

На правах рукописи



Алексеева Людмила Геннадьевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ПАМЯТИ  
В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ Me/MeO<sub>x</sub>/Me  
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)» на кафедре микро- и нанoeлектроники

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Петров Анатолий Арсеньевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, Ханин Самуил Давидович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», заведующий кафедрой физической электроники

кандидат физико-математических наук, доцент, Дрозд Виктор Евгеньевич, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», заведующий лабораторией прецизионных нанотехнологий кафедры химии твердого тела

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_ ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и на [www.eltech.ru](http://www.eltech.ru).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5.

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.238.04

д. ф.-м. н., проф.



В. А. Мошников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** темы обусловлена возможностью применения эффекта переключения сопротивления в устройствах энергонезависимой памяти нового поколения. Эффект переключения в структурах металл/изолятор/металл при увеличении напряженности электрического поля (или сквозного тока через структуру) наблюдался достаточно давно. Об этом первоначально сообщалось для двойных оксидов в 1960-х гг. и периодически повторялось на протяжении десятилетий. Возможное применение этого эффекта «затмилось» успехами кремниевой электроники. Однако, в начале 2000-х гг. интерес к исследованиям в этом направлении возрастает, что не в последнюю очередь было связано с видимыми проблемами энергонезависимой памяти при существующих темпах развития электроники. Опубликованная в 2008 году в журнале Nature статья «The missing memristor found» С. Вильямса и группы исследователей лаборатории Hewlett-Packard, заявивших о создании твердотельной структуры реализующей свойства мемристора придала мощный импульс интереса к тематике, связанной с процессами переключения и памяти в МОМ-структурах (металл/оксид/металл). Авторы утверждали, что наблюдаемые уже более 40 лет эффекты переключения и памяти в МОМ-структурах являются проявлением мемристивности, а сами структуры (мемристоры) являются наиболее перспективными при создании энергонезависимой памяти (ReRAM). Мемристор был теоретически предложен в 1971 году Леоном Чуа, который полагал, что должен существовать четвертый (дополнительный или недостающий) элемента электрических цепей, наряду с сопротивлением, емкостью и индуктивностью. Предполагается, что этот элемент реализует связь между зарядом и магнитным потоком, или что эквивалентно – между сопротивлением и зарядом. Отсюда и термин «мемристор», – т. е. резистор с памятью, сопротивление которого зависит от количества заряда, прошедшего через него. В этом случае хранение информации происходит на уровне электрофизических свойств материала, а не электрического заряда, что, несомненно, вносит элемент стабильности и способствует повышению плотности и скорости записи данных, снижению потребляемой мощности. Представляется, что мемристоры в полной мере соответствуют требованиям современной энергонезависимой памяти, как по масштабированию, так и по скорости переключения. Особенно привлекательны низкое энергопотребление процедуры записи информации, а также способность мемристора к многоуровневым состояниям и, как следствие, перспектива применения его в искусственных нейроморфных компьютерных системах с новой технологией хранения, обработки и передачи данных. Одним из основных факторов сдерживающих развитие этого направления является отсутствие общепринятого механизма переключения

сопротивления и памяти в МОМ-структурах. Это стимулирует интерес к поиску возможных механизмов, ответственных за эффекты переключения и памяти в таких структурах.

**Цель диссертационной работы** – экспериментальное исследование механизмов переключения и памяти, а также процессов электронного транспорта в МОМ-структурах на основе тонких пленок различных металлооксидов, полученных разными методами с вариацией технологических параметров.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Выбор и оптимизация технологии МОМ-структур, выявление параметров, необходимых для получения структур с эффектом переключения и памяти.
2. Проведение экспериментальных исследований электрофизических характеристик и физико-химических свойств материалов и МОМ-структур с использованием современных методов диагностики.
3. Исследование основных параметров переключения сопротивления при вариации материалов, температуры, среды, геометрии и т. п.
4. Изучение механизмов электронного транспорта в структурах, находящихся в различных состояниях.
5. Развитие модельных представлений об эффектах переключения сопротивления и памяти в МОМ-структурах.
6. Анализ возможности применения исследованных структур для создания элементов энергонезависимой памяти нового поколения.

