УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.216.2

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ ОКИСЛОВ*)

Дж. Дирнлей, А. Стоунхэм, Д. Морган

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	83
	а) Перенос заряда в диэлектриках (84). б) Отрицательное дифференциаль-	
	ное сопротивление (86). в) Электрический пробой (89).	
2 .	Процесс формовки	89
	а) Явления, наблюдаемые при формовке (89). б) Модели процесса формовки (93).	
3.	Проводимость и явления переключения и памяти	97
	а) Наблюдение явлений переноса, переключения и памяти (97). б) Теории	
	эффектов переключения и памяти в пленках окислов (100). в) Исследования	
	на триодах (110).	
4.	Электренная эмиссия, люминесценция и другие явления	111
	а) Электронная эмиссия (111). б) Электролюминесценция в структурах МДМ	
	(112). в) Теории электронной эмиссии и электролюминесценции (114). г) Ин-	
	жекционная электролюминесценция в структурах МОП (металл — окисел —	
	полупроводник) (115). д) Шумы (117).	
5.	Сравнение с другими системами	118
	а) Отрицательное сопротивление S-типа и бистабильное переключение в	
	окислах (118). б) Сравнение с элементами Овшинского (121). в) Сопоставле-	
	ние эффектов перек: ючения в кристаллических, поликристаллических и	
	аморфных пленках (123).	
6.	Практические приложения	124
7.	Заключение	126
Ці	итированная литература	126

1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие слои диэлектриков толщиной примерно от 100 Å до 2 мкм часто обладают довольно необычными электрическими свойствами. Первоначально некоторые из них были приписаны «пробою» неизвестной природы, «микроотверстиям» в пленке и другим неопреде..енным явлениям. Теперь считается, что эти эффекты имеют более определенную природу и, строго говоря, не относятся к электрическому пробою. Все эти явления объединяют под названием «процесс формовки», под которым понимают значительные и, по существу, необратимые изменения в проводимости, вызываемые приложением си цьного электрического поля. После формовки наблюдаются отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС), эффекты переключения и памяти, а в некоторых структурах, кроме того, электролюминесценция и эмиссия электронов.

Такие свойства обнаруживает весьма обширный ряд аморфных или поликристаллических бинарных неорганических диэлектриков, полученных при соответствующих условиях в виде пленок подходящей толцины. Круг материалов не ограничивается окислами, но эти свойства очень четко проявляются в окислах типа SiO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅, Al₂O₃, чем и объясняется название обзора. Так как металлы и полупроводники обычно покрыты пленками окислов, то названные явления изучались в окислах чаще, нежели в галогенидах и сульфидах, хотя последние также иногда ведут себя аналогичным

^{*)} G. Dearnaley, A. M. Stoneham, D. V. Morgan, Electrical Phenomena in Amorphous Oxide Films, Rept. Progr. Phys. 33, 1129 (1970). Перевод Н. М. Буйловой, под редакцией В. Б. Сандомирского. Печатается с некоторыми сокращениями.

обраезом. По-видимому, о наблюдении подобных явлений сообщалось для пленок более сложных веществ, таких, как криолит, полиметилметакрилат ¹ и полидивинилбензол ².

Здесь рассматриваются свойства структур МДМ (металл — диэлектрик — ме-талл) и МДП (металл — диэлектрик — полупроводник) и обсуждаются различные механизмы, предложенные для объяснения их характеристик. Мы лишь кратко остановимся на свойствах очень тонких пленок, тоньше 50 Å, для которых считается, что наблюдаемые процессы проводимости вполне удовлетворительно объясняются туннельным эффектом, рассматриваемым стандартным образом. Такие явления подробно обсуждены Дьюком ³. Практически не будут рассматриваться механизмы проводимости в слабых полях, предшествующих формовке. Хотя эти явления еще и не полностью поняты, по-видимому, они слабо влияют на электрические свойства систем, подвергнутых действию сильного электрического поля. Хорошие обзоры механизмов проводимо-сти неформованных диэлектриков опубликованы Хиллом ⁴. Основное внимание сконцентрируем на системах, обладающих отрицательным сопротивлением (ОС) N-типа и переключением. Существует также другой тип устройств с ОС S-типа, например «элементы Овшинского» на основе стеклообразных халькогенидных пленок. Этот класс устройств в последнее время привлекает большое внимание, и, по-видимому, скоро процесс переключения в них будет объяснен 5. Так как в пленках окислов наблюдаются оба типа характеристик, то мы попытаемся найти критерий для предсказания определенного поведения системы. Существенно, что при формовке в обоих типах систем до полного установления проводимости происходят общие процессы, которые легко наблюдать в пленках окислов. Аналогичные процессы могут также происходить при коррозии и анодировании.

Хотя системы на основе аморфных окислов изучаются уже более десяти лет (первые работы выполнены Крейниной в СССР в 1960 г. ⁶; в США в этой области активно работал Хикмотт), разрекламированы они явно недостаточно.

Учитывая перечисленные обстоятельства, кажется своевременным дать достаточно общий обзор электрических свойств пленок окислов. При этом следует отметить противоречивость существующих мнений о механизмах электропроводности и сомнения в возможности рассматривать пленки окислов как однородные и описывать их в рамках зонной теории. Во введении в весьма общих чертах обсуждаются механизмы протекания тока в диэлектриках и природа электрического пробоя. Затем рассматривается процесс формовки и в двух последующих главах — связанные с ним явления. В гл. 5 описаны разные модели и проведено сравнение с элементами Овшинского. В гл. 6 излагаются некоторые приложения явлений в пленках окислов.

а) Перенос заряда в диэлектриках. Большинство рассматриваемых диэлектриков — некристаллические тела и могут содержать значительные доли примесей. Ток может осуществляться переносом электронов и дырок или ионов. Сначала рассмотрим электронный перенос.

Некоторые из этих процессов обладают четкой температурной зависимостью, поскольку в них участвует в какой-то форме термическая активация. Один из распространенных эффектов — эмиссия Шоттки, или облегченная электрическим полем эмиссия электронов над барьером на границе раздела металл — диэлектрик. Эффект связан с термической активацией и приводит к выражению для тока в виде

$$I_s = AT^2 \exp\left[-\left(\frac{\Delta_6}{kT} - \alpha \frac{E^{1/2}}{kT}\right)\right], \qquad (1.1)$$

где A — эффективная постоянная Ричардсона, Δ_5 — высота барьера и E — напряженность приложенного электрического поля. Об этом механизме проводимости говорят как о «лимитируемом контактом». Приведенная формула была обобщена Симмонсом на случай малой длины свободного пробега электронов ⁷. Аналогичное явление происходит при эмиссии электронов из локализованных центров захвата, существующих в диэлектрике. Облегченное полем термическое возбуждение электронов, захваченных неподвижными положительными зарядами в зону проводимости, называется эффектом Френкеля — Пула и приводит к возрастанию тока согласно соотношению

$$I_{FP} = BE \exp\left[-\left(\frac{\Delta_6}{kT} - \beta \frac{E^{1/2}}{kT}\right)\right], \qquad (1.2)$$

где β = 2α. Более точное выражение получено Ионшером⁸.

Проводимость по примесям может осуществляться термически активируемыми перескоками электронов между локализованными электронными состояниями. Для прыжковой проводимости

$$I_H = I_0 E \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right); \qquad (1.3)$$

здесь Δ_H — величина эффективной энергии активации.

При описании прыжковой проводимости нельзя считать, что электроны движутся с некоторой средней длиной свободного пробега. Мотт ^{9, 10} показал, что при стремлении температуры к нулю энергия активации $\Delta_H \rightarrow 0$, так как в области низких температур энергетически разрешены лишь прыжки между изоэнергетическими центрами. Энергия активации стремится к нулю также и при некоторой критической концентрации ловушек, когда диэлектрик превращается в проводник. Прыжковая проводимость всегда требует некоторой степени компенсации ^{11, 12}; кроме того, проводимость на переменном токе всегда превышает статическую и растет с частотой.

Если инжекция носителей из контакта превышает их вывод из другого контакта, то ток лимитируется «объемом» образца и осуществляется режим токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ)¹³. Общий обзор явлений, связанных с ТОПЗ, дан Лампертом и Марком¹⁴. Когда концентрация инжектированных носителей значительно меньше концентрации тепловых носителей, выполняется закон Ома. ТОПЗ нелинейно зависит от приложенного поля:

$$I = C\mu \frac{E^2}{d} , \qquad (1.4)$$

где µ — подвижность электронов, а d — толщина диэлектрика. Константа пропорциональности зависит, в частности, от присутствия ловушек в объеме диэлектрика. При больших полях, когда $E > (8\pi/\varepsilon_{\infty}) N_0 ed$ (N_0 — концентрация носителей на границе раздела металл — диэлектрик), режим ТОПЗ прекращается, и ток начинает линейно зависеть от поля у катода. Критическое напряжение для перехода к омической характеристике равно

$$V = 3.5 \frac{N_0}{10^{18}} (cm^{-3}) \frac{d}{100 \text{ Å}} (\theta), \qquad (1.5)$$

т. е. имеет вполне реальную величину в области рассматриваемых параметров пленок.

Кроме ТОПЗ существуют другие электронные процессы, не обладающие сильной температурной зависимостью *). В очень тонких пленках (тоньше 100 Å) может стать важным туннелирование ¹⁵, но оно несущественно для толщин пленок, рассматриваемых в данном обзоре.

В некоторых случаях диэлектрик может стать проводящим, например в результате фазового перехода всего образца или его частей. Ясно, что при этом, как только образуется проводящая фаза, вольт-ампериая характеристика (ВАХ) может стать обычной омической.

Ионный ток характеризуется термической активацией

$$I_i = \frac{GE}{T} \exp\left(-\frac{\Delta_i}{kT}\right). \tag{1.6}$$

Обычно ионная проводимость мала из-за малой подвижности ионов. Если для $\Delta_i = 1$ зв ионная подвижность (дрейфовая скорость, отнесенная

^{*)} ТОПЗ с ловушками может иметь сильную температурную зависимость. (Прим. ped.)

к приложенному полю) при 1200°К имеет типичное значение 10⁻³ см²e⁻¹сек⁻¹, то при 300 °С подвижность составляет всего лишь 10⁻¹⁶ см²e⁻¹сек⁻¹. Тогда при поле 5е среднее время для прохождения иона через пленку толщиной 100 Å равно примерно получасу, т. е. значительно больше любых характерных времен. Однако нельзя исключить возможность быстрой диффузии, связанной с аморфной или поликристаллической природой диэлектрика. При этом подвижность должна быть чувствительна к деталям приготовления образца.

При определении механизма переноса зарядов возникают такие же трудности, как и при обсуждении туннелирования³. Поэтому при теоретическом рассмотрении обычно применяется феноменологический подход. В нем используется одноэлектронная теория, часто в форме приближения эффективной массы, и простая модель зонной структуры. Одноэлектронный потенциал содержит члены силы изображения в диэлектрике и вклад, находимый из уравнения Пуассона и позволяющий учесть локальные



Рис. 1. Схематическое изображение зонной структуры металла и диэлектрика.

отклонения от электронейтральности. Поскольку практически трудно различить члены, возникающие от поверхностных и от пространственных зарядов, то необходимы дальнейшие допущения. Кроме того, пренебрегается флуктуациями границы раздела и разрывами потенциальной энергии и электрического поля около нее. Неучет этих флуктуаций может привести к качественным ошибкам и, возможно, к ошибочному представлению об эффектах, которые возникают, в частности, от таких флуктуаций. Электрический пробой, например, очень чувствителен к деталям границы раздела 16. Относительные положения энергетических зон в контактирующих полупроводниковых слоях рассматриваются как подгоночные параметры. В лучшем случае они определяются из независимых опытов. Однако более общий способ состоит в приравнивании уровней электрохимического потенциала массивных образцов; тогда результаты выражаются через работы выхода металлов и электронные сродства диэлектриков (рис. 1). Вообще товоря, такое приравнивание не совсем корректно, так как разрывы на границе раздела могут сильно возмущать локальную энергетическую структуру контактирующих слоев. Кроме того, даже номинально «симметричные» системы могут не иметь симметричных свойств, если методы получения обоих контактов металл — диэлектрик раз-личны. Такая асимметрия обычно связана с кинетикой роста окисла 17, 18. Об изменении работы выхода и электронного сродства при этом можно высказать лишь весьма общие предположения. При экспериментальном исследовании необходимо подтвердить каждый предполагаемый механизм, проследить его согласованность с зависимостью от приготовления образцов (если таковая существует) и, в частности, проанализировать единственность интерпретации. Механизм переноса носителей заряда в рассматриваемых тонких пленках не установлен окончательно, и это приводит к нескольким различным интерпретациям.

б) Отрицательное дифференциальное сопротивление. Существуют системы с двумя видами ОДС: S-типа и Nтипа (рис. 2).

Механизмы, приводящие к ОДС, разделяются на три широкие категории: 1) процессы, при которых происходит джоулев разогрев электронов проводимости, изменяется их число или их подвижность; 2) процессы, при которых возникают специфические распределения пространственного

заряда, и 3) процессы, при которых происходят фазовые превращения или перемещения атомов в веществе диэлектрика. Ряд процессов первой группы уже достаточно полно рассмотрен в обзоре Волкова и Когана ¹⁹.

Во второй группе, когда ОДС образуется в результате установления особого распределения пространственного заряда, рассмотрим три модели.



Рис. 2. Два типа ВАХ с ОДС: N-типа и S-типа (справа).

Хикмотт ²⁰⁻²² предположил, что начальный участок ВАХ отвечает ТОПЗ по примесной зоне, расположенной примерно в середине запрещен-





ной зоны диэлектрика (рис. 3). При некотором значении приложенного напряжения число примесных центров, дающих вклад в проводимость, вследствие некоего процесса падает, электропроводность уменьшается и возникает N-образная характеристика. Один из возможных процессов, приводящих к такой характеристике, нейтрализация примесных центров вследствие туннелирования электронов в электрическом поле из более низколежащей зоны уровней дефектов.

Симмонс и Вердербер ²³ предположили, что примесная зона имеет плотность состояний, изображенную на рис. 4, *а*. Считается,

что перенос электронов осуществляется прыжками между ловушками с очень близкими энергиями. При напряжениях меньше Ф; электроны



Рис. 4. *а*) Предполагаемая эпергетическая схема с примесной зоной, образованной вследствие диффузии ионов металла из анода в диэлектрик ²³; б) предполагаемый профиль энергетических зон в проводящем состоянии порогового переключателя ⁹.

могут туннелировать от одного электрода к другому через примесные состояния. Когда приложенное напряжение превышает Ф_i, электроны,

входящие в диэлектрик с энергиями, близкими к энергии Ферми металлического электрода, могут пересечь диэлектрик только в результате очень маловероятных переходов через ловушки меньшей энергии. Следовательно, ток определяется электронами с энергиями более чем на $\Phi_i - V$ ниже уровнь Ферми электрода. Так как в металле ниже уровня Ферми плотность электронных состояний уменьшается, то число электронов, участвующих в проводимости, быстро падает, что и вызывает отрицательное сопротивление.

В модели Барриака ²⁴⁻²⁶ дополнительно вводится ионный ток. Эта модель, как и две предыдущие, предсказывает характеристику N-типа. Предполагается, что при низких напряжениях перенос осуществляется *ионным* током, ограниченным пространственным зарядом. При более высоких напряжениях начинается туннелирование электронов, которые захватываются и нейтрализуют положительный пространственный ионный заряд, так что обе компоненты тока практически компенсируются.

В отличие от приведенных, модель Мотта ^{9, 10, 27} для порогового переключения предсказывает характеристику S-типа (см. рис. 4, б). На обеих границах раздела образуются барьеры Шоттки пространственного заряда, вызывающие сильное поле у контактов. Электроны и дырки туннелируют через обе границы раздела, барьеры у которых с увеличением напряжения возрастают по высоте, но уменьшаются по толщине. Дырки создают пространственный заряд около электрода, инжектирующего электроны, и наоборот. Вследствие образования такого пространственного заряда ток растет, и система переходит на низкоомную ветвь S-характеристики. Пространственный заряд достаточно устойчив по отношению к электронно-дырочной рекомбинации, так как дырки захватываются в области, где электроны имеют высокие скорости. Однако, когда ток падает ниже определенного минимума, пространственный заряд больше не поддерживается и высокоомное состояние восстанавливается.

