

**АЛЕКСАНДР ЛИОНОВИЧ ПЕРГАМЕНТ**

доктор физико-математических наук, доцент кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

*aperg@psu.karelia.ru*

**ГЕНРИХ БОЛЕСЛАВОВИЧ СТЕФАНОВИЧ**

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

*gstef@yandex.ru*

**ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ АНДРЕЕВ**

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики фазовых переходов в твердых телах, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

*vn.andreev.solid@mail.ioffe.ru*

**ПАВЕЛ АНАТОЛЬЕВИЧ БОЛДИН**

аспирант кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

*arctus@sampo.ru*

## ЭЛЕКТРОННЫЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В КРИСТАЛЛАХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ\*

Дается представление о физической картине электронного переключения в кристаллических материалах. Круг рассматриваемых объектов включает, в частности, оксиды, сульфиды и халькогениды целого ряда переходных металлов, а также высокотемпературные сверхпроводники. Основное внимание уделяется потенциальным возможностям технических применений данных эффектов в современной наноэлектронике.

Ключевые слова: переключение, соединения переходных металлов, переход металл – изолятор

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных металлов (оксиды, сульфиды, халькогениды и др.) представляют значительный научный интерес и являются перспективными материалами для использования в различных областях техники, что связано с их разнообразными, подчас уникальными свойствами [9], [35]. Переходные металлы, проявляя переменную валентность, образуют, например, в соединениях с кислородом, как правило, целый ряд оксидов, обладающих широким спектром физических свойств. В частности, по типу проводимости эти вещества могут быть как диэлектриками или полупроводниками, так и металлами [35]. Известно, например, что  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$ , являясь превосходными диэлектриками, используются в оксидно-полупроводниковых конденсаторах [19]. С другой стороны, низшие оксиды Ti, W, Mo, Nb проявляют металлические свойства, а при легировании могут быть даже сверхпроводниками [35]. Одними из выразительных свойств соединений переходных металлов являются электронные неустойчивости, такие как фазовый переход металл – изолятор (ПМИ) [3], [7], [12], [41] и эффект электрического переключения [10], [17], [23].

Переключение было первоначально обнаружено и исследовано в аморфных (халькогенидных стеклообразных) полупроводниках [6], [10], [11], [17], [21], [22], [53], [60], в которых наблюдаются эффекты отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) с S-образной вольт-амперной характеристикой (ВАХ), иногда после предварительного процесса так называемой «электрической формовки». Явление переключения связано с развитием токовых неустойчивостей в сильных электрических полях, приводящих к появлению на ВАХ участков с ОДС.

Помимо аморфных полупроводников, эффект переключения исследован в таких материалах, как оксидные стекла различного состава, пленки окислов многих металлов – как аморфные, так и поликристаллические, другие оксиды (например,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $SiO_2-B_2O_3$ ), некоторые типичные полупроводники ( $Si$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $GaAs$ ), диэлектрики ( $AlN$ ,  $BN$ , галогениды), органические соединения [6], [21], [27], [53], [54], [55], [59]. Кроме того, в последнее время электронные неустойчивости интенсивно изучаются в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), манганитах с колоссальным магнетосопротивлением (КМС)

и гетероструктурах на их основе [18], [66], а также в различных углеродсодержащих материалах [50], [64], включая фуллерены и нанотрубки [73]. В целом ряде тонких пленок оксидов переходных металлов наблюдается переключение, обусловленное переходом изолятор – металл в электрическом поле [14], [15], [16], [30].

Что касается кристаллов, а не тонкопленочных структур, то здесь прежде всего следует отметить работы по переключению в оксидах ванадия [5], [13], [37], [47], [48] (рис. 1), ибо эффект токовой неустойчивости обусловлен явлением ПМИ, происходящим в этих соединениях, например, в  $\text{VO}_2$  при температуре  $T_i = 340 \text{ K}$  [3]. Необходимо подчеркнуть, что исследование переключения в кристаллах актуально с точки зрения возможности детального изучения динамики процессов (в том числе *in situ* и в режиме реального времени) [37], [69], что, естественно, невозможно при использовании тонкопленочных сэндвич-структур. Кроме того, основным стимулом использования тонкопленочных переключателей всегда было требование микроминиатюризации. В настоящее же время технологические возможности позволяют изготавливать нанокристаллы (*nanobeams*, *nanorods*, *nanowires*, и т. п.), не уступающие по ключевым размерным параметрам тонким пленкам [46], [62], [69].

В физике соединений переходных металлов электронные неустойчивости связаны со спецификой поведения d-электронов.

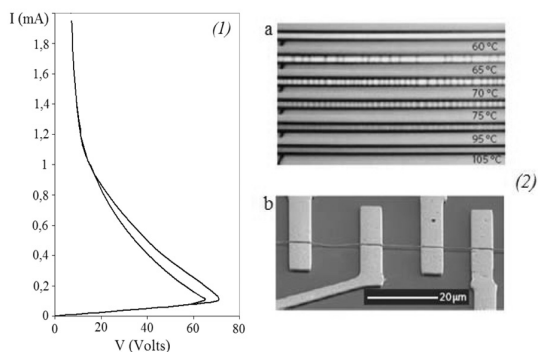


Рис. 1. (1) Вольт-амперная характеристика монокристалла  $\text{VO}_2$  размером  $0,05 \times 0,05 \times 3 \text{ мм}^3$  [37], где визуально наблюдалось движение доменов металлической фазы. (2) Похожие результаты наблюдались недавно в «нанобрусках» (*nanobeams*)  $\text{VO}_2$  размером  $50 \text{ нм} \times 15 \text{ нм} \times 100 \text{ мкм}$  [69]: ПМИ в диоксиде ванадия, наблюдаемый в микроскоп. Видно чередование металлических ( $T > 68 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и полупроводниковых участков (а). Внизу (б) изображена исследуемая структура

Малая пространственная протяженность волновых функций d-электронов приводит к образованию узких зон, а поведение электронов в таких зонах характеризуется сильными межэлектронными корреляциями. Именно электронно-корреляционными эффектами объясняют во многих случаях механизм ПМИ: один из широко известных примеров – это переход Мотта – Хаббарда [12]. Таким образом, проблема изучения

электронных неустойчивостей в соединениях переходных металлов находится на стыке различных наиболее актуальных областей физики конденсированного состояния – физики сильно коррелированных систем, нелинейных явлений, фазовых переходов.

Явления переключения и ПМИ представляют не только научный, но и значительный практический интерес, обусловленный возможностью разработки на их основе целого ряда электронных устройств [3], [11], [18], [28], [55]. В этой связи соединения переходных металлов, проявляющие эффекты электронных неустойчивостей, должны занять свое достойное место в ряду новых материалов, определяющих перспективы развития современной электронной техники, таких как, например, аморфные полупроводники [11], органические, в частности, полимерные материалы [38], сверхпроводники (включая ВТСП) [18], [66], фуллерены и нанотрубки [65].

По сравнению с хорошо изученными в части электрического переключения халькогенидными стеклообразными полупроводниками (ХСП), переключение в соединениях переходных металлов исследовано недостаточно. Вместе с тем, поскольку в данных соединениях наблюдаются переходы металл – изолятор, в отличие от ХСП, в которых ПМИ отсутствует, но тем не менее привлекается для объяснения переключения [21], можно полагать, что модельные представления, которые развиваются на основе исследования электронных неустойчивостей в соединениях переходных металлов, будут иметь существенный общий характер. В этом смысле соединения переходных металлов могут рассматриваться как модельный объект в физике электронных неустойчивостей конденсированных систем.