**Объекты исследования** – МОМ-структуры, в которых, в качестве материалов активного слоя используются полупроводниковые соединения: оксид титана (оксид переходного металла), оксид свинца (оксид непереходного металла) и оксид алюминия, а материалами электродов являются Pt, Au и Al. На основе этих материалов были созданы три группы объектов:

1. МОМ-структуры  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt/PbO}_x/\text{Pt}$ , синтезированные при различных температурах осаждения и отжига, имеющие различные толщины слоя оксида и площади верхних электродов.
2. Тонкопленочные гетерогенные структуры  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt/Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Me}$  и  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  с различными толщинами оксидных слоев, полученных методом атомно-слоевого осаждения.

**Методы исследования.** В диссертационной работе применялись:

1. Метод вольтамперных характеристик (для анализа механизмов электронного транспорта, исследования эффектов переключения и памяти).
2. Методы растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (для исследования микроструктуры поверхности и состава пленок).

3. Метод Оже-электронной спектроскопии (для исследования элементного состава поверхности и распределения элементов по глубине образцов).

4. Метод атомно-силовой микроскопии (для исследования микроструктуры поверхности пленок).

5. Метод дифракции быстрых электронов (для исследования кристаллической структуры тонких пленок).

6. Оптические методы исследования.

**Основные научные положения, выносимые на защиту,** можно сформулировать следующим образом:

1. Электронный транспорт в структурах Pt/PbO/Pt обусловлен токами, ограниченными пространственным зарядом, и сопровождается шнурованием тока, определяющим гистерезис ВАХ.

2. Биполярное переключение в структурах Pt/PbO/Pt носит электронный характер и обусловлено процессами инжекции и захвата подвижных носителей заряда противоположного знака на ловушечные центры.

3. Структуры Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt демонстрируют стабильное биполярное переключение при низких напряжениях (-0,8/+0,8 В). Активным переключающимся слоем в структурах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt является слой диоксида титана.

4. Структуры с инверсным расположением оксидных слоев Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt не требуют предварительной формовки и демонстрируют многоуровневое переключение, определяемое прикладываемым напряжением.

5. Реализация многоуровневого переключения в структурах Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt обеспечивается изменением концентрации вакансий по кислороду в слое оксида алюминия за счет их дрейфа из оксида титана, что определяет значение прыжковой проводимости, обусловленной вероятностью неупругого туннелирования между ловушечными центрами.

**Научная новизна работы** определяется следующими положениями:

1. Обнаружено биполярное переключение с эффектом памяти в МОМ-структурах Pt/PbO/Pt с двумя энергонезависимыми состояниями, не требующее предварительной электроформовки и характеризующееся большим временем хранения информации.

2. Установлено, что существует относительно узкий интервал технологических параметров, определяющих эффекты переключения и памяти в структурах Pt/PbO/Pt.

3. Предложен механизм переключения и памяти, обусловленный процессами инжекции и захвата подвижных носителей заряда противоположного знака на ловушечные центры.

4. Показано, что структуры Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Me демонстрируют стабильное биполярное переключение при низких напряжениях (– 0,8/+0,8 В).

5. Обнаружено многоуровневое биполярное управляемое внешним электрическим полем переключение сопротивления в структурах Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt, диапазон изменения которого составляет 7 порядков.

**Достоверность результатов** обусловлена использованием современных методов диагностики материалов и структур, проведением взаимодополняющих экспериментов, детальным анализом физических явлений и процессов, определяющих свойства исследуемых структур при достаточно обширной выборке экспериментальных образцов.