Наконец, рассмотрим теории, в которых предполагаются атомные перестройки. Такие процессы могут происходить во всем образце или только в небольших областях диэлектрика. Пример фазового превращения во всем образце — переключение в окислах ванадия, когда из-за джоулева нагрева температура становится выше температуры фазового перехода ²⁸. Так как высокотемпературное состояние более проводящее, то появляется S-образная характеристика. Другие модели основаны на образовании проводящих шнуров. В системах с «бистабильным» переключением шнуры наблюдались непосредственно, и их свойства, по-видимому, связаны со стеклованием и рекристаллизацией. Мотт предположил, что проводимость увеличивается и возникает S-характеристика после таких атомных перемещений, когда у некоторых атомов образуются насыщенные связи. В высокоомном состоянии подобные системы имеют аморфную структуру, при которой связи всех атомов насыщены. Два подхода, имеющие много общего, развиты Гиббонсом и Бидлом²⁹ и Дирнлеем³⁰. В этих моделях считается, что в высокоомной матрице существуют отличные по физическим свойствам шнуры, обладающие омической проводимостью (т. е. энергия активации проводимости равна нулю). В модели Дирнлея проводящие шнуры могут рваться и становиться непроводящими, резкое падение электропроводности в месте разрыва вызывает появление ОДС. Гиббонс и Бидл постулируют существование одного проводящего шнура; в их модели переключение происходит, но состояния с отрицательным сопротивлением не существует. Шнур может разорваться, например, из-за джоулева нагрева в некоторой точке выше температуры плавления.

Несмотря на разнообразие механизмов ОДС, имеются определенные общие результаты. Ридли ³¹ показал, что система с ОДС S-типа неустойчива относительно

шнурования тока, а с N-образной BAX — относительно образования доменов сильного поля. Эти общие результаты непосредственно неприменимы к механизмам с атомными перемещениями; поэтому они не запрещают моделей, в которых из-за структурных изменений возникают шнуры и предсказываются характеристики N-типа.

в) Электрический пробой. Процесс формовки, обсуждаемый в следующей главе, имеет некоторое сходство с электрическим пробоем. Формовка — это не пробой, несмотря на их подобие, скорее это особое новое явление в области предпробивных полей, происходящее в некоторых аморфных и поликристаллических диэлектриках.

Классическая теория пробоя, изложенная в обзорах Уайтхеда ³² и О'Двайера ³³, основана на представлении об электронном размножении. Простейшие формы теории (например, ¹³, ³⁴) показывают, что пробой наступает при условии, когда электроны в диэлектрике получают энергию от поля, превышающую их энергетические потери. Эта теория в дальнейшем была развита О'Двайером и Форлани и Минайев ³⁵. Теории, основанные на лавинном размножении, предсказывают зависимость электрической прочности от толщины пленки и температуры. Так как пробивное поле не зависит от толщины, за исключением некоторых предельных случаев (например, в теории Форлани — Минайи, когда толщина много больше дрейфового смещения за время жизни относительно электронно-дырочной рекомбинации), то обычно теория предсказывает завислиее от толщины напряжение пробоя. Аналогичный результат получается и в другом подходе Клейна и Гафри ³⁶. Подробное экспериментальное изучение тонких пленки. (см., например, работу Буденштейна ³⁷ по пленкам SiO, MgF₂, CaF₂ и некоторым другим пленкам) подтверждает зависмость напряжения зависимость напряжения пребоко от толщины пленки. В недавнем обзоре явлений электрического пробоя Клейн ³⁸ прокомментировал

В недавнем оозоре явлении электрического пробоя Клеин ²⁰ прокомментировал аномальное поведение окисных пленок. В отличие от «хороших» диэлектриков, окисные пленки характеризуются широкой областью значений пробивных полей, так как при каждом пробое разрушается очень малая часть диэлектрика. Клейн заключил, что, «поскольку природа лавинного пробоя пока неизвестна, разработка удовлетворительной теории требует дальнейших экспериментальных исследований, нацеленных главным образом на идентификацию процессов, приводящих к формированию проводящего канала».

Некоторые особенности пробоя, по-видимому, зависят от электродов. Пробой не наступает внезапно при критическом поле, а может развиваться с разной скоростью в целом интервале полей. Эти особенности важны для некоторых моделей процесса формовки. Уорсинг³⁹, изучив систему Si—SiO₂—Au, нашел, что при отрицательном Au-электроде происходит обычный собственный, или разрушающий, пробой. При положительном Au-электроде, однако, наблюдалась кинетика пробоя следующего вида: (время пробоя)^{-1/4} ∞ (приложенное напряжение + константа). Тот же самый эффект был обнаружен при замене Au электродами из Al или Pt. Временная зависимость исчезает при азотных температурах. В начальный период пробоя прохождение малого тока сопровождается значительными шумами и наблюдается световое излучение из локальных пятен. По-видимому, эти пятна связавы не с существующими до пробоя отверстиями, а с образованием проводящих путей. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями, в частности Лаверти и Райэном⁴⁰.

2. ПРОЦЕСС ФОРМОВКИ

В только что приготовленной структуре МДМ можно вызвать радикальные и практически постоянные изменения электрических свойств, если приложить напряжение больше некоторого минимального напряжения V_{ϕ} . Этот процесс называется формовкой, а V_{ϕ} — напряжением формовки. Сначала опишем наблюдаемые особенности процесса формовки, а затем — существующие модели.

а) Явления, наблюдаемые при формовке. До формовки проводимость диэлектрика определяется одним из механизмов с термической активацией, дающих ВАХ вида

$$\ln I \propto V^{1/2};$$
 (2.1)

в некоторых грязных веществах $\ln I \propto V$. Энергия активации электро проводности обычно составляет несколько десятых электрон-вольта. Приложение импульса напряжения $V > V_{\phi}$ длительностью несколько секунд при комнатной температуре в вакууме резко изменяет ВАХ. Ток при

заданном напряжении возрастает до 10⁸ раз, и новая ВАХ обладает ОДС в области низких частот. На рис. 5 изображены две характеристики — до и после формовки. Ниже новая ВАХ будет детально обсуждена.

Формовку можно провести, прикладывая вместо импульсного синусоидальное напряжение с амплитудой больше V_{ϕ} . Тогда можно сле-

дить за развитием процесса формовки по мере того, как амплитуда возрастает и проходит через значение V_{\oplus} . Эволюция ВАХ показана на рис. 6²⁴. Аналогичные наблюдения описаны Хикмоттом ^{21, 22}. Для ясности на рис. 6 исключены сильные шумы, наблюдаемые в процессе формовки. В некоторых случаях формовка, вместо приложения электрического поля, достигалась рентгеновским облучением.

Само существование формовки и ее степень (измеряемая по возрастанию электропроводности) зависят от природы диэлектрика, электродов, температуры и окружающей атмосферы в процессе формовки. Особенно важно, что напряжение формовки не зависит от толщины диэлектрика (рис. 7). Процесс формовки контролируется напряжением. Позже мы еще вернемся к этому моменту. Степень формовки, однако,

зависит от толщины, и пиковое значение тока приближенно подчиняется эмпирической зависимости Вердербера и др.⁴¹

$$I_{\max} \sim d^{-3}, \tag{2.2}$$

V

изображенной на рис. 8. При утолщении пленки диэлектрика формовка происходит дольше и обычно не достигается при толщинах d > 1 мкм.



V

V

Рис. 6. Развитие процесса формовки по мере того, как амплитуда приложенного синусоидального напряжения V растет и становится больше напряжения формовки V_ф²⁴ (см. слева направо).

Формовка невозможна также и в другом предельном случае, когда d < < 100 Å. Последнее связано как с тем, что поле формовки начинает превышать электрическую прочность E_{np} :

$$V_{\Phi} \geqslant E_{\rm np} d, \tag{2.3}$$



90



мованного образцов 23.

так и с тем, что становится существенным междуэлектродное тупнелирование.

Наиболее легко формовка осуществляется в диэлектриках с химически активными анионами, таких, как окислы (SiO_x, Ta₂O₅, Al₂O₃) и фториды

(CaF₂, MgF₂, MnF₂), и, повидимому, еще облегчается, когда диэлектрик имеeт нестехиометрический состав. Некоторые окислы, например Cu₂O, имеют Sобразные характеристики, в частности, когда толщина пленки составляет несколько микрон (см., например, ⁴²). \mathbf{B} процессе формовки происходит выделение газообразного кислорода из окислов и фтора из фторидов, которые образуют пузырьки между



Рис. 7. Зависимость начального формующего напряжения V_{Φ} и поля E_{Φ} (V_{Φ} , отнесенное к толщине) от толщины диэлектрика ⁴¹.

диэлектриком и электродом. Это локальное образование пузырьков может быть связано с другими, обсуждаемыми позже локальными явлениями люминесценцией и эмиссией электронов. Пузырьки могут коалесцировать



Рис. 8. Пиковые токи в формованных образцах различной толщины⁴¹.

и ухудшать электрический контакт диэлектрика с металлом. Напряжение формовки V_{ϕ} имеет ряд корреляций со свойствами массивного диэлектрика. Грин и др. ⁴³ показали, что V_{ϕ} связано с термодинамическим потенциалом образования диэлектрика ΔG . Так, для кристалла МХ из одновалентных ионов имеем $V_{\phi} \approx \approx \Delta G \cdot F$, где F — постоянная Фарадея. Можно иметь и другие корреляции; в частности, хорошо выполняются соотношения (табл. I)

$$V_{\phi} \approx \frac{1}{2}$$
 (ширина запрещенной зоны), (2.4)

$$V_{\phi} \approx \frac{1}{2}$$
 (энергия Маделунга). (2.5)

Однако в этих формулах фигурируют только свойства идеального кристалла, тогда как V_{Φ} зависит и от содержания примесей.

Формовка чувствительна к материалу анода и, по-видимому, не зави-

сит от вещества катода. Процессы формовки структуры $M_A - I - M_B$ можно разделить на три типа. В первом случае формовка осуществляется легко и при одном и том же напряжении независимо от того, M_A или M_B является анодом. Во втором, если анодом является, например, M_B , то для осуществления формовки требуется большее напряжение. В третьем случае формовка не происходит вообще, если анодом служит, скажем, M_B . В табл. II перечислены различные металлы, используемые в качестве

Таблица Ј

Кристалл	v _¢	Термодина- мический потенциал	1/2 запре- щенной зоны	1/2 энергии Маделунга		
LiF KCl KBr CsJ CaF ₂ MgF ₂ MnF ₂ SiO Al ₂ O ₃	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		6,8 4,45 4,0 3,2 3,6-4,1	6,2 4,0 3,8 3,2		
*) Хикмотт (1970 г., частное сообщение) дает значе- ние от 3,2 до 4,1 e в зависимости от толщины (обычно 3,7—4,1 e при $d = 200$ Å). Он отметил также, что V_{Φ} растет с повышением чистоты материада.						

Напряжения формовки и их связь с другими параметрами кристаллов

анода, и дана характеристика формовки. Металлы перечислены в порядке затруднения формовки, измеряемого по затраченному на формовку времени и степени формовки. Видно, что в общих чертах даление на типы примерно одинаково для SiO и Al₂O₃. Элементы с большой работой выхода,

Таблица II

	SiO 23	Al ₂ O ₃ *) 44				
Легкая формовка при напряже- нии V _ф , в основном определя-	Pd, Ir, Pt, Au, Ag, Cu, C, Si, Ni, Co, Fe, Sn	Ag, Au, Cu, Sn				
Формовка происходит только при		Co, Pb, In, Bi, Al				
высоких напряжениях Не формуются	Zn, Pb **), Cr, In, Mn, Be, Al, Mg	Mg				
*) Данные Хикмотта (1970 г., частное сообщение) для <i>грязных</i> окислов со- гласуются с приведенными; для чистых окислов у Хикмотта обычно раньше про-						

Легкость формовки — зависимость от материала анода

ласуются с приведенными, для частых окислов у Хикмогта обычно раньше происходил пробой, за исключением электродов из Ац и Ag. **) Хикмотт (1970 г., частное сообщение) получил формовку с анодом из Pb.

которые с трудом образуют стабильные окислы или фториды, образуют более склонные к формовке структуры. В других случаях окисел газообразный или сам подвержен формовке. По любым другим признакам появление углерода и кремния среди структур первого типа удивительно (табл. III).

Формовка чувствительна также к окружающей атмосфере. Кислород подавляет формовку, даже во фторидах, тогда как инертные газы не влияют на нее. В литературе нет согласующихся сведений о максимально допустимом давлении окружающего газа. Согласно Хикмотту, подходящими являются давления не выше 1 мм рт. ст. Симмонс и Вердербер обычРабота выхода 45

Металл	Емкостный метод измерения	Фотоэлектри- ческий метод измерения	Термодинами- ческая работа выхода
Ag	5,1	5,05	$\begin{array}{r} 4,3\\ 4,8\\ 4,25\\ 4,5\\ 4,25\\ 3,7\end{array}$
Au	5,0	5,0	
Cu	4,7	4,7	
Ni	4,55	4,6	
Al	4,1	4,1	
Mg	3,35	3,15	

Таблица III

но работали при давлении 10 ⁻⁶ мм рт. ст., но считают удовлетворительным
и давление 10 ⁻² мм рт. ст. Согласно Барриаку с сотр., для формовки необ
ходимо давление 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁸ мм рт. ст., а давление 10 ⁻³ мм рт. ст. или выше
полностью подавляет ее. После формовки структура сохраняет чувстви
N

тельность к атмосфере, по крайней мере при $V > V_{\phi}$. Даже осушенные инертные газы при атмосферном давлении могут вызывать некоторые, хотя и не постоянные, изменения.

Однако кислород может вызвать постоянные изменения свойств структуры и фактически аннулировать про-



Рис. 9. Напряжение формовки при различных температурах для структуры Au—SiO— Al (толщина пленки SiO 420 Å) ⁴¹.

цесс формовки. Здесь уместно отметить аналогию с активацией и отравлением оксидных катодов (см. гл. 4, в)).

Изменения температуры очень слабо влияют на V_{ϕ} (рис. 9). Однако скорость формовки с понижением температуры быстро уменьшается, и, например, в SiO при температурах жидкого азота никакой формовки не происходит. При повышении температуры шумы в процессе формовки возрастают.

б) Модели процесса формовки. Рассмотрим пять различных механизмов, предложенных для объяснения процесса формовки. Для удобства в табл. IV приводится краткая сводка основных положений этих моделей.

Хикмотт ^{21, 22} предположил, что в диэлектрике присутствуют неподвижные нейтральные примеси с энергией ионизации около половины ширины запрещенной зоны. В процессе формовки эти примеси ионизуются посредством эффекта Френкеля — Пула, и примерпо в середине запрещенной зоны образуется примесная зона. В результате поле зарядов, находящихся на границе раздела с металлом, позволяет электронам из электрода входить в диэлектрик без термической активации. Формовка должна определяться скорее напряжением, а не полем, так как ионизация примесей становится значительной при

$$V > V_{\Phi} \approx \frac{E_g}{2} . \tag{2.6}$$

Как и другие авторы, Хикмотт подтверждает, что формовка не тождественна электрическому пробою, происходящему при больших напряжениях. Недостатки этой модели состоят, с одной стороны, в том, что она явно не объясняет ряд свойств процесса, таких, как зависимость от

Таблица IV

Авторы Предлагаемая модель		Локальная или общая формовка	Зависимость от электродов	Зависимость от дизлектрика	Зависимость от атмосферы
Хик- мотт	Френкелевская ионизация примесей около середи- ны запре- щенной зоны; образование примесной зоны из ло- кальных со- стояний и пространст- венного заря- да, способст- вующего ин- жекции элек- троюв	Неопре- делен- ная	Нет детальной модели; ве- роятно, зави- слт от рабо- ты выхода	$V_{\Phi} = 1/2$ (запре- щенная зона); зависит от на- пряжения че- рез зависи- мость иони- зации при- месей	Нет детальной модели; ве- роятно, про- исходит окисление примеси
Сим- монс и Вер- дер- бер	Инжекция ио- нов из анода и образова- ние пирокой примесной зоны с резким верхним кра- ем	Нело- каль- ная	Уровни приме- си зависят от вещества электродов; изгиб зон за- висит от ра- боты выхода	Обычно $V_{\phi} < <1/2$ (шири- на запрещен- ной зоны); за- висит от на- пряжения, так как спектр при- месей и ши- рина запре- щенной зоны	По-видимому, не зависит, так как ин- жектирован- ные ионы слабо взаи- модействуют с кислородом
Дирн- лей	Прорастание проводящего пнура через пленку	Локаль- ная	Формовка ини- циируется около анода и может быть заторможена, если освобож- дающийся при электро- лизе газ лег- ко реагирует с анодом	фиксируют v ф V, вероятно, связано с энергией об- разования кристалла и электриче- ской прочно- стью; зави- сит от напря- жения, так как формовка иницииру- ется в малой	Реакции с кис- лородом кон- курируют с распростра- нением и за- рождением шнура
Барри- ак и др.	Локальное сплавление диэлектрика и электрода с последую- щей инжек- цией ионов; образование ловушек	Вероят- но, не- ло- каль- ная	Не обсуждается	Не обсуждается	Кислород нейт- рализует ио- ны, образую- щие прост- ранственный заряд
Грин и др.	Электролиз в Сильном по- ле, сопровож- даемый ин- жекцией ва- кансий из катода	Вероят- но, ло- каль- ная	Если анод легко реагирует с выделяющим- ся газом, то рост диэлект- рика у анода может тормо- зить формов- ку	V _ф ≈ термоди- намический потенциал диэлектрика	Кислород вы- зывает дру- гие конкури- рующие ре- акции у ка- тода

Модели процесса формовки

атмосферы, газовыделение и зависимость от природы электродов, а с другой — в весьма жестком ограничении на энергетическое расположение примесных уровней. Концентрация примесей должна быть достаточной для образования примесной зоны, а их уровни должны лежать в соответствующем энергетическом интервале, чтобы инжекция осуществлялась без термической активации. Представляется удивительным, чтобы эти условия были выполнены для всего очень широкого круга изученных диэлектриков (если, копечно, механизм одинаков во всех случаях). Данный момент следует подчеркнуть еще и потому, что модель ОДС Хикмотта также основывается на дополнительной примесной зоне.