Как и ПМИ, эффект переключения проявляется в переходе системы из состояния с низкой электропроводностью в высокопроводящее состояние. Цель настоящего обзора состоит в раскрытии взаимосвязи между фазовым переходом металл – изолятор и электронным переключением с целью дальнейшего исследования электронных неустойчивостей в кристаллических структурах, включая нанокристаллические объекты, на основе различных соединений переходных металлов. Будут представлены как результаты, полученные авторами, так и некоторые литературные данные, в том числе опубликованные в последнее время.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследуемые образцы монокристаллов  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{Se}_x$  и  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$  были изготовлены в Purdue University (Индиана, США) в лаборатории Р. А. Metcalf. Кристаллы  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Cr}$  были выращены методом «skull-melting» [51] из шихты, состоящей из порошка полупрозрачного оксида

ванадия, полученного восстановлением  $V_2O_5$  в водороде при  $T = 1000^\circ\text{C}$ , и соответствующего количества оксида хрома  $Cr_2O_3$ . В качестве затравки использовались кристаллы чистого  $V_2O_3$ , а атмосфера состояла из смеси 20 %  $CO_2$  и 80 %  $CO$ . Послеростовой отжиг проводился в вертикальной высокотемпературной печи в атмосфере кислорода. Парциальное давление кислорода контролировалось электрохимическим кислородным насосом на основе суперинионного проводника  $ZrO_2$ .

Для получения кристаллов  $NiS_{2-x}Se_x$  использовалась следующая процедура.  $Ni$ ,  $S$  и  $Se$  в количествах, соответствующих определенному стехиометрическому составу ( $x$ ), нагревались до  $T = 730^\circ\text{C}$  в откаченной кварцевой ампуле в течение нескольких дней. (Аналогичная процедура использовалась и при получении  $CuIr_2S_{4-x}Se_x$  с тем отличием, что температура отжига была  $850^\circ\text{C}$  [24].) Образовавшийся поликристаллический продукт далее растворялся в теллурическом флюсе, и монокристаллы  $NiS_{2-x}Se_x$  выращивались затем из данного флюса методом температурного градиента.

Для электрофизических измерений использовались образцы кубической формы с размерами  $\sim 1 \times 1 \times 1 \text{ мм}^3$ . На две противоположные грани наносились металлические ( $In$ ) контакты, так что толщина сэндвич-структуры составляла  $l \sim 0,5 - 1,0 \text{ мм}$ , а площадь сечения  $S \sim 1 \text{ мм}^2$ . ВАХ на постоянном токе исследовались с помощью стандартной двухзондовой методики [14] с использованием источника тока с выходным сопротивлением  $< 0,05 \text{ Ом}$  и токового резистора  $RI = 1 - 2 \text{ Ом}$ .

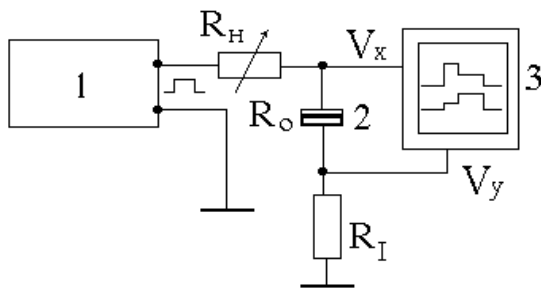


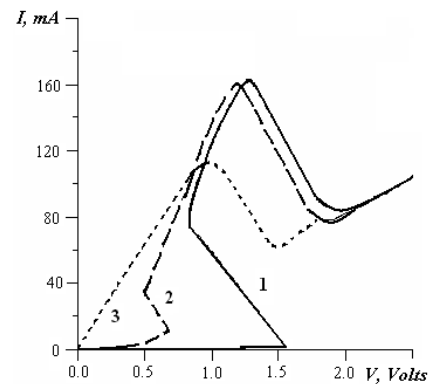
Рис. 2. Схема измерения времени задержки переключения:  
1 – генератор прямоугольных импульсов, 2 – образец,  
3 – двухлучевой осциллограф

Температурные зависимости сопротивления исследуемых кристаллов измерялись в диапазоне  $4-300 \text{ К}$  (с использованием жидкого гелия) четырехзондовым методом. Исследования временных характеристик переключения (время задержки  $t_d$ ) проводились с помощью схемы, изображенной на рис. 2. Температурные зависимости пороговых параметров и сопротивления переключаемых структур исследовались в диапазоне температур от  $15$  до  $300 \text{ К}$  при помощи криорефрижератора МСМР-110-3,2/20. Детали измерительных методик представлены в [14].

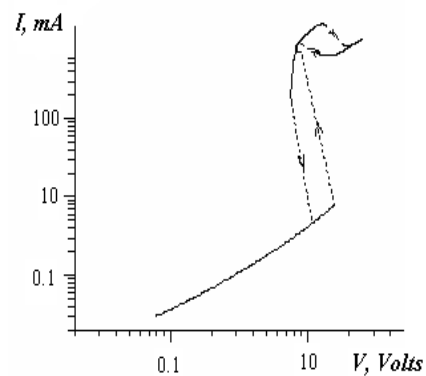
### S- и N-ОБРАЗНЫЕ ВАХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Полученные в эксперименте вольт-амперные характеристики при различных температурах для одного из образцов  $V_2O_3:Cr$  представлены на рис. 3. Видно, что в определенном интервале температур ВАХ включают два участка ОДС различных типов, то есть S-образное переключение в области малых токов и N-образное – при более высоких значениях тока.

Вначале в области малых напряжений (кривые 1 и 2 на рис. 3а) структура находится в высокоомном состоянии, его сопротивление  $R_{off}$  составляет порядка  $1-10 \text{ кОм}$  (состояние ВС-1). Когда напряжение достигает порогового значения  $V_{th,S}$ , происходит резкое увеличение проводимости, и структура переходит в низкоомное (НС) состояние с сопротивлением  $R_{on} \sim 10 \text{ Ом}$ .



а



б

Рис. 3. (а) ВАХ  $V_2O_3:Cr$  при разных температурах, сопротивление нагрузки  $R_n = 10 \text{ Ом}$ : 1 –  $T = 170,5 \text{ К}$ ; 2 –  $T = 173,3 \text{ К}$ ; 3 –  $T = 221 \text{ К}$ ;  
(б) ВАХ 1 ( $T = 170,5 \text{ К}$ ) в билогарифмических координатах. На рисунке (а) показаны только прямые ветви ВАХ (при увеличении входного напряжения)

При дальнейшем увеличении тока наблюдается второе переключение (в состоянии ВС-2) при  $I = I_{th,N}$ . Описанное поведение полностью обратимо, хотя прямые и обратные ветви ВАХ не совпадают в области ОДС, то есть имеется гистерезис.

резис (рис. 3б). При дальнейшем увеличении тока наблюдается второе переключение (в состоянии ВС-2) при  $I = I_{th,N}$ . С ростом температуры  $V_{th,S}$  уменьшается, стремясь к нулю при некоторой конечной температуре  $T_{0,S}$ , выше которой остается только второе переключение (N-типа). Дальнейшее нагревание приводит к уменьшению  $I_{th,N}$  и при  $T = T_{0,N}$  N-ОДС тоже исчезает. Температурные зависимости  $V_{th,S}$  и  $I_{th,N}$  показаны на рис. 4. Из этих графиков видно, что температура  $T_{0,S}$  равна приблизительно  $(175 \pm 1)$  К,  $T_{0,N} \sim 270$  К.

Следует отметить, что образцы кристаллов  $V_2O_3:Cr$  являются относительно хрупкими и растрескиваются при термоциклировании вблизи  $T \sim T_{0,S}$ . Тем не менее ВАХ при  $T < T_{0,S}$  вполне стабильны и воспроизводимы: разброс в параметрах не превышает 10%. Циклирование напряжения (BC-1  $\rightarrow$  HC  $\rightarrow$  BC-2 и обратно) не вызывает каких-либо видимых изменений в образцах. Параметры ВАХ также остаются неизменными в течение по крайней мере нескольких десятков циклов. Только после многократного охлаждения образца ниже  $T_{0,S}$  и последующего нагрева происходит его деградация, приводящая к полному разрушению. При термоциклировании в других температурных интервалах выше  $T_{0,S}$ , включая область вблизи  $T_{0,N}$ , деградация отсутствует.

