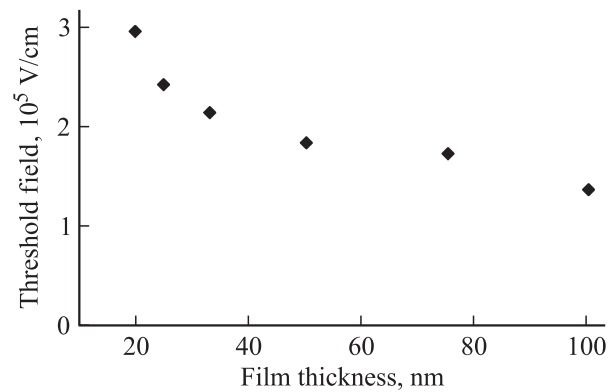


Рис. 13. Зависимость порогового поля от толщины для GST [56].

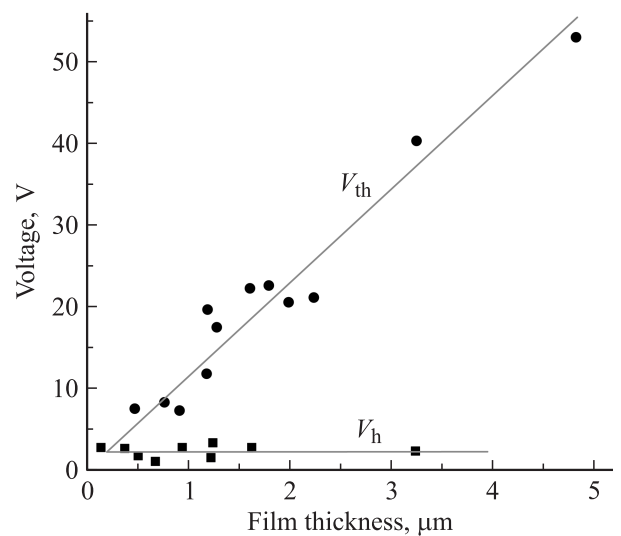


Рис. 14. Зависимость напряжения прямого перехода V_{th} и напряжения обратного перехода V_h от толщины пленки L [54].

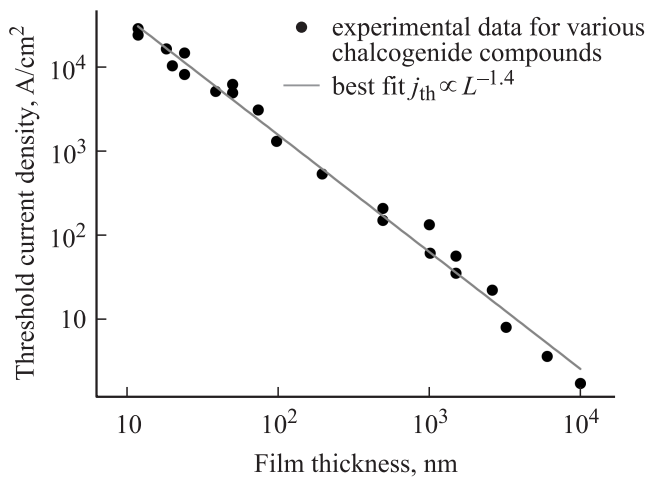


Рис. 15. Зависимость пороговой плотности тока от толщины пленки ХСП [58].

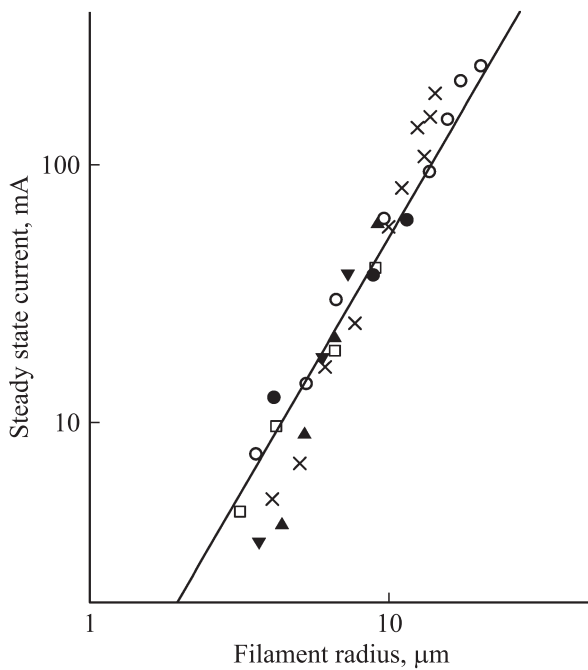


Рис. 16. Зависимость тока в шнуре от радиуса шнура [60].

Ридли теоретически исследовал протекание тока в структуре с S-образной ВАХ и показал, что однородные по току решения являются неустойчивыми, материал разделяется на области с высокой и низкой плотностью тока, т.е. образуется шнур тока [59]. Петерсен и Адлер [60] экспериментально исследовали протекание тока в проводящем состоянии и наблюдали образование шнура тока в пленке состава $\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Si}_{17}\text{Ge}_7\text{P}_1$. Они различными методами измерили зависимость радиуса шнура от величины полного тока через образец и получили, что плотность тока в шнуре постоянна и равна 10^4 A/cm^2 , а изменение полного тока происходит за счет изменения радиуса шнура (рис. 16).

В работе Коломийца и др. [61] удалось найти температуру внутри шнура тока. Авторы рассмотрели кривую восстановления сопротивления образца после снятия напряжения [62] и предположили, что сопротивление пленки зависит от температуры по активационному закону $R = R_0 \exp(\Delta E/kT)$. По данным рис. 17 авторы восстановили зависимость температуры шнура от времени и показали, что остывание происходит по экспоненциальному закону, а температура шнура в тонкой пленке состава STAG равна 500 К независимо от времени пребывания в проводящем состоянии (рис. 18).

В работе [63] измерены высокоомные ветви ВАХ тонкой пленки состава STAG при различных значениях внешней температуры T_0 (рис. 19) и показано, что на всех ВАХ наблюдается участок экспоненциальной зависимости тока от напряжения. На основании этого было предложено описывать ВАХ феноменологическим

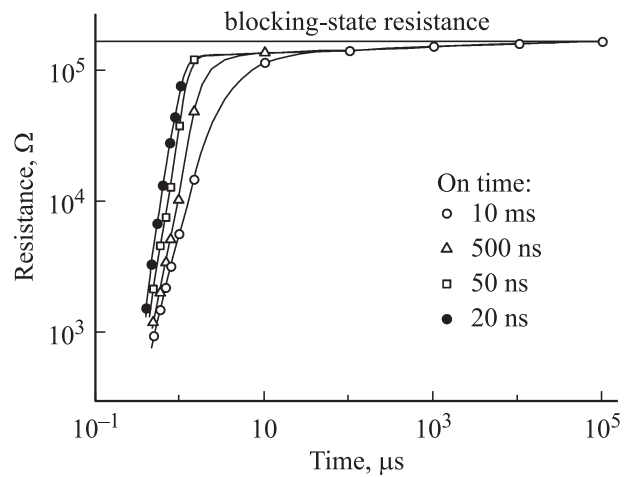


Рис. 17. Кривые восстановления сопротивления тонкой пленки ХСП после снятия напряжения при различной длительности пребывания в проводящем состоянии [62].

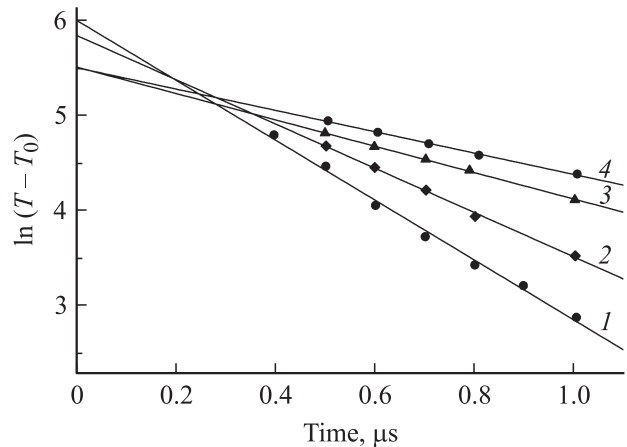


Рис. 18. Зависимости температуры шнура от времени [61]: 1 — после 20 нс в проводящем состоянии, 2 — 50 нс, 3 — 500 нс, 4 — 10 мкс.

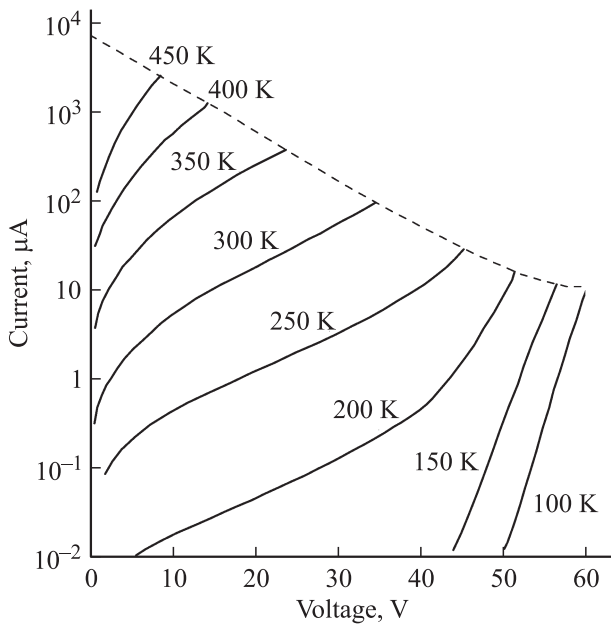


Рис. 19. ВАХ пленки состава STAG толщиной 1.2 мкм. Температура T_0 указана около кривых [63].

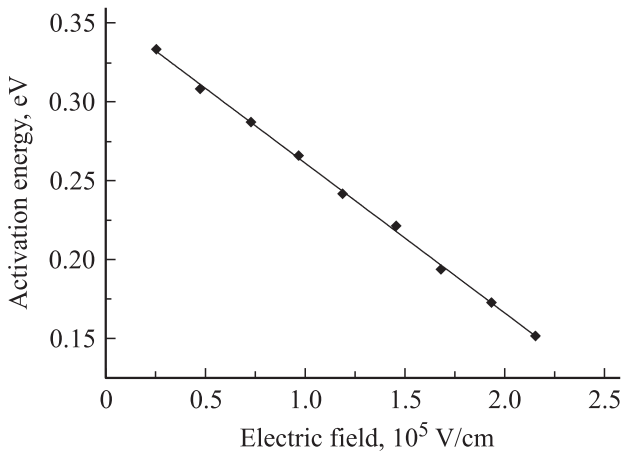


Рис. 20. Зависимость энергии активации проводимости от электрического поля [64].

выражением

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta T}{T} + \frac{V}{V_0}\right). \quad (1)$$

Зависимость, аналогичная (1), наблюдалась экспериментально на составе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (рис. 20) [64,65].

Временные характеристики эффекта переключения были исследованы в работах [54,66]. Измерены зависимости времени задержки переключения t_d от толщины пленки (рис. 21) и от величины перенапряжения V/V_{th} (рис. 22). Аналогичные зависимости получены в работе [66] на пленках состава $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Te}_{50}$ (рис. 23) и $\text{Si}_{10}\text{Ge}_7\text{As}_{43}\text{Te}_{37}\text{P}_3$.

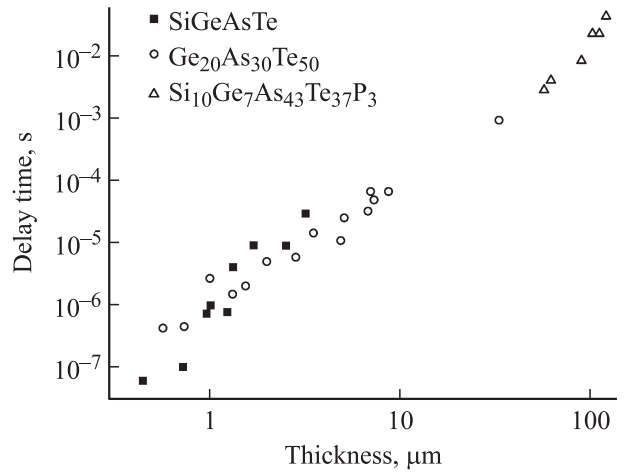


Рис. 21. Зависимость времени задержки t_d от толщины пленки L для состава системы Ge-Si-As-Te [54] и составов $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Te}_{50}$ и $\text{Si}_{10}\text{Ge}_7\text{As}_{43}\text{Te}_{37}\text{P}_3$ [66].

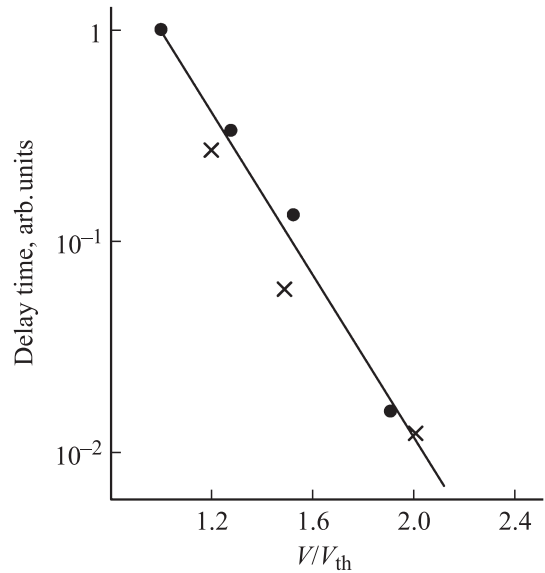


Рис. 22. Зависимость времени задержки от перенапряжения для состава системы Ge-Si-As-Te [54].