По предположению Симмонса и Вердербера ²³, процесс формовки инжекция ионов из анода в диэлектрик, в результате чего образуется широкая зона примесных состояний, по которой и осуществляется проводимость. Эта модель объясняет зависимость формовки от электродов, так как энергетический спектр примесных уровней зависит от вида инжектируемых ионов. Объясняется и температурная зависимость формовки, поскольку ионная подвижность зависит от температуры. Далее, сделав допущения относительно распределения ионного пространственного заряда и результирующих полей, можно показать, что формовка должна зависеть от напряжения, причем $V_{\phi} < E_g/2$. Из более подробного рассмотрения ⁴¹ следует, что V_{ϕ} — потенциал, которому (с учетом пространственного заряда) отвечает ненулевое инжектирующее поле на границе раздела диэлектрик — металл. Было показано, что

 $V_{\phi} = 2$ (работа выхода металла) — (электронное сродство диэлектрика) — (энергия активации неформованной структуры). (2.7)

Возражения против этой теории имеют двоякий характер. С одной стороны, процесс формовки, по-видимому, не зависит от условий приготовления или толщины диэлектрика и подвижности ионов из электрода, с другой, — согласно изложенной теории — такие зависимости должны были бы проявиться при выполненных многочисленных исследованиях. Отсутствует также удовлетворительное объяснение зависимости от атмосферы. Более убедительным возражением являются, однако, результаты измерения копцентрации инжектированных ионов методом резерфордовского обратного рассеяния. Особенно просто это сделать для структур Au — SiO — Si, причем оказалось ⁴⁶, что концентрация Au, по крайней мере, в 30 раз ниже необходимой для теории Симмонса и Вердербера.

Дирплей разработал модель формовки, основанную на образовании проводящих шнуров. Согласно его рассуждениям, поскольку граница раздела анод — диэлектрик не совсем гладкая, имеются места, где электрическое поле особенно велико. Вблизи этих областей в диэлектрике происходят структурные изменения, приводяшие к возникновению проводяшего шнура. Электрическое поле у вершины шнура очень велико, и поэтому он может распространяться через диэлектрик, пока не образуется проводящий мост между электродами. Эта теория предсказывает зависимость фогмовки от напряжения, если шнур зарождается локально, и для этого требуется большее электрическое поле, чем для распространения уже возникшего шнура. Предположим, что область зарождения шнура на границе электрод — диэлектрик имеет радиус $\sim R$. Если толщина диэлектрика d, то электрическое поле на границе области

$$E(\vec{R}, d) = E(R, d = \infty) \left(1 + \frac{nR}{d} + \dots\right),$$
 (2.8)

где $\eta \approx 1$ и зависит от детальной структуры границы раздела. Наблюдаемая зависимость $V_{\phi}(d)$ позволяет оценить R, и по данным рис. $7 R \approx 20$ Å. Шнуры

трудно обнаружить микроскопическими методами. Естественно, что скорость формовки оказывается температурно-зависящей, так как структурные изменения включают движение ионов, требующее термической энергии активации. Если структурные изменения связаны с электролизом, то должно происходить газовыделение, и тогда зависимость формовки от окружающей атмосферы, по-видимому, есть следствие установления равновесия в ходе электролитической реакции. Зависимость от природы электродов возникает из-за реакции освободившегося газа (обычно фтора или кислорода) с анодом и образования слоя, препятствующего зарождению шнуров. Отсюда вытекает, в согласии с опытом, что наилучшие аноды получаются из наименее химически активных элементов.

Трудно, однако, представить себе непосредственно, как от микроскопической картины возникновения шнура перейти к объяснению наблюдаемой проводимости. Первоначально предполагалось, что проводимость в SiO осуществляется вдоль цепей ...Si-O-Si... через перекрывающиеся л-электронные оболочки 30, 47, но очевидно, что подобный механизм нельзя распространить на все системы, подверженные формовке. В ⁴³, ⁴⁸ была предложена конфигурация... М — 🗍 — М — 🗍..., состоящая из чередующихся анионных и катионных вакансий. Вероятно, что в этом случае проводимость осуществляется перескоками между соответствующими локализованными анионными ценценьянски пересконами можду соответь узманая заказованиями ангонными цен-трами — явление представляло бы собой (в какой-то степени) одномерный аналог моттовского перехода металл — диэлектрик (см. гл. 1, а)) и могло бы удовлетворитель-но объяснить низкую энергию активации. Имеется некоторое сходство между моделью Дирилея и др. и моделью Гиббонса и Бидла²⁹, предложенной для объяснения переключения в тонких пленках NiO. Однако в этом последнем случае рассматривалось образование в окисле единственного шнура, целиком состоящего из металлического никеля,при этом происходит переключение, но без образования отрицательного сопротивления. В модели же Дирилея с сотр. постулируется возникновение очень многих шнуров в центрах зарождения на контакте с анодом; это справед иво, пока: 1) каждый шнур вызывает липь малое изменение в сопротивлении цени, 2) приложенное напряжение превышает напряжение формовки Vф.

Грин и др. ⁴³ предположили, что механизм формовки — это протекающий в сильном поле электролиз, при котором анионные вакансии инжектируются в диэлектрик. Эти вакансии дают начало локализованным проводящим путям сквозь слой. В слабых полях в диэлектрике *MX* около электродов (предполагаемых инертными) протекают реакции

$$X^- \rightarrow X + e^-$$
 (анод), $M^+ + e^- \rightarrow M$ (катод),

причем атомы выделяются в виде газа. В сильных полях на катоде происходит дальнейший процесс:

(X-вакансия) + $e^- \rightarrow (X$ -вакансия с захваченным электроном),

при котором инжектируются вакансии. Поскольку в этих процессах фигурирует перенос атомов, скорость формовки должна уменьшаться с понижением температуры, что и наблюдается. Кроме того, напряжение формовки должно быть связано с термодинамическим потенциалом, как показано в табл. І. Зависимость от природы электродов можно объяснить, например, так: если анод химически активен, то около него из вещества диэлектрика и анионов может образоваться диэлектрический слой, мешающий последующей формовке. Вредное влияние кислородной атмосферы следует из существования других конкурирующих катодных реакций типа

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \to O^{2-}.$$

Модель Грина вполне удовлетворительно объясняет формовку ионных кристаллов. Но неясно, приложима ли она к другим диэлектрикам, подверженным формовке, типа SiO₂.

Модель Барриака и др. ²⁶ включает инжекцию ионов из анода, приводящую к ионной проводимости и пространственному заряду, необходимому для их механизма ОДС. Инжекция инициируется локальным плавлением диэлектрика и электрода в результате искры с выделением большого количества тепла. В процессе формовки создаются также электронные ловушки, которые могут захватывать электроны лишь в достаточно большом электрическом поле. Влияние атмосферы проистекает от возможности постоянной нейтрализации кислородом ионов пространственного заряда. Эта модель страдает теми же недостатками, которые были перечислены в связи с моделью Симмонса — Вердербера. Кроме того, остаются без ответа вопросы о природе электронных ловушек, зависимости от природы электродов и диэлектрика.

3. ПРОВОДИМОСТЬ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ПАМЯТИ

После формовки структура МДМ обладает ОДС N-типа, и поэтому ее можно переключать между состояниями различной проводимости. Рассмотрим сначала экспериментальные данные, а затем различные модели, пытающиеся объяснить эти явления переноса.

а) Наблюдение явлений переноса, переключения и памяти. Начнем с низкочастотных ВАХ (частоты « 100'ги для SiO). По мере возрастания напряжения от нуля характеристика проходит через несколько областей:

1) Ток возрастает с папряжением быстрее чем по закону Ома:

$$\begin{split} &I \sim I_0 \operatorname{sh} \frac{V}{V_0}^{23}, \\ &I \sim I_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{2\ 20}, \end{split}$$

где I₀ и V₀ — константы.

2) Ток проходит через максимум при напряжении $V_{\max x}$, и затем наступает область ОДС. Уменьшение тока с напряжением следует примерно экспоненциальному закону. Падение тока сопровождается большими шумами, флуктуации тока достигают 10%, по сравнению с 1% или меньше в других областях напряжения.

3) Ток проходит через минимум при V_{\min} и затем медленно возрастает при увеличении напряжения. В конечном счете в структуре происходит электрический пробой. При уменьшении

напряжения ток следует практически той же характеристике, иногда со слабым гистерезисом, а иногда с небольшим смещением $V_{\rm max}$. В формованном элементе ВАХ более или менее симметрична, т. е. не зависит от того, к какому из электродов приложено положительное смещение. Это относится также и к описываемым ниже явлениям переключения и памяти. На рис. 10 изображены типичные характеристики для SiO.

Можно достичь различных состояний памяти в структурах, если приложить напряжение $V > V_{max}$ и затем быстро его снять. В случае SiO это необходимо сделать за время меньше 10^{-4} сек. Тогда проводимость структуры определяется напряжением перед его выключением. Сказанное иллюстрируется рис. 11. Новая ВАХ практически неизменна и является свойством изолятора, если только напряжение не превышает

7 УФН, т. 112, вып. 1





 $V_{\rm пор}$, которое значительно ниже, чем $V_{\rm max}$. Состояние памяти сохраняется долго (по меньшей мере два года) и устойчиво относительно умеренного нагрева и освещения видимым светом. Это состояние можно стереть, прикладывая напряжение больше $V_{\rm пор}$, тогда ток начинает расти ступенчатым



Рис. 11. Высокоомное и низкоомное состояния памяти, которые могут существовать до порогового напряжения V_{пор} в формованной структуре MOM.



Рис. 12. Ступенчатое возрастание тока I во времени при переключении формованной пленки SiO_{x}^{43} .

образом, приближаясь к исходной характеристике (рис. 12). На ВАХ в состоянии памяти ток может меняться в пределах трех порядков.





Рис. 13. Низковольтная проводимость структуры Al— SiO_x—Au при температурах: гелия под откачкой (*a*), жидкого гелия (*b*), жидкого азота (*b*) и комнатной (*c*). Тол щина окисла 400 Å⁴⁹.

Рис. 14. Зависимости максимального тока I_p и соответствующего напряжения V_p от частоты v в формованной структуре Ag—Al₂O₃—Al. Кривые 1, 2 относятся к увеличению и умень шению тока соответственно²⁶.

Переключение в и из состояния памяти может быть быстрым. Для переключения SiO из высокоомного (малый ток) в низкоомное состояние необходимо подать импульс длительностью больше 10⁻⁷ сек. Обратный процесс перехода из низкоомного состояния в высокоомное можно вызвать импульсом длительностью всего лишь $2 \cdot 10^{-9}$ сек. Однако элемент не может циклически переключаться на частоте, соответствующей большему времени. Существует «мертвое время», которое должно пройти, прежде чем систему можно возвратить в низкоомное состояние с большим током. Мертвое время τ_{M} зависит от темпера-

туры и технологии получения структуры; обычно оно заключено в интервале



Рис. 15. Штриховая кривая — статическая, или низкочастотная, ВАХ формованной $\operatorname{Au}-\operatorname{SiO}_x-\operatorname{Al}$ -структуры, силошные — характеристики той же структуры на частоте 1 кги для нескольких амплитуд напряжения ²³.

Рис. 16. Зависимость V_{max} от диэлектрической постоянной окисла є для формованных МОМ-структур ⁴⁹.

 $10^{-1}-10^{-6}$ сек. Процесс восстановления термически активируем, и энергия активации составляет 0,5—1,25 эв. Поэтому при очень низких температурах весьма трудно переключить элемент из высокоомного в низкоомное состояние. При $V < V_{\text{пор}}$ характеристика очень слабо зависит от температуры вплоть до температур в несколько градусов Кельвина (рис. 13), и изменения, по-видимому, связаны с изменением заполнения электронных состояний вблизи уровня Ферми электродов. С повышением частоты приложенного напряжения гистерезис ВАХ увеличивается. Изменяются также и пиковые значения тока и напряжения (рис. 14). ОДС исчезает обычно в интервале частот 100—1000 гµ, и наблюдается характеристика со статической проводимостью, зависящей от амплитуды напряжения (рис. 15).

			Таб	лица V
Структура	V _{nop}	v _{max}	V _{min}	Литера- тура
$Al - SiO - AuPb - SiO - Pb$ $Al - Al_2O_3 - AuAl - Al_2O_3 - AgTa - Ta_2O_5 - AuZr - ZrO_2 - AuTi - TiO_2 - Au$	2,9 3,0	3,1 4-5 3,0 2,9 4 2,2 2,1 1,7	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	49 23 49 49 26 49 49 49

В табл. V собраны наблюдаемые значения V_{\max} , V_{\min} и V_{nop} для ряда систем. Хикмотт обнаружил две корреляции:

 $V_{\rm max} \sim ($ энергетическая щель в $\partial e)^{1/2} e$,

 $V_{\rm max} \approx [10,3 \div 0,18$ (диэлектрическая постоянная)]^{1/2} в, которые не являются совершенно независимыми, поскольку диэлектри-

ческая постоянная и запрещенная зона связаны соотношением

 $\varepsilon_{\infty} = 1 + (\operatorname{const}/E_g)^2$.

Таблица Vl

Диэлектрик	V _{max} , e	V ² _{max} , ⁶²	Е _д , эе
$\begin{array}{l} Al-SiO-Au\\ Al-Al_2O_3-Au\\ Ta-Ta_2O_5-Au\\ Zr-ZrO_2-Au\\ Ti-TiO_2-Au\\ Nb-Nb_2O_5-Au \end{array}$	$\begin{array}{c}2,9-3,1\\2,8-2,9\\2,2\\2,1\\1,7\\1,7\end{array}$	8,4-9,5 7,9-8,4 4,8 4,4 2,9 2,9 2,9	(8,4) 4,6 (4,3) 3,0 3,4

Зависимость V_{max} от ширины запрещенной зоны диэлектрика

Эти корреляции проиллюстрированы на рис. 16 и в табл. VI. Характерные напряжения не зависят от толщины диэлектрика. Этот факт проверен, например, Хикмоттом для пленок Al_2O_3 в интервале толщин d = 150-1000 Å.

б) Теории эффектов переключения и памяти в пленках окислов. Обсуждение явлений формовки и ОДС показало, что существует столько теорий, сколько групп исследователей работает в данной области. Это же относится и к явлениям переноса. Рассмотрим по порядку эти модели проводимости. Результаты суммированы в табл. VII.

Модель проводимости Хикмотта основана на режиме ТОПЗ по примесной зоне, расположенной вблизи середины запрещенной зоны. ОДС



Рис. 17. Схематическое изображение процессов проводимости в области сильного поля для неформованной (а) и формованной (б) структур МОМ²² (на рис. а) Е—энергия уровня Ферми).