Из литературы известно [3], [7], [12], [35], [41], что в системе  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  при концентрации хрома  $0,005 < x < 0,018$  имеются два перехода металл – изолятор при  $T < 300$  К. Первый переход – это

преобразование антиферромагнитного изолятора (AFI) в парамагнитный металл (PM) в диапазоне 160–180 К (рис. 5а); температура перехода  $T_{t1}$  повышается с увеличением  $x$ . Этот переход сопровождается изменениями кристаллической структуры. В частности, объем элементарной ячейки AFI-фазы приблизительно на 3,5% больше объема PM-фазы. Это изменение в объеме и приводит к растрескиванию образцов при термоциклировании через температуру перехода. Второй ПМИ – это переход из состояния PM в состояние парамагнитного изолятора (PI) при  $T = T_{t2}$  в диапазоне 190–385 К в зависимости от значения  $x$ ; температура  $T_{t2}$  уменьшается с увеличением  $x$ , и переход сопровождается гистерезисом с шириной петли  $\sim 50$  К. Температурная зависимость удельного сопротивления  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  для  $x = 0,012$  в области температур 130–290 К показана на рис. 5б.

Таким образом, экспериментальные данные по эффекту переключения в легированном хромом полупрозрачном оксиде ванадия можно объяснить в рамках переключения, связанного с переходами металл – изолятор. S-образная вольт-амперная характеристика обусловлена развитием электротермической неустойчивости в образце: при приложении напряжения образец нагревается протекающим током до  $T = T_{t1}$  (при  $V = V_{th,S}$ ), и структура претерпевает переход из высокоомного (BC-1) AFI-состояния в низкоомное (HC) PM-состояние.

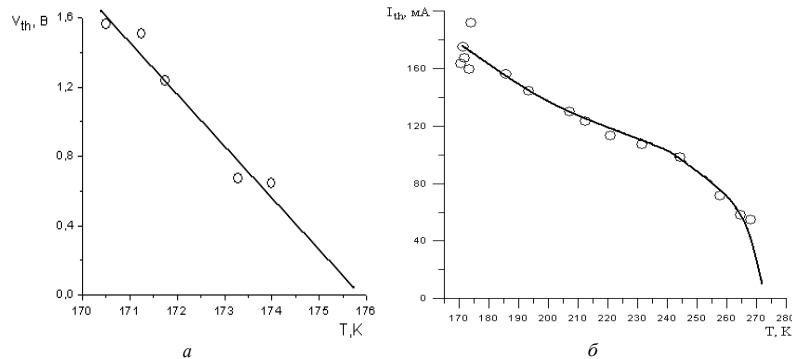


Рис. 4. Температурные зависимости порогового напряжения  $V_{th,S}$  (а) и тока  $I_{th,N}$  (б) структуры  $In/V_2O_3:Cr/In$

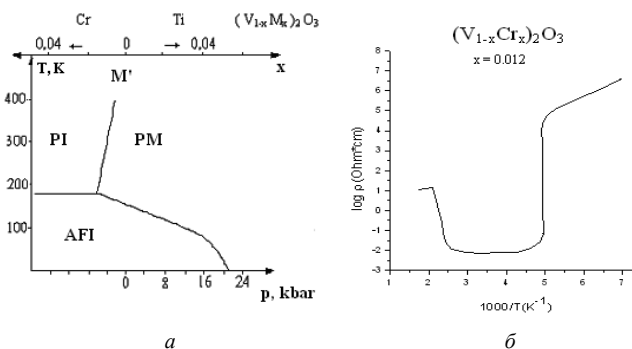


Рис. 5. (а) Фазовая диаграмма  $V_2O_3$  – изменение  $T_1$  при легировании и при изменении давления. (б) Температурная зависимость сопротивления полупрозрачного оксида ванадия, легированного хромом (1,2 ат. %)

Когда ток в НС-состоянии увеличивается, образец далее нагревается, и при температуре  $T_{12}$  ( $I = I_{th,N}$ ) происходит второй переход в ВС-2 (то есть в фазу PI). Данный механизм переключения подтверждается температурными зависимостями порогового напряжения и тока (рис. 4), откуда видно, что значения  $T_{0,S}$  и  $T_{0,N}$  совпадают с температурами переходов  $T_{11}$  и  $T_{12}$  соответственно.

Однако существуют экспериментальные факты, не укладывающиеся в рамки электротермической модели, в частности наблюдающаяся стабильность структур при циклировании напряжения. Действительно, если бы образцы нагревались выше  $T_{11}$  в течение каждого цикла переключения, это приводило бы к их растрескиванию, точно так же, как это происходит и при термоциклировании. Этого, однако, не происходит, и одним из факторов, которые должны быть приняты во внимание, чтобы понять такое поведение, является, по-видимому, неравномерное распределение напряженности поля и плотности тока в образце. Известно, что структуры с ОДС неустойчивы относительно образования доменов сильного поля или шнуров высокой плотности тока [4], [10], [11]. Это означает, что в НС выше температуры перехода нагрет не весь объем образца, а только узкий токовый шнур. С другой стороны, необходимо отметить, что при переключении переход АFI-PM в  $V_2O_3:Cr$  происходит в существенно неравновесных условиях: в электрическом поле, при протекании тока высокой плотности. В этом случае электронные эффекты могут давать вклад в развитие ПМИ (учитывая мотт-халбардовской характер перехода в  $V_2O_3$  [12], [41]): вызванное полем увеличение концентрации носителей приведет к схлопыванию корреляционной запрещенной зоны при  $T < T_t$ . Структурные изменения, по-видимому, могут и отсутствовать при таком электронно-стимулированном переходе, чем и объясняется устойчивость образцов при изменении напряжения, в отличие от перехода при изменении температуры [14], [31]. В НС, после того как переход завершен, образец, конечно, может быть нагрет выше  $T_{11}$ , то есть механизм второго (с N-ОДС) переключения может быть тепловым.

**ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В СУЛЬФИДЕ-СЕЛЕНИДЕ НИКЕЛЯ  $NiS_{2-x}Se_x$**

В  $NiS_{2-x}Se_x$  имеет место инверсный ПМИ Мотта, подобный высокотемпературному переходу PM – PI в  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  [44]. На рис. 6 показаны температурные зависимости сопротивления  $NiS_{2-x}Se_x$  ( $x = 0,45$ ), из которых видно, что переход происходит при  $T_t \approx 55$  К. Исследовались также образцы с  $x = 0,1$  и  $0,3$ , в которых переход подавлен и, соответственно, переключение отсутствует. Полученные экспериментальные результаты соответствуют литературным данным [12], [44] по ПМИ в  $NiS_{2-x}Se_x$ .

На рис. 7 представлены ВАХ-структуры  $M/NiS_{1,55}Se_{0,45}/M$  при  $T < 50$  К. Полученные ВАХ имеют N-образную форму, они практически симметричны, обратимы (с незначительным гистерезисом) и хорошо воспроизводимы. С ростом температуры максимальный ток  $I_{th}$  уменьшается, и при  $T \sim T_t$  переключение исчезает. Этот факт свидетельствует о том, что механизм переключения, как и в случае N-ВАХ в структурах с  $V_2O_3:Cr$ , обусловлен переходом металл – изолятор [33].