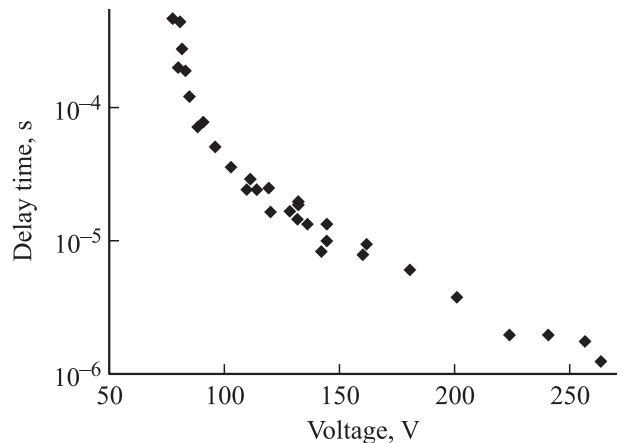


Рис. 23. Зависимость времени задержки от перенапряжения для пленки $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Te}_{50}$ толщиной 6.8 мкм [66].

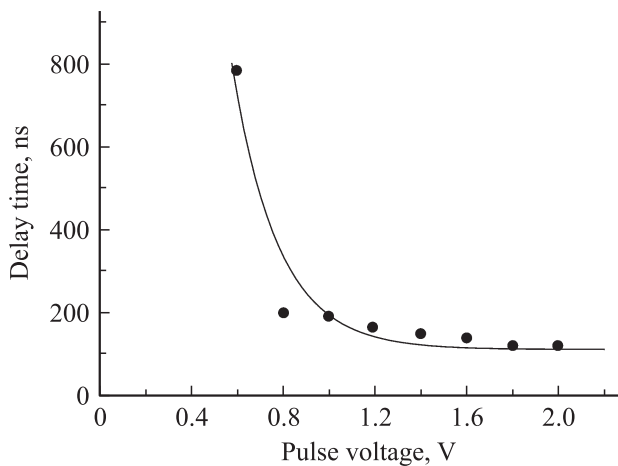


Рис. 24. Зависимость времени задержки от напряжения для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ [67].

В работе [67] экспоненциальная зависимость времени задержки t_d от напряжения наблюдалась на пленках состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ толщиной 90 нм (рис. 24).

Приведенные в данном разделе закономерности, включая температурную зависимость ВАХ (рис. 19) и зависимости пороговых характеристик, должна объяснить адекватная теория эффектов переключения и памяти. При этом должны быть согласованно объяснены данные в омической и в нелинейной областях ВАХ.

2.3. Эффект памяти

В настоящем разделе мы рассмотрим характеристики современных элементов памяти с изменяемым фазовым состоянием (Phase Change Memory, PCM) и обсудим, почему только сейчас удалось создать коммерческие элементы памяти на основе ХСП. Фазовая память относится к энергонезависимой памяти, поэтому далее мы будем сравнивать характеристики PCM с наиболее распространенной сегодня флэш-памятью. В настоящее время одним из основных применений PCM считается замена флэш-памяти типа NOR (Not OR) [25]. Преимущества PCM заключаются в более высокой скорости записи и чтения, а также в большем количестве циклов перезаписи. Флэш-память типа NAND (Not AND) имеет более высокую плотность записи информации, поэтому такая память дешевле PCM, хотя и значительно уступает последней по скорости записи и чтения. Более подробно возможные области применения PCM проанализированы в работе [25].

Наиболее важной характеристикой любого запоминающего устройства является отношение стоимости к объему памяти. Данный параметр в первую очередь определяется плотностью записи информации, т.е. размером ячейки памяти и количеством бит информации, записанных в одной ячейке.

Флэш-память типа NAND имеет характерный размер ячейки $4F_1$, где F_1 — размер минимальной детали, опре-

деляемый технологическим процессом (техпроцессом). В каждой ячейке может храниться до 4 бит информации, а плавающий затвор с зарядовыми ловушками позволяет производить флэш-память типа NAND по 22-нанометровому техпроцессу [25]. Поэтому сегодня флэш-память типа NAND обладает значительно большей плотностью записи информации, чем PCM. В то же время флэш-память типа NOR имеет размер ячейки порядка $10F^2$, а минимальный размер техпроцесса равен 45 нм, что связано с туннельной прозрачностью и утеканием заряда [25]. Такая плотность записи информации вполне достижима для технологии PCM.

Считается, что PCM имеет значительный потенциал для уменьшения размеров ячейки. Исследования максимально возможной плотности записи информации на ХСП проводились во многих работах. В работе [68] наблюдалась кристаллизация в ультратонких пленках GST толщиной 2 нм, а в [69] с помощью зонда удалось уменьшить характерный размер области, приходящейся на один бит информации, до 20 нм. Кроме того, в этой работе была численно рассчитана оптимальная последовательность и величина импульсов записи (стратегия записи), которая позволила увеличить плотность записи до двух раз.

Сегодня основная проблема, препятствующая внедрению технологии PCM, заключается в том, что в современных ячейках фазовой памяти плотность тока записи равна 10^7 А/см². В то же время максимальная плотность тока в транзисторах и диодах, которые являются селекторами в ячейках памяти, в десятки раз ниже. По этой причине в современных устройствах PCM активная область занимает не более 10% площади кристалла [20,25]. Существуют различные способы решения этой проблемы, одно из возможных решений — использование переключателя на основе ХСП (ovonic threshold switch) в качестве селектора [70]. Для уменьшения площади электрода и плотности тока можно также использовать ячейку с боковым контактом [71].

Для увеличения плотности записи информации часто записывают несколько бит информации в одной ячейке. Различие между удельными сопротивлениями аморфной и кристаллической фаз на несколько порядков открывает широкие возможности для создания многоуровневых ячеек PCM. Сегодня разработано несколько способов создания таких ячеек. Наиболее простой из них — так подобрать записывающие импульсы, чтобы частично закристаллизовать материал [25]. Однако промежуточные состояния оказываются очень чувствительными к параметрам ячейки, в результате сопротивление различных ячеек может отличаться на порядки. В работе [72] добиться одинакового сопротивления промежуточных состояний удалось только в случае, когда параметры записывающего импульса были подобраны отдельно для каждой ячейки.

Интересные результаты были получены в работе [73] на составе $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}\text{Se}_{0.8}$. Показано, что при добавлении небольшого количества Se к составу $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ получается материал, который имеет три хорошо различимых

по сопротивлению состояния. Промежуточное состояние связано с частичной кристаллизацией материала и имеет такую же кристаллическую структуру, что и высокотемпературная кристаллическая фаза.

Другой способ создания многоуровневых ячеек заключается в использовании нескольких слоев ХСП с различной температурой кристаллизации. В работе [74] изготовлен прототип ячейки памяти, состоящий из слоев GeTe и Sb₂Te₃. Продемонстрировано переключение ячейки между тремя хорошо различимыми состояниями с помощью света или электрического импульса.

В ряде работ показано, что ячейки памяти, состоящие из пленки GST и тонкого слоя TiO₂ [75] или WO_x [76], также имеют три хорошо различимых по сопротивлению состояния. Принцип работы таких ячеек памяти заключается в синтезе PCM и резистивной памяти (RRAM). Последняя основана на обратимом изменении сопротивления пленки диэлектрика вследствие формирования проводящего канала под действием высокого напряжения [77,78].

Для многих практических применений важен не столько объем памяти, сколько скорость работы устройства. В этом PCM на несколько порядков превосходит флэш-память и приближается к оперативной памяти типа DRAM (Dynamic Random Access Memory). Скорость работы PCM определяется в первую очередь длительностью импульса записи. В ряде работ удалось уменьшить длительность записывающего импульса до 10 нс и менее [25,79], а в работе [80] при особых условиях аморфизации удалось уменьшить длительность импульса записи до 1 нс. Однако экстремальные значения достигаются благодаря высокой плотности тока, поэтому в реальных элементах памяти длительность записывающего импульса составляет от 50 до нескольких сотен наносекунд [25].

Важным параметром устройства является максимальное количество циклов перезаписи, или долговечность (endurance). В работе [81] показано, что долговечность ячейки обратно пропорциональна длительности импульса стирания (рис. 25), поскольку выделяющаяся энергия разрушает интерфейс между пленкой ХСП и электродом. Сегодня долговечность коммерческих элементов

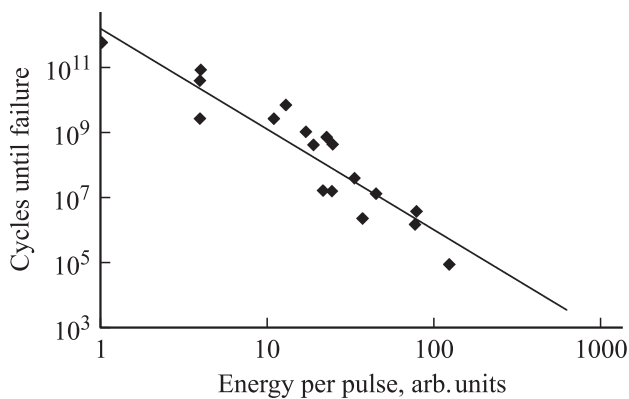


Рис. 25. Зависимость количества циклов работы ячейки памяти от энергии импульса стирания [81].

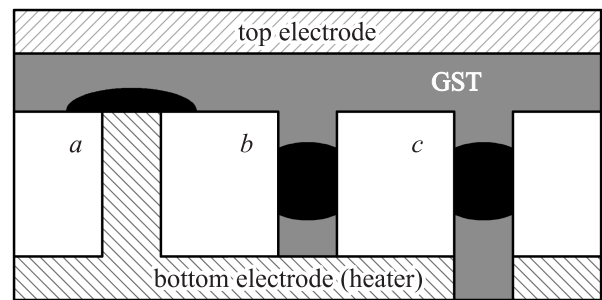


Рис. 26. Типы PCM ячеек: *a* — классическая ячейка, *b* — pore-like cell, *c* — ячейка с кольцевым электродом. Темным показана активная область.

памяти достигает 10⁸ циклов перезаписи. Более высоких результатов удастся добиться на отдельных ячейках памяти, в работе [20] показано, что ячейка может стабильно работать более 10¹⁰ циклов при длительности импульса стирания, равной 10 нс, а в [81] удалось достичь 10¹² циклов перезаписи.

На долговечность PCM ячеек, несомненно, могут влиять процессы выпадения фаз. Исследования в этом направлении были проведены в работах [82–84]. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии показано наличие в пленках GST эндотермического пика при температуре порядка 400°C, возникновение которого авторы связывают с выпадением фаз.

В настоящее время значительные усилия направлены на улучшение характеристик ячеек памяти, в первую очередь за счет выбора оптимальной геометрии ячейки и состава ХСП. Наиболее простая ячейка памяти состоит из слоя ХСП и узкого нижнего электрода, который в английской литературе называется нагревателем (heater) (рис. 26, *a*). На верхнюю часть пленки наносят металлический электрод, который эффективно отводит тепло, выделяющееся при протекании тока через ячейку. Снизу пленки ХСП находится диэлектрик с низкой теплопроводностью, поэтому в процессе записи максимальный нагрев и кристаллизация происходят вблизи границы пленки с нижним электродом. Однако при такой геометрии ячейки значительная часть выделяющегося джоулева тепла уходит на разогрев электрода, поэтому в работе [85] была предложена ячейка с тонким столбиком ХСП (pore-like cell, рис. 26, *b*). В такой ячейке максимальный нагрев достигается внутри столбика, что позволяет уменьшить мощность стирающего импульса вдвое. Интересные результаты получены на ячейках с кольцевым нижним электродом [71,86] (рис. 26, *c*). Поскольку толщина электрода может достигать нескольких нанометров, площадь контакта может быть сделана значительно меньше, чем в обычной ячейке. Это позволяет существенно уменьшить ток записывающего импульса [71].

В ряде работ [87–93] исследованы свойства легированного Ge₂Sb₂Te₅. Наиболее интересные результаты получены при легировании азотом. В работе [87]

показано, что легирование азотом заметно повышает стабильность работы оптических дисков, в легированных пленках уменьшается размер кристаллических зерен, а кристаллизация происходит при более высокой температуре. Добавление 2.7 ат% азота уменьшает на 20% минимальную мощность записываемого импульса и увеличивает максимальное количество циклов перезаписи более чем на порядок.

В работе [88] исследованы образцы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с добавлением 7 ат% азота. Измерено удельное сопротивление после отжига при различных значениях температуры и показано, что удельное сопротивление легированных образцов на порядок выше. Судя по величине удельного сопротивления и температурам отжига, речь идет о гексагональной фазе. Показано, что более высокое сопротивление кристаллической фазы позволяет уменьшить ток стирающего (reset) импульса вдвое. Кристаллические образцы исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии и показано, что в легированных образцах размер кристаллических зерен существенно меньше. По мнению авторов, это является причиной увеличения стабильности устройств и позволяет увеличить количество циклов работы с 10^5 до 10^7 .

В работе [89] исследованы электрические свойства GST с добавлением 1.5 и 10 ат% азота. Показано, что при легировании увеличивается энергия активации проводимости ΔE . Так, в нелегированных пленках $\Delta E = 0.42$ эВ, а в образцах, содержащих 1.5 ат% азота, $\Delta E = 0.46$ эВ. При дальнейшем увеличении концентрации азота энергия активации меняется слабо. Кроме того, исследована зависимость сопротивления образцов от времени отжига при различных температурах и показано, что легирование увеличивает температуру кристаллизации.

Качественное объяснение влияния азота на свойства материала дано в работе [87]. По предположению авторов, в легированных материалах происходит сегрегация, в результате атомы азота скапливаются на границах кристаллических зерен в виде соединений (нитридов). По-видимому, именно нитридная пленка ответственна за увеличение удельного сопротивления материала. Поскольку температура плавления нитридов больше температуры плавления GST, во время записи и стирания информации нитриды на границах зерен остаются в кристаллическом состоянии. Поэтому пленка нитридов значительно замедляет диффузию атомов и увеличивает долговечность материала.