**Научная и практическая значимость**, определяется следующими положениями:

1. Полученные и исследованные структуры Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt, обладающие биполярным переключением при напряжения  $\pm 0,8$  В, перспективны для разработки элементов памяти нового поколения (ReRAM).

2. Структуры с инверсным расположением слоев Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt обладают многоуровневым переключением, что может быть использовано для создания нейроморфных систем, эмулирующих работу головного мозга человека.

3. Результаты анализа электронного транспорта, а так же механизмов переключения и памяти вносят существенный вклад в понимание физики процессов в МОМ-структурах, что очень важно для дальнейшего применения этих структур.

**Апробация результатов работы.** Материалы диссертации обсуждались на:

15-й научной молодежной школе «Физика и технология микро- и наносистем. Карбид кремния и родственные материалы» (Санкт-Петербург, 8–9 октября 2012 г); 10-й всероссийской научно-технической конференции «Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем» (Чебоксары, 7 июня 2013г); 16-й научной молодежной школе с международным участием «Материалы и технологии гибкой электроники» (Санкт-Петербург, 12 ноября 2013 г); XIII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2–6 июня 2014 г); IEEE NW Russia Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (St.Petersburg, February 2–3, 2016); VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2–5 июля 2012 г); the 11<sup>th</sup> International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (Fukuoka, Japan, May 11–13, 2015); International Workshop Dielectric Thin Films for Future Electron Devices (Science and Technology) (Tokyo, Japan, November 2–4, 2015); the 12<sup>th</sup> International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation, (Leuven, Belgium May 10–12, 2016).

**Публикации.** Основные результаты опубликованы в 14 работах, из которых 4 – в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК. Доклады одобрены на 10 международных, всероссийских и межвузовских научно-практических конференциях.

**Личный вклад автора.** Все результаты, изложенные в работе, получены автором.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения и списка литературы (150 позиций). Ее объем составляет 139 страниц машинописного текста, включая 86 рисунков и 7 таблиц.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, определена цель работы и ее задачи, дана оценка научной и практической значимости результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится краткий обзор и анализ информации об эффектах переключения сопротивления и памяти в МОМ-структурах. Рассматриваются существующие модели переключения. Описываются основные свойства оксидов свинца, титана и алюминия. Кратко излагаются перспективы применения МОМ-структур в качестве элементарной ячейки для создания элементов памяти нового поколения (ReRAM).

**Вторая глава** посвящена технологии и характеристике МОМ-структур. Тонкие пленки оксида свинца получались методом ВЧ-магнетронного распыления в атмосфере «аргон–кислород». Отжиг в кислородосодержащей среде проводился 30 мин при 400...600 °С. Гетерогенные структуры на основе тонких пленок оксидов титана и алюминия получались методом атомно-слоевого осаждения. Пленки оксидов осаждались на подложки Si/SiO<sub>2</sub> со сплошным нижним Pt-электродом. Для формирования электродов использовались методы ионно-плазменного распыления и электронно-лучевого испарения. Толщины слоев оксида свинца составляли 300...1000 нм, а оксидов титана и алюминия – 1...100 нм. Заключительной стадией формирования МОМ-структур являлось нанесение верхних электродов (Pt, Al или Au) с использованием маски. Диаметр верхних электродов 100...1000 мкм. Все полученные структуры проходили процедуру характеристики свойств с использованием комплекса электрофизических и физико-химических методов анализа. Оценивались состав (в том числе – фазовый), распределение элементов по глубине, микроструктура поверхности, геометрические параметры, ВАХ, термо-ЭДС, ВФХ, и т.п. Это дало возможность осуществлять оперативную связь между свойствами и характеристиками синтезируемых МОМ-структур и технологией. Исследования структур Pt/PbO<sub>x</sub>/Pt позволили установить взаимосвязь между

технологическими параметрами (температурой подложки при нанесении оксидного слоя и температурой отжига) и способностью структур к переключению. Коротко характеризуя основные свойства тонких оксидных пленок можно отметить следующее: пленки оксида свинца являются поликристаллическими, с однородным распределением компонентов по слою и отсутствием инородных примесей; оксид титана – поликристаллические пленки анатаза с заметным включением аморфной фазы; оксид алюминия – аморфные пленки.