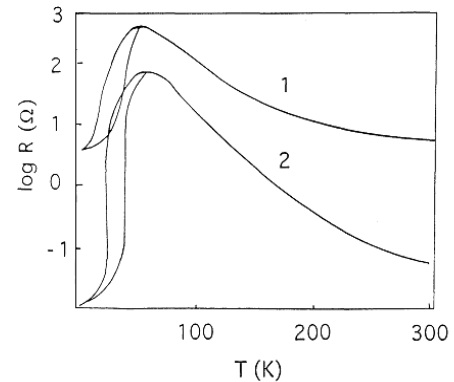


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления структуры  $In/NiS_{1,55}Se_{0,45}/In$  (1) и образца  $NiS_{1,55}Se_{0,45}$ , четырехзондовый метод (2)

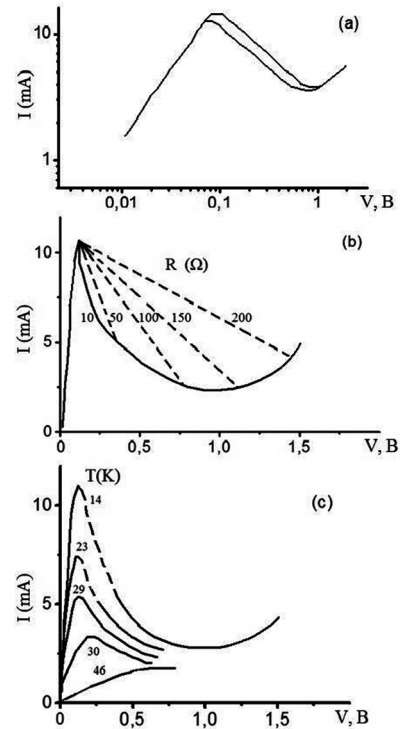


Рис. 7. ВАХ-структуры  $In/NiS_{1,55}Se_{0,45}/In$ : (a) в логарифмических координатах ( $T = 14$  К,  $R_n = 50$  Ом); вариации ВАХ при изменении сопротивления нагрузки,  $T = 14$  К (b) и при изменении температуры ( $T = 14, 23, 29, 30$  и  $45$  К сверху вниз),  $R_n = 50$  Ом (c)

В [14] и [34] представлены результаты измерений времени задержки. Если частота следования импульсов достаточно высока и, соответственно, продолжительность импульса мала, можно наблюдать несколько (от одного до трех) сателлитных переключений в виде дополнительных ступенек переключения (помимо основного включения при  $t = t_d$ ) при  $t_{di} < t_d$ .

Как было отмечено выше, переключение обусловлено переходом металл – изолятор в  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  и может быть объяснено джоулевым нагревом образца до  $T = T_t$ , сопровождаемым резким уменьшением проводимости. Таким образом, электротермическая природа переключения представляется наиболее правдоподобным объяснением наблюдаемых явлений. Это подтверждается и относительно долгим временем восстановления. Однако для более детальной интерпретации результатов необходимо учитывать распределение внутренних электрических полей в образце. В частности, вышеупомянутое сателлитное переключение может быть связано с формированием доменов сильного поля, что характерно для ОДС N-типа [4]. При увеличении амплитуды импульса эти малые домены сливаются и формируют один домен (основное переключение с временем задержки  $t_d$ ). Исходя из скачка проводимости при переходе в  $\text{M}/\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x/\text{M}$ -структуре (два порядка величины, см. рис. 6) и изменения сопротивления  $R_{\text{on}}/R_{\text{off}} \sim 3$  (рис. 7) можно оценить размер домена  $d = (3l - l) / 100 = 0,02l$ , где  $l = 1$  мм – толщина образца; то есть  $d = 20$  мкм.

Оценим время переключения в простой тепловой модели. Минимальное время задержки можно найти из уравнения теплового баланса:

$$t_{d,\text{min}} = c\rho\Omega(T_t - T_0)/VI, \quad (1)$$

где  $\Omega = Sd = 1 \text{ мм}^2 \cdot 20 \text{ мкм} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  – объем домена,  $c = 11,6 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$  – теплоемкость  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  при температуре 20 К [72],  $\rho = 5160 \text{ кг/м}^3$  – плотность.

Для экспериментально измеренных значений напряжения  $V \sim 1$  В и тока  $I \sim 100$  мА,  $T_t = 55$  К и  $T_0 = 20$  К уравнение (1) дает  $t_{d,\text{min}} = 0,42$  мс, что вполне согласуется с экспериментальным значением 0,45 мс [34].

Для сателлитного переключения, однако,  $t_{di} \sim 10\text{--}50$  нс [34], и тогда из (1) можно получить размер малого домена  $d_i = 0,5\text{--}2,5$  мкм, то есть  $\sim 1$  мкм. В этом случае максимальная напряженность электрического поля  $E_{\text{max}} \sim (1 \text{ В}) / (1 \text{ мкм}) = 10^4 \text{ В/см}$ , она значительно выше среднего поля  $E = (1 \text{ В}) / (1 \text{ мм}) = 10 \text{ В/см}$ . Таким образом, при переключении в сэндвич-структурах с объемными материалами (а не только с тонкопленочными [14], [57]) локальные поля также могут достигать величины  $\sim E_c$ , то есть критического поля, при котором возможны сильнополевые эффекты и их влияние на ПМИ.

## ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В ТИОШПИНЕЛИ $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$

В настоящем разделе рассмотрены результаты, полученные при исследовании переключения в системе  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ . На рис. 8 показаны полученные в эксперименте температурные зависимости сопротивления для двух образцов с  $x = 0,1$  и  $0,55$ . Измерения удельного сопротивления (рис. 8а) были проведены с помощью четырехзондовой схемы по стандартной методике. Определенные из этих измерений температуры начала перехода составляют 210 К для  $x = 0,1$  и 195 К для  $x = 0,55$ . ВАХ структур в двухзондовой схеме в сэндвич-структуре являются S-образными (рис. 9). Пороговое напряжение  $V_{\text{th}}$  уменьшается с ростом температуры (рис. 10) и стремится к нулю при некоторой температуре  $T_0$ . Эти температуры  $T_0$  совпадают с температурами перехода для соответствующих составов, то есть  $T_0 = 210$  К для образца с  $x = 0,1$ , 195 К – для  $x = 0,55$ . Это указывает на то, что эффект переключения связан с ПМИ в  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ .

Эффект переключения был далее исследован на импульсном напряжении. Время переключения  $t_s$  ограничено сверху постоянной времени внешней цепи RC и не превышает 50 нс. Время задержки также может достигать относительно малых значений (до 0,1 мкс, см. рис. 11).

Возвращаясь к обсуждению вольт-амперных характеристик (рис. 9), отметим, что эти кривые являются двухпороговыми. Например, для образца с  $x = 0,1$  первое переключение происходит при  $V_{\text{th1}} = 18$  В,  $I_{\text{th1}} = 45$  мА, а второе – при  $V_{\text{th2}} = 8,6$  В,  $I_{\text{th2}} = 130$  мА. Эти пороговые точки разделены двумя устойчивыми областями отрицательного сопротивления. Подобные эффекты переключения с двумя порогами наблюдались ранее в ХСП-переключателях [10] и в p-Ge(Au) [8]. В работе [8] наличие на ВАХ второго участка с S-переключением связывается с шумоиндуцированным неравновесным фазовым переходом. Однако в нашем случае, по-видимому, более предпочтительна интерпретация, предложенная в [10], согласно которой первое переключение соответствует собственно процессу включения структуры (переходу ВС – НС с образованием статического шнура), а второй скачок связан с образованием стабильного шнура тока.

Минимальный радиус шнура можно оценить из величины сопротивления в низкоомном (ON) состоянии вблизи напряжения поддержания:

$$R_{\text{on}} = \rho_m l / \pi(r_f)^2, \quad (2)$$

где  $\rho_m \sim 10\text{--}3$  Ом · см – удельное сопротивление металлической фазы (рис. 8),  $l = 1$  мм – толщина образца (длина токового шнура),  $r_f$  – радиус шнура. Для образца с  $x = 0,1$  (рис. 12)  $V_h = 10$  В,  $I_h = 60$  мА и  $R_{\text{on}} \approx 170$  Ом, откуда  $r_f = 4,3$  мкм. Таким образом, низкоомное состояние обусловлено появлением узкого шнура металлической фазы  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ . Тогда плотность тока  $J \sim 10^5$  А/см<sup>2</sup>.