Аналогичные результаты получены при добавлении к GST нескольких процентов SiO_x [90,91]. Показано, что легирование на несколько порядков увеличивает удельное сопротивление GST и значительно уменьшает коэффициент теплопроводности ГЦК фазы. Структура легированных пленок исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что в аморфном образце, легированном 4.6 мол% SiO_x , образуются домены GST со средним размером 16 нм, окруженные пленкой SiO_x толщиной около 1 нм. После отжига при температуре 300°C домены GST закристал-

лизовались, а пленка SiO_x на границах доменов увеличилась до 2 нм и осталась аморфной. Большое удельное сопротивление и низкая теплопроводность легированного 4.6 мол% GST позволили уменьшить ток стирающего импульса в 3 раза по сравнению с нелегированным образцом.

По нашему мнению, значительный прорыв в практическом применении ХСП в качестве активной области ячеек памяти связан с несколькими фактами. Каждый из них в отдельности кажется достаточно простым, однако в совокупности они определили значительный прогресс в технологии РСМ. Перечислим эти факты коротко.

В современных ячейках памяти толщина пленки ХСП лежит в интервале 10–50 нм, а характерный размер ячейки в плоскости не превышает 100 нм.

Пленку ХСП предварительно специальным образом кристаллизуют. В дальнейшем фазовый переход из кристаллического состояния в аморфное состояние и обратно происходит в узкой области вблизи нижнего электрода. Поэтому характерная толщина активной области в несколько раз меньше толщины пленки и определяется условиями теплоотвода.

Малый размер активной области позволяет достичь высоких скоростей переключения за счет уменьшения времени задержки t_d (рис. 21) и благодаря высокой скорости охлаждения, позволяет получать в аморфном состоянии даже материалы с высокой скоростью кристаллизации, в частности материалы системы Ge-Sb-Te.

Материалы с высокой скоростью кристаллизации позволяют записывать и стирать информацию за несколько десятков наносекунд. Идея использования таких материалов возникла в работах Ямады с соавт., которые первыми поняли, что надо искать не материалы, которые легко аморфизируются, а материалы, которые быстро кристаллизуются [27].

По-видимому, в процессе стирания информации происходит разрушение интерфейса между ХСП и электродом вследствие сильного нагрева активной области [20]. Высокая скорость записи и стирания позволила уменьшить полную энергию импульса и увеличить количество циклов работы современных ячеек памяти до 10^{12} , в то время как для старых составов системы $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$ характерное количество циклов перезаписи не превышало 10^4 вследствие выпадения фаз [10].

Кроме того, максимальное количество циклов перезаписи значительно увеличивается при легировании GST азотом. В результате легирования уменьшается размер кристаллических зерен, а на границах зерен формируется пленка нитридов, которая препятствует диффузии материала и увеличивает долговечность ячейки памяти.

Размер современных ячеек памяти значительно меньше радиуса шнура тока, рассчитанного в электронно-тепловой теории, поэтому распределение тока в ячейке можно считать однородным. Это в частности объясняет то, что на ВАХ современных ячеек памяти слабо выражена S-образность, т. е. невелика область с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС).

3. Модели эффекта переключения

3.1. Электронные модели

В настоящее время существуют две принципиально отличающиеся точки зрения на природу эффекта переключения в тонких пленках. Согласно одной из них эффект переключения связан с электронно-тепловой неустойчивостью, т.е. S -образность ВАХ является следствием нагрева и возникновения так называемого обратимого электронно-теплого пробоя. По другой точке зрения, природа эффекта переключения чисто электронная. Далее мы подробно рассмотрим и проанализируем существующие модели эффекта переключения. В данном разделе рассмотрены чисто электронные модели, а тепловые и электронно-тепловые модели будут рассмотрены в следующих разделах.

Одной из первых моделей эффекта переключения была модель двойной инжекции, предложенная в 1969 г. независимо Моттом [94] и Хэнишем [95]. Тогда уже было известно, что типичная концентрация свободных носителей в низкоомном состоянии ХСП составляет порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [96]. 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 (рис. 14), 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 актуален в случае тонких пленок, поскольку при уменьшении толщины пленки возрастает плотность порогового тока и уменьшается размер области, в которой может происходить рекомбинация.

Похожая модель эффекта переключения описана в недавней работе Фритче [97]. В этой модели начало переключения связывается с пробоем Зинера, а высокая концентрация носителей в проводящем состоянии обеспечивается эмиссией Фаулера–Нордгейма из контактов, вблизи которых поле максимально.

Следует обратить внимание на то, что Коломиец и Лебедев еще в 1963 г. высказали предположение о связи отрицательного дифференциального сопротивления в ХСП с инжекцией носителей [5]. Они считали, что большие времена задержки переключения могут быть связаны с высокой концентрацией центров захвата

и низкой подвижностью носителей. Однако подробно данный механизм не был рассмотрен.

Сандомирский и др. в 1970 г. предложили модель электронного фазового перехода [98]. Они предположили, что увеличение концентрации свободных электронов приводит к сдвигу и исчезновению уровней или узкой зоны согласно соотношению

$$E = E_0 - \frac{n}{\bar{n}} kT. \quad (2)$$

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 локализованных состояний свободными носителями заряда, однако механизм возникновения этого эффекта в ХСП не обсуждается, а зависимость вида (2) постулируется.

Авторы [98] отмечают, 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.

В ряде моделей эффекта переключения используется модель зонной структуры аморфных полупроводников, предложенная в работе Коэна и др. [99]. По предположению этих авторов, из-за неупорядоченного положения атомов и флуктуаций состава в ХСП возникают локализованные состояния, образованные неспаренными электронами. Энергия этих состояний расположена в запрещенной зоне, поэтому локализованные состояния образуют так называемые хвосты плотности состояний в запрещенной зоне. Согласно предположению авторов хвосты валентной зоны и зоны проводимости перекрываются.

Делокализованные состояния отделены от локализованных краями зоны по подвижности. При высоких температурах проводимость материала определяется именно шириной запрещенной зоны по подвижности, а при низких температурах доминирует термостимулированная прыжковая проводимость между локализованными состояниями. Модель, изложенная в [99], хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым пиннингом уровня Ферми вблизи середины зоны, а также с экспериментами по фотопроводимости. Однако, как справедливо отметил Андерсон [100], если в материале существует высокая концентрация занятых локализованных одноэлектронных состояний, то такой материал должен быть парамагнетиком, что не наблюдается в ХСП.

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 [100]. При этом происходит перестройка локальной структуры, атомы сближаются и образуют связь. В итоге эффективная корреляционная энергия U_{eff} , которая складывается из положительной кулоновской энергии отталкивания электронов и отрицательной энергии взаимодействия с решеткой, может стать отрицательной. Поэтому в стеклообразных полупроводниках электронам выгодно спариваться и материал является диамагнетиком. Модель Андерсона состояний с отрицательной корреляционной энергией позволила объяснить отсутствие парамагнетизма, линейную зависимость теплоемкости стекол от температуры и пиннинг уровня Ферми.

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^- -центрами.

Было предложено две микроскопических модели состояний с отрицательной корреляционной энергией. Согласно одной из моделей, U^- -центры являются дефектами, а по другой точке зрения, U^- -центры образуются в местах с мягким атомным потенциалом. Далее мы рассмотрим эти модели более подробно.

В статье Андерсона [100] показано, что эффективная корреляционная энергия может быть записана как

$$U_{\text{eff}} = -\frac{\lambda^2}{k} + U_C, \quad (3)$$

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 Клигера и Карпова [101,102], в которых такой подход был назван моделью мягких атомных потенциалов. Авторы показали, что образование мягких потенциалов возможно в случае растянутой связи или двухъямного потенциала.

Еще одна микроскопическая модель U^- -центров была предложена в работах Стрита и Мотта [103], а также Кастнера и др. [104]. 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 [103] авторы предположили, что в материале As_2Se_3 может содержаться около $10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$

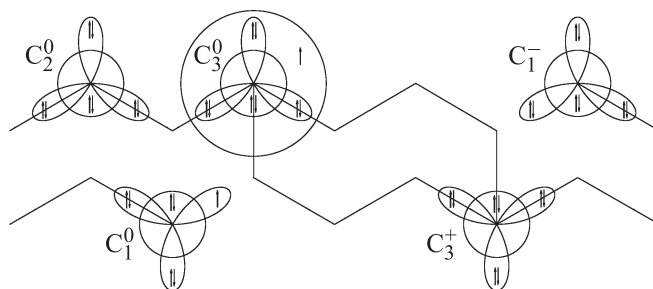


Рис. 27. Схематическое изображение различных состояний центров дефектов.

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. 27, 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 . Данная модель позволила объяснить пиннинг уровня Ферми и сильный стоксов сдвиг при фотолюминесценции.

Кастнер и др. [104] 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. 27, 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 возника-

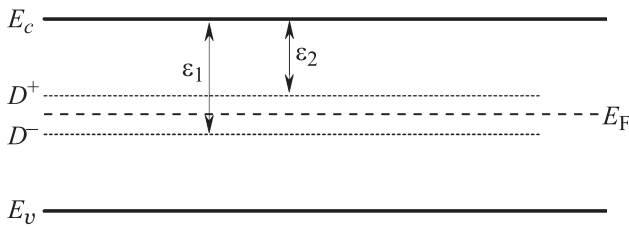


Рис. 28. Зонная диаграмма ХСП с уровнями первой и второй термической ионизации U^- -центров.

ет кулоновское взаимодействие, которое еще сильнее снижает энергию пары. Кулоновски взаимодействующие пары были названы intimate valence alternation pairs (IVAP). Центры типа C_3^0 амфотерны, т.е. происходящие из них центры C_3^+ можно рассматривать как доноры, а C_3^- — 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 и отсутствию его сдвига при легировании.

В цикле работ [105–108] с помощью метода сильной связи и самосогласованного метода псевдопотенциала были рассчитаны энергии соответствующих дефектных состояний в аморфных Se и As_2Se_3 . Показано, что в Se дефекты C_3^0 являются наиболее низкими по энергии нейтральными дефектами, однако в Se такие дефекты имеют положительную корреляционную энергию порядка 0.5–0.8 эВ. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными, согласно которым в селене наблюдается очень низкая плотность состояний в запрещенной зоне, порядка 10^{14} см^{-3} [108].

В работе Цэндина [109] 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. 28). В отличие от обычного случая, в случае U^- -центра энергия первой ионизации ε_1 больше, чем энергия второй ионизации ε_2 .

Механизм переключения, основанный на ударной ионизации в двухуровневых структурах, еще до появления концепции U^- -центров был предложен в работе Забродского и др. [110]. 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 [110] считается, что при низких температурах протекание тока в аморф-

ном 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.

Рывкин в работе [111] 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 Адлера и др. [112] были предложены две модели эффекта переключения, основанные на ударной ионизации. В первой качественно показана возможность S -образности в структуре с двумя уровнями, а вторая модель подробно описывает переключение в структуре с U^- -центрами.

Вначале в работе [112] показано, что в модельной структуре с двумя уровнями — мелкими донорами и глубокими акцепторами — возможно образование S -образной ВАХ за счет ударной ионизации. Считается, что все доноры ионизованы, а акцепторы ионизованы частично, $f = N_A^-/N_A$ — отношение числа ионизованных к полному числу акцепторов. Рекомбинация электронов и дырок описывается уравнениями Шокли–Рида

$$R_e = \alpha_e n N_A (1 - f),$$

$$R_h = \alpha_h p N_A f. \quad (4)$$

Кроме того, можно записать уравнение электронейтральности

$$N_D - n - N_A f + p = 0. \quad (5)$$

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

$$G = A(n + p)\lambda(E). \quad (6)$$

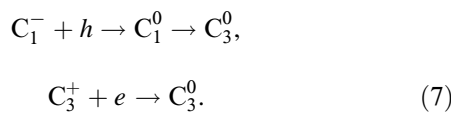
Здесь A — константа, а $\lambda(E)$ — безразмерная, монотонно возрастающая функция электрического поля. В равновесии должно наблюдаться равенство генерации и рекомбинации для электронов и дырок. Можно показать, что при некоторых значениях параметров эта система уравнений имеет два решения, которые соответствуют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

Теперь подробно рассмотрим модель эффекта переключения в структуре с U^- -центрами и ударной ионизацией [112]. Данная модель эффекта переключения была наиболее полно разработана количественно и часто используется для численного расчета характеристик ячеек памяти [113,114].

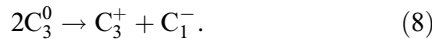
В модели U^- -центры рассматриваются как дефекты, которые преимущественно находятся в состояниях C_3^+ и C_1^- и являются центрами рекомбинации. Считается, что эмиссия свободных носителей с центров мало вероятна.

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 [112] отдельно.

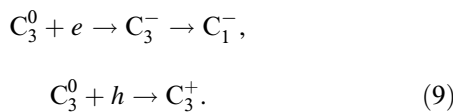
В состоянии с высоким сопротивлением концентрации электронов и дырок малы, а свободные носители быстро захватываются заряженными дефектами:



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 (8), и последние можно не учитывать [112]. 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:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{q} \operatorname{div} j_p = G_{\text{tot}} - \gamma_p N_3^0 p - \beta_p N_1^- p. \quad (10)$$

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:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q} \operatorname{div} j_n = G_{\text{tot}} - \gamma_n N_3^0 n - \beta_n N_3^+ n. \quad (11)$$

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:

$$\frac{\partial N_3^+}{\partial t} = \gamma_p N_3^0 p - \beta_n N_3^+ n - AN_3^+ N_1^- + B(N_3^0)^2,$$

$$\frac{\partial N_1^-}{\partial t} = \gamma_n N_3^0 n - \beta_p N_1^- p - AN_3^+ N_1^- + B(N_3^0)^2. \quad (12)$$

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:

$$N_{\text{tot}} = N_3^0 + N_3^+ + N_1^-. \quad (13)$$

Кроме того, выполняется соотношение электронейтральности:

$$N_3^+ + p = N_1^- + n. \quad (14)$$

Рассмотрим решение системы уравнений (10)–(14) в высокоомном состоянии. В этом случае концентрация свободных носителей значительно меньше концентрации центров. Из (14) легко показать, что равновесному решению отвечает соотношение $N_1^- = N_3^+ \ll N_3^0$. Кроме того, в уравнениях (10), (11) 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 [112] электронная часть генерации G в кинетическом уравнении для дырок (10) задается выражением $G = pg(E)$, где $g(E)$ — монотонно возрастающая функция электрического поля E . В таком приближении стационарное и однородное решение уравнения (10) выглядит как

$$p = \frac{G_{\text{th}} \tau_p}{1 - g(E) \tau_p}, \quad (15)$$

где $\tau_p = 2/(\beta_p N_{\text{tot}})$ — характерное время захвата дырок. Электрическое поле E_{th} , удовлетворяющее условию $g(E_{\text{th}}) \cdot \tau_p = 1$, 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 (10)–(14) для случая проводящего состояния приведено в оригинальной работе [112]. Поскольку решение довольно громоздко мы

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 в глубь образца, где они захватываются нейтральными центрами и рекомбинируют.