В работе показано, что для структур Pt/PbO<sub>x</sub>/Pt существует достаточно узкий интервал технологических параметров стабильного проявления эффектов переключения и памяти, поиск которого достаточно сложен. При работе с тонкими слоями оксидов титана и алюминия был предложен другой принцип возможного изменения свойств активного слоя, используя гетерогенные структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, и их взаимное влияние друг на друга. Выбранные подходы и технологии позволили получить структуры на основе оксидов свинца, титана и алюминия уверенно демонстрирующие биполярное переключение и память (в том числе и многоуровневую).

В этой же главе обсуждается влияние на эффект переключения геометрических факторов и, в первую очередь, толщины слоя PbO. Показано, что существует такое значение толщины слоя оксида свинца, выше которого эффекты переключения и памяти не наблюдаются. Можно предположить, что это обусловлено уменьшением возможного влияния адсорбции кислорода на поверхности слоя и, как следствие, изменением свойств оксидной пленки. Это предположение подтверждается экспериментами в вакууме, когда откачка газа приводит к заметному увеличению сопротивления слоя. Последнее объясняется уменьшением концентрации акцепторных уровней и, как следствие, увеличением степени компенсации полупроводника и ростом сопротивления. Очевидно, что в этом случае тонкие пленки оксида свинца имеют *p*-тип проводимости (хотя в значительной степени компенсированный). Более того, эксперименты показывают, что set-процесс (переход из высокоомного состояния в низкоомное) не наблюдается в вакууме, как и на воздухе, но при толщинах слоев PbO более 600 нм. В этом случае сорбция не может кардинально повлиять на свойства слоев PbO и их качество не соответствует тому, которое требуется для проявления эффектов переключения и памяти. Корреляция между толщиной слоев PbO и атмосферой (вакуум или воздух) убедительно свидетельствует об определяющем влиянии концентрации кислородных вакансий в объеме слоев и сорбции кислорода на поверхности.



В третьей главе приводятся результаты, полученные на структурах Pt/PbO/Pt. Установлено, что структуры на основе тонких пленок оксида свинца, осажденных при 150 °С, отожженных при 580 °С и имеющих толщину 300...600 нм, проявляют эффект переключения между двумя энергонезависимыми состояниями с высоким и низким сопротивлением. На рис. 1 представлена типичная ВАХ структур Pt/PbO/Pt. Видно, что структуры отчетливо демонстрируют эффект переключения сопротивления между двумя энергонезависимыми состояниями. ВАХ нелинейна и симметрична, отчетливо наблюдаются область с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) и гистерезис.