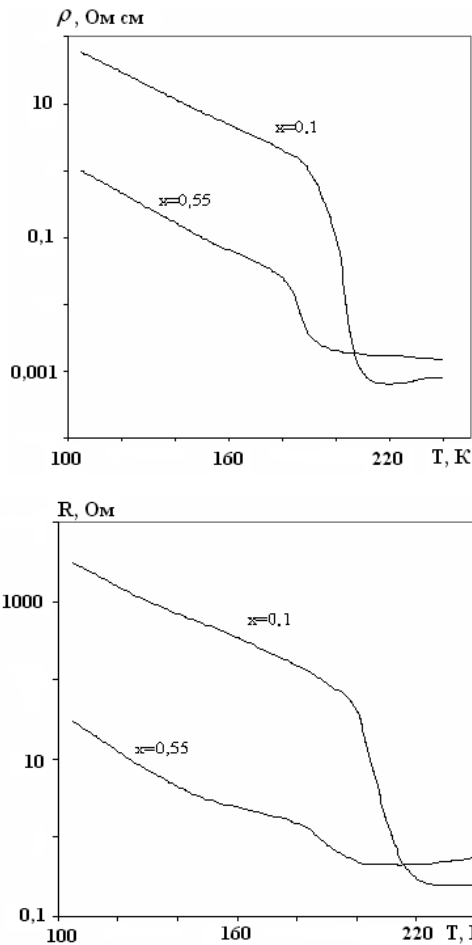


Рис. 8. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ , измеренного в четырехзондовой схеме (слева) и полного сопротивления сэндвич-структур  $\text{In}/\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x/\text{In}$  (справа) для  $x = 0, 1$  (верхние кривые),  $0,55$  (нижние кривые)

Необходимо отметить, что ПМИ в  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  связан со структурным переходом [24] (кроме того,  $T_1$  увеличивается с ростом давления, как и в  $\text{VO}_2$  [3]), поэтому переключение имеет, скорее всего, электротермическую природу и описывается моделью критической температуры [32].

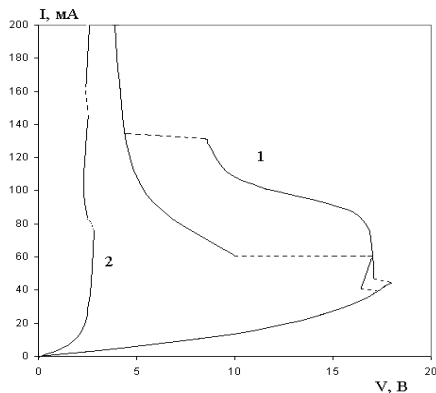


Рис. 9. ВАХ структур  $\text{In}/\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x/\text{In}$  с  $x = 0,1$  (1) и  $0,55$  (2) при  $T = 77$  К. Для кривой 2 гистерезис значительно меньше, чем для кривой 1, и в данном масштабе не проявляется

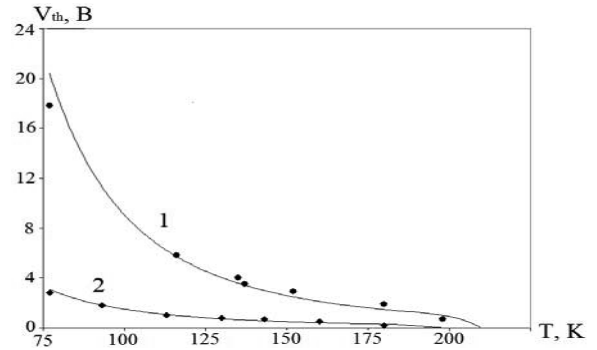


Рис. 10. Температурная зависимость порогового напряжения  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$  с  $x = 0,1$  (1) и  $0,55$  (2)

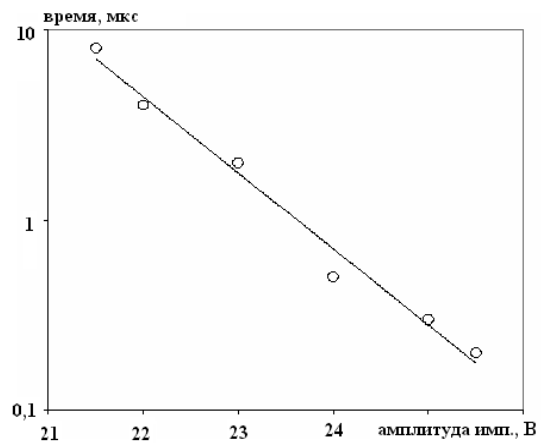


Рис. 11. Зависимость времени задержки от приложенного напряжения для  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0,1$ ).  $T = 77$  К, длительность импульсов – 48 мкс, частота – 7,8 кГц

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ВТСП

Во всех материалах, о которых шла речь в предыдущих разделах ( $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{CuIr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ ), эффекты переключения связаны с переходами металл – изолятор по температуре, хотя, как было показано, электронные эффекты тоже играют определенную роль в некоторых случаях (в частности, в структурах на основе  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  и  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ). В данном разделе будут представлены результаты по переключению в ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y-123) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi-2212). В этих системах нет ПМИ по температуре, и наличие переключения в них, как будет показано, может быть связано со «скрытым» ПМИ, проявляющимся в электрическом поле аналогично тому, как это имеет место, например, в ХСП [11], [21], [22].

В описанных ниже экспериментах использовались керамические образцы ВТСП [29], приготовленные по твердофазной технологии с In-контактами. Для получения Bi-2212 в некоторых случаях применялся также метод плавления: порошок  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  растирался с изопропиловым спиртом, наносился на сапфировую подложку, плавился при  $T \sim 900$  °С с последующей

закалкой (быстрым охлаждением) до комнатной температуры, после чего проводился дополнительный отжиг в атмосфере воздуха ( $T \sim 850^\circ\text{C}$  в течение 1 часа). Сверхпроводящие (СП) свойства образцов тестировались по измерениям сопротивления и магнитной восприимчивости. Для исследования переключения использовались образцы с содержанием кислорода ( $\delta$ ), отличающимся от оптимального для проявления СП-свойств. Это достигалось соответствующим вакуумным отжигом или методом электрохимической поляризации в расплаве эвтектики  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  [1], [29]. Поляризация проводилась при температуре  $350\text{--}380^\circ\text{C}$  с титановым противоэлектродом, в гальваностатическом режиме. При этом содержание кислорода определялось прошедшим зарядом, то есть временем электрохимической обработки: при катодной поляризации происходило уменьшение, а при анодной – увеличение содержания кислорода.

Динамика изменения СП-свойств образцов при электрохимическом регулировании содержания кислорода показана на рис. 12. Температура СП-перехода по данным резистивных измерений соответствовала началу проявления СП-свойств в магнитных измерениях и для исходных образ-

цов составляла  $T_c \sim 90\text{ K}$  (Y-123) и  $\sim 70\text{ K}$  (Bi-2212). Небольшой сигнал диамагнитной восприимчивости при  $T_c \approx 110\text{ K}$  (рис. 12б) свидетельствует о наличии в исходном образце незначительного количества фазы Bi-2223. Переключение наблюдается в образцах, близких к ПМИ по составу (то есть в таких, в которых содержание кислорода соответствует, например, кривым 2 и 3 на рис. 12а и кривой 6 на рис. 12б). На рис. 13 представлены некоторые примеры S-образных ВАХ таких образцов. Более резко участок ОДС проявляется при измерениях в четырехзондовой схеме (рис. 13в), что, по-видимому, связано с относительно высоким сопротивлением контактов.

Необходимо отметить, что, согласно литературным данным, эффекты ОДС в ВТСП-материалах могут быть обусловлены самыми разными причинами. В некоторых случаях наблюдаются N-образные ВАХ, связанные, по-видимому, с переходом из сверхпроводящего в нормальное состояние под действием электронного разогрева или критического тока или с движением температурно-электрических доменов [20]. S- и N-ВАХ с памятью [18] могут быть обусловлены обратимыми изменениями кислородной стехиометрии в гетероструктурах с ВТСП.