Модель ударной ионизации в структуре с U^- -центрами [112] 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. Тепло всегда считалось негативным и даже губительным для электронных приборов, поэтому использование в электронике эффекта, основанного на нагреве, было бы затруднительным. Отметим, что наиболее спорным моментом модели [112] является предположение о возможности ударной ионизации в ХСП, поскольку в аморфных халькогенидах длина свободного пробега крайне мала.

В основе электронной модели эффекта переключения, построенной в работах Иелмини и Занга [115,116], 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 [115]

$$j = \frac{2qN_T\Delta z}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qF\Delta z}{2kT}\right). \quad (16)$$

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, E_F — энергия Ферми.

Известно, что в электрическом поле барьер для ионизации 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 (16). Напомним, что именно такая зависимость наблюдается экспериментально на различных составах ХСП (см. средние части зависимостей на рис. 19).

В модели [115] рассматривается зависимость уровня Ферми от координаты z , перпендикулярной к плоскости пленки, и решается стационарное уравнение энергетического баланса, в котором плотность тока j описывается

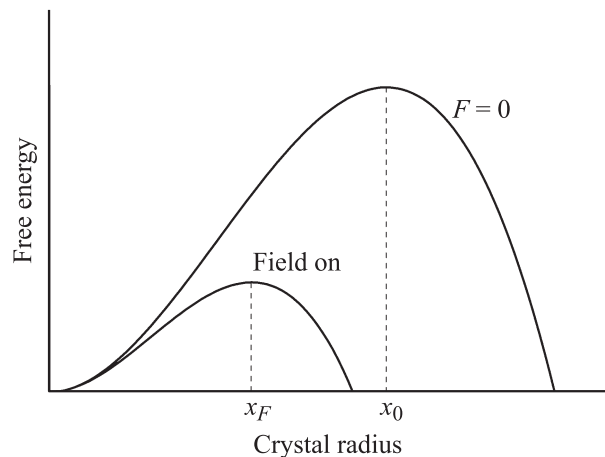


Рис. 29. Зависимости свободной энергии кристаллического зародыша от радиуса.

выражением (16)

$$\frac{dE_F}{dz} = qF - \frac{qn_T}{j} \frac{E_F - E_{F0}}{\tau_{rel}}. \quad (17)$$

Здесь $n_T = N_T kT / (E_c - E_F)$ — концентрация захваченных электронов, τ_{rel} — характерное время релаксации энергии, связанное с электрон-фононным взаимодействием на локализованных состояниях. Первое слагаемое в правой части выражения (17) отвечает за выделение, а второе — за рассеяние энергии.

Система уравнений (16)–(17) 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 [115].

Подводя итог, можно сказать, что в модели [115,116] переключение происходит в результате инжекции электронов из катода, перераспределения локализованных электронов и образования вблизи катода барьера, через который электроны легко туннелируют в материал.

Согласно модели эффектов переключения и памяти, предложенной в работах [55,117], в электрическом поле снижается энергетический барьер кристаллизации (рис. 29), поэтому в сильном электрическом поле достаточно быстро образуется цилиндрический кристаллический зародыш. Считается, что длина образованного зародыша меньше толщины пленки. В области вблизи края образованного кристаллического зародыша электрическое поле существенно усиливается, поэтому последующий рост оказывается энергетически еще более выгодным и зародыш быстро прорастает через всю пленку. Если после снятия электрического поля радиус кристаллической области оказывается меньше

минимального термодинамически устойчивого радиуса кристалла x_0 , то кристаллическая область оказывается термодинамически не устойчивой и разрушается, т.е. происходит обратный переход в высокоомное состояние. Если же кристаллический канал успевает вырасти до 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) [117].

В работе [118] показано, что характерная величина электрического поля, которое значительно влияет на скорость кристаллизации, составляет порядка нескольких единиц на 10^6 В/см.

В работе [119] сходный механизм индуцированной полем кристаллизации был использован для объяснения релаксационных осцилляций в $Ge_2Sb_2Te_5$. В работах [120,121] рассмотрено образование в аморфной фазе кристаллических зародышей. Поскольку аморфная фаза является неравновесной, выгодно образование кристаллических зародышей некоторого минимального радиуса. Если концентрация зародышей становится велика, они могут образовать шунтирующий канал между электродами и ячейка перейдет в низкоомное состояние. Показано, что при отсутствии электрического поля и при температурах около $100^\circ C$ характерное время образования канала составляет несколько месяцев и экспоненциально растет при понижении температуры.

3.2. Модель тепловой неустойчивости

Одно из первых предположений о природе отрицательного дифференциального сопротивления в ХСП было высказано Итоном [122]. 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 этого 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 эффект переключения представляет собой обратимый тепловой пробой материала [122,123]. Необходимо отметить, что в отличие от теплового пробоя изоляторов, пленка ХСП после снятия напряжения снова возвращалась в исходное высокоомное состояние, поэтому тепловой пробой в ХСП стали называть обратимым. Далее мы кратко рассмотрим теорию теплового пробоя, более подробное изложение можно найти в [10,124].

Количественно условие теплового пробоя было впервые сформулировано Вагнером в 1922 г. [125,126]. Он

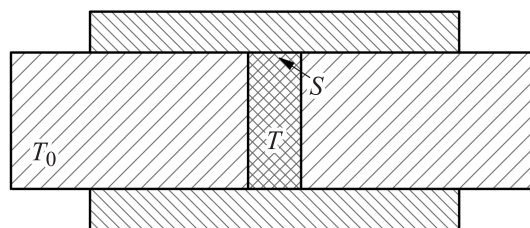


Рис. 30. Геометрия Вагнера.

рассмотрел пленку диэлектрика толщиной L , проводимость которой зависит от температуры по активационному закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \tag{18}$$

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 простой модели Вагнера температура нити не зависела от координаты, а температура области вне нити была постоянна и равна температуре окружающей среды T_0 (рис. 30).

В этих предположениях Вагнер записал уравнение баланса тепла

$$SL\sigma_0 F^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \lambda L(T - T_0). \tag{19}$$

Здесь 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 (19) относительно температуры нити T , разложив его в ряд вблизи температуры T_0 , и показал, что при небольших значениях поля уравнение имеет два решения по температуре. По мере увеличения электрического поля решения сближаются, равна пороговому электрическому полю F_{th} и может быть найдена из системы уравнений (19), (20). Уравнение (20), задающее условие слияния двух решений, получается при дифференцировании (19) по температуре

$$SL\sigma_0 F^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \frac{\Delta E}{kT^2} = \lambda L. \tag{20}$$

Вагнер вычислил величину порогового электрического поля F_{th} и соответствующую ей пороговую температуру T_{th} , решив систему уравнений (19), (20) вблизи температуры T_0 :

$$T_{th} = T_0 + \frac{kT_0^2}{\Delta E}, \tag{21}$$

$$F_{th} = \sqrt{\frac{\lambda k T_0}{S \sigma_0 \Delta E}} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT_0} - \frac{1}{2}\right). \tag{22}$$

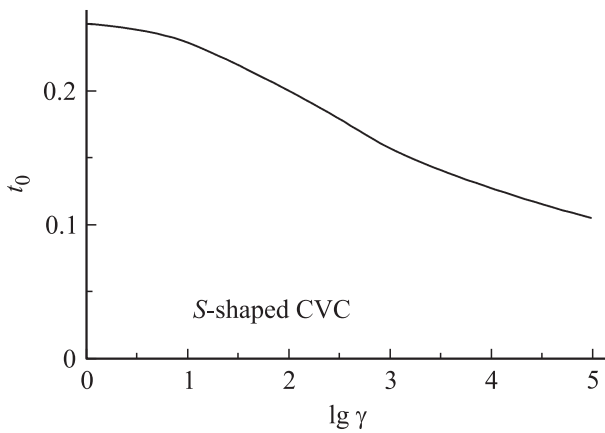


Рис. 31. Область существования S-образности в тепловой теории. Область определяется приведенной температурой $t_0 = kT_0/\Delta E$ и параметром $\gamma = \lambda L/2\kappa_s(1 + \lambda\delta/\kappa_c)$, где λ — константа теплообмена, L — толщина пленки ХСП, δ — толщина электрода, κ_s — коэффициент теплопроводности пленки, κ_c — коэффициент теплопроводности электрода.

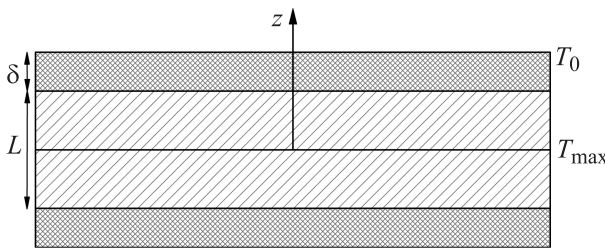


Рис. 32. Геометрия Фока.

Современные ячейки памяти имеют ВАХ со слабо выраженной S-образностью, или даже без области с ОДС. Потому далее мы рассмотрим условия существования S-образности ВАХ в тепловой теории.

В работе Лотоцкого и Чиркина [127] показано, что система уравнений (19), (20) имеет еще одно решение, соответствующее при малых 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 [128,129]. Авторы нашли распределение температуры в пленке и построили область параметров, при которых существует S-образность ВАХ (рис. 31).

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 пробое слабого места.

Точно задачу о тепловом пробое диэлектрика сформулировал и решил Фок [130]. Он рассмотрел распределение температуры и потенциала в диэлектрике и записал стационарные уравнения теплопроводности и непрерывности электрического тока:

$$\text{div}(\kappa \text{grad}(T)) + \sigma(\text{grad } \varphi)^2 = 0, \tag{23}$$

$$\text{div}(\sigma \text{grad } \varphi) = 0. \tag{24}$$

Здесь T — температура, φ — электрический потенциал, κ — коэффициент теплопроводности, σ — проводимость, причем проводимость и теплопроводность сами являются функциями температуры. Далее Фок умножил уравнение (24) на $\varphi - \varphi_0$, где φ_0 — произвольная постоянная, и прибавил к уравнению (23):

$$\text{div}(\kappa \text{grad}(T) + \sigma(\varphi - \varphi_0)\text{grad } \varphi) = 0. \tag{25}$$

В общем случае решить систему (24), (25) 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. 32).

В этом случае температура и потенциал зависят только от координаты z , поэтому уравнения (24), (25) можно переписать в одномерном виде:

$$\frac{d}{dz} \left(\kappa \frac{dT}{dz} + \sigma \varphi \frac{d\varphi}{dz} \right) = 0, \tag{26}$$

$$\frac{d}{dz} \left(\sigma \frac{d\varphi}{dz} \right) = 0, \tag{27}$$

Фок справедливо 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

$$\kappa_c \frac{dT}{dz} \Big|_{z=\pm(L/2+\delta)} \pm \lambda(T|_{z=\pm(L/2+\delta)} - T_0) = 0. \tag{28}$$

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

Для случая активационной проводимости (18) 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 впоследствии более строго была рассмотрена Гринбергом и др. [131]. Эти авторы рассмотрели нагрев однородной пластинки, температура которой не зависит от координат и записали уравнение теплопроводности в виде

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \sigma(T)F^2 - \frac{\lambda(T - T_0)}{L}, \quad (29)$$

где ρ — плотность, а C — удельная теплоемкость. Из (29) следует, что время нагрева пленки от температуры T_0 до некоторой температуры T задается выражением

$$t = \rho C \int_{T_0}^T \frac{dT}{\sigma(T)F^2 - \lambda(T - T_0)/L}. \quad (30)$$

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

$$t \approx \rho C \frac{T_{th} - T_0}{\sigma(T_{th})F^2}. \quad (31)$$

Как уже отмечалось в разд. 2, Коломиец и др. [53] показали, что тепловая теория хорошо описывает экспериментальные зависимости эффекта переключения в толстых пленках ХСП, толщиной более 10 мкм. Однако в области тонких пленок тепловая теория дает сильное расхождение с экспериментом. В тонких пленках величина порогового электрического поля значительно выше, поэтому возрастает роль электронной компоненты эффекта переключения.

3.3. Феноменологическая модель обратимого электронно-теплового переключения

Сразу после открытия эффекта переключения многими авторами была сделана попытка объяснить S -образную нелинейность ВАХ как обратимый тепловой пробой материала. Поскольку теория теплового пробоя уже была построена, большое внимание уделялось численным расчетам, в частности расчетам распределения температуры и плотности тока в пленках ХСП [132–135]. Однако вскоре стало ясно, что тепловая модель эффекта переключения не согласуется со многими экспериментальными данными.

Так, в работе [136] наблюдалось значительное, до 50%, 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. Полученные результаты не согласуются с тепловой

теорией эффекта переключения и свидетельствуют о том, что при низких температурах переключение связано с электронными процессами, такими как инжекция носителей.

Кроме того, в работе Каплана и Адлера [137] была численно решена задача теплопроводности тонкой пленки в приближении идеального теплоотвода. Показано, что если проводимость пленки задается простым выражением активационного типа (18), 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 [137] 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.

Однако предположение об идеальной теплопроводности электродов в данной задаче приводит к физически неверным результатам. В работах Людера и Шпенке [138–140] 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 [128].