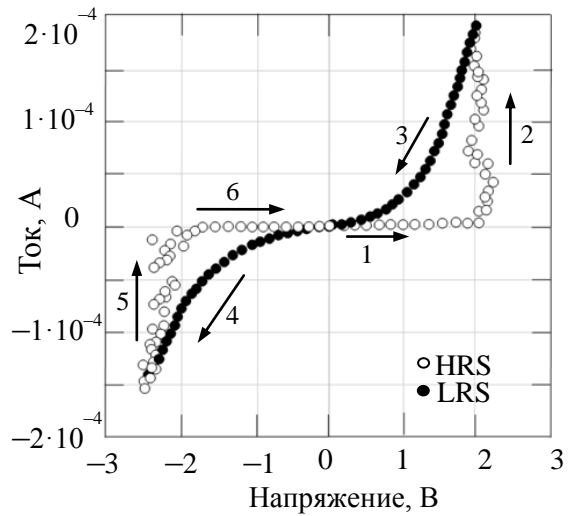


Рисунок 1. – ВАХ структуры Pt/PbO/Pt в линейном масштабе

Принципиальной особенностью переключения структур Pt/PbO/Pt является отсутствие предварительной формовки, т. е. структуры переключаются из высокоомного состояния в низкоомное при подаче рабочего напряжения  $\sim +2$  В непосредственно после завершения всех технологических процедур. Отметим, что отсутствие электроформовки очень важно с практической точки зрения. Следует обратить внимание на то, что применение положительного напряжения также принципиально важно. Попытки осуществить такой переход подачей отрицательного напряжения успехом не увенчались (таким образом можно осуществить только обратный переход – reset). Это свидетельствует в пользу электронного характера процесса переключения, когда важны электронные свойства материала (тип и значение проводимости, высота и ширина барьеров на интерфейсных границах) и тип инжектированных носителей. Исходное состояние системы является высокоомным. Сопротивление системы в высокоомном состоянии (HRS) составляет  $\sim 10^6$  Ом, а в низкоомном (LRS) – около  $10^4$  Ом, т. е. отношение сопротивлений в двух состояниях  $R_{HRS}/R_{LRS} \approx 10^2$ . На рис. 2 представлена ВАХ структур Pt/PbO/Pt, в полулогарифмическом масштабе. Такой вид ВАХ – наглядная демонстрация

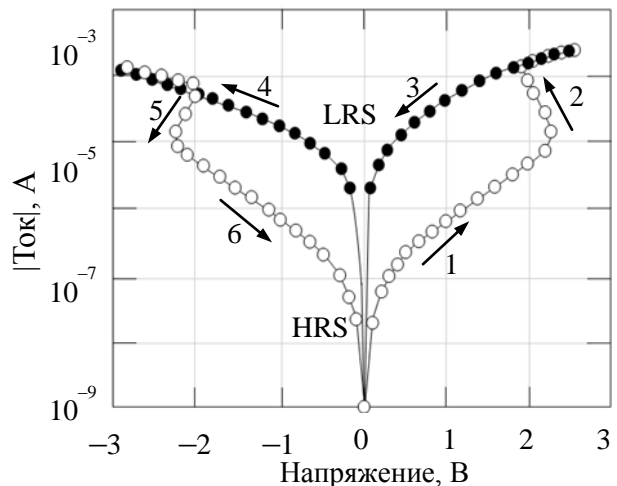


Рисунок 2. – ВАХ структуры Pt/PbO/Pt в полулогарифмическом масштабе

биполярного переключения между двумя энергонезависимыми состояниями. Опираясь на экспериментально измеренные ВАХ структур Pt/PbO/Pt, в работе был проведен анализ механизмов электронного транспорта в двух стабильных состояниях.

На рис. 3 представлена типичная ВАХ структур Pt/PbO/Pt, отчетливо демонстрирующая протекание set-процесса. Видно, что после участка с линейной (омической) зависимостью  $I = f(U)$  следует участок с квадратичной зависимостью, после чего происходит резкой рост тока и вновь выход на квадратичную зависимость. Подобный вид ВАХ позволяет утверждать, что основным механизмом электронного транспорта в структурах Pt/PbO/Pt является ТОПЗ\* в материале с высоким содержанием ловушечных центров, когда при определенной разности потенциалов