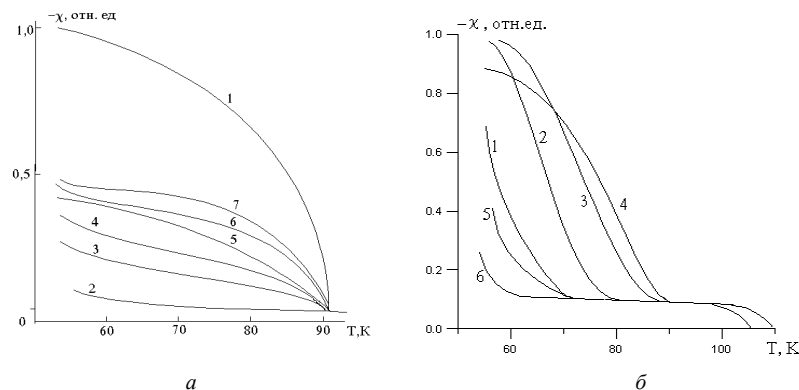


Рис. 12. (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца Y-123: 1 – исходного; 2 – после вакуумного отжига; 3–7 – после анодной поляризации в расплаве при  $I = 80\text{ mA}$  (номера кривых соответствуют последовательному увеличению времени поляризации: 3 – 3 мин., 4 – 4 мин., 5 – 5 мин., 6 – 7 мин., 7 – 8,5 мин.). (б) Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца Bi-2212: исходного (1), после электрохимической обработки,  $I = 62\text{ mA}$ , катодная поляризация –  $t = 1\text{ min.}$  (2), 7 мин. (3), 20 мин (4) и анодная – 4,5 мин. (5), 9 мин. (6)

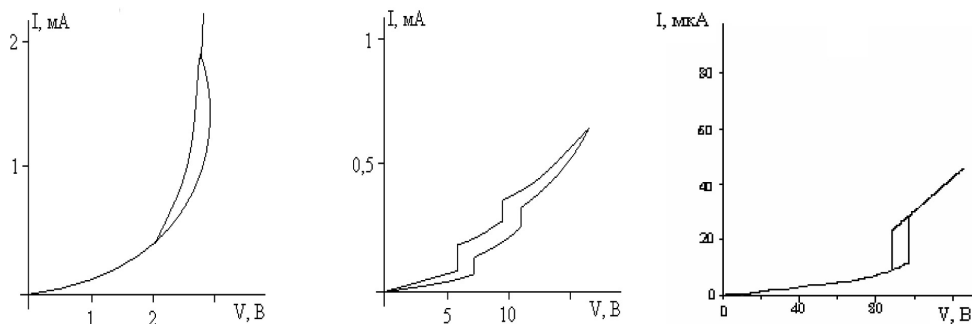


Рис. 13. ВАХ образцов ВТСП, измеренные при комнатной температуре в двухзондовой схеме с расстоянием между электродами  $l \sim 1\text{ mm}$ : Y-123 (а) и Bi-2212 (б), а также ВАХ несверхпроводящего образца Y-123, измеренная в четырехзондовой схеме при  $T = 77\text{ K}$  (в)



В изучаемых объектах в силу специфики их получения мы имеем дело с пороговым переключением S-типа, которое может быть обусловлено электронно-индуцированным переходом Мотта. Концентрация носителей заряда, необходимая для перехода в металлическое состояние, создается не изменением состава, а генерацией носителей в электрическом поле.

Таким образом, эксперименты по исследованию электрических неустойчивостей в Y-123, Bi-2212 также могут быть описаны в рамках развитых представлений о механизме переключения, обусловленном переходом металл – изолятор. Необходимо отметить, однако, что наблюдаемые эффекты отличаются некоторой нестабильностью и меньшей воспроизводимостью по сравнению с переключением в других изучаемых в данной работе материалах, например в VO<sub>2</sub> или V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обзор свойств гетероконтактов на основе как кристаллов, так и тонких пленок ВТСП- и КМС-материалов содержится в [18]. В качестве примера на рис. 14 представлена ВАХ с эффектом памяти гетероструктуры на основе ВТСП.

Причину отличия резистивного порогового переключения с несколькими ветвями (рис. 13б) от ВАХ с памятью на одном и том же материале (Bi-2212) еще предстоит выяснить. Возможно, не последнюю роль здесь играет именно материал электрода (Ag).

В целом класс материалов, в которых наблюдается эффект переключения, достаточно широк. Помимо представленных в настоящем обзоре соединений, следует также указать такие материалы, как, например, Cu-TCNQ нанопроволоки [45], наноструктуры на основе монокристаллических сегнетоэлектриков [49], гетероструктуры CeO<sub>2</sub>-манганит [39], сверхрешетки SiGe-Cu [40], фотонные кристаллы [63], природные углеродосодержащие материалы – шунгиты [14] (содержащие фуллерены [2]), монокристаллы EuS [56] и EuO:Gd [68] и многие другие монокристаллические (в том числе нанокристаллические) материалы и системы.

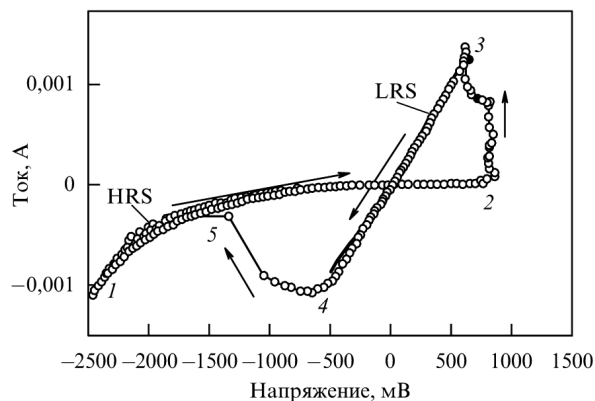


Рис. 14. ВАХ структуры Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub> – Ag [18]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы. Во всех исследованных материалах переключение имеет, скорее всего, электротермическую природу и описывается моделью критической температуры. Переключение связано с ПМИ: образец нагревается протекающим током и переходит в металлическое состояние. Отметим, что в объемных, относительно больших по размерам кристаллах, в отличие от тонкопленочных сэндвич-структур, напряженности действующих электрических полей малы. В то же время есть ряд фактов, не укладывающихся в ординарную тепловую модель. Перечислим их.

1. Кристаллы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr не растрескиваются при переключении, тогда как при фазовом переходе по температуре такое растрескивание, из-за теплового расширения, налицо.

2. Дополнительные по отношению к основному («сателлитные») переключения, обусловленные доменами сильного электрического поля, в NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> говорят в пользу переключения в поле ~10<sup>4</sup> В/см – уравнение (1).

3. Высокая плотность тока (~10<sup>5</sup> А/см<sup>2</sup> – уравнение (2)) в CuIr<sub>2</sub>S<sub>4-x</sub>Se<sub>x</sub> также может свидетельствовать о действующем сильном электрическом поле.

Вообще при интерпретации переключения в объемных, то есть не тонкопленочных, материалах (кристаллах) необходимо учитывать возможность неоднородного распределения поля, так как дебаевская длина экранирования в соединениях с относительно высокой удельной электропроводностью может достигать величины ~100 нм и меньше.

Следующий пункт, на который бы хотелось обратить внимание в заключение, это переключение в пентаоксиде ванадия. В этом соединении, в отличие от рассмотренных выше материалов, нет ПМИ по температуре. Например, в [52] переключение с памятью наблюдалось в структурах Al-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al. Перевод структуры обратно в ВС осуществлялся импульсом напряжения амплитудой 12 В и длительностью 5 мкс. В [52] предполагается наличие некоего фазового перехода «металл ↔ стекло», происходящего при температуре T ~ 530 К и ответственного за переключение. С тех пор в литературе даже бытует мнение о наличии ПМИ в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Впервые эта идея была высказана в [26] (со ссылкой как раз на работу [52]), но впоследствии она была неоднократно перепроверена и опровергнута [36], [42]. Тем удивительнее появление в недавнем выпуске такого уважаемого издания, как Applied Physics Letters, статьи [43], возрождающей эту идею. Причем авторы [43] ссылаются на [25], где речь идет о совсем другом фазовом переходе – не ПМИ по температуре, а о структурном переходе на поверхности V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из-за изменения кислородной стехиометрии, что, естественно, сопровождается уменьшением электри-

ческого сопротивления. Однако вопрос о ПМИ в пентаоксиде ванадия нельзя считать окончательно закрытым (особенно если данные [43] подтвердятся). Возможно, такой переход действительно будет обнаружен, например, в нестехиометричном с недостатком кислорода  $V_2O_{5-x}$  или в легированном оксиде; скажем, в нанопроволоках ванадиевых бронз  $A_xV_2O_5$  ( $A$  – щелочной металл) недавно обнаружен ПМИ при  $T = 300\text{--}400\text{ K}$  [71].