обусловлено неким механизмом сильного поля (предполагается ионизация другой группы примесных центров), который уменьшает число примесных состояний, дающих вклад в проводимость. Этот механизм должен не зависеть от температуры и характеризоваться малой постоянной времени. Процесс возвращения примесных центров в исходное состояние при уменьшении напряжения характеризуется большей постоянной времени, определяющей интервал частот, в котором может наблюдаться отрицательное сопротивление. На рис. 17 схематически изображены процессы проводимости, предложенные Хикмоттом. Эффекты переключения и памяти Хикмотт не обсуждает, но естественное обобщение его модели приводит к выводу, что причина этих явлений в перераспределении электронов между различными примесными и зонными состояниями. Однако модель Хикмотта встречает возражения, относящиеся ко всем моделям, не учитывающим изменение атомных конфигураций: состояние памяти сохраняется несколько лет без заметных изменений, и трудно поверить в воз-

Таблица VII

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Авторы	Mexанизм ОДС	Механизм переключения	Предсказы- ваемая зависимость	Неомическое поведение при низких V	Температур- ная зависи- мость
Хик- мотт	Некоторые про- цессы, опреде- ляемые силь- ным полем, уменьшают число примес- ных состояний, дающих вклад в проводимость, например нейт- рализация за счет дырочных центров	Не обсуждает- ся	Величина V _{max} определена положениями примесных уровней. На- блюдается за- висимость от свойств объ- ема образца (запрещенной зоны, ди- электриче- ской посто- янной)	Электрон- ный или дырочный ТОПЗ	Через зах- ват, зави- сящий от темпера- туры
монс и Вер- дер- бер	опускание потол- ка примесной зоны ниже уровня Ферми анода. Заряд захватывается в обедненном слое вблизи анода, и ток уменьшается, поскольку вклад в проводимость дают лишь электроны с энергией ниже потолка при- месной зоны	когда $V > V_{max}$, в обедненный слой инжек- тируется за- ряд. Быстрое уменьшение V при прово- димости с за- гибом зон пе- ремещает за- ряд к середи- не диэлектри- ка и умень- шает перенос. Медленное уменьшение V приводит к стеканию за- ряда к элект- роду	еv max — раз- ность энергий между потол- ком примес- ной зоны и уровнем Фер- ми электрода. Предпола- гается, что: а) V max зави- сит от элект- рода, б) при- месные со- стояния должны иметь рез- кую верхнюю границу	Гуннелиро- вание из электрода или в обеднен- ном слое	захват про- странст- венного заряда за- висит от темпера- туры
Бар- риак и др.	Инжектируемые электроны за- хватываются ионами и дела- ют их непод- вижными	Не обсуждает- ся	Резкая зависи- мость V _{max} от температу- ры	Ионный ТОПЗ	Захват электро- нов иона- ми зави- сит от темпера- туры
Дирн- лей	Разрыв проводя- щих шнуров, вызванный джоулевым на- гревом	Разрыв и реге- нерация шнуров	Зависит от рас- пределения сопротивле- ний шнуров, следователь- но, от матри- цы, но от электродов незначитель- но	Не обсуж- дается; или тун- нелиро- вание, или ТОПЗ	Регенерация тнуров связана с диэлект- рической релакса- цией и движени- ем ионов

Теории эффектов переключения и памяти

можность столь длительного существования неравновесного распределения зарядов в тонкопленочной структуре.

Механизм, предложенный Симмонсом и Вердербером, также не учитывает перемещений атомов. ОДС возникает в результате опускания потолка примесной зоны ниже уровня Ферми инжектирующего электрода, что подавляет прыжковую проводимость электронов по изоэнергетическим центрам. Выше при описании этого процесса для простоты изложения не принималось во внимание искривление зон из-за пространственного заряда. Для объяснения переключения этот эффект следует учесть. При описании изгиба зон предполагается широкое распределение электронных ловушек с плотностью n(x, E) на единичный интервал энергий, где x расстояние вдоль диэлектрика. Эти состояния заполнены пространственно



Рис. 18. Схема энергетических зон на границе металл — диэлектрик.

остояния заполнены пространственно неравномерно, поэтому создаются локальные отклонения от электронейтральности и появляется пространственный заряд. Рассмотрим распределение потенциала в отсутствие приложенного напряжения, полагая, что уровень Ферми лежит внутри примесной зоны. Локальные отклонения от электронейтральности равны

$$e
ho\left(x
ight)=\int\limits_{-\infty}^{E_{F}}n\left(x,\ E
ight)dE$$
— усредненная

по объему плотность заряда. (3.1)

Но под влиянием пространственного заряда возникает потенциал V(x), который сдвигает энергетические уровни и просто смещает n(x, E) по энергии:

$$n(x, E) \rightarrow n(x, E + V(x)).$$
 (3.2)

Считая, что n (E) имеет ступенчатое распределение, т. е. n (E) = N внутри примесной зоны и исчезает вне ее, получаем

$$e\rho(x) = eNV(x) + \text{const.}$$
(3.3)

Подставляем (3.3) в уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{eN}{\varepsilon}V + \text{const.}$$
(3.4)

Отсюда

$$V(x) = A \exp\left(-\frac{x}{x_1}\right) + B \exp\left(+\frac{x}{x_1}\right) + \text{const}, \qquad (3.5)$$

где $x_1 = (\varepsilon/eN)^{1/2}$, а A и B определяются граничными условиями. Если структура симметрична и $d \gg x_1$, то

$$V(x) \approx A\left[\exp\left(-\frac{x}{x_1}\right) + \exp\left(-\frac{d-x}{x_1}\right)\right] + \text{const.}$$
(3.6)

Зонная схема для такого случая изображена на рис. 18 и 19. Зоны загибаются вверх из-за присутствия в диэлектрике дефектов (дентров притяжения). Симмонс и Вердербер полагают $N = 10^{19} \, cm^{-3}$ (ширина примесной зоны 3 в), что при $\varepsilon = 4$ дает $x \approx 50$ Å; эту величину следует сравнивать с толщиной диэлектрика, составляющей несколько сот ангстрем.

Когда приложенное напряжение V превышает V_{\max} , электроны, инжектируемые с энергиями, близкими к E_F , будут перескакивать между близкими по энергии примесными состояниями и захватываться в обедненном слое, поскольку переходы в ловушки с сильно различающимися энергиями значительно менее вероятны. Если приложенное напряжение быстро понизить, то этот заряд не вернется в электрод, из которого он пришел, а вследствие некоторого термически активируемого процесса будет перемещаться к середине диэлектрика. Этот электронный простран-

t

ственный заряд уменьшает проводимость структуры, как и должно быть в состоянии памяти. Состояние памяти можно, конечно, стереть, удалив



Рис. 19. Энергетическая схема формованной структуры МДМ для приложенных напряжений: V = 0 (a), $V < \Phi_i$ (b) и $V > \Phi_i$ (c) ²³.



Рис. 20. Энергетическая схема, показывающая расположение накопленного заряда относительно уровня Ферми: при напряжении смещения V (a), сразу после того, как напряжение быстро снижено до нуля (б) и по прошествии длительного промежутка времени (e)²³.

накопленный заряд. Описанные процессы изображены с помощью диаграмм на рис. 20, 21. Скорость переключения ограничена средним временем

103

перескоков τ_H от ловушки к ловушке. Если τ_H мало по сравнению с периодом времени, в течение которого приложенное напряжение понижается от значения, большего V_{\max} , то пространственный заряд может стечь обратно к ближайшему электроду; пространственный заряд следует за полем примерно адиабатически. Однако если τ_H велико по сравнению с временем уменьшения напряжения, то заряд практически не сдвинется, пока папряжение не будет снято; после этого поле перемещает носители к середине диэлектрика. «Мертвое» время также равно τ_H . Поскольку



Рис. 21. Зонная схема, показывающая расположение накопленного заряда относительно уровня Ферми перед переключением (a) и в начале переключения (б) ²³.

 τ_H — термически активируемая величина, можно понять и температурную зависимость этих процессов. Симмонс и Вердербер постулируют, что в нормальном состоянии (большие токи) электропроводность также является прыжковой, но безактивационной, так как преобладают переходы между изоэнергетическими центрами (т. е. с нулевой энергией активации). Это предположение, по-видимому, не согласуется с основными аргументами Мотта ⁵⁰, который считает, что

$$\tau_{H}^{-1} \approx \omega_{H}(r) \exp\left[-\frac{\Delta W + (W_{p}/2)}{kT}\right], \qquad (3.7)$$

где $\omega_H(r)$ — «туннельный множитель», зависящий от расстояния между двумя рассматриваемыми центрами. Даже при $\Delta W = 0$, что соответствует двум эквивалентным центрам, необходима термическая активация: член W_p появляется вследствие перемещения поля поляризации вместе с электроном. Эта энергия активации исчезает лишь при концентрации центров выше критической, когда появляется металлическая проводимость. Далее, Мотт ^{9, 10} показал, что величина τ_H^{-1} должна зависеть от частоты ($\tau_H^{-1} \sim \nu^2$), однако в тонкопленочных структурах это не наблюдается.

В модели проводимости Дирилея предполагается образование прово-, дящих шнуров в диэлектрике. Шнуры обладают омической безактивационной проводимостью, например, из-за столь близкого соседства локальных центров, что перескоки могут осуществляться без энергии активации 50. Кроме того, шнуры имеют еще два важных свойства. Во-первых, шнур может рваться и переставать давать вклад в проводимость; во-вторых, при подходящих условиях шнур может образоваться вновь. Детальные модели этих процессов на атомном уровне пока еще спекулятивны, но очевидно, что процесс восстановления шнура связан с основным процессом его распространения в диэлектрике. Разрыв шнура, вероятно, является следствием джоулева нагрева, повышающего температуру, по крайней мере части шнура, настолько, что происходят локальные атомные перемещения, как при плавлении или других фазовых превращениях. Кроме того, по мере нагревания шнура возрастает фононное рассеяние электронов. Мы увидим, что разрыв, вероятнее всего, локализован в некоторой малой области шнура, так как при этом переключение оказывается зависящим скорее от напряжения, нежели от поля. Локализация места разрыва вытекает из неоднородности шнуров, которые, по предположению, имеют слабые места вследствие их роста в аморфном диэлектрике.

Рассмотрим ВАХ системы проводящих шнуров в диэлектрической матрице. Предполагается, что каждый шнур обладает омической проводимостью; прыжковой проводимостью, туннельным эффектом и эффектами пространственного заряда пренебрегается, хотя они, вероятно, играют какую-то роль; пренебрегая этими эффектами, мы не сможем предсказать нелинейную зависимость тока от напряжения при очень малых напряжениях. Новые вольт-амперные характеристики возникают из-за того, что шнуры могут рваться.

Как только шнур перекрывает зазор между электродами, по нему начинается электронный перенос и сопровождающий его джоулев нагрев. Найдем связь температуры шнура с локальной решеточной температурой Т и предположим, что разрыв происходит, если T превысит T_{max}. Впоследствии шнур может вновь сформироваться, но это будет зависеть от его температуры, температуры окружающей среды, электрического поля и, возможно, влияния пространственного заряда; строгие условия для этого процесса восстановления не будем детально формулировать. Температура шнура Т не является термодинамически строго определенной величиной. Она будет использована лишь как мера локального нагрева шнура. Физически ясно, что как температура T, так и сопротивление ρ каждого хорошо проводящего шнура или цепочки дефектов в основном связаны с локальными областями высокого сопротивления. Изменение Т обусловлено двумя процессами: обычным джоулевым нагревом и тепловыми потерями в диэлектрике. Предположим, что последние просто пропорциональны разности температур шнура и окружающего диэлектрика. Тогда для локальной температуры имеем уравнение

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \, \frac{V^2(t)}{\rho} - \frac{1}{\tau_c} \, (T - T_0), \qquad (3.8)$$

где а характеризует нагрев, а т_с — охлаждение.

Рассмотрим сначала статические характеристики. Из стационарных решений (3.8) видим, что под напряжением лишь шнуры с сопротивлением больше

$$\rho_{\min} = \frac{\tau_c \alpha V^2}{T_{\max} - T_0} \tag{3.9}$$

остаются неразорванными. Полный ток

$$I = \int_{\rho_{\min}}^{\infty} \frac{V}{\rho} P(\rho) \, d\rho, \qquad (3.10)$$

где P (о) — распределение сопротивлений, и

$$\int_{0}^{\infty} P(\rho) d\rho = 1.$$
(3.11)

Мы неявно допустили, что при данном напряжении шнуры или постоянно разорваны, или постоянно неразорваны и что было достигнуто равновесие, так что предысторию образца можно игнорировать. Ясно, что детальная форма характеристики определяется распределением $P(\rho)$. Сразу же выявляются две особенности $P(\rho)$. Во-первых, существует очень мало шнуров с сопротивлением меньше

$$\rho_{\rm nop} = \frac{\tau_c \alpha V_{\rm nop}^2}{T_{\rm max} - T_0} , \qquad (3.12)$$

так как в противном случае структуру можно было бы циклически переключать при напряжении меньше $V_{\rm пор}$, не обнаруживая признаков разрыва шнуров. Во-вторых, существует очень мало шнуров с сопротивлением выше

$$\rho_u = \frac{\tau_c \alpha V_u^2}{T_{\max} - T_0} , \qquad (3.13)$$

где V_u — напряжение, при котором I(V) имеет минимум. Выше V_u проводимость мала, и вклад от шнуров не может быть заметным. $P(\rho)$ можно найти из I(V), заметив, что согласно (3.9) и (3.10)

$$\frac{P(\rho)}{\rho} \sim \frac{d(I/V)}{d(V^2)} ; \qquad (3.14)$$

это распределение показано на рис. 22. Кажущиеся отрицательные значения *P* (р) для малых р отражают вклад туннелирования или эффектов



Рис. 22. a) Рассчитанное на основе экспериментальных ВАХ распределение сопротивлений шнуров (отрицательные значения для малых ρ связаны с неучтенным туннельным эффектом около электродов); б) «треугольное» распределение сопротивлений шнуров, аппроксимирующее экспериментальную кривую ⁵¹.

пространственного заряда при малых напряжениях. Отсутствие очень низкоомных шнуров — прямое следствие конечной величины удельного сопротивления; отсутствие очень высокоомных шнуров, по-видимому, отражает некий механизм естественного отбора в процессе формовки, т. е. при неблагоприятных условиях (например, локальная структура диэлектрика) шнур вероятнее перестанет расти, нежели будет образовываться в виде высокоомного пути.

Изображенное на рис. 22 распределение сопротивлений, до тех пор пока мы не может оценить плотность шнуров на единицу площади N, является лишь качественным. Грубо оценим N, допустив, что все шнуры имеют одинаковое сопротивление $\overline{\rho}$. Тогда, если пренебречь несущественными туннельными эффектами, исходное сопротивление структуры на единицу площади есть $\overline{\rho}/N$, а при $V > V_{\text{max}}$ все шнуры перегорают. И из уравнения (3.8) находим

$$\overline{\rho} \approx \frac{\tau_c \alpha V_{\max}^2}{T_{\max} - T_0} \,. \tag{3.15}$$

Время охлаждения τ_c можно оценить, рассматривая каждый шнур в виде цилиндра радиуса R с температурой T, охлаждаемый в цилиндрической матрице радиуса D и с температурой T_0 . D считается равным среднему

расстоянию между шнурами, т. е. $ND^2 = 1$. Тогда легко показать, что

$$\tau_c \alpha = \frac{\ln (D/R)}{4 \cdot 18 \cdot 2\pi K L} , \qquad (3.16)$$

где K — теплопроводность диэлектрика, а L — длина шнуров. Заметим, что это соотношение не очень критично к выбору величин D и R. Комбинируя (3.15) и (3.16), можно найти ρ и N. Для большинства нараметров получаются разумные значения. Например, исходное сопротивление длиной 400 Å, теплопроводность — 0,002 $\rho/N = 5$ ом для шнура кал см⁻²сек⁻¹град⁻¹ и ($T_{max} - T_0$) — порядка 1000 °К. Труднее оценить R, но из предыдущего обсуждения зависимости напряжения формовки от толщины пленки следует, что $R \approx 10$ Å. Используя эти значения, находим, что среднее сопротивление шнура $\overline{
ho} \approx 2.5 \cdot 10^7$ ом и $N = 5 \cdot 10^6$ шну pos/cm^3 . Отсюда D = 2.5 мкм и удельное сопротивление материала шнура ~0,2 ом.см. Подчеркнем, что эти расчеты дают лишь порядок оцениваемых величин, поскольку, например, при рассмотрении т_с пренебрегалось краевыми эффектами. Однако полученные результаты кажутся и правдоподобными, и взаимно согласующимися. Изученные к настоящему времени микрофотографии формованных пленок моноокиси кремния действительно показывают около 10⁶ микроотверстий/см² (частное сообщение Р. Холла), что хорошо согласуется с приведенными оценками.

В основном таким же образом, каким были рассмотрены статические свойства, рассмотрим теперь динамические характеристики формованных структур. Если приложенное напряжение

$$V = V_0 \sin \omega t, \tag{3.17}$$

то через время порядка τ_c , когда переходные процессы закончатся, останутся неразорванными шнуры с сопротивлением больше, чем

$$\rho_{\min}(\omega, V_0) = \rho_{\min}(0, V_0) \Phi(\omega, \tau_c); \qquad (3.18)$$

здесь $\rho_{\min}(0, V_0)$ дается (3.9), а

$$\Phi(\omega, \tau_c) = \frac{1}{2} \{ 1 + [1 + (2\omega\tau_c)^2]^{-1/2} \}.$$
 (3.19)

При бо́льших частотах сохраняется больше шнуров. Ток дается выражением

$$I = \int_{0}^{\infty} \frac{V}{\rho} P(\rho) f(\rho, \omega) d\rho, \qquad (3.20)$$

где $f(\rho, \omega)$ — доля времени, в течение которого шнур с сопротивлением ρ функционирует на частоте ω . Очевидно, что $f(\rho, \omega) = 1$, если $\rho > > \rho_{\min}(\omega)$. Динамическая характеристика отличается от статической тем, что разорванные шнуры восстанавливаются лишь после ряда циклов, а проводимость определяется шнурами, которые остаются целыми в течение всего времени. В динамическом случае режима ОС нет. Пока ω достаточно велика, чтобы восстановление разорванного шнура за период было маловероятным, можно принимать $f(\rho, \omega) = 0$ для $\rho < \rho_{\min}(\omega)$. Другие случаи могут возникнуть, и действительно возникают, на более низких частотах. Теперь, подставляя в (3.20) $P(\rho)$ в виде упрощенного «треугольного» распределения (рис. 22, δ) и полагая

$$\Phi(\omega, \tau_c) = \begin{cases} 0, \ \rho < \rho_{\min}(\omega, V_0), \\ 1, \ \rho > \rho_{\min}(\omega, V_0), \end{cases}$$

107

находим динамическую характеристику, связанную определенным образом со статической ВАХ:

$$I = \frac{2V}{\rho_{\rm nop} + \rho_u} \left[\frac{1 - (V_0/V_u)^2}{1 - (V_{\rm nop}/V_u)^2} \right].$$
(3.21)

Эти динамические характеристики показаны на рис. 23 (они представляют собой прямые линии, поскольку мы вновь игнорировали эффекты пространственного заряда и туннелирования). Далее находим, что для $V_0 < V_{\rm nop}/\Phi^{1/2}$ (ω, τ_c) ни один шнур не должен рваться и начальные наклоны статической и динамической характеристик должны быть одинаковы.