Еще одно несоответствие теории теплового пробоя и эксперимента 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.

Для объяснения сильного увеличения проводимости в пороговой точке, а также экспоненциальной зависимости проводимости от электрического поля было предложено описывать проводимость ХСП феноменологическим выражением [141,142]

$$\sigma(T, F) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT} + \frac{F}{F_0}\right). \quad (32)$$

В этом выражении первое слагаемое в показателе экспоненты описывает проводимость активационного типа, а второе — определяет зависимость проводимости от поля.

В работе Мэйла и Уоррена [143] выражение (32) было впервые использовано в тепловой теории эффекта переключения. В дальнейшем модели, в которых проводимость материала описывается выражением типа (32),

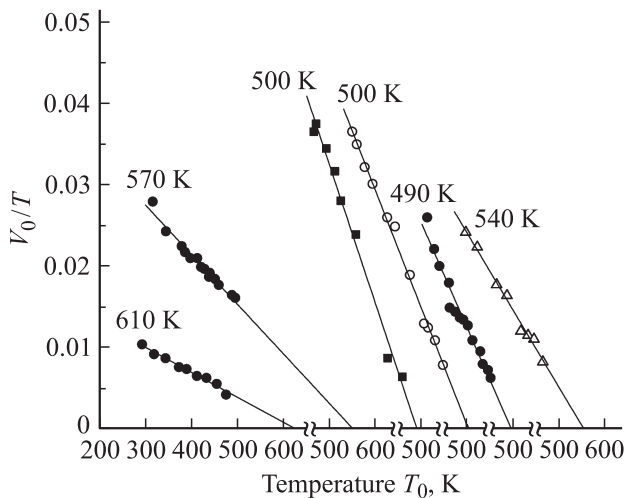


Рис. 33. Зависимости величины V_0/T от T_0 . Температура перехода T^* указана около кривых. $V_0 = F_0L$.

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

Уолш и др. [141] исследовали зависимость проводимости пленок ХСП от температуры (32) 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. 33). При температуре T^* проводимость материала формально становится бесконечной, поэтому авторы высказали предположение о существовании некоторого фазового перехода полупроводник–металл при этой температуре.

Коломиец и др. [144] исследовали зависимость проводимости тонких пленок состава STAG с инжектирующими электродами от толщины и приложенного напряжения. На основании проведенных исследований было показано, что возможным механизмом проводимости может являться ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ) [145], а проводимость хорошо описывается выражением

$$\sigma(T, F) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT} + \frac{V}{rL^2T}\right). \quad (33)$$

Здесь V — приложенное напряжение, а r — константа.

В работе [144] теоретически показано, что существует критическая толщина пленки, при которой напряжения прямого и обратного переходов совпадают и в более тонких пленках S -образность ВАХ не наблюдается. В случае, когда толщина пленки близка к критической,

температура в пороговой точке равна, как уже говорилось, $T_{th} = 2T_0$. В то же время теория чисто тепловой неустойчивости предсказывает значительно более высокую пороговую температуру $T_{th} = \Delta E/2k$ в случае слабо выраженной S -образности.

В дальнейшем вопрос об исчезновении S -образности в рамках электронно-тепловой модели с учетом возможного фазового перехода по проводимости рассматривался в работе Цэндина и др. [146].

Вопрос об устойчивости решения с отрицательным дифференциальным сопротивлением впервые рассмотрел Шпенке [138]. Он показал, что существуют две ветви ВАХ, одна из которых соответствует однородному решению, а другая — неоднородному решению, которое сегодня принято называть шнуром тока. Более подробная аналитическая теория шнурования тока была разработана в работе Гельмонта и Цэндина [147].

В общем случае вопрос устойчивости однородных решений в случае отрицательного дифференциального сопротивления был подробно рассмотрен в работе Ридли [59], а общая теория устойчивости однородных решений в случае ОДС подробно изложена в обзоре Волкова и Когана [148].

В работе [149] феноменологический электронно-тепловой механизм эффекта переключения был использован для численных расчетов распределения температуры и плотности тока в ячейке памяти, однако микроскопический механизм возникновения электронной компоненты авторы не рассматривали. Параметр F_0 , называемый критическим электрическим полем материала, подбирался исходя из соответствия результатов расчета и экспериментальных данных, для состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ было принято значение $F_0 = 5 \cdot 10^5$ В/см.

В настоящее время электронно-тепловыми принято называть не только модели, в которых проводимость задается выражением (32), но и все модели, в которых учитывается нагрев пленки в результате выделения джоулева тепла и присутствует явная зависимость проводимости от поля в результате некоторых электронных процессов.

В последнее время было предложено несколько электронно-тепловых механизмов эффекта переключения. Один из них, основанный на оже-рекомбинации на U^- -центрах, описан в работе Савранского [150]. Можно отметить, что в обычных материалах вероятность процессов Оже мала, так как такие процессы происходят с участием трех частиц. Однако в халькогенидах оже-рекомбинация может происходить на U^- -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 выделится 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 [150].

В работах Цэндина и Богословского [151–155] представлена электронно-тепловая модель эффекта переключения, в которой электронная компонента возникает за счет многофононной туннельной ионизации центров дефектов в сильном электрическом поле. Более подробно данная модель будет рассмотрена в разд. 4.

4. Микроскопическая модель электронно-теплого переключения, учитывающая многофононную туннельную ионизацию U^- -центров

4.1. Адиабатические потенциалы U^- -центров

Как было сказано выше, концепция U^- -центров хорошо объясняет многие уникальные свойства ХСП, в частности пиннинг уровня Ферми и сильный стоксов сдвиг при фотолюминесценции. На наш взгляд, наиболее убедительным доказательством существования U^- -центров в ХСП системы Ge-Sb-Te являются близкие значения энергии активации проводимости у стеклообразных образцов GST, полученных различными исследовательскими группами при различных условиях [45,50–52]. U^- -центры закрепляют уровень Ферми в середине запрещенной зоны и определяют проводимость ХСП.

В данной модели важен сам факт существования U^- -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 далее мы, так же как в [103], будем обозначать соответствующие состояния центров как D^+ , D^0 , D^- , однако, не имея в виду оборванные связи, как это делалось в [103].

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

$$\begin{aligned} D^- &\leftrightarrow D^0 + e, \\ D^0 &\leftrightarrow D^+ + e. \end{aligned} \tag{34}$$

Для наглядности в данном разделе мы будем описывать процессы ионизации и захвата на языке электронов, аналогичные выражения могут быть написаны для случая ионизации и захвата дырок. В своем изложении мы будем основываться на работах группы Переля [156–159], подробное изложение результатов

этих работ можно найти в монографии [160] и обзоре [161]. В этих работах центры рассматриваются 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 центр в состоянии 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. Обычно основной вклад в изменение уровней энергии центра вносит одна мода локальных колебаний, поэтому для простоты мы будем считать, что уровень энергии центра описывается одной конфигурационной координатой, которую мы будем обозначать x [160].

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 [160]

$$\epsilon_b(x) = \epsilon_0 - \nu x, \tag{35}$$

где ϵ_0 — энергия связи при равновесной конфигурации решетки без электрона, а ν — некоторая константа.

Сумму электронных энергий и энергий взаимодействия с другими ядрами, формирующую потенциал, в котором движется ядро центра, называют адиабатическим электронным термом. В простейшем приближении

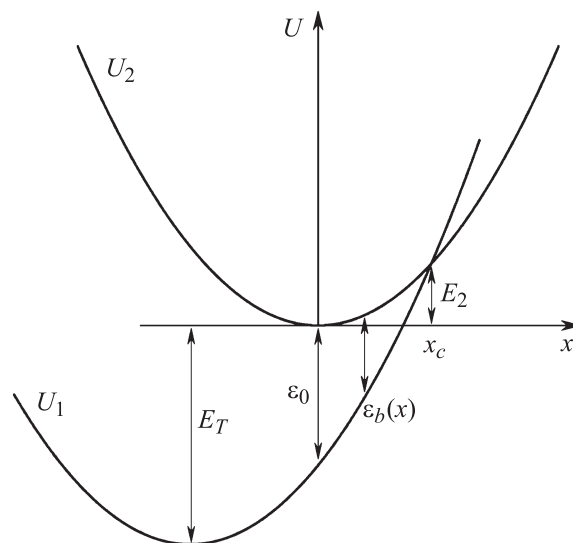


Рис. 34. Схема адиабатических термов в модели Хуанга и Рис.

адиабатический терм ионизованного центра D^+ вблизи точки равновесия задается выражением

$$U_2(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2. \tag{36}$$

Здесь энергия и координата отсчитываются от равновесного уровня, M — масса ядра, ω — частота колебаний. Адиабатический терм D^0 центра можно представить в виде

$$U_1(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 - \varepsilon_0 + \nu x. \tag{37}$$

Заметим, что 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. 34. 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.

4.2. Ионизация в модели Хуанга и Рис

В халькогенидах энергия основного состояния U^- -центров составляет несколько десятых электрон-вольта, что в несколько раз превышает характерную энергию фононов. Следовательно, процессы термоионизации и захвата носителей на такие центры являются многофононными. Теория многофононной туннельной ионизации глубоких центров была построена в работах [156–159]. Далее мы, следуя [160], подробно рассмотрим процессы ионизации и захвата, а также обсудим область применимости полученных результатов.

Рассмотрим сначала нейтральный центр D^0 . Ядро такого центра совершает тепловые колебания в потенциале $U_1(x)$. Как было отмечено выше, энергия связи электрона зависит от положения ядра. В точке пересечения термов x_c энергия связи обращается в нуль. В самом упрощенном рассмотрении можно считать, что ионизация происходит каждый раз, когда ядро в процессе тепловых колебаний достигает точки x_c . Тогда вероятность термической ионизации электрона в единицу времени равна произведению частоты колебаний на вероятность ядра иметь энергию, большую, чем $E_2 + E_T$:

$$e_n = \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_T + E_2}{kT}\right). \tag{38}$$

Формула (38) справедлива 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. 35).

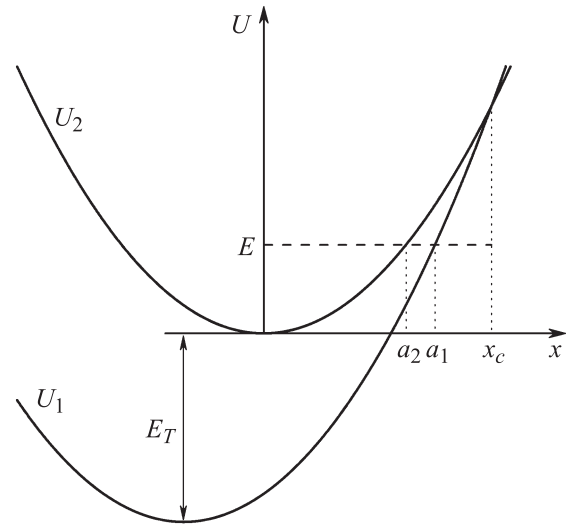


Рис. 35. Туннельная ионизация центра.

Вероятность туннелирования можно рассчитать, используя метод комплексных классических траекторий Ландау:

$$P(E) \propto \exp\left[\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar} \left(\int_{a_1}^{x_c} \sqrt{U_1(x) - E} dx - \int_{a_2}^{x_c} \sqrt{U_2(x) - E} dx \right)\right]. \tag{39}$$

Вероятность такого туннельного перехода мала, однако эта малость компенсируется увеличением вероятности термической активации до энергии туннелирования E . В модели Хуанга и Рис вероятность туннелирования вычисляется аналитически [160]. Вероятность туннельной ионизации центра можно вычислить по формуле

$$e_n \propto \int \exp\left(-\frac{E_T + E}{kT}\right) P(E) dE. \tag{40}$$

Подынтегральное выражение имеет максимум при энергии E_m , которая тем самым является наиболее вероятной энергией перехода и определяется условием

$$\tau_2(E_m) = \tau_1(E_m) + \frac{\hbar}{2kT} \equiv \frac{\hbar}{2kT^*}, \tag{41}$$

где τ_i имеет смысл времени туннелирования под потенциалом U_i от точки a_i до точки x_c ,

$$\tau_i(E) = \int_{a_i}^{x_c} \frac{dx}{\sqrt{U_i(x) - E}}. \tag{42}$$

В модели Хуанга и Рис вероятность ионизации (40) может быть вычислена аналитически. Итоговое выражение отличается от классической формулы (38) дополнительным членом в экспоненте и приведено в [160].

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. 36,37). Далее мы вначале рассмотрим термоионизацию отрицательно заряженного центра $D^- \rightarrow D^0 + e$, а затем рассмотрим случай нейтрального центра $D^0 \rightarrow D^+ + e$ (рис. 38). Отличие заключается в том, что в процессе ионизации отрицательно заряженного центра электрон движется в короткодействующем потенциале нейтрального ядра (рис. 36), а при ионизации нейтрального центра электрон движется в притягивающем кулоновском потенциале положительно

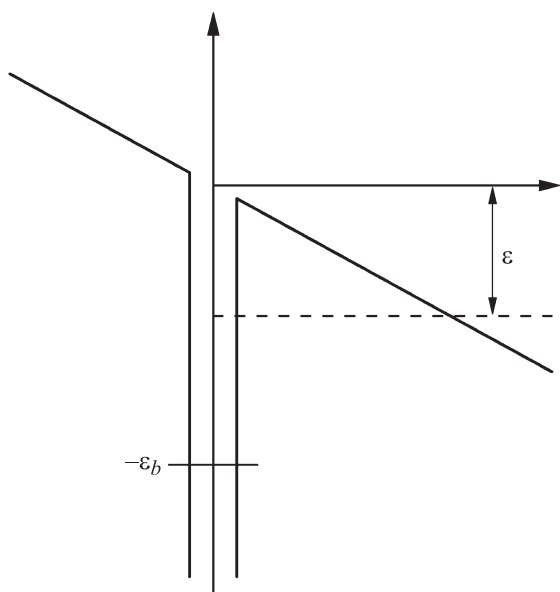


Рис. 36. Ионизация электрона с центра D^- центра. ϵ — модуль энергии электрона.