И наконец, последнее. Оксидные материалы в нанометровом масштабе проявляют новые, по сравнению с объемными образцами, свойства [61]. Однако для того чтобы интегрировать, например,

диоксид ванадия в такую бурно развивающуюся область, как оксидная наноэлектроника, необходимо исследовать ПМИ в тонкопленочных или монокристаллических наноструктурах на основе  $VO_2$ . В этом направлении в последнее время получены важные результаты [46], [58], [61], [62], [69], [70], в частности, показано, что ПМИ сохраняется в тонких пленках вплоть до характерных размеров, по крайней мере  $\sim 100\text{ нм}$ . Что касается конкретных экспериментальных результатов, то минимальные размеры составляют  $\sim 20$  и  $\sim 30\text{ нм}$  [58], [62], [70] для толщины пленки и ширины «нанопроволоки» соответственно.

\* Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013)», государственные контракты № 14.740.11.0895, 14.740.11.0137, 16.740.11.0562 и 14.740.11.1157, в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ и заказами Департамента научных и научно-педагогических кадров № 2.3282.2011 и 2.2774.2011, и при поддержке Программы стратегического развития (ПСР) ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988. 224 с.
2. Алешина Л. А., Подгорный В. И., Стефанович Г. Б., Фофанов А. Д. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 43–46.
3. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл – полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
4. Викулин И. М., Стафеев В. И. Физика полупроводниковых приборов. М.: Радио и связь, 1999. 264 с.
5. Волженский Д. С., Савицкий В. Г., Котлярчук Б. К. Механизм переключения в монокристаллах  $V_2O_5$  // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 9. С. 1552–1554.
6. Дирнлей Дж., Стоунхэм А., Морган Д. Электрические явления в аморфных пленках окислов // УФН. 1974. Т. 112. Вып. 1. С. 83–128.
7. Зайцев Р. О., Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г. Основные представления о переходах металл – изолятор в соединениях 3d-переходных металлов // УФН. 1986. Т. 148. Вып. 4. С. 603–636.
8. Ибрагимов Х. О., Алиев К. М., Камиллов И. К., Абакарова Н. С. Рекомбинационная неустойчивость и двойное S-переключение в р-Ge(Au) // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 3. С. 82–85.
9. Изюмов Ю. А., Анисимов В. И. Электронная структура соединений с сильными корреляциями. М.: ИКИ, 2008. 376 с.
10. Костылев С. А., Шкут В. А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1978. 203 с.
11. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 670 с.
12. Мотт Н. Ф. Переходы металл – изолятор: Пер. с англ. М.: Наука, 1977. 344 с.
13. Огрин Ю. Ф., Кунькова З. Е., Абдуллаев А. А. Эффект переключения в кристаллах пятиоксида ванадия // Микроэлектроника. 1973. Т. 2. Вып. 6. С. 559–563.
14. Пергамент А. Л. Электронные неустойчивости в соединениях переходных металлов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 2007. 302 с.
15. Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл – полупроводник и эффект переключения в оксидах переходных металлов // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 10. С. 2988–3001.
16. Пергамент А. Л., Ханин С. Д. Электронное переключение в тонких слоях оксидов переходных металлов // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. Естественные и точные науки. 2007. № 7(26). С. 69–86.
17. Сандомирский В. Б., Суханов А. А. Явления электрической неустойчивости (переключение) в стеклообразных полупроводниках // Зарубежная радиоэлектроника. 1976. № 9. С. 68–101.
18. Тулина Н. А. Колоссальное электросопротивление и электронная неустойчивость в структурах на основе сильнокоррелированных электронных систем // УФН. 2007. Т. 177. Вып. 11. С. 1231–1239.
19. Ханин С. Д. Проблемы электрофизики металлооксидных конденсаторных диэлектриков // Обзоры по электронной технике. Сер. 5. М.: ЦНИИ «Электроника», 1990. Вып. 1(1524). С. 1–58.
20. Хирный В. Ф., Козловский А. А. Нелинейные эффекты и доменная неустойчивость в оксидной керамике // УФН. 2003. Т. 173. Вып. 6. С. 679–685.
21. Цэндин К. Д., Лебедев Э. А., Шмелькин А. Б. Неустойчивости с S- и N-образными вольт-амперными характеристиками и фазовые переходы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и полимерах // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 3. С. 427–432.
22. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К. Д. Цэндина. СПб.: Наука, 1996. 483 с.
23. Adler D., Shur M. S., Silver M., Ovshinsky S. R. Threshold switching in chalcogenide glass thin films // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51, № 6. P. 3289.
24. Andreev V. N., Chudnovskiy F. A., Perooly S., Honig J. M. Electrical conductivity of  $CuIr_2S_4$  // Phys. Stat. Sol. (b). 2002. Vol. 234. № 2. P. 623–627.