Рис. 23. Динамическая ВАХ (частота 1 кгч), рассчитанная на основе модели шнуров для «треугольного» распределения сопротивлений (рис. 22, б) и по прошествии переходного периода.

Штриховая кривая - статическая ВАХ.

По-видимому, на частоте 1 кгц функция $\Phi(\omega, \tau_c)$ близка к единице, поскольку разрыв шнуров в обоих случаях происходит при очень близких напряжениях. Используя $\Phi(\omega, \tau_c) \approx 1$, находим, что для $V_0 > V_{пор}$ динамическая и статическая характеристики должны пересекаться при $I(V_0)$, т. е.

$$I(V)_{\text{дин}} = \frac{V}{V_0} I(V)_{\text{стат}}.$$
 (3.22)

Это соотношение было обнаружено в SiO Симмонсом и Вердербером $^{23, 52}$ и проиллюстрировано на рис. 23. Статические характеристики измерялись на частоте 50 гц. Из исследования характеристик на двух частотах можно сделать вывод, что $\tau_c < 1$ мсек, а среднее время восстановления шнуров при комнатной температуре обычно

больше 1 мсек, но меньше 20 мсек. Процесс восстановления, по-видимому, термически активируемый, так как при низких температурах он происходит медленнее, если только вообще происходит. Поскольку, если приложенное напряжение ниже $V_{\rm пор}$ (процесс определяется скорее напряжением, а не полем), восстановления шнура не происходит, то вероятно, что и разрыв и восстановление осуществляются в локальных местах. После разрыва шнур должен находиться в одном из нескольких различных состояний. Тогда описанное ранее «мертвое» время — это время от момента разрыва шнура до перехода в состояние, из которого возможно восстановление. По-видимому, этот переход является термически активируемым.

Одна из возможных микроскопических моделей, предсказывающая появление времени задержки, основана на предположении, что при локальном разрыве шнура в слабом месте электроны рассеиваются в окружающую матрицу. В диэлектрике будет существовать локальная высоковольтная поляризация, и возвращение в равновесное состояние происходит в результате термически активированного процесса, типа освобождения ловушек при эффекте Френкеля — Пула. При низких температурах это «поляризованное» состояние будет существовать длительное время, и шнуры восстанавливаться не смогут. При более высоких температурах система может быстро релаксировать к состоянию, в котором шнур разорван, но поляризация отсутствует. Затем шнур может вновь расти вследствие миграции ионов в электрическом поле. Релаксация происходит за конечное время, и, следовательно, можно объяснить переходные процессы, проявляющиеся на частотах между 50 и 1000 гµ. Далее, разорванные шнуры остаются непроводящими почти все время, так как постоянная времени процесса нагревания мала по сравнению с временем восстановления проводимости. Таким образом, можно объяснить сравнительно длинные времена переключения из непроводящего в проводя.

ł

щее состояние (~ 10^{-7} сек) и короткие времена обратного цереключения в высокоомное состояние (~ 10^{-9} сек). Различие во временах, по-видимому, вызвано тем, что в первом случае происходит миграция ионов, а во втором — лимитирующим является механизм рассеяния «горячих» электронов, приводящий к поляризации диэлектрика. Так же можно цонять, почему цикл цереключения цовторим лишь цо прошествии «мертвого» времени, составляющего много миллисскунд: это время отвечает релаксации поляризации, вызванной объемным зарядом.

Барриак и др. ^{25, 26} считают, что причиной ОДС статических характеристик является комбинация ионной и электронной проводимостей. Переключение ими не обсуждается. Анализируя статические характеристики, Барриак разделяет их по напряжению на четыре области: области A и B ниже максимума тока и области C и D существования ОДС. При $V < V_{max}$ важна только ионная проводимость. В этой области

$$I_1 = A \exp(\alpha V), \tag{3.23}$$

где $A \approx \lambda_s \exp\left(-U_s/kT\right)$; U_s — энергия активации и λ_s — диффузионная длина (коэффициент диффузии $D = \lambda_s^2 v \exp\left(-U_s/kT\right)$; λ_s — расстояние между центрами, умноженное на энтропийный фактор). Параметр α зависит от температуры и толщины слоя обеднения δ :

$$\alpha = \frac{\lambda_s}{\delta} \frac{q}{kT} , \qquad (3.24)$$

где q — заряд иона. Зависимость от потенциала V сложная, поскольку δ — также функция V. При самых малых напряжениях (область A) δ быстро изменяется с Vи стремится к не зависящему от напряжения значению Δ в области B. Эта зависимость иллюстрирована на рис. 24. Таким образом, ниже V_{max} перенос осуществляется ионным током, ограниченным про-



Рис. 24. Зависимость параметра δ от V в теории Барриака и др. ²⁶.

странственным зарядом. Когда V достигает V_{max} , начинается туннелирование электронов в диэлектрик через приэлектродные барьеры. Электроны захватываются в диэлектрике, и образуются неподвижные дефекты, приводящие к уменьшению и электронного, и ионного токов. Уменьшение тока (в основном ионного, так как все электроны предполагаются захваченными) дается формулой

$$I_2 = -BV^2 \exp\left(-\frac{\beta}{V}\right), \qquad (3.25)$$

т. е. обычным уравнением Фаулера — Нордгейма. В и β зависят от $\delta(V)$ и высоты барьера на границе металл — диэлектрик. По мере нейтрализации ионного пространственного заряда толщина обедненного слоя начинает увеличиваться от значения Δ , и происходит переход от области C к области D.

Предполагается, что среднее время жизни на ловушке т зависит от температуры, а нейтральные комплексы из электрона и иона неустойчивы в отсутствие поля. Заметный гистерезис характеристик на низких частотах является прямым следствием захвата. Наконец, влияние кислорода состоит в постоянной нейтрализации ионов, образующих пространственный заряд; этим объясняется чувствительность структур к атмосфере.

Рассматриваемая модель предсказывает значение напряжения, соответствующее максимуму тока. Ток есть сумма двух членов:

$$I = A \exp(\alpha V) - BV^2 \exp\left(-\frac{\beta}{V}\right), \qquad (3.26)$$

и V_{max} легко определяется из приравнивания нулю $\partial I/\partial V$. Результат сильно отличается от экспериментального. Поскольку A и α зависят от температуры, то и V_{max} должно быть чувствительно к температуре. Но наблюдаемое V_{max} фактически не зависит от температуры в интервале от гелиевых до температур выше комнатной. Таким образом, по этой причине и вследствие упоминавшихся ранее возражений против модели с ионной инжекцией механизм Барриака и др. ^{25, 26} кажется маловероятным.

В модели Грина ⁴³ детально не обсуждается переключение или механизмы проводимости, но предполагается, что они связаны с захваченным пространственным зарядом, возникшим в условиях, когда приложенное напряжение достаточно, чтобы сообщить части электронов энергию для их перехода из проводящего канала в окружающий, не затронутый формовкой диэлектрик.

в) И с с л е д о в а н и я н а т р и о д а х. Все обсуждаемые до сих пор экспериментальные данные относятся к диодам, т. е. двухэлектродным структурам МДМ. Однако ряд важных экспериментов был проведен Хикмоттом ²¹, ²² на трехэлектродных структурах, типа изображенной на рис. 25.

До формовки электрические свойства триодов обычны, и напряжение, приложенное между анодом и катодом, делится, как и должно быть, между областями сетка анод и сетка — катод. Однако после формовки распределение потенциала становится



Er Sul Sul Er Kamoð Cemka Ahoð (Al) (Al)

Рис. 25. Трехэлектродная структура металл окисел — металл — окисел — металл.



сильно нелинейным (рис. 26). Напряжение падает почти целиком у отрицательного электрода, между сеткой и катодом. После изменения полярности напряжение падает все в той же области, при этом сохраняются высокая проводимость и ОДС. Область сильного поля можно сдвинуть к промежутку анод — сетка. Это не влияет сильно на анодные характеристики, если только где-то внутри системы сохраняется область сильного поля.

Таким образом, высокая проводимость не есть следствие автоэлектронной эмиссии из катода в области сильного поля. В области слабого поля потенциал линейно зависит от тока, т. е. проводимость омическая.

Замечательным является то обстоятельство, что возрастание проводимости между анодом и катодом (формовка) не обязательно приводит к росту проводимости в области анод — сетка. Последнюю можно увеличить индивидуальной формовкой, или же она может возрасти в процессе повышения анодной проводимости. Например, для одной из структур

$$R_{\rm ac} = V_{\rm ac}/I_{\rm ac} > 2.10^5$$
 om, $R_{\rm CB} = V_{\rm CB}/I_{\rm CB} > 2.10^5$ om,

тогда как при напряжении, приложенном между катодом и анодом,

$$R'_{
m ak}\!=\!V_{
m ak}/I_{
m ak}\,\!pprox\!2$$
 ом

(а — анод, с — сетка, к — катод). Удовлетворительного объяснения этого явления пока не существует.

4. ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ДРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ

Рассмотрим некоторые эффекты, вызываемые формовкой, не связанные с изменением ВАХ. В частности, формованные структуры — довольно эффективные эмиттеры электронов, в некоторых случаях эмиссионный ток достигает 1% тока в структуре. Другие родственные явления — это электролюминесценция и шумы.

а) Электронная эмиссия. Электронная эмиссия из формованной структуры сильно зависит от напряжения. При напряжениях

ниже V_{max} эмиссия очень мала, но резко возрастает при $V \approx V_{\rm max}$. При дальнейшем возрастании напряжения ток эмиссии или медленно растет, как, например, в структуре Al-SiO -Au (puc. 27), или уменьшается, как в структуре Al-Al₂O₃-(Au или Al) (рис. 28). Затем ток эмиссии начинает возрастать при напряжении, соответствующем работе выхода электрода, из которого происходит эмиссия. Детальное поведение зависит как от природы диэлектрика 53, так и, в некоторой степени, от его толщины 54. Так, эмиссия может обладать



Рис. 27. ВАХ и ток эмиссии в зависимости от приложенного напряжения в формованной структуре $Al = SiO_x - Au$ ⁵².

также слабо выраженной тонкой структурой при папряжении, равном ширине запрещенной зоны диэлектрика. Это наблюдается в Al₂O₃ и в Ta₂O₅.

Эмиссия происходит не равномерно со всей площади электрода, а из малых локальных областей. Существует некоторое соответствие между



Рис. 28. ВАХ (ток I_t) и ток эмиссии (I_e) в зависимости от приложенного напряжения для структур Al—Al₂O₃—Au (a) и Al—Al₂O₃—Al (б) ²⁶.

этими областями и описываемыми ниже точками люминесценции, но четкого однозначного соответствия между ними нет. Эмиссия зависит от температуры; при низких температурах доля тока эмиссии к полному току уменьшается, причем сильнее при низких напряжениях. Электрод, через который происходит эмиссия, также влияет на результирующий внешний ток (I_t) . В простейшем случае ток просто поглощается. Длина затухания в золоте составляет обычно 200—300 Å и не сильно зависит от приложенного напряжения. Однако могут проявиться и более сложные эффекты, в частности, при низких напряжениях. К ним относится дифракция электронов на микроотверстиях электрода, изменяющая пространственное распределение эмиссии ^{23, 52, 55}. Одной из предиолагаемых причин большей эмиссионной эффективности рассматриваемых окисных структур по сравнению с более тонкими (10—50 Å) пленками является следующая: к более толстым пленкам можно прикладывать более высокие напряжения, не вызывая пробоя, а высокие напряжения приводят к эмиссии с меньшим дифракционным затуханием.

При интерпретации эффектов эмиссии надо учесть некоторые важные моменты. Во-первых, энергии значительной части эмиттированных электронов близки к eV, где V — приложенное напряжение. Во-вторых, эмиссия в основном локализована в малых областях электрода. В-третьих, эмиссия не есть простое следствие нагрева электрода; Вердербер и Симмонс исключили эту возможность, показав, что электронная эмиссия не следует за диссипацией мощности в структуре.

Ряд явлений, происходящих в обычных оксидных катодах, может быть связан с обсуждаемыми эффектами. Так, электронная эмиссия катода незначительна до «активации», которая обычно заключается в приложении электрического поля к катоду в условиях, когда часть окисла может быть восстановлена. Во время этого процесса выделяется кислород. Известно⁵⁶, что электронная эмиссия растет с увеличением электропроводности окисла. Хейнце и Вагенер ⁵⁷ изучали распределение эмиссии оксидного катода и наблюдали, что эмиссия происходит из маленьких ярких центров. Вначале таких центров всего лишь несколько, но по мере развития активационного процесса число центров значительно возрастает, хотя их размер меняется мало. Позже Мекленбург ⁵⁸ с помощью трубки для проекционной микрофотографии показал, что диаметр эмистие. Центры меньше 400 Å, а их распределение связано с размерами зерен в окисле. Центры эмиссии катоде.

б) Электролюминесценция в структурах МДМ. В данном разделе рассмотрим электролюминесценцию, происходящую внутри диэлектрического окисла (в п. г) гл. 4 будет рассмотрена электролюминесценция в полупроводниковой подложке в структуре МДП). Пленки окислов с ОС N-типа (Al_2O_3 , SiO, Ta_2O_5 и ZrO₂) имеют много общих особенностей. В структуре Ta — Ta_2O_5 — Au до формовки обнаружена низковольтная электролюминесценция в ближней ИК области ^{59, 60}. С появлением ОС N-типа одновременно возникает и электролюминесценция в видимой области.

В формованных окислах электролюминесценция в некоторой степени следует зависимостям электронной эмиссии. Люминесценция появляется при напряжении немного ниже V_{max} , затем спадает в области ОДС и начинает снова медленно расти с увеличением напряжения. Свет, обладающий широким спектром, излучается несколькими яркими пятнами. Обычно при циклическом снятии ВАХ эти пятна стабильны, хотя некоторые из них могут появляться или исчезать. Типичный размер пятен — несколько микрон, и не существует строгого доказательства, что из этих пятен происходит и электронная эмиссия. На рис. 29, a - e изображены электролюминесценция и ее спектр. Хикмотт проанализировал спектры электролюминесценции структур Al — Al₂O₃ — Au и Ta — Ta₂O₅ — Au. Один из заметных пиков в области 4 эе для Al₂O₃ может быть связан с интенсивным максимумом, расположенным в интервале от 3,5 до 6,0 эе, наблюдаемым в рентгенолюминесценции ⁶¹ и отнесенным к примеси железа. Однако и атомарный алюминий в разных зарядовых состояниях также дает ряд полос в этой области. которые, вероятно, и были отмечены при пробое системы Al — SiO — Al ³⁷.



Рис. 29. а — б) Спектральная интенсивность электролюминесценции в зависимости от напряжения для структуры Al—Al₂O₃—Au (толщина окисла 550 Å, толщина Au-электрода 200 Å); в) снятые с помощью самописца кривые зависимости проводимости и электролюминесценции от напряжения в структуре Al—Al₂O₃—Au (пики тока A, В и C совпадают со вспышками электролюминесценции)⁴⁹.

Электролюминесценция существует не только в пленках окислов с ОС N-типа. Например, в структурах Zr — ZrO₂ — Al, полученных анодированием ⁶², наблюдалась электролюминесценция, интегральная интенсивность которой возрастает с увеличением плотности тока через окисел. Излучение света происходит и при прямом, и при обратном смещении. Хикмотт ⁵⁹, ⁶⁰, ⁶³, ⁶⁴ подробно исследовал электролюминесценцию в диодах

8 УФН, т. 112, вып. 1

на основе Nb₂O₅ с OC S-типа. Эти структуры электролюминесцируют еще до формовки. После формовки, наряду с появлением переключения, увеличивается электролюминесценция, причем излучаемый свет зависит и от полярности, и от величины напряжения. Микроскопические исследования показывают, что формовка и переключение происходият в малых проводящих областях.