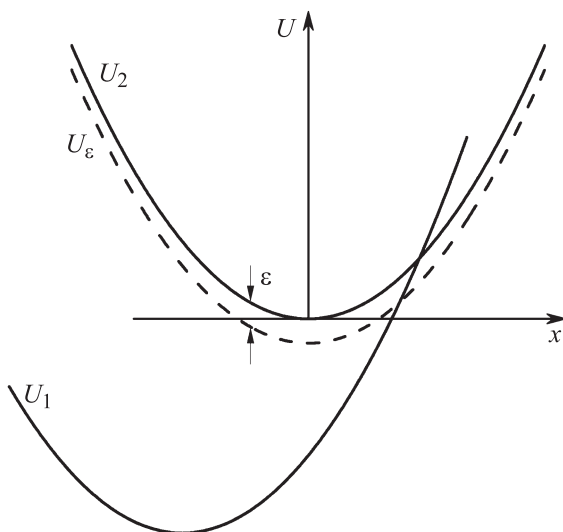


Рис. 37. Схема адиабатических термов в электрическом поле.

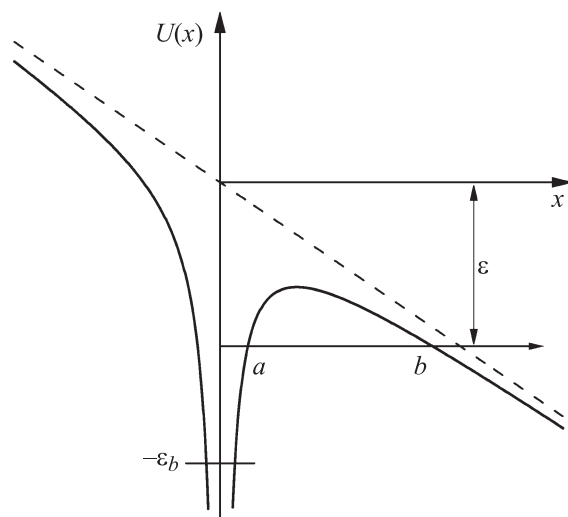


Рис. 38. Ионизация электрона с центра D^0 в притягивающем потенциале центра D^+ . (a, b) — классически недоступная область.

заряженного D^+ центра (рис. 38). Поэтому D^0 часто называют притягивающим центром.

В случае ионизации отрицательно заряженного центра электрон туннелирует через треугольный барьер, созданный приложенным электрическим полем (рис. 36). Вероятность туннелирования электрона через треугольный барьер может быть вычислена в квазиклассическом приближении

$$D(\epsilon) \propto \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}\epsilon^{3/2}}{Fq\hbar}\right), \quad (43)$$

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.

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. 37 пунктиром, поэтому барьер для туннелирования ядра уменьшается.

В [160] показано, что вероятность туннелирования с терма U_1 на терм U_ϵ зависит от ϵ по закону

$$\exp\left(\epsilon\left(\frac{1}{kT} + \frac{2\tau_1}{\hbar}\right)\right) \equiv \exp\left(\frac{\epsilon}{kT^*}\right), \quad (44)$$

где T^* — имеет смысл эффективной температуры электрона.

Из вышесказанного следует, что вероятность туннельной ионизации электрона пропорциональна произведению растущей (44) и падающей (43) экспонент. Полная вероятность туннельной термоионизации получается в результате интегрирования по всем возможным значениям энергии ϵ :

$$e \propto \int \exp\left(\frac{\epsilon}{kT^*}\right) D(\epsilon) d\epsilon. \quad (45)$$

Интегрирование удобно провести методом перевала. Оптимальная энергия, при которой суммарный показатель экспоненты максимален, дается выражением [160]

$$\varepsilon_m = \frac{F^2 q^2 \tau_2^2}{2m}. \quad (46)$$

Как показано в работе [158], увеличение вероятности термоионизации в электрическом поле описывается выражением

$$e(F) \propto \exp\left(\frac{F^2 q^2 \tau_2^3}{3\hbar m}\right). \quad (47)$$

При ионизации притягивающего центра туннелирование электрона происходит в суммарном потенциале кулоновского центра и электрического поля (рис. 38):

$$U(x) = -qFx - \frac{q^2}{\varepsilon x}, \quad (48)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость материала. Как и в случае нейтрального центра, вероятность туннелирования электрона можно вычислить в квазиклассическом приближении

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) + \varepsilon)} dx\right). \quad (49)$$

Здесь интегрирование производится по классически недоступной области (a, b) , ε — модуль энергии электрона, отсчитанной от границы сплошного спектра при отсутствии поля. В работе [159] кулоновский потенциал рассматривался как малая добавка к потенциалу электрического поля. Это позволило аналитически вычислить вероятность туннелирования электрона через барьер:

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m\varepsilon^{3/2}}}{Fq\hbar}\right) \times \exp\left(2\sqrt{\frac{E_B}{\varepsilon}} \ln\left(\frac{8\sqrt{2m\varepsilon^{3/2}}}{Fq\hbar}\right)\right), \quad (50)$$

где F — напряженность электрического поля. Первый множитель описывает вероятность туннелирования через треугольный барьер, а второй — увеличение прозрачности барьера, обусловленное кулоновским потенциалом.

Нами в работе [153] было показано, что выражение (50) может быть использовано только для описания ионизации глубоких центров, с энергией порядка нескольких электронвольт, в сильном электрическом поле и предложен альтернативный метод вычисления интеграла (49).

4.3. Вычисление проводимости

В предыдущем разделе рассмотрены процессы ионизации электронов. Аналогичные выражения можно записать для скорости ионизации дырок. Поскольку для халькогенидных стекол характерна дырочная проводимость,

далее мы для простоты вычислений предположим, что концентрация электронов мала и будем рассматривать только процессы с участием дырок.

Обозначим через $[D^+]$, $[D^0]$ и $[D^-]$ концентрации центров в состояниях D^+ , D^0 и D^- соответственно, тогда уравнение действующих масс можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{[D^0]p}{[D^+]} &= \frac{1}{g} N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} + w_1(T, F)\right), \\ \frac{[D^-]p}{[D^0]} &= \frac{1}{g} N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT} + w_2(T, F)\right). \end{aligned} \quad (51)$$

Здесь N_v — эффективная концентрация дырок на краю валентной зоны, g — кратность вырождения уровня, через ε_1 и ε_2 обозначены энергии тепловой ионизации центров D^+ и D^0 соответственно, w_1 и w_2 — численно рассчитанные коэффициенты, отвечающие увеличению вероятности первой и второй ионизации центра в электрическом поле. В уравнениях (51) вероятность термоионизации центров зависит от электрического поля экспоненциально, поэтому степенная зависимость вероятности захвата от поля [160] не учитывается.

U^- центры преимущественно находятся в заряженных состояниях D^+ и D^- , концентрация центров в нейтральном состоянии D^0 значительно меньше. Кроме того, мы считаем, что концентрация дырок мала по сравнению с концентрацией центров, тогда условие электронейтральности можно записать как

$$[D^+] = [D^-]. \quad (52)$$

Перемножив уравнения (51), мы получим выражение для концентрации дырок

$$p(T, F) = \frac{1}{g} N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2kT} + \frac{w_1 + w_2}{2}\right). \quad (53)$$

Мы предполагаем, что подвижность дырок μ не зависит от температуры и электрического поля, тогда проводимость пленки описывается выражением

$$\sigma(T, F) = qp(T, F)\mu. \quad (54)$$

В результате протекания тока в ячейке памяти выделяется джоулево тепло и ячейка нагревается. В работах [153–155] 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 этих работ 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

$$F^2 qp(T, F)\mu L = \lambda(T - T_0). \quad (55)$$

Здесь L — толщина пленки ХСП, T_0 — температура окружающей среды. Полученное уравнение можно численно решить 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 дырок (53) и подставляем полученное значение в выражение для проводимости (54). Таким образом, мы получаем зависимость проводимости пленки ХСП от величины приложенного электрического поля. Наконец, необходимо учесть то, что ячейка состоит не только из самой пленки, но и из электрода нагревателя, сопротивление которого R существенно, когда пленка находится в низкоомном состоянии (рис. 26). С учетом сопротивления электрода R , включенного в цепь последовательно с пленкой ХСП, вольт-амперная характеристика ячейки памяти описывается следующим выражением:

$$I = \frac{qp(E, T)\mu}{qp(E, T)\mu R + L/S} V. \quad (56)$$

4.4. Сравнение с экспериментом

В данном разделе будет показано, что модель многофононной туннельной ионизации с учетом джоулева нагрева хорошо описывает экспериментальные зависимости эффекта переключения [154, 155]. При расчетах использованы следующие значения параметров: толщина пленки ХСП $L = 50$ нм, константа теплообмена $\lambda = 10^4$ Дж · м⁻²с⁻¹К, подвижность $\mu = 1$ см²В⁻¹с⁻¹, температура окружающей среды $T_0 = 300$ К, эффективная масса $m = m_0$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 10$.

Одним из основных в теории эффекта переключения всегда был вопрос о роли тепловой составляющей. На рис. 39 показано сравнение вольт-амперных характеристик тонкой пленки GST, рассчитанных в модели многофононной туннельной ионизации центров с учетом

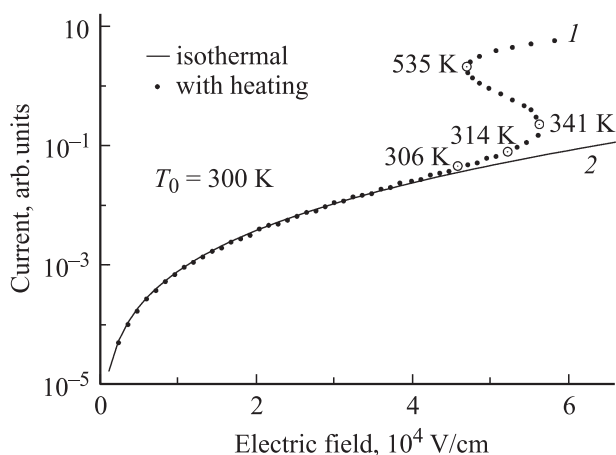


Рис. 39. Сравнение вольт-амперных характеристик тонкой пленки GST при постоянной температуре [154], рассчитанных по модели многофононной туннельной ионизации: 1 — с учетом джоулева нагрева, 2 — без учета нагрева.

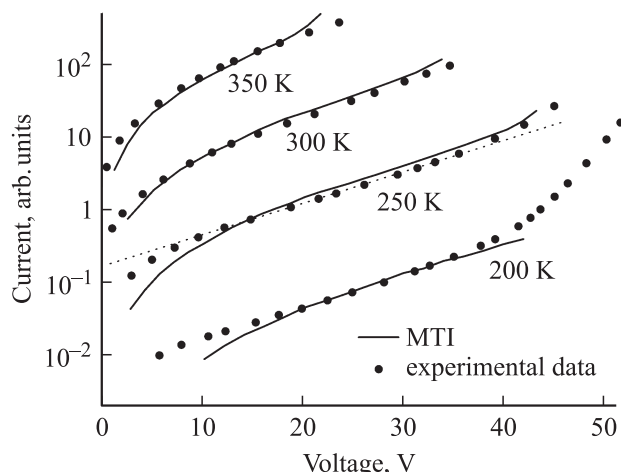


Рис. 40. Вольт-амперные характеристики пленки STAG толщиной 1.2 мкм при различных значениях температуры [154]. Экспериментальные зависимости из работы [63].

джоулева нагрева (пунктир) и без учета нагрева (сплошная линия).

Видно, что для параметров, соответствующих тонкой пленке GST, нагрев в пороговой точке составляет несколько десятков градусов. Однако, из-за экспоненциальной зависимости проводимости от температуры, такой нагрев приводит к увеличению проводимости пленки в несколько раз и образованию ОДС. Характерная температура на проводящей ветви ВАХ порядка температуры стеклования T_g .

На рис. 40 показано сравнение ВАХ, рассчитанных при различных значениях температуры T_0 , с экспериментальными данными для пленки STAG толщиной 1.2 мкм.

Во многих работах область линейной зависимости показателя экспоненты от поля, наблюдаемая экспериментально на ВАХ (для наглядности, на рис. 40 линейная зависимость показана для одной из кривых пунктиром), рассматривалась как свидетельство существования механизма нелинейности, в котором соответствующие энергетические барьеры понижаются в зависимости от поля линейно. Однако в работе [154] показано, что линейный участок на ВАХ (рис. 40) может быть получен как переход от корневой зависимости, соответствующей эффекту Пула–Френкеля в слабых полях, к квадратичной зависимости, которая является следствием многофононной туннельной ионизации в сильных полях.

На рис. 41 показано сравнение рассчитанной зависимости порогового напряжения от толщины с экспериментальными данными (рис. 13). Видно хорошее соответствие результатов расчета с экспериментом.

На рис. 42 показана рассчитанная зависимость пороговой плотности электрического тока от толщины.

Можно заметить, что рассчитанная зависимость $j_{th} \propto L^{-0.7}$ более слабая, чем наблюдается экспериментально ($j_{th} \propto L^{-1.4}$, рис. 15). Однако, в отличие от других моделей эффекта переключения [58], модель многофононной туннельной ионизации дает качественно

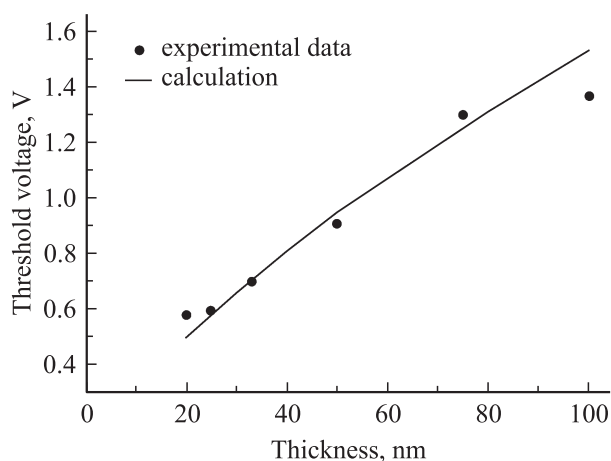


Рис. 41. Зависимость порогового напряжения от толщины [155]. Экспериментальные данные из работы [56].