25. Blum R.-P., Niehus H., Hucho C., Fortrie R., Ganduglia-Pirovano M. V., Sauer J., Shaikhutdinov S., Freund H.-J. Surface Metal-Insulator Transition on a Vanadium Pentoxide (001) Single Crystal // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99. P. 226103-1–226103-4.
26. Chain E. E. Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films // *Appl. Optics.* 1991. Vol. 30. № 19. P. 2782–2787.
27. Chopra K. L. Avalanche-induced negative resistance in thin oxide films // *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36. P. 184–189.
28. Chudnovskii F., Luryi S., Spivak B. Switching Device Based on a First-Order Metal-Insulator Transition Induced by an External Electric Field // *Future Trends in Microelectronics: the Nano Millennium*/ Ed. S. Luryi, J. M. Xu, A. Zaslavsky. Part II: The Future Beyond Silicon. N. Y.: John Wiley and Sons Ltd, 2002. P. 148–155.
29. Chudnovskii F. A., Malinenko V. P., Pergament A. L., Stefanovich G. B. Electrochemical oxidation of Y-Ba-Cu-O high- $T_c$  superconductors // *Electrochimica Acta.* 1998. Vol. 43. № 12–13. P. 1779–1784.
30. Chudnovskii F. A., Odynets L. L., Pergament A. L., Stefanovich G. B. Electroforming and switching in oxides of transition metals: The role of metal-insulator transition in the switching mechanism // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 122. P. 95–99.
31. Chudnovskii F. A., Pergament A. L., Stefanovich G. B., Metcalf P. A., Honig J. M. Switching phenomena in chromium-doped vanadium sesquioxide // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. № 5. P. 2643–2646.
32. Chudnovskii F. A., Pergament A. L., Stefanovich G. B., Somasundaram P., Honig J. M. Electronic switching in  $\text{CuIr}_{4-x}\text{Se}_x$  // *Phys. Status Solidi (a).* 1997. Vol. 162. P. 601–607.
33. Chudnovskii F. A., Pergament A. L., Stefanovich G. B., Somasundaram P., Honig J. M. N-type negative resistance in  $\text{M/NiS}_{2-x}\text{Se}_x/\text{M}$  structures // *Phys. Status Solidi (a).* 1997. Vol. 161. P. 577–580.
34. Chudnovskii F. A., Pergament A. L., Somasundaram P., Honig J. M. Delay Time Measurements of  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Based Switches // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1999. Vol. 172. P. 131–136.
35. Cox P. A. *Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties.* Oxford: Clarendon Press, 1992. 284 p.
36. Dachuan Y., Niankan X., Jingyu Z. Vanadium dioxide films with good electrical switching properties // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 1051–1057.
37. Fisher B. Moving boundaries and travelling domains during switching of  $\text{VO}_2$  single crystals // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1975. Vol. 8. P. 2072–2076.
38. Forrest S. R. Organic-inorganic semiconductor devices and 3, 4, 9, 10 perylenetetra-carboxylicdianhydrid: an early history of organic electronics // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. Vol. 15. № 8. P. S2599–S2610.
39. Fors R., Khartsev S. I., Grishin A. M. Giant resistance switching in metal-insulator-manganite junctions: Evidence for Mott transition // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 045305-1–045305-10.
40. Golzan M. M., Hassanzadeh A., Maleki M. H., Kiani-Dehkiani A. Electrical switching properties of nanostructured multilayer superlattice Ge-Si...Cu...Si-Ge prepared by electron beam evaporation on glass // *Superlattices and Microstructures.* 2010. V. 48. P. 321–329.
41. Imada M., Fujimori A., Tokura Y. Metal-Insulator Transitions // *Rev. Mod. Phys.* 1998. Vol. 70. № 4. P. 1059–1263.
42. Jerominek H., Picard F., Vincent D. Vanadium oxide films for optical switching and detection // *Optical Engineering.* 1993. Vol. 32. № 9. P. 2092–2099.
43. Kang M., Kim I., Kim S. W., Ryu J.-W., Park H. Y. Metal-insulator transition without structural phase transition in  $\text{V}_2\text{O}_5$  film // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98. P.131907-1–131907-3.
44. Kotliar G. The Mott transition in  $\text{V}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiSe}_x\text{S}_{2-x}$ : Insights from dynamical mean field theory // *Physica B.* 1999. Vol. 259–261. P. 711–717.
45. Li X.-Y., Zheng K.-B., Chen G.-Y., Mo X.-L., Sun D.-L., Chen G.-R. Electrical switching property of single CuTCNQ nanowire // *Gongneng Cailiao / Journal of Functional Materials.* 2010. Vol. 41. № 5. P. 918–921.
46. Lopez R., Haynes T. E., Boatner L. A. Temperature controlled surface control resonance in  $\text{VO}_2$  nanorods // *Opt. Lett.* 2002. Vol. 27. № 15. P. 1327–1332.
47. Mansingh A., Singh R. The mechanism of electrical threshold switching in  $\text{VO}_2$  crystals // *J. of Phys. C.* 1980. Vol. 13, № 33. P. 5725–5733.
48. Mansingh A., Singh R., Krupanidhi S. B. Electrical Switching In Single Crystal  $\text{VO}_2$  // *Solid-State Electronics.* 1979. Vol. 23. P. 649–654.
49. McQuaid R. G. P., McMillen M., Chang L.-W., Gruverman A., Gregg J. M. Domain wall propagation in meso- and nanoscale ferroelectrics // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. Vol. 24. № 2. P. 4204–4209.
50. Meenakshi V., Subramanyam S. V. Effect of disorder on the electrical properties of amorphous conducting carbon films: Observance of field induced metal-insulator transition? // *Int. J. Modern Phys. B.* 2000. Vol. 14. № 2. P. 224–229.
51. Metcalf P. A., Honig J. M. Study of Cr-doped Vanadium Sesquioxide Crystal Growth // *Curr. Top. Crystal Growth Res.* 1995. Vol. 2. P. 445–450.
52. Nadkarni G. S., Shirodkar V. S. Experiment and theory for switching in  $\text{Al/V}_2\text{O}_5/\text{Al}$  devices // *Thin Solid Films.* 1983. Vol. 105. P. 115–129.
53. Owen A. E., Le Comber P. G., Hajto J., Rose M. J., Snell A. J. Switching in amorphous devices // *Int. J. Electronics.* 1992. Vol. 73. № 5. P. 897–906.
54. Oxley D. P. Electroforming, switching and memory effects in oxide thin films // *Electrocomponent Sci. Technol.* 1977. Vol. 3. № 4. P. 217–224.
55. Pagnia H. Prospects for metal/non-metal microsystems: sensors, sources, and switches // *Int. J. Electronics.* 1992. Vol. 72. № 5. P. 819–828.
56. Peña L., Sinencio F. S., Helman J. S., Abraham S., Kaldis E. Electrical switching in metal-EuS contacts // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49. P. 2581–2583.
57. Pergament A. L., Stefanovich G. B., Velichko A. A., Khanin S. D. Electronic Switching and Metal-Insulator Transitions in Compounds of Transition Metals // *Materials Science Research Journal.* 2007. Vol. 1. Issue 1–2. P. 115–182.
58. Pergament A., Velicko A. Metal-insulator transition in thin films of vanadium dioxide: The problem of dimensional effects // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518. № 6. P. 1760–1762.

59. Ray A. K., Hogarth C. A. A critical review of the observed electrical properties of MIM devices showing VCNR // *Int. J. Electronics*. 1984. Vol. 57. № 1. P. 1–78.
60. Rocca J., Eraz M., Fontana M., Arcondo B. Crystallization process on amorphous GeTeSb samples near to eutectic point Ge<sub>5</sub>Te<sub>85</sub> // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009. Vol. 355. P. 2068–2073.
61. Schoiswohl J., Surney S., Nedzer F. P. Vanadium Oxide Nanostructures: From Zero- to Three-Dimensional // *J. Phys. Condens. Matter*. 2006. Vol. 18. P. R1–R15.
62. Sohn J. I., Joo H. J., Porter E. Direct observation of the structural component of the metal-insulator phase transition and growth habits of epitaxially grown VO<sub>2</sub> nanowires // *Nanolett*. 2007. Vol. 7. № 6. 1570–1575.
63. Sun X. H., Tao X. M. Switchable photonic crystal for polymer dispersed liquid crystal // *Optics & Laser Technology*. 2011. Vol. 43. P. 820–824.
64. Thurstans R. E., Oxley D. P. The electroformed metal-insulator-metal structure: a comprehensive model // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35. № 8. P. 802–809.
65. Tsukagoshi K., Yoneya N., Uryu S., Aoyagi Y., Kanada A., Ootuka Y., Alphenaar B. W. Carbon nanotube devices for nanoelectronics // *Physica B*. 2002. Vol. 323. № 1–4. P. 107–114.
66. Tulina N. A., Ionov A. M., Chaika A. N. Reversible electrical switching at the Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub> surface in the normal metal – Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub> single crystal heterojunction // *Physica C*. 2001. Vol. 366. P. 23–30.
67. Ummarino G. A., Gonnelli R. S., Daghero D. Eliashberg Equations and the Phenomenology of Field-Effect-Doped C<sub>60</sub> // *Int. J. Modern Phys. B: Condens. Matter Phys.* 2002. Vol. 16. № 11/12. P. 1539–1547.
68. Wachter P. Electrical switching and memory effects in doped ferromagnetic semiconductors // *Phys. Lett.* 1972. Vol. 41a. № 4. P. 391–392.
69. Wei J., Wang Z., Chen W., Cobden D. H. New aspects of the metal-insulator transition in single-domain vanadium dioxide nanobeams // *Nature Nanotechnology*. 2009. Vol. 4. 420–424.
70. Wu C., Wei H., Ning B., Xie Y. New Vanadium Oxide Nanostructures: Controlled Synthesis and Their Smart Electrical Switching Properties // *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22. № 17. P. 1972–1976.
71. Wu T., Partridge C. J., Banerjee S., Sambandamurthy G. Metal-insulator transition in individual nanowires of doped-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // American Physical Society, APS March Meeting 2010. abstract #V16.007. Portland, Oregon, 2010 [Electronic resource]. Access mode: <http://meetings.aps.org/Meeting/MAR10/SessionIndex2/?SessionEventID=125779>
72. Yao X., Kuo Y.-K., Powell D. K., Brill J. W., Honig J. M. Magnetic susceptibility and heat-capacity studies of NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> single crystals: A study of transition at nonzero temperature // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 56. P. 7129.
73. Zhong-can O.-Y. Can electric field induced energy gaps in metallic carbon nanotubes? // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. Vol. 13. P. L635–L640.