в) Теории электронной эмиссии и электролюминесценции. И в теории Хикмотта, и в теории Симмонса — Вердербера (табл. VIII) предполагается, что в результате некоего механизма электроны возбуждаются в зону проводимости, по которой они движутся через диэлектрик без поглощения. Тогда эмиссия может происходить.

Таблица VIII

Авторы	Электронная эмиссия	Электролюминесценция
Хикмотт	Возбуждение электронов в зону прово- димости; энергия поступает за счет рекомбинации или ударной ионизации	Рекомбинация элект- ронов с примесных уровней
Симмонс и Вер- дербер	Термическое возбуждение электронов с потолка примесной зоны в зону проволимости	3 Former
Дирнлей	Ускорение электронов в сильных полях на отдельных участках шнуров	Рассеяние быстрых электронов из шну- ров в диэлектрик

Теории электронной эмиссии и электролюминесценция

если порог расположен не выше суммы энергии, полученной от поля, и энергии возбуждения E_x . В качестве возможных механизмов возбуждения Хикмотт предположил ударную ионизацию локальных центров в диэлектрике и некоторый рекомбинационный процесс. Рекомбинационный процесс может быть именно тот, с которым связана люминесценция, но определенно этого сказать нельзя. По предположению Симмонса и Вердербера, механизм возбуждения, напротив, имеет термическую природу. Эмиссия должна начинаться при напряжении

$$eV + E_x > \chi$$
,

где χ — работа выхода электрода. Если E_x не зависит от V (это случай Симмонса и Вердербера), то эмиссия может происходить при напряжении меньше, чем работа выхода металла:

$$eV > (\chi - E_x) < \chi$$
.

Если возбуждение зависит от V, как в рекомбинационном процессе (например, одна из моделей Хикмотта основана на ионизации примесных уровней полем), то минимальное напряжение определяется эффективностью механизма как функции напряжения.

В модели Дирнлея электронная эмиссия обусловлена генерацией горячих носителей сильными полями, существующими на высокоомных участках шнуров. На некоторых из этих участков падение напряжения очень близко к полной величине напряжения смещения. Если такое «слабое» место близко к аноду, то электроны могут ускоряться почти до полной приложенной разности потенциалов. Это предположение означает, что эмиссия должна особенно усилиться вблизи $V = V_{nop}$, когда шнуры начинают рваться, или должна возрасти при некотором напряжении между $V_{\text{пор}}$ и V_{max} . Хикмотт ^{44, 54} наблюдал в пленках Al_2O_3 , что электронная эмиссия возникает около 2,3 e; в этом материале $V_{\text{пор}} = 1,8 \ e$ и $V_{\text{max}} = 2.8 \ e$. Далее, так как электроны большой энергии ($\approx 100 \ kT$) рассеиваются в диэлектрик, можно понять и появление люминесцирующих пятен в структуре.

Хикмотт обсудил также люминесценцию и предложил модели, основанные на рекомбинации с участием примесных уровней в диэлектрике. Причина спада люминесценции в режиме ОДС неизвестна; она может быть связана с эффектами населенности (уменьшение числа электронов, способных участвовать в излучательных переходах, или уменьшение числа центров, на которые может перейти электрон) или с изменением самой вероятности переходов.

Модель для оксидных катодов, аналогичная модели, развитой для объяснения свойств аморфных пленок окислов, была предложена Дирилеем⁴⁸. Дирилей предполагает, что электропроводность возрастает в процессе активации из-за прорастания шнуров через окисел. Прорастанию способствуют восстановительная атмосфера и повышенная температура. По-видимому, в этом случае шнур представляет собой дефектное образование, возможно, цепочку из чередующихся анионных и катионных вакансий или поверхностных *F*-центров, скопившихся вдоль границ зерен вещества (см. также п. в) гл. 5). На этом пути удовлетворительно объясняются малые размеры центров эмиссии и механизм отравления катода кислородом. Малые «пятна» с повышенной проводимостью испытывают джоулев нагрев, и из них идет сильная термоавтоэлектронная эмиссия. Так объясняется наблюдаемая большая термоэлектронная эмиссия катодов.

г) Инжекционная электролюминесценция в структурах МОП (металл — окисел — полупроводник). Инжекция носителей в подходящие широкозонные полупроводники часто изучалась как потенциально эффективное средство генерации электролюминесценции. В одном из методов исследовалась система в виде тонкой пленки SiO или CaF₂, нанесенной на монокристаллический полупроводник.



Рис. 30. Энергетические схемы для контакта металл — полупроводник (a) и структуры МОП (б) ⁶⁵, иллюстрирующие облегчение туннелирования дырок под действием электрического поля в окисле.

Так, в ⁶⁵ пленки SiO_x толщиной 50—150 Å наносились на CdS, и после формовки пленки окисла наблюдали зеленую электролюминесценцию при 77 °К. Без слоя окисла люминесценция не наблюдалась. Источниками света были многочисленные маленькие пятна, беспорядочно распределенные по поверхности, наименьшее из которых не превышало 10 мкм в диаметре. Авторы работы объяснили явление туннельной инжекцией дырок в валентную зону полупроводника в некоторых локальных областях (рис. 30). Однако некоторые наблюдения других исследователей нельзя объяснить туннелированием, даже если допустить существование «микроотверстий».

Фишер и Мосс ⁶⁶ провели серию аналогичных экспериментов с рядом материалов, в том числе с пленками CaF₂, MgO, ZnF₂ и CdF₂, нанесенными на полупроводники. В этом случае толщина слоев достигала 500 Å, однако в качестве механизма инжекции вновь предполагалось туннелирование носителей.

В работе ⁶⁷ наблюдалась электролюминесценция в структурах МОП с CdS. Толщина напыленной пленки SiO_x составляла несколько сот ангстрем, в качестве верхнего электрода использовалась пленка золота. В статическом режиме достигались высокие плотности тока ($\approx 30 \ a/cm^2$), и в спектре излучения, которое зависело от инжекционного тока, наблюдались линии, характерные для CdS. Механизм инжекции носителей не был идентифицирован.

Ральф и Тенсли исследовали свойства структур Au—CaF₂—CdS ⁶⁸ и Au—SiO_x—GaAs ⁶⁹. Хотя толщины слоев окисла и фторида достигали 5000 Å, существенных изменений в поведении структур не обнаружилось. Если туннелирование казалось маловероятным механизмом для интерпретации некоторых предыдущих работ, то в данном случае оно исключается как источник инжекции. Внутренний квантовый выход некоторых структур при использовании их в качестве фотодиодов очень высок: достигал 28% при 4800 Å. Диоды Au—SiO_x—GaAs при прямом смещении обладают электролюминесценцией со спектральной характеристикой излучательной рекомбинации, отвечающей GaAs. Для такого излучения необходима инжекция дырок в полупроводник *n*-типа. Кроме того, в этих структурах в зависимости от природы металла анода наблюпались разнообразные эффекты переключения и OC.

На основе соображений о природе пленки диэлектрика, ее толщине, способе получения и типе наносимых на нее металлических электродов кажется очевидным, что описанные выше явления происходят в слое окисла (или галогеноида). Наблюдаемые плотности тока можно объяснить, лишь предположив, что слой подвергся формовке. Локализованная электролюминесценция, наблюденная в ⁶⁵, очень напоминает обсужденные ранее явления локализованной проводимости и эмиссии. Посмотрим теперь, как различные модели проводимости и формовки в окислах могут объяснить эти эффекты.

Хикмотт предположил ^{21, 22}, что проводимость и ОС в тонких пленках окислов — следствие эффектов сильного поля при неоднородном распределении потенциала в диэлектрике. Полагается, что в структурах МОМ или триодах вблизи катода появляется область сильного поля с размерами 100—150 Å, ответственная за электронную эмиссию и электролюминесценцию. С помощью этой же модели можно объяснить инжекцию электронов или дырок в полупроводник, если бы из него был сделан катод. Труднее понять наблюдаемые процессы с позиций теории Симмонса и Вердербера ²³, хотя их теория дает более ясную картину происходящих физических процессов. Трудность состоит в том, что в диэлектрике, очевидно, преобладают процессы потери энергии, но никакого механизма приобретения достаточной энергии носителями эта теория не предлагает.

Модель Дирнлея проводимости по шнурам ⁴⁸ непосредственно объясняет наблюденную ⁶⁵ локальную электролюминесценцию. Размер излучающих пятен, естественно, больше диаметра шнура, так как инжектируемые в полупроводник неосновные носители проходят до рекомбинации определенный свободный путь. Поскольку в модели Дирнлея принимается, что шнуры имеют «слабые места», в которых поле велико и в которых шнуры рвутся, то в этих локальных областях сильного поля существуют условия для эффективного нагрега носителей. Ральф ⁶⁸ недавно указал, что при распространении шнура от анода к катоду атомные перемещения закончатся естественным образом, когда расстояние между шнуром и катодом станет достаточно малым (скажем, порядка 30 Å) для туннелирования. Отсюда следует, что область сильного поля должна существовать очень близко к катоду, а это в свою очередь может объяснить некоторые наблюдения Хикмотта ^{21, 22} о распределении поля в слоях окислов. Существование тонкого шнура, оканчивающегося в зоне сильного поля (рис. 31),



Рис. 31. Аналогия между эмиссией электронов и дырок (a) из проводящего острия, по-. мещенного в люминесцирующую среду, на которую наложено переменное электрическое поле⁷⁰, и эмиссией дырок (б) из конца проводящего шнура, расположенного в изолирующей матрице, вблизи границы раздела с полупроводником.

В обоих случаях может происходить излучательная рекомбинация при (захвате на ловушки

создает идеальные условия для инжекции горячих дырок в полупроводник и, следовательно, для эффективной электролюминесценции. Если это верно, то эффективность электролюминесценции должна расти с увеличением степени формовки слоя окисла. Данный механизм инжекции аналогичен предложенному Фишером ⁷⁰ способу получения горячих носителей в кристаллах ZnS с помощью автоэлектронной эмиссии из концов тонких кристаллов, погруженных в матрицу другого вещества (рис. 31, *a*).

д) Ш у м ы. ВАХ структуры МОМ после формовки обнаруживает очень значительные шумы (порядка 10%) в области ОДС и, возможно, родственное им явление ступенчатого возрастания тока при переключении из высокоомного в низкоомное состояние.

Эти свойства систем обсуждались Дирнлеем ⁵¹, который отметил, что, согласно модели проводимости по шнурам, шумы должны быть особенно велики в области между $V_{\text{пор}}$ и V_u , где шнуры рвутся и восстанавливаются. Должны флуктуировать как концентрации носителей, так и их подвижности. С другой стороны, в согласии с опытом, шумы должны быть гораздо слабее при напряжениях ниже $V_{\text{пор}}$ (когда шнуры совсем не рвутся) и выше V_u (когда бо́льшая часть шнуров разорвана и преобладает механизм проводимости через диэлектрик).

Ниже V_{nop} возникает интересная ситуация, которую, по-видимому, можно рассматривать как одномерный аналог модели, предложенной Мак-Уортером⁷¹ и Флинном и др.⁷² для объяснения шумов в проводящем канале МОП-триодов. Эти авторы считают, что флуктуации числа носителей заряда происходят вследствие туннелирования из полупроводника на ловушки в изолирующий слой, из которых впоследствии они освобождаются. Аналогичный механизм следует ожидать при туннелировании (или рассеянии на фононах) носителей из шнура в ловушки окружающей аморфной матрицы. При однородном распределении ловушек спектр шума должен иметь вид 1/f со среднеквадратичными флуктуациями тока, пропорциональными V^2 . Интересно, что шумы в структурах МОМ, в МОПтранзисторах, в поверхностно-барьерных диодах тица металл — окись кремния и в оксидных катодах имеют частотную зависимость 1/f. Этот шум обычно называют «фликер»-шумом, и природа его все еще до конца не ясна. На основе модели со шнурами легко понять, почему 1/f-шум должен уменьшаться при активации оксидного катода: чем больше имеется шнуров, тем меньше статистические флуктуации тока. Измерения шумов в двух спрессованных оксидных катодах ⁷³ показали, что изменения среднеквадратичного шума пропорциональны I^2 , как и ожидалось по аналогии с моделью Флинна и др. ⁷².

В настоящее время кажется невозможным объяснить достаточно просто размер ступеней, обнаруженных в ⁴³ при исследовании восстановления проводимости структуры МОМ. Для модели со шнурами трудность заключается в том, что ступени слишком велики (см. рис. 12), чтобы соответствовать восстановлению отдельных шнуров, так как величина ступеней отвечает изменению сопротивления на 10³ ом, а не на 10⁷ ом, как следует из теории (п. б) гл. 3). Конечно, в определенной степени это расхождение можно отнести к трудности наблюдения малых изменений сопротивления и к доминирующей роли низкоомных шнуров. Без дальнейшего развития рассмотренные альтернативные модели переключения не могут сейчас объяснить это явление.

5. СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ СИСТЕМАМИ

а) Отрицательное сопротивление S-типа и бистабильное переключение в окислах. В ряде окислов после формовки наблюдается ОС S-типа и бистабильное переключение. Деление окислов на два класса по типу ОС (см. рис. 2) оказывается недостаточным, так как некоторые окислы могут обнаруживать оба типа ОС (табл. IX). Так, например, окислы титана и тантала проявляют как ОС N-типа²⁰, так и ОС S-типа^{75, 77, 79, 82}. Эти кажущиеся противоречивыми результаты, вероятно, следствие различных методов получения пленок окислов, а отсюда — различия в их структуре и стехиометрии. В табл. IX суммированы данные, полученные разными авторами.



Рис. 32. Типичные ВАХ структуры Ті—Ті₂О₃—Аи до формовки (a) и после формовки (б) ⁷⁵.

До формовки диоды на основе окислов Nb, Ta и Ti имеют характеристики, подобные изображенной на рис. 32, а. Чопра ⁷⁵ нашел, что при увеличении запорного тока выше 100 ма·см⁻² характеристика необратимо изменяется от выпрямляющей к симметричной и на ней появляется ОС S-типа (рис. 32, 6). В области токов меньше порогового $I \sim V/d^3$, т. е.

электрические явления в аморфных пленках окислов 119

ł

Таблица IX

Окисел	BAX	Метод получения	Толщина, Å	Лите- рату- ра
SiO	N-типа; биста- бильное пере- ключение (БП)+	Напыление в вакууме	200—3000	41
SiO	+ память N-типа; БП+	» » »	200—3000	20
Al_2O_3	+ память N-типа; БП+ + память	Напыление пленки Al с после- дующим анодированием в кис- лом растворе	300	20
ZrO ₂	N-типа; БП+ + память	Напыление Zr на стекло с по- следующим анодированием в электролите или напыление окисла	10002000	74
ZrO ₂	N-типа; БП+	Анодирование металла в элект-	500	20
${ m Ta_2O_5}$	N-типа; БП+	Аподирование пленки, получен-	500	20
Окисел Та		Термическое анодирование ме-	50—500	75
» »	S-типа; БП	талла в кислороде Электролитически окисленные	0,1—1 мкм	76
TiO_2	N-типа; БП+	Электролитическое окисление	500	20
Окисел Ті » »	S-типа S-типа; БП+ + память	Термическое окисление Анодирование в электролите	50—500 1000	75 77
Окисел Nb	S-типа	Термическое окисление	50-500	75
Nb_2O_5	S-типа; БП	Анодирование в электролите	90-3000	44,54,78
Nb ₂ O ₅	S-типа S-типа	» » » » Пленки, полученные распыле- нием	432200	80
Окисел Си	N-типа	Анодирование в электролите	0,1-1 мкм	76
Окисел Мg	N-типа	» » »	0,1—1 мкм	76
CeU	N-типа 8 липо, ЕП			81
	о-типа; би			
$\begin{array}{c} \text{NiO}\\ \text{NiO}\\ \text{VO}, \text{V}_2\text{O}_3,\\ \text{VO}_2 \end{array}$	Без БП; S-типа S-типа	Термическое окисление Плавление капель окислов в вос- становительной атмосфере		29 28

Тип ОС в различных окислах

характеристика подобна наблюдавшейся Симмонсом и Вердербером в SiO ⁴¹ (рис. 8). Чопра предположил, что это указывает на механизм ТОПЗ. За областью ОС динамическое сопротивление структуры практически равно нулю. Для сохранения структуры в этом состоянии требуется напряжение поддержания V_h , причем V_h не зависит от материала электродов и толщины окисла (как и в элементах Овшинского). Далее, V_h лишь слабо зависит от температуры (при 77 °K V_h на 10% больше, чем при 300 °K); $V_h \propto \varepsilon^{-2}$, где ε — диэлектрическая проницаемость.