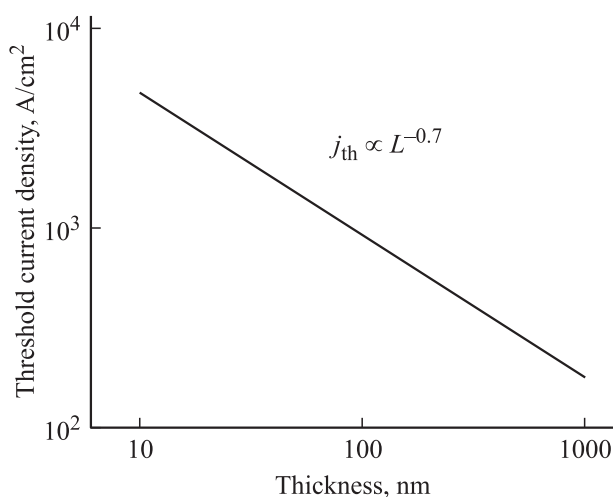


Рис. 42. Зависимость пороговой плотности тока от толщины пленки ХСП.

правильную зависимость, а также близкое к экспериментальному значение порогового тока в области тонких пленок. Несоответствие в области микронных пленок может быть связано с тем, что в предложенной модели температура пленки считается одинаковой во всех точках. В действительности же для толстых пленок температура в центре может значительно превышать температуру на краях пленки, поэтому для пленок микронной толщины рассчитанное значение плотности тока сильно завышено.

Одно из главных несоответствий модели с экспериментальными данными заключается в достаточно сильной зависимости порогового электрического поля от температуры окружающей среды, в то время как в эксперименте пороговое поле очень слабо зависит от температуры (рис. 12).

Данные, приведенные в настоящем разделе, показывают, что электронно-тепловая модель с учетом многофононной туннельной ионизации и нагрева качественно

правильно объясняет все экспериментальные закономерности эффекта переключения. Неполное количественное совпадение может быть связано со сделанными допущениями, например пренебрежением зависимостью температуры и электрического поля от координат.

5. Заключение

В исследовании эффектов переключения и памяти в ХСП можно выделить два основных этапа. Первый этап исследований начался в конце 1960-х годов. На этом этапе были проведены фундаментальные исследования этих эффектов, а внимание исследователей было приковано к составам с высокой стеклообразующей способностью. Однако оказалось, что эффекты переключения и памяти в таких материалах нестабильны, поэтому создать надежно работающие переключатели и ячейки памяти так и не удалось. В результате к началу 1980-х годов интерес к данной теме значительно снизился.

Новый этап исследований эффектов переключения и памяти начался в конце 1990-х, одновременно с началом работ по созданию элементов памяти с изменяемым фазовым состоянием на основе ХСП. На этом этапе большие надежды возлагают на составы, которые находятся вблизи границы области стеклообразования и быстро кристаллизуются. Использование таких составов позволяет добиться высокой скорости работы и большого количества циклов записи—стирания.

Известно, что эффект памяти связан с фазовым переходом стекло—кристалл и сопровождается многократным изменением проводимости. Переходы стекло—кристалл наблюдаются во многих материалах, однако в ХСП, благодаря эффекту переключения, переход из стеклообразного состояния в кристаллическое происходит при небольших напряжениях. Поэтому эффект переключения играет важную роль в процессе записи информации, а понимание физики этого эффекта необходимо для дальнейшего развития элементов фазовой памяти.

Однако, несмотря на длительные исследования, до сих пор существуют различные точки зрения на физику эффекта переключения.

Первой была предложена тепловая модель эффекта переключения [122,123]. Однако эта модель справедлива только в толстых пленках. В тонких пленках величина порогового электрического поля значительно больше, поэтому возрастает роль электронных эффектов. Феноменологическая электронно-тепловая модель [143] лучше описывает экспериментальные данные для тонких пленок, однако природа электронной компоненты остается неясной.

В результате исследования электронных механизмов эффекта переключения была разработана модель, основанная на ударной ионизации и заполнении заряженных ловушек [112]. Данная модель получила широкое признание и часто используется в работах, отчасти благодаря тому, что эффект переключения удалось объяснить без

учета нагрева, который всегда считался губительным для электронных приборов.

В последнее время были предложены еще несколько моделей эффекта переключения.

Модель нуклеации [117] основана на предположении о том, что сильное электрическое поле уменьшает энергетический барьер образования кристаллического зародыша. Поэтому в процессе переключения между электродами прорастает кристаллический канал.

Наконец, в модели [154] переключение возникает в результате многофононной туннельной ионизации U^- -центров в электрическом поле и джоулева нагрева.

Несмотря на разнообразие моделей эффекта переключения, сегодня практически нет сомнений в том, что эффект переключения в тонких пленках ХСП связан с присутствующими в халькогенидных стеклах U^- -центрами. Именно наличие высокой концентрации таких центров является уникальной особенностью ХСП.

Для того чтобы судить о справедливости различных моделей эффекта переключения, необходимо провести детальное сравнение их с экспериментальными закономерностями. Такое сравнение, насколько нам известно, наиболее полно было проведено для модели многофононной туннельной ионизации с учетом джоулева нагрева. Эта модель смогла качественно и отчасти количественно объяснить основные закономерности эффекта переключения в ХСП.

Что касается эффекта памяти, то сегодня мало кто сомневается, что в его основе лежит фазовый переход „стекло–кристалл“. Однако и здесь имеется несколько принципиальных нерешенных вопросов. Неясна роль электрического поля в процессе кристаллизации, не установлены особенности кристаллизации в малом объеме, возникающем при переключении, и влияние химической природы контактов на величину температуры кристаллизации и ее скорость.

Несмотря на то что физика эффектов переключения и памяти еще не полностью изучена, технология фазовой памяти в последнее время достигла значительных успехов. Для демонстрации этого приведем основные достижения последних лет.

В декабре 2006 г. в лаборатории ИВМ был изготовлен прототип РСМ-ячейки с размером активной области 3×20 нм. В феврале 2008 года, после 8 лет разработок, стоивших 2.5 млрд. долларов, корпорация Intel совместно с итало-французской компанией ST Microelectronics впервые объявили о начале серийного производства элементов фазовой памяти. Представленное устройство было выполнено по 90-нанометровой технологии и имело 128 Мбит памяти. В 2010 г. компания Numonix начала выпуск элементов памяти объемом 1 Гбит. В 2011 г. Samsung начала производство смартфонов с использованием фазовой памяти, это возволило значительно снизить энергопотребление и увеличить время работы устройства. Приведенные факты свидетельствуют об интенсивных исследованиях и разработках в области фазовой памяти. Можно надеяться, что в конечном счете эти усилия приведут к успеху.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований президиума РАН № 27 (разд. 2 — „Наноматериалы“) и грантом РФФИ 10-03-00456-а.

Список литературы

- [1] Б.Т. Коломиец, Н.А. Горюнова. ЖТФ, **25** (6), 984 (1955).
- [2] N.F. Mott. Rev. Mod. Phys., **50** (2), 203 (1978).
- [3] B.T. Kolomiets. Phys. Status. Solidi, **7**, 359 (1964).
- [4] A.D. Pearson, W.R. Northover, I.F. Dewald, I.W. Peek. *Advance in Glass Technology* (N.Y., Plenum Press, 1962) p. 357.
- [5] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. Радиотехника и электроника, **8**, 2097 (1963).
- [6] S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett., **21** (20), 1450 (1968).
- [7] S.R. Ovshinsky. J. Non-Cryst. Sol., **2**, 99 (1970).
- [8] J. Feinleib, J. de Neufville, S.C. Moss, S.R. Ovshinsky. Appl. Phys. Lett., **18** (6), 254 (1971).
- [9] G.V. Lubkin. Phys. Today, **22** (1), 63 (1969).
- [10] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб, Наука, 1996).
- [11] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М. Мир, 1982).
- [12] С.А. Костылев, В.А. Шкут. *Электронное переключение в аморфных полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1978).
- [13] В.Б. Сандомирский, А.А. Суханов. Зарубеж. электрон., **9**, 68 (1976).
- [14] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников* (М. Мир, 1991).
- [15] M.A. Popescu. *Non-Crystalline Chalcogenides*, Solid State Science and Technology Library, vol. 8, (Dordrecht-Boston-London, Kluwer Academic Publishers, 2000).
- [16] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao. J. Appl. Phys., **69** (5), 2849 (1991).
- [17] M. Wuttig, N. Yamada. Nature Mater., **6**, 824 (2007).
- [18] W. Welnic, M. Wuttig. Materials Today, **11** (6), 20 (2008).
- [19] D. Lencer, M. Salina, M. Wuttig. Adv. Mater., **23**, 2030 (2011).
- [20] A.L. Lacaita, Sol. St. Electron., **50**, 24 (2006).
- [21] A. Redaelli, A. Pirovano, A. Benvenuti, A.L. Lacaita, J. Appl. Phys., **103**, 111 101 (2008).
- [22] K.D. Tsendin, N.A. Bogoslovskiy. J. Opt. Adv. Mat., **11-12**, 1429 (2011).
- [23] S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini. Chem. Rev., **110** (1), 240 (2010).
- [24] S. Sekander, C.D. Wright. J. Appl. Phys., **95** (2), 504 (2004).
- [25] G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L.A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, R.S. Shenoy. J. Vac. Sci. Technol. B, **28** (2), 223 (2010).
- [26] P. Zalden, C. Bichara, J. Eijk, C. Braun, W. Bensch, M. Wuttig. J. Appl. Phys., **107**, 104 312 (2010).
- [27] N. Yamada. Plenary lecture at 5th Int. Conference on Amorphous Nanostructured Chalcogenides (2011).
- [28] Н.Х. Абрикосов, Г.Т. Данилова-Добрякова. Известия АН СССР, **1** (2), 204 (1965).
- [29] P. Fons, A.V. Kolobov, M. Tominaga, K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyiatzis, T. Uruga. Phys. Rev. B, **82**, 155209 (2010).

- [30] T. Matsunaga, P. Fons, A.V. Kolobov, J. Tominaga, N. Yamada. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 231907 (2011).
- [31] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig. *Nature mat.*, **7**, 653 (2008).
- [32] G. Lucovsky, R.M. White. *Phys. Rev. B*, **8**(2), 660 (1973).
- [33] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, S.N. Yannopoulos, K.S. Andrikopoulos, T. Uruga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (5b), 3345 (2005).
- [34] A.V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, T. Uruga. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 382 (2003).
- [35] A.V. Kolobov, M. Krbal, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Chemistry*, **3**, 311 (2011).
- [36] И.И. Петров, Р.М. Имамов, З.Г. Пинскер. *Кристаллография*, **13** (3), 417 (1968).
- [37] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Mater.*, **3**, 703 (2004).
- [38] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga. *Phys. Status Solidi B*, **246** (8), 1826 (2009).
- [39] M. Krbal, A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, S.R. Elliott, J. Hegedus, T. Uruga. *Phys. Rev. B*, **83**, 054203 (2011).
- [40] N. Yamada, T. Matsunaga. *J. Appl. Phys.*, **88**, 7020 (2000).
- [41] S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno, R. Zonca, A. Pirovano, R. Bez. *J. Appl. Phys.*, **94**, 4409 (2003).
- [42] К.В. Минтрофанов. *Диагностика наноматериалов и наноструктур*. Тр. Всеросс. школы-семинары студентов, аспирантов и молодых ученых (2011) т. 3, с. 120.
- [43] W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blugel, M. Wuttig. *Nature Mater.*, **5**, 56 (2006).
- [44] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.*, **87** (9), 4130 (2000).
- [45] T. Kato, K. Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (10), 7340 (2005).
- [46] R.M. Shelby, S. Raoux. *J. Appl. Phys.*, **105**, 104902 (2009).
- [47] J.P. Reifenberg, M.A. Panzer, S.B. Kim, A.M. Gibby, Y. Zhang, S. Wong, H.-S.P. Wong, E. Pop, K.E. Goodson. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 111904 (2007).
- [48] V. Sousa. *Microelectron. Eng.*, **88**, 807 (2011).
- [49] B.-S. Lee, J.R. Abelson, S.G. Bishop, D.-H. Kang, B.-K. Cheong, K.-B. Kim. *J. Appl. Phys.*, **97**, 093509 (2005).
- [50] E. Morales-Sanchez, E.F. Prokhorov, A. Mendoza-Galvan, J. Gonzalez-Hernandez. *Vacuum*, **69**, 361 (2003).
- [51] D. Ielmini, Y. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 192102 (2007).
- [52] M. Boniardi, A. Redaelli, A. Pirovano, I. Tortorelli, D. Ielmini, F. Pellizzer. *J. Appl. Phys.*, **105**, 084506 (2009).
- [53] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, И.А. Таксами. *ФТП*, **3** (2), 312 (1969).
- [54] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, И.А. Таксами. *ФТП*, **3** (5), 731 (1969).
- [55] V.G. Karpov, Y.A. Kryukov, S.D. Savransky, I.V. Karpov. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123504 (2007).
- [56] W. Czubatyj, S.A. Kostylev. In: *Physics and Applications of Disordered Materials*, ed. by M.A. Popescu (Bucharest, INOE Publishing House, 2002) p. 390.
- [57] D. Krebs, S. Raoux, C.T. Rettner, G.W. Burr, M. Salinga, M. Wuttig. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 082101 (2009).
- [58] S.A. Kostylev. *Electron. Dev. Lett.*, **30** (8), 814 (2009).
- [59] B.K. Ridley. *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 1 (1963).
- [60] K.E. Petersen, D. Adler. *J. Appl. Phys.*, **47** (1), 256 (1976).
- [61] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **15** (2), 304 (1981).
- [62] C.B. Thomas, A.F. Fray, J. Bosnel. *Phil. Mag.*, **26** (3), 617 (1972).
- [63] P.I. Walsh, J.E. Hall, R. Nicolaides, S. Defeo, P. Callela, I. Kuchmas, W. Doremus, J. Non-Cryst. Sol., **2**, 107 (1970).
- [64] Э.Н. Воронков, С.А. Козюхин. *ФТП*, **43** (7), 953 (2009).
- [65] Э.А. Лебедев, С.А. Козюхин, Н.Н. Константинова, Л.П. Казакова. *ФТП*, **43** (10), 1383 (2009).
- [66] H.J. Stocker, C.A. Barlow, D.F. Weirauch. *J. Non-Cryst. Sol.*, **4**, 523 (1970).
- [67] D.-H. Kang, B.-k. Cheong, J.-h. Jeong, T.S. Lee, I.H. Kim, W.M. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 253504 (2005).
- [68] S. Raoux, J.L. Jordan-Sweet, A.J. Kellock. *J. Appl. Phys.*, **103**, 114310 (2008).
- [69] C.D. Wright, P. Shah, L. Wang, M.M. Aziz, A. Sebastian, H. Pozidis. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 173104 (2010).
- [70] D.C. Kau, S. Tang, I.V. Karpov, R. Dodge, B. Klehn, J.A. Kalb, J. Strand, A. Diaz, N. Leung, J. Wu, S. Lee, T. Langtry, K. Chang, C. Papagianni, J. Lee, J. Hirst, S. Erra, E. Flores, N. Righos, H. Castro, G. Spadini. *IEDM Techn. Dig.* 27.1, 617 (2009).
- [71] Y.H. Ha, J.H. Yi, H. Horii, J.H. Park, S.H. Joo, S.O. Park, U.-I. Chung, J.T. Moon. *Symp. VLSI Techn. Dig. Techn. Pap.*, 12B-4, 175 (2003).
- [72] T. Nirschl, J.B. Phipp, T.D. Happ, G.W. Burr, B. Rajendran, M.H. Lee, A. Schrott, M. Yang, M. Breitwisch, C.F. Chen, E. Joseph, M. Lamorey, R. Cheek, S.-H. Chen, S. Zaidi, S. Raoux, Y.C. Chen, Y. Zhu, R. Bergmann, H.L. Lung, C. Lam. *IEDM Tech. Dig.* 17.5, 461 (2007).
- [73] Y. Gu, Z. Song, T. Zhang, B. Liu, S. Feng. *Sol. St. Electron.*, **54**, 443 (2010).
- [74] T.C. Chong, L.P. Shi, X.Q. Wei, R. Zhao, H.K. Lee, P. Yang, A.Y. Du. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 136101 (2008).
- [75] B.J. Choi, S. Choi, T. Eom, S.H. Rha, K.M. Kim, C.S. Hwang. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 132107 (2010).
- [76] L. Wu, Z. Song, F. Rao, Y. Gong, S. Feng. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 243115 (2009).
- [77] E.L. Cook. *J. Appl. Phys.*, **41** (2), 551 (1970).
- [78] M.J. Rozenberg, I.H. Inoue, M.J. Sanchez. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 178302 (2004).
- [79] D. Krebs, S. Raoux, C.T. Rettner, G.W. Burr, R.M. Shelby, M. Salinga, C.M. Jefferson, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.*, **106**, 054308 (2009).
- [80] G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Salinga, M. Wuttig, T.D. Happ, J.B. Philipp, M. Kund. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 043108 (2009).
- [81] S. Lai. *IEDM Tech. Dig.*, 10.1, 255 (2003).
- [82] A.A. Sherchenkov, S.A. Kozyukhin, E.V. Gorshkova. *J. Opt. Adv. Mater.*, **11** (1), 26 (2009).
- [83] S. Kozyukhin, A. Sherchenkov. *Adv. Sci. Tech.*, **67**, 22 (2010).
- [84] S. Kozyukhin, A. Sherchenkov, E. Gorshkova, V. Kudoyarova, A. Vargunin. *Phys. Status Solidi C*, **7** (3, 4), 848 (2010).
- [85] A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, S. Hudgens, R. Bez. *IEDM Tech. Dig.*, 699 (2003).
- [86] S. Kostylev, W. Czubatyj. In: *Physics and Applications of Disordered Materials* ed. by M.A. Popescu (Bucharest, INOE, 2002) p. 305.
- [87] R. Kojima, S. Okabayashi, T. Kashiwara, K. Horai, T. Matsunaga, E. Ohno, N. Yamada, T. Ohta. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (4B), 2098 (1998).
- [88] H. Horii, J.H. Yi, Y.H. Ha, I.G. Baek, S.O. Park, Y.N. Hwang, S.H. Lee, Y.T. Kim, K.H. Lee, U.-I. Chung, J.T. Moon. *2003 Symp. VLSI Techn., Dig Techn. Papers*, paper 12B-5, 177 (2003).

- [89] S. Privitera, E. Rimini, R. Zonca. Appl. Phys. Lett., **85** (15), 3044 (2004).
- [90] T.-Y. Lee, K.H.P. Kim, D.-S. Suh, C. Kim, Y.-S. Kang, D.G. Cahill, D. Lee, M.-H. Lee, M.-H. Kwon, K.-B. Kim, Y. Khang. Appl. Phys. Lett., **94**, 243 103 (2009).
- [91] T.-Y. Lee, S.-S. Yim, D. Lee, M.-H. Lee, D.-H. Ahn, K.-B. Kim. Appl. Phys. Lett., **89**, 163 503 (2006).
- [92] C. Rivera-Rodriguez, E. Prokhorov, Yu. Kovalenko, E. Morales-Sanchez, J. Gonzalez-Hernandez. Appl. Surf. Sci., **247**, 545 (2005).
- [93] S.M. Kim, M.J. Shin, D.J. Choi, K.N. Lee, S.K. Hong, Y.J. Park. Thin Sol. Films, **469–470**, 322 (2004).
- [94] N.F. Mott. Contemp. Phys., **10**, 125 (1969).
- [95] H.K. Henisch. Sci. Am., **221**, 30 (1969).
- [96] D. Adler, H.K. Henisch, N. Mott. Rev. Mod. Phys., **50** (2), 209 (1978).
- [97] H. Fritzsche. J. Phys. Chem. Sol., **68**, 878 (2007).
- [98] В.Б. Сандомирский, А.А. Суханов, А.Г. Ждан. ЖЭТФ, **58** (5), 1683 (1970).
- [99] M.H. Cohen, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett., **22** (20), 1065 (1969).
- [100] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34** (15), 953 (1975).
- [101] М.И. Клиnger, В.Г. Карпов. ЖЭТФ, **82**, 1687 (1982).
- [102] В.Г. Карпов. ЖЭТФ, **85**, 1017 (1983).
- [103] R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35** (19), 1293 (1975).
- [104] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., **37** (22), 1504 (1976).
- [105] D. Vanderbilt, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. Lett., **42** (15), 1012 (1979).
- [106] D. Vanderbilt, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B, **22** (6), 2927 (1980).
- [107] D. Vanderbilt, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B, **23** (6), 2596 (1981).
- [108] D. Vanderbilt, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. Lett., **49** (11), 823 (1982).
- [109] К.Д. Цэндин. Письма ЖЭТФ, **55** (11), 635 (1992).
- [110] А.Г. Забродский, С.М. Рывкин, И.С. Шлимак. Письма ЖЭТФ, **18** (8), 493 (1973).
- [111] С.М. Рывкин. Письма ЖЭТФ, **15** (10), 632 (1972).
- [112] D. Adler, M.S. Shur, M. Silver, S.R. Ovshinsky. J. Appl. Phys., **51** (6), 3289 (1980).
- [113] A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, R. Bez. IEEE Trans. Electron. Dev., **51** (3), 452 (2004).
- [114] A. Pirovano, A.L. Lacaita, F. Pellizzer, S.A. Kostylev, A. Benvenuti, R. Bez. IEEE Trans. Electron Dev., **51** (5), 714 (2004).
- [115] D. Ielmini. Phys. Rev. B, **78**, 035 308-1 (2008).
- [116] D. Ielmini, Y. Zhang. J. Appl. Phys., **102**, 054 517 (2007).
- [117] M. Nardone, V.G. Karpov, D.C.S. Jackson, I.V. Karpov. Appl. Phys. Lett., **94**, 103 509 (2009).
- [118] K. Kohary, C.D. Wright. Appl. Phys. Lett., **98**, 223 102 (2011).
- [119] M. Nardone, V.G. Karpov, I.V. Karpov. J. Appl. Phys., **107**, 054 519 (2010).
- [120] M. Simon, M. Nardone, V.G. Karpov, I.V. Karpov. J. Appl. Phys., **108**, 064 514-1 (2010).
- [121] M. Nardone, M. Simon, V.G. Karpov. Appl. Phys. Lett., **96**, 163501-1 (2010).
- [122] D.L. Eaton. J. Americ. Ceramic Soc., **47** (11), 554 (1964).
- [123] A.C. Warren. Electron. Lett., **5** (19), 461 (1969).
- [124] В. Франц. Пробой диэлектриков (М., Мир, 1961).
- [125] K.W. Wagner. J. Inst. Electron. Eng., **41**, 1034 (1922).
- [126] С.М. Брагин, А.Ф. Вальтер, Н.Н. Семенов. Теория и практика пробоя диэлектриков (М.; Л., Гос. изд-во, 1929).
- [127] Б.Ю. Лотоцкий, Л.К. Чиркин. ФТТ, **6**, 1967 (1966).
- [128] Б.Л. Гельмонт, К.Д. Цэндин. Тр. шестой Международ. конф. по аморфным и жидким полупроводникам (Л., 1976) p. 177.
- [129] К.Д. Цэндин, А.Б. Шмелькин. Письма ЖТФ, **30** (12), 86 (2004).
- [130] В.А. Фок. Тр. Ленфиз-техн.лаб., вып. 5, 52 (1928).
- [131] Г.А. Гринберг, М.И. Конторович, Н.Н. Лебедев. ЖТФ, **10** (3), 199 (1940).
- [132] N.F. Mott. Phil. Mag., **24**, 190 (1971).
- [133] A.C. Warren. J. Non-Cryst. Sol., **4**, 613 (1970).
- [134] F.M. Collins. J. Non-Cryst. Sol., **2**, 496 (1970).
- [135] H.S. Chen, T.T. Wang. Phys. Status Solidi A, **2** (1), 79 (1970).
- [136] R.W. Pryor, H.K. Henisch. Appl. Phys. Lett., **18** (8), 324 (1971).
- [137] T. Kaplan, D. Adler. Apl. Phys. Lett., **19** (10), 418 (1971).
- [138] E. Spenke. Archiv für Electrotechnick, **30** (11), 728 (1936).
- [139] H. Lueder, W. Shottky, E. Spenke. Naturwissenschaften, **24**, 61 (1936).
- [140] H. Lueder, E. Spenke. Zeitschrift für Technische Phys., **16**, 373 (1935).
- [141] P.J. Walsh, R. Vogel, E.J. Evans. Phys. Rev., **178** (3), 1274 (1969).
- [142] K.W. Boer, S.R. Ovshinsky. J. Appl. Phys., **41** (6), 2675 (1970).
- [143] J.C. Male, A.C. Warren. Electron. Lett., **6**, 567 (1970).
- [144] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, К.Д. Цэндин. ФТП, **5** (8), 1568 (1971).
- [145] А. Роуз. Основы теории фотопроводимости (М., Мир, 1966).
- [146] К.Д. Цэндин, Э.А. Лебедев, А.Б. Шмелькин. ФТТ, **47** (3), 427 (2005).
- [147] Б.Л. Гельмонт, К.Д. Цэндин. ФТП, **10** (6), 1119 (1976).
- [148] А.Ф. Волков, Ш.М. Коган. УФН, **96** (4), 633 (1968).
- [149] C.D. Wright, M. Armand, M.M. Aziz. IEEE Trans. Nanotech., **5** (1), 50 (2006).
- [150] S.D. Savransky. J. Ovonic Res., **1** (2), 25 (2005).
- [151] K.D. Tsendin. J. Opt. Adv. Mater., **9** (10), 3035 (2007).
- [152] K. Tsendin. Phys. Status. Solidi B, **246** (8), 1831 (2009).
- [153] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. ФТП, **43** (10), 1378 (2009).
- [154] N.A. Bogoslovskij, K.D. Tsendin. J. Non-Cryst. Sol., **357**, 992 (2011).
- [155] N.A. Bogoslovskiy, K.D. Tsendin. J. Opt. Adv. Mat., **11-12**, 1423 (2011).
- [156] В.Н. Абакумов, И.А. Меркулов, В.И. Перель, И.Н. Ясевич. ЖЭТФ, **89**, 1472 (1985).
- [157] В. Карпус, В.И. Перель. Письма в ЖЭТФ, **42**, 403 (1985).
- [158] В. Карпус, В.И. Перель. ЖЭТФ, **91**, 2319 (1986).
- [159] В.Н. Абакумов, В. Карпус, В.И. Перель, И.Н. Ясевич. ФТП, **22**, 262 (1988).
- [160] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясевич. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках (СПб, Изд-во ПИЯФ, 1997).
- [161] С.Д. Ганичев, И.Н. Ясевич, В. Претгл. ФТТ, **39** (11), 1905 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Physics of the switching and memory effects in chalcogenide glassy semiconductors

N.A. Bogoslovskiy, K.D. Tsendin

Ioffe Physical Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The switching and memory effects in chalcogenide glassy semiconductors are known for nearly fifty years. However the physics of these effects remains unclear. Recent interest to this problem has been induced by an intensive development of the new generation non-volatile memory with an alterable phase state, which is considered as one of the most promising non-volatile memory technologies. In the present paper one can find a review of the main experimental dependences of the switching and memory effects, a review and an analysis of the switching models. Main characteristics of the phase-change memory cells and utilized materials are considered. On these grounds the main advantages of the modern phase-change memory elements compared to first-generation devices are stated.