Исследуя структуры Nb — Nb₂O₅ — металл, Хикмотт^{59, 60} обнаружил второе стабильное низкоомное состояние, не замеченное им ранее. Систему можно переключать между двумя состояниями, но, в отличие от найденного Чопрой ОС S-типа, напряжение и параметры нового низкоомного состояния зависят от природы металла анода. Процедура формовки у Хикмотта несколько иная, чем у Чопры. Напряжение, приложенное к структуре, повышается с помощью источника с большим внутренним сопротивлением в пропускном направлении; при напряжении формовки происходит внезапный пробой, и система переходит в состояние высокой проводимости. Напряжение и ток формовки не являются строго определенными величинами; они обе сильно зависят от анодирующего электролита, вещества электродов и деталей процедуры формовки. На рис. 33 изображен процесс переключения структур Nb — Nb₂O₅ — Bi и Nb — Nb₂O₅ — In из высокоомного в низкоомное состояние и обратно. При переключении из непроводящего состояния в проводящее используется режим заданного тока; наоборот, переключение в обратном направлении осуществляется при



Рис. 33. Бистабильное переключение структуры Nb—Nb₂O₅—Bi с толщиной окисла 1250 Å (a) и структуры Nb—Nb₂O₅—In (б) ⁸⁰.

обращении полярности и в режиме заданного напряжения. Типичное значение отношения импедансов в двух состояниях 20:1. Напряжение переключения не зависит от толщины окисла. В противоположность высокоомному состоянию, в котором ВАХ не зависит от материала электродов, в низкоомном состоянии ВАХ зависит от электродов.

Так, если используется металл с низкой работой выхода (например, In, Zn, Cd), то вместо ОС S-типа, наблюдаемого в случае Bi- или Auэлектродов, появляется небольшой изгиб N-типа в области $0,1-0,2~e^{-83}$. На основании малого значения времени релаксации ($\sim 10^{-6}~ce\kappa$), определяемого по периоду самопроизвольных осцилляций, считают, что ОС имеет электронную природу ⁸². По данным Хикмотта, при подходящих условиях бистабильная структура может переключаться из низкоомного в высокоомное состояние за $2 \cdot 10^{-6}~ce\kappa$, а в обратном направлении за $10^{-6}~ce\kappa$, хотя в некоторых структурах лишь за $10^{-3}~ce\kappa$. Скорость переключения, по-видимому, зависит как от способа получения, так и от процедуры формовки диэлектрической пленки. Бим и Армстронг ⁷⁹ нашли, что в окисле титана проводимость осуществляется по шнурам. Для этого же материала Аргалл ⁷⁷ обнаружил, что после формовки ток пропорционален площади структуры, а это означает, что либо вся структура является активной, либо очень высока плотность тонких шнуров.

При попытке классификации элементов с ОС кажется, что ВАХ S-типа могут возникать вследствие образования регенеративного шнура; возникновение единственного проводящего шнура приводит к таким условиям в среде, что шнур быстро растет в радиальном направлении или его проводимость увеличивается (например, за счет сильной температурной зависимости проводимости или фазового превращения). С другой стороны, ВАХ N-типа, как мы видели, может возникать из-за образования нерегенеративного шнура. В этом случае возникновение шнура не сопровождается резким повышением проводимости, и, если размеры шнура остаются малыми, сопротивление структуры лишь слабо меняется. Следовательно, сохраняются условия для образования других шнуров везде, где возможны их зарождение и рост. Эти представления открывают возможность для объяснения расхождений, наблюдавшихся при исследовании внешне одних и тех же материалов разными авторами. Регенерационные свойства проводимости в пленке окисла могут сильно зависеть от стехиометрии, напряжений или содержания примесей. Трудно сделать более строгие выводы, так как большинство исследователей прецизионно не определяют состав используемых иленок окислов. Только в отношении пленок окисла ниобия можно с достаточной уверенностью считать, что его состав дается формулой $Nb_2O_5^{44}$, 54 . Очевидно, что необходимы дальнейшие эксперименты для установления связи между наблюдаемыми свойствами и характеристиками пленки окисла.

б) Сравнение с элементами Овшинского. Эффекты переключения и памяти в стеклообразных халькогенидных пленках являются в настоящее время предметом интенсивных исследований и полемики в лабораториях разных стран мира. Наблюдаемые явления переключения удобно разделить на две категории:

1) Пороговое переключение. Увеличивая приложенное напряжение выше критического значения, можно вызвать переход стеклообразной пленки из высокоомного состояния (обычно ≈ 300 Мом) в низкоомное (≈ 30 ом). Система будет оставаться в этом низкоомном состоянии, пока величина тока превышает некоторое критическое значение, называемое «током поддержания». *I* — *V*-характеристика имеет S-образный вид.

2) Переключение с памятью (или бистабильное переключение). В этом случае элемент, переключеный в низкоомное («выключенное») состояние, остается в нем. Его можно перевести обратно в высокоомное («выключенное») состояние коротким импульсом с большой амплитудой. В зависимости от способа приготовления стеклообразная пленка может обладать пороговым переключением или переключением с памятью; данный элемент также может проявлять оба типа переключения в зависимости от параметров прикладываемых электрических импульсов.

Переключение с памятью характеризуется довольно большими временами переключения, $\approx 10^{-3}$ сек; поэтому считают, что при образовании состояния с памятью происходят атомные перемещения в хорошо проводящем шнуре, соединяющем электроды. Возможно, что шнур находится в кристаллическом состоянии. Такой шнур можно разрушить импульсом тока: быстрый нагрев и закалка возвращают материал в непроводящее состояние. Овшинский с сотр. наблюдал непосредственно рост подобных шнуров (см. ⁸⁴).

С другой стороны, при пороговом переключении длительность процесса переключения (или по крайней мере его последней стадии) всего лишь 10^{-10} сек, и поэтому полагают, что оно имеет электронную природу. Однако Уоррен ^{85, 86} показал, что наблюдаемое быстрое переключение можно объяснить простым тепловым пробоем, если учесть сильную температурную зависимость проводимости халькогенидных стекол. Бёр и Овшинский ⁸⁷ считают такое объяснение неадекватным, поскольку тогда можно было бы стабилизировать переключение достаточно большим нагрузочным сопротивлением; в действительности же наблюдаются автоколебания. В своем возражении Уоррен указывал, что емкость переключается запасает энергию, достаточную для поддержания переключения; если внешнее сопротивление очень велико, то проводящий канал охлаждается и происходит «обратный» тепловой пробой, т. е. элемент «выключается». При этом может возникать серия релаксационных колебаний. Модель термического пробоя не может, однако, дать полное объяснение, поскольку имеются указания на нетепловые, индуцированные электрическим полем эффекты в очень тонких пленках ⁵.

Кажется очевидным, что поведение пленок окислов с ОС N-типа имеет мало общего со свойствами халькогенидных элементов Овщинского («овоников»). Однако между структурами на основе пленок окислов, описанными в п. а) гл. 5, и «овониками» существует определенное сходство (табл. Х). Пленки окислов, например Nb₂O₅, обладают пороговым переключением ⁷⁵ и ОС S-типа. Напряжение поддержания, как и у «овоников», не зависит от толщины пленки. Время переключения мало ($\approx 10^{-7}$ сск), и при включении большого последовательного сопротивления наблюдаются автоклебания. Несколько исследователей сообщили о наблюдении проводимости по шнурам, но не ясно, какое количество шнуров участвует в проводимости на различных стадиях процесса; Хикмотт ^{63, 64} показал, что в структурах Nb — Nb₂O₅—Аи переключение происходит в отдельных точках. Поскольку при нагреве может испаряться материал электрода и даже окисла, возможно разрушение шнура (как при тепловом пробое), а затем образование другого шнура в другом месте. В результате при последующем анализе пленки обнаруживается несколько микроотверстий ⁷⁴.

Структуры на основе окисных пленок, как и структуры на основе халькогенидных стекол, обладают переключением с памятью. В обоих материалах такое переключение — сравнительно медленный процесс, и считается, что в обоих случаях происходит перемещение ионов в проводящем шнуре. Однако «овоники» обычно значительно толще пленок окислов. Дальнейшее непосредственное сопоставление эффективности обоих типов структур вряд ли имеет смысл, так как в настоящее время «овоники» во всех отношениях изучены гораздо детальнее, и это привело к многочисленным технологическим улучщениям в их изготовлении. Возможно, следует напомнить, что окислы проще

Таблица Х

Сравнительные свойства пленок окислов и «овоников»

	Пл	ленки окислов		
	класс І	класс	II	Халькогенидные стекла
BAX	ОС N-типа и переключе- ние; адаптив- ная память	Пороговое це- реключение (ОС S-типа)	Бистабиль- ное пере- ключение	Пороговое це- Бистабиль- реключение ное цере- реключе- ние (па-
				В зависимости от величи- ны и формы приложен- ного импульса напряже- ния данный элемент мо- жет обладать как пере- ключением, так и памятью
Время переключения	В SiO время переключе- ния из высо- коомного состояния в низкоомное ~ 100 исек; время обрат- ного пере- ключения ~ 2 исек; вре- мя задержки 10 ⁻⁶ —	Порядка вре- мени релак- сация (~ 1 <i>мксек</i>)	От 1 мксек до 1 мсек	$10^{-10} ce\kappa$ $10^{-6} ce\kappa$
Толщина	$\begin{bmatrix} -10^{-1} & cek \\ 100 - 4000 & \text{Å} \end{bmatrix}$	≪1 мкм		5000 Å - 1 cm 5000 Å - 1 cm
Пороговое напряже-	$V_{\rm пор}$ изменяется от 1 в в Nb ₂ O ₅ до ~ 100 в в NiO; не зависит от d			$\begin{cases} V_{\text{nop}} \approx 10 \ s, \\ V_{\text{nop}} \approx d \end{cases}$
Другие яв- ления	Электронная эмиссия и электролю- минесценция в формован- ной структуре	Электролюмине формованной	сценция в структуре	
Метод по- лучения	Напыление, термическое окисление, электролити- ческое окис- ление	Термическое электролитич ление	окисление; еское окис-	Напыление или катодное распыление
Надежность	Переключение постепенно разрушает структуру; адаптивная память не реализуется из-за шумов	Характеристик чения очень ны Флуктуации ^V пор	и переклю- нестабиль- Переключе- ние посте- пенно разруша- ет струк- туру-	Флуктуации Выдержи- V _{пор} ; ха- вает до рактеристи- 10 ⁸ пере- ки стабиль- ключений ны в тече- ние меся- цев
Число со- стояний памяти	Адаптивная память; от- ношение со- противлений в крайних состояниях 10 ⁸	Два состояния; проводящее состояние требует на- пряжения поддержа- ния	туру Бистабиль- ны	Два состоя- Бистабиль- ния; прово- ны дящее со- стояние требует на- пряжения поддержа- ния; отно- піение сопро- тивлений 107

•

, , , по составу и способу получения. Далее, поскольку они могут быть более однородными, то процессы инициирования локального термического пробоя (например, топографию электродов), по-видимому, легче изучать в пленках окислов, чем в структурах на основе халькогенидных стекол.

в) Сопоставление эффектов переключения кристаллических, поликристаллических в и аморфных пленках. Хотя большинство результатов свидетельствует, что эффекты переключения и памяти гораздо легче осуществляются в аморфных или поликристаллических пленках, пороговое и бистабильное переключения существуют и в некоторых монокристаллах. Так, Кук 42 наблюдал переключение в кристаллах Cu₂O, Андерсон аналогичные эффекты в тонких кристаллах ZnS, а Ли и др. 88 сообщили об обнаружении ОС S-типа и бистабильного переключения в слоистых соединениях SnS₂, ZrS₂ и PbI₂. В Cu₂O ток в проводящем состоянии протекает по шнуру, образующемуся в результате локальных структурных изменений в монокристалле. Это очень напоминает поведение бистабильного переключателя Овшинского и показывает, что такой тип переключения существует не только в аморфных и стеклообразных пленках.

Тем не менее подобные явления, по-видимому, чаще происходят в неупорядоченных структурах. Вот некоторые из возможных причин этого: 1) облегченные условия роста проводящих шнуров; вероятно, диффузия ионов вдоль дислокаций и границ зерен происходит легче, и, кроме того, могут играть определенную роль поверхностные состояния; 2) в неупорядоченной структуре могут легче происходить изменения физических свойств (аналогичные соображения высказывал Овшинский); 3) в неупорядоченных твердых телах могут существовать локализованные электронные состояния, которых нет в кристаллах. Примесные уровни в «грязных» аморфных твердых телах могут образовывать широкую примесную зону.

Согласно некоторым теориям, сильно неупорядоченные среды с ковалентным типом связи (см. например, ⁸⁹) состоят из малых областей (≈ 20 Å) с высокой степенью ближнего порядка, но дальний порядок в них отсутствует. Сравнительно упорядоченные кольца и каркасные структуры обрываются некоторым количеством свободных связей или поверхностными состояниями ⁹⁰. На основе таких представлений можно считать, что явления переключения в аморфных и микрокристаллических средах могут различаться не слишком сильно, если проводимость определяется главным образом процессами, происходящими по границам зерен. Проводимость и переключение в пленках аморфной окиси кремния с ковалентным типом связи и в микрокристаллическом фтористом магнии с ионным типом связи, возможно, обязаны в основном аналогичным процессам.

Одна из возможностей, не обсуждавшихся ранее, заключается в том, что за процесс формовки и отрицательное сопротивление в поликристаллических окислах могут быть ответственны поверхностные состояния. Нельсон и др. ⁹¹ с помощью электронного парамагнитного резонанса наблюдали поверхностный аналог объемного *F*-центра. Такие состояния могут возникать на границах зерен вследствие переноса анионов, так же как в модели Грина и др. ⁴³, и с ними может быть связано распространение проводящих шнуров (ср. с моделью Дирнлея ³⁰). Эти состояния исчезают при отравлении кислородом, и им отвечают оптические переходы именно в той области энергий, которые наблюдались для катодов ⁹². Кроме того, ясно, почему формовка легче протекает в ионных окислах и галогенидах, которые имеют поликристаллическую структуру: отношение числа поверхностных состояний к числу объемных растет по мере уменьшения размера кристаллитов. В аморфных (некристаллических) пленках типа SiO_x возрастание проводимости должно быть приписано механическим напряжениям в приконтактных областях, которые (согласно сообщению Ральфа) могут завершиться растрескиванием материала. В настоящее время осуществляется экспериментальная проверка этих предположений.

6. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

В данной главе будет показано, что рассмотренные явления важны для многочисленных приложений. Кроме новых приложений, эти явления, по нашему мнению, играют значительную роль и в механизме работы ряда уже существующих типов приборов.

Переключатели, изготовленные на основе МОМ-структур с характеристцкой N-типа, просты, миниатюрны, устойчивы к радиации ⁹³, потребляют мало энергии. Их несложно создавать на поверхности интегральных схем. Такие структуры могут иметь несколько устойчивых состояний и могут использоваться как в аналоговых, так и в цифровых системах. Недостатки таких переключателей — плохая воспроизводимость характеристик, необходимость герметизации, выход из строя вследствие локальных перегревов, большие шумы.

В ⁹⁴ были впервые предложены тонкопленочные запоминающие структуры на основе SiO_x с ОС N-типа. При изготовлении таких МОМ-диодов получался высокий процент выхода с плотностью упаковки $1,6 \cdot 10^3$ сm⁻². В ⁹⁵ описана система на основе SiO₂, в которую нестираемая информация вводится с помощью сканирующего остро сфокусированного электронного пучка. При считывании скапирующим пучком электроны в местах, подвергнутых бомбардировке, глубже проникают в лежащий под поверхностью p - n-переход. Устройство обладает плотностью информации свыше 10^7 бит/сm² и отличается простотой записи и считывания.

Эмиттер горячих электронов с холодным катодом представляет собой МОМ-структуру, в которой анод — достаточно тонкая пленка, так что горячие электроны могут выйти в вакуум ⁹⁶. Иногда эффективность эмиссии достигает 1%, что примерно на два порядка больше, чем у эмиттеров с туннелированием через пленки окислов.

В 1968 г. на физической выставке в Англии демонстрировалась буквенно-цифровая панель ⁹⁷, состоящая из 25 эмиттеров с холодным катодом (Au—SiO_x—Al) и фосфоресцирующего экрана. Высокое напряжение ускоряет электроны в промежутке между катодом и экраном, возникает люминесценция, ясно видимая в условиях нормального освещения. Наибольший срок службы эмиттеров отвечает составам, близким к SiO₂. Симмонс и др. ⁹⁸ объяснили причину появления электронных изображений на экране в виде колец или дуг с близкими радиусами дифракцией света, излучаемого из малых пятен на катоде.

В гл. 4 уже обсуждались электролюминесцентные структуры, состоящие из сандвича металл — окисел (или галогенид) — полупроводник, которые могут дать высокую эффективность люминесценции. По технологичности эти структуры могут конкурировать с электролюминесцентными диодами на основе полупроводников $A^{II}B^{VI}$ с p — n-переходами, создаваемыми нонным внедрением ⁹⁹.

Если верно предположение ⁴⁸, что активацию оксидных катодов можно объяснить «формовкой», то такая интерпретация могла бы стать руководящей и при выяснении природы электронных шумов в устройствах на основе слоев окислов, а также позволила бы подсказать выбор оксидных катодов на основе материалов, более стойких к «отравлению».

В МОП-конденсаторах и транзисторах требуются слои окислов с высокой электрической прочностью. Уорсинг ³⁹, изучавший свойства . . .

конденсаторов Au—SiO₂—Si, показал, что наблюдавшиеся при положительном Au-электроде нестационарная проводимость (рис. 34) и люминесценция не вызваны наличием малочисленных «микроотверстий» ¹⁰⁰, а сопровождают атомную перестройку в отдельных местах окисла. Электрически наиболее стабильными в структурах оказываются окислы, полученные термическим наращиванием, а наименее стабильными — полученные анодированием ¹⁰¹.

Создание неинжектирующих контактов в поверхностно-барьерных duodax требует, чтобы структура после нанессния анода обязательно



Рис. 34. Изменение тока (в на) со временем в МОП-структуре Au—SiO₂—Si, для которой приложенное напряжение достигало 300 s.

Проводимость продолжала возрастать в течение 46 мин после снятия напряжения, затем промсходил электрический пробой. Непосредственно перед пробоем нестационарные импульсы тока сопровождались искрами³⁹.



Рис. 35. Энергетическая схема смещенной в обратном (a) и в прямом (б) направлении структуры МОП с *п*-полупроводником.

В случае a) возникает слой обеднения с увеличенной высотой барьера (как в поверхностно-барьерных диодах), а в случае б) могут инжектироваться дырки.

выдерживалась в атмосфере кислорода ^{102, 103}. Зифферт и др. ¹⁰² обнаружили также, что на скорость формирования выпрямляющих характеристик благоприятно влияет приложение электрического поля к слою окисла.

Мы полагаем, что эти явления связаны с механизмами электронной проводимости. Те же самые условия, которые благоприятствуют инжекции дырок в МОП-структурах (п. г) гл. 4), смещенных в прямом направлении, в обратно смещенных — приводят к созданию неинжектирующего контакта (рис. 35). Структура не является, как это иногда считают, шотткибарьером, свойства которого зависят от разности работ выхода металла и полупроводника. В отсутствие окисла высота барьера снижается и свойства контакта могут определяться работой выхода металла.

Стоит отметить, что такое понимание свойств поверхностно-барьерных диодов уже позволило достичь намного большей воспроизводимости результатов при их получении.

Дэвис и Коллинз 104 описали действие электретного микрофона на основе окислов, полученных анодированием. Фольга Al со слоем окисла толщиной 1300 А приводится в контакт с грубой поверхностью нижнего электрода. Звуковая волна вызывает колебания слоя воздуха между окислом и нижним электродом, которые усиливаются вследствие связи с воздухом в замкнутом объеме под нижним электродом. По предположению Дирилея ⁵¹, в процессе анодирования часть электронов рассеивается или туннелирует из проводящих шнуров, заполняя ловушки в окружающей аморфной матрице, что и приводит к накоплению долгоживущего отрицательного заряда.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждая основные положения различных моделей проводимости и других явлений в таких системах, мы видели, что пока нет единой модели, способной объяснить все наблюдаемые явления. Пока неясно, какова роль лавинных процессов или в какой степени происходят перемещения ионов в окисле. Недостаточно установлена определяющая роль примесей в свойствах описанных систем, но вероятно, что явления ОС существуют даже в очень чистых окислах, - этот момент нуждается в подтверждении.

Может быть, наиболее загадочными и необъяснимыми результатами, полученными до сих пор, являются данные Хикмотта о тонкопленочных триодах; было бы интересно продолжить эту работу. Необходимо также продолжить исследование условий, наиболее благоприятствующих формовке окислов, и проверить, является ли определяющим состояние границы раздела анод — окисел.

Рассматриваемая проблема трудна как теоретически, так и экспериментально, но начало ее решению уже положено. Мы надеемся, что настоящая статья стимулирует обсуждение и развертывание новых работ в этой области.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. T. Lewowski, S. Sendecki, B. Sujak, Acta Phys. Polon. 28, 343 (1965).

- 1. Г. L е W O W SK I, S. S е п d е с К I, Б. S и J ак, Аста Phys. Polon. 28, 343 (1965). 2. V. V. G r е g o r, Phys. Thin Films 3, 131 (1966). 3. C. B. D u k e, Tunneling in Solids, N. Y., Academic Press, 1969 4. R. M. H i l l, Thin Sol. Films 1, 39 (1967); 7(6), R57 (1970). 5. A. C. W a r r e n, J. C. M a l e, Electron. Lett. 6, 567 (1970). 6. Г. С. К р е й н и н а, Л. Н. С е л и в а н о в а, Т. И. Ш ум с к а я, Радиотех. и электрон. 5, 219 (1960).

- и электрон. 5, 219 (1960). 7. J. G. S i m m o n s, Phys. Rev. Lett. 15, 967 (1965). 8. A. J o n s c h e r, Thin Sol. Films 1, 213 (1967). 9. N. F. M o t t, Rev. Mod. Phys. 40, 677 (1968). 10. N. F. M o t t, Phil. Mag. 17, 1259 (1968). 11. N. F. M o t t, Canad. J. Phys. 34, 1356 (1956). 12. A. M i l l e r, E. A b r a h a m s, Phys. Rev. 120, 745 (1960). 13. N. F. M o t t, R. W. G u r n e y, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford Univ. Press, 1958 (см. перевод: Н. Ф. М о т т, Р. В. Г е р н и, Электронные пропессы в ионных кристаллах, М., ИЛ, 1960). 14. М. А. L a m p e r t, P. M a r k, Current Injection in Solids, N. Y., Academic Press, 1970.
- 1970.
- 15. C. A. Mead, J. Appl. Phys. 32, 646 (1961).
- 13. C. A. Meady, J. Appl. 1195. 32, 640 (1991).
 16. D. A. Ipert, D. A. Lee, E. M. Lyman, H. E. Tomascke, J. Vac. Sci. Tech. 1, 35 (1964).
 17. P. A. Smith, J. L. Miles, J. Electrochem. Soc. 110, 1240 (1963).

- 18. А. Т. Fromhold, E. L. Cook, Phys. Rev. 158, 600; 163, 650 (1967). 19. А. Ф. Волков, Ш. М. Коган, УФН 96, 633 (1968).
- 20. T. W. H i c k m o t t, J. Appl. Phys. 33, 2669 (1962). 21. T. W. H i c k m o t t, ibid. 35, 2118 (1964).

- I. W. Hirokanovst, ibid., p. 2679.
 J. G. Simmons, R. R. Verderber, Proc. Roy. Soc. A301, 77 (1967).
 C. Barriac, F. Giraud-Hiraud, P. Pinard, F. Davoine, C. R. Ac. Sci. 262, 900 (1966).
 G. Barriac, P. Dirard, F. Davoine, C. R. Ac. Sci. 262, 900 (1966).
- 25. C. Barriac, P. Pinard, F. Davoine, ibid. **B266**, 423 (1968). 26. C. Barriac, P. Pinard, F. Davoine, Phys. Stat. Sol. **34**, 621 (1969). 27. N. F. Mott, Contemp. Phys. **10**, 125 (1969).

- R. G. Cope, A. W. Penn, J. Phys. D1, 161 (1968).
 R. G. Cope, A. W. Penn, J. Phys. D1, 161 (1968).
 J. F. Gibbons, W. E. Beadle, Sol. State Electron. 7, 785 (1964).
 G. Dearnaley, Phys. Lett. A25, 760 (1967).
 B. K. Ridley, Proc. Phys. Soc. (L.) 82, 945 (1963).
 White Level and Production Products of the Product of the Pr

- 32. S. Whitehead, Dielectric Breakdown in Solids, Oxford, Oxford Univ. Press, 1951 (см. перевод: С. Уайтхед, Пробой твердых диэлектриков, М.— Л., Госэнергоиздат, 1957).
- 33. J. J. O'D w y er, Theory of Dielectric Breakdown, Oxford, Oxford Univ. Press, 1964.

- 34. H. Frohlich, Proc. Roy. Soc. A188, 521 (1947).
 35. F. Forlani, N. Minnaja, Phys. Stat. Sol. 4, 311 (1964).
 36. N. Klein, H. Gafri, IEEE Trans. Electron. Dev. ED-13, 281 (1966).
 37. P. B. Budenstein, P. J. Hayes, J. L. Smith, W. B. Smith, J. Vac. Sci. Tech. 6, 289 (1969). 38. N. Klein, J. Electrochem. Soc. 116, 963 (1969).

- N. K 1 e 1 h, J. Electrochem. Soc. 110, 905 (1909).
 F. L. W orthing, ibid. 115, 88 (1968).
 S. J. Laverty, W. D. Ryan, Intern. J. Electron. 26, 471 (1969).
 R. R. Verderber, J. G. Simmons, B. Eales, Phil. Mag. 1, 1049 (1967, 42. E. C. L. Cook, J. Appl. Phys. 41, 551 (1970).
 P. D. Greene, E. L. Bush, I. R. Rawlings, Proc. of Symposium on Deposited Thin Film Dielectric Materials (Montreal), ed. by F. Vratny, N. Y., 1969, p. 467 p. 167.
- 44. T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. 36, 1885 (1965).
- 45. A. Goetzberger, S. M. Sze, Appl. Sol. State Sci. 1, 154 (1969). 46. G. Dearnaley, D. V. Morgan, A. M. Stoneham, J. Non-Cryst. Sol. 4, 593 (1970).
- 47. A. G. R e v e z s, Phys. Stat. Sol. 24, 115 (1967)

- 48. G. Dearnaley, Thin Sol. Films 3, 161 (1969). 49. T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. 42, 2543 (1971). 50. N. F. Mott, Adv. Phys. 16, 49 (1967) (см. перевод: Н. Мотт, Электроны в неупорядоченных системах, М., «Мир», 1969). ридоченных системах, М., «Мир», 1969). 51. G. Dearnaley, Intern. J. Electron. 29, 299 (1970). 52. J. G. Simmons, R. R. Verderber, Radio Electron. Eng. 34, 81 (1967). 53. T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. 34, 1569 (1963). 54. T. W. Hickmott, ibid. 36, 1567 (1965). 55. R. R. Verderber, J. G. Simmons, Radio Electron. Eng. 33, 347 (1966). 56. N. B. Hanney, D. MacNair, A. H. White, J. Appl. Phys. 20, 669 (1949). 57. W. Heinze, S. Wagener, Zs. tech. Phys. 20, 17 (1939). 58. W. Mecklenburg, Zs. Phys. 120, 21 (1943). 59. T. W. Hickmott, J. Electrochem. Soc. 113, 1223 (1966). 60. T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. 37, 4380 (1966). 61. W. A. Runciman, Sol. State Comm. 6, 537 (1968).

- 61. W. A. Runciman, Sol. State Comm. 6, 537 (1968).

- 62. J. Mochniak, Acta Phys. Polon. 30, 559 (1968).
 63. T. W. Hickmott, J. Vac. Sci. Tech. 6, 828 (1969).
 64. T. W. Hickmott, Thin Sol. Films 3, 85 (1969).
 65. R. C. Jaclevic, D. K. Donald, J. Lambe, W. C. Vassell, Appl. Phys. Lett. 9, 7 (1962). 65. R. C. Jactevic, D. K. Donard, J. Lambe, w. C. vasseri, Appl. Phys. Lett. 2, 7 (1963).
 66. A. G. Fischer, H. J. Moss, J. Appl. Phys. 34, 2112 (1963).
 67. J. H. Lee, G. A. Condas, Sol. State Electron. 11, 419 (1968).
 68. J. E. Ralph, T. L. Tansley, J. Phys. D3, 620 (1970).
 69. T. L. Tansley, J. E. Ralph, ibid., p. 807.
 70. A. G. Fischer, J. Electrochem. Soc. 110, 733 (1963).
 71. A. L. Mc Worter, Semiconductor Surface Physics, Philadelphia, Pensylvania Univ. Press 1956 n. 267

- A. L. M C W orter, Semiconductor Surface Physics, Philadelphia, Univ. Press, 1956, p. 267.
 I. Flinn, G. Rew, F. Berz, Sol. State Electron. 10, 833 (1967).
 H. J. Hannam, Ph. D. Thesis (University of Minnesota, 1956).
 K. C. Park, S. Basavaiah, J. Non-Cryst. Sol. 2, 284 (1970).
 K. L. Chopra, J. Appl. Phys. 36, 184 (1965).

- 76. Г. С. Крейнина, Радиотех. и электрон. 7, 1949 (1962).
 77. F. Argall, Sol. State Electron. 11, 535 (1968).
 78. Т. W. Hickmott, Appl. Phys. Lett. 6, 106 (1965).
 79. W. R. Beam, A. L. Armstrong, Proc. IEEE 52, 300 (1964).
 80. R. Pinto, B. M. Shaha, Japan J. Appl. Phys. 7, 1542 (1968).
 81. J. G. Simmons, Contemp. Phys. 11, 21 (1970).
 82. K. L. Chopra, Proc. IEEE 51, 941, 1784 (1963).
 83. T. W. Hickmott, W. R. Hiatt, Sol. State Electron. 13, 1033 (1970).
 84. C. H. Sie, J. Non-Cryst. Sol. 4, 548 (1970).

- 04. C. H. 51e, J. Non-Cryst. Sol. 4, 548 (1970).
 85. A. C. Warren, Electron. Lett. 5, 461 (1969).
 86. A. C. Warren, ibid., p. 609.
 87. K. W. Boer, S. R. Ovshinsky, J. Appl. Phys. 41, 2675 (1970).
 88. P. A. Lee, G. Said, R. Davis, Sol. State Electron. 7, 1359 (1969).
 89. R. Grigorovici, R. Manaila, Thin Sol. Films 1, 343 (1967).
 90. M. H. Brodsky, R. S. Title, Phys. Rev. Lett. 22, 554 (1960).

- 89. R. Grigorovici, R. Manaila, Thin Sol. Films 1, 343 (1967).
 90. M. H. Brodsky, R. S. Title, Phys. Rev. Lett. 23, 581 (1969).
 91. R. L. Nelson, A. J. Tench, J. Chem. Phys. 40, 2736 (1964); R. L. Nelson, A. J. Tench, B. J. Harmsworth, Trans. Farad. Soc. 63, 1427 (1967).
 92. M. D. Jones, C. H. B. Mee, Brit. J. Appl. Phys. 15, 561 (1964).
 93. W. W. Grannemann, R. Bechtel, G. Davies, Univ. of New Mexico Report PR-13 (1960); J. E. Kircher, R. E. Bowman, Effects of Irradiation on Materials and Components, N.Y., Reinhold, 1964; P. J. Harrop, J. N. Wanklyn, Brit. J. Appl. Phys. 16, 153 (1965); P. J. Harrop, J. N. Wanklyn, Brit. J. Appl. Phys. 16, 153 (1965); P. J. Harrop, J. N. Wanklyn, S. Nucl. Mater. 22, 350 (1967).
 94. P. H. Nielsen, N. M. Bashara, IEEE. Trans. Electron. Dev. ED-11, 243 (1964); J. G. Simmons, R. R. Verderber, Radio Electron. Eng. 35, 265 (1968).
- (1968).
- 95. C. J. Varker, E. M. Juleff, Proc. IEEE 56, 726 (1967).

- 95. C. J. Varker, E. M. Juleff, Proc. IEEE 56, 726 (1967).
 96. R. D. Gould, R. A. Collins, Appl. Phys. Lett. 16, 393 (1970).
 97. R. W. Lomax, J. G. Simmons, Radio Electron. Eng. 35, 265 (1968).
 98. J. G. Simmons, R. R. Verderber, J. Lytoller, R. M. Lomax, Phys. Rev. Lett. 17, 675 (1966).
 99. K. Weiser, J. F. Woods, Appl. Phys. Lett. 7, 225 (1965); S. L. Hou, J. A. Marley, ibid. 16, 467 (1970); J. P. Donnelly, A. G. Foyt, W. T. Lindley, G. W. Iseler, Sol. State Electron. 13, 755 (1970).
 100. A. D. Lopez, J. Electrochem. Soc. 113, 89 (1966).
 101. E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal. C. I. Sah. J. Appl. Phys. 36. 1664
- 101. E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal, C. I. Sah, J. Appl. Phys. 36, 1664 (1965); J. F. Verwey, Appl. Phys. Lett. 15, 270 (1969).
- 102. P. Siffert, G. Laustriat, A. Coche, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-11, 244 (1964).
- 103. P. T. Andrews, Proc. of Symposium on Nuclear Instrumentation, ed by J. B. Birks, L., Heywood and Co., 1962.
 104. L. W. Davies, R. E. Collins, Electron. Lett. 5, 462 (1969).