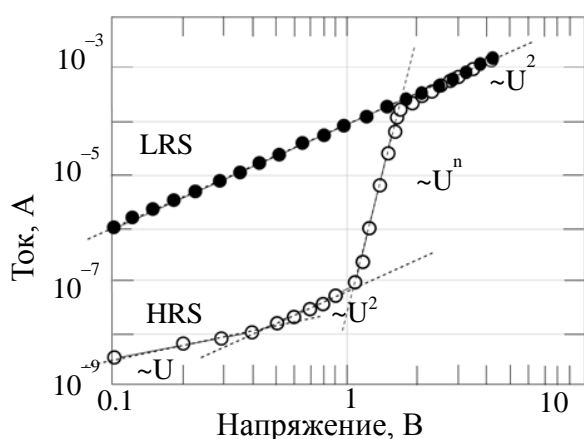


Рисунок 3. – ВАХ структуры Pt/PbO/Pt в двойном логарифмическом масштабе

происходит переход к безловушечному ТОПЗ. В высокоомном состоянии оксид свинца является сильно компенсированным полупроводником ( $\rho \sim 10^8$  Ом·см) с высокой концентрацией донорных и акцепторных уровней. Учитывая, что синтезированные слои являются поликристаллическими, можно полагать, что распределение центров по энергиям носит экспоненциальный характер. Более того, значение удельного сопротивления и величина напряженности поля (при  $U > 1$  В) позволяют сделать вывод о том, что оксид свинца проявляет типичные свойства релаксационного полупроводника, т. е. время дрейфа носителей ( $t$ ) меньше времени максвелловской релаксации ( $\tau_d$ ):

$$\tau_d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{qp_0\mu_p} \geq t = \frac{d^2}{\mu_p U_\Omega}$$

В этом случае ВАХ для ТОПЗ в материале с экспоненциальным распределением ловушечных центров описывается выражением

$$J = q^{1-l} \mu_p N_v \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left( \frac{l}{l+1} \cdot \frac{\varepsilon}{H} \right)^l \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}$$

где параметр  $l = T/T_c = [d(\ln I)/d(\ln U) - 1]$  характеризует распределение ловушечных центров по энергии. Тогда напряжение перехода к безловушечному ТОПЗ можно представить в виде:

$$U_{\text{пзл}} = \frac{qd^2}{\varepsilon} \left[ \frac{9H}{8N_v} \left( \frac{l+1}{l} \right)^l \left( \frac{l+1}{2l+1} \right)^{l+1} \right]^{\frac{1}{l-1}}$$

\* ТОПЗ – токи, ограниченные пространственным зарядом

Видно, что при прочих равных условиях напряжение подобного перехода зависит от концентрации ловушечных центров ( $N$ ) и параметра  $l = T/T_c$ , характеризующего распределение ловушек по энергии. Оба этих параметра определяются свойствами материала и параметрами синтеза тонких слоев оксидов. Последнее подтверждает высказанное ранее предположение о существовании узкого интервала технологических параметров получения структур Pt/PbO/Pt, обладающих уверенным биполярным переключением. Важно отметить, что собственно переключение в низкоомное состояние (set) и его последующее запоминание происходят только после выхода ВАХ на квадратичную ветвь, соответствующую полностью заполненным ловушкам (безловушечный ТОПЗ, закон Мотта–Герни). В этом случае обратная ветвь ВАХ квадратична, т. е. запоминается именно состояние ПЗЛ.

Неотъемлемым свойством процесса переключения является гистерезис, который проявляется на нелинейном участке ВАХ при обеих полярностях напряжения смещения. Его особенностью является переход зависимости  $J = f(U)$  через ноль. Более того, при измерении ВАХ структур Pt/PbO/Pt гистерезис наблюдается на всем нелинейном участке ВАХ независимо от пределов изменения напряжения смещения. В работе анализируются возможные причины этого явления, и делается вывод об определяющей роли эффекта шнурования, существование которого подтверждается областью отрицательного дифференциального сопротивления на ВАХ и независимостью тока от площади электрода на ее нелинейном участке (рис. 4). Все вышесказанное свидетельствует в пользу общепринятой модели, трактующей эффекты переключения и памяти, как процесс формирования и разрыва проводящих каналов (т. е. перехода между двумя устойчивыми состояниями). Однако механизм формирования таких каналов необходимо рассматривать с учетом эффекта шнурования, когда положительная обратная связь обеспечивается заполнением ловушек при инжекции носителей заряда в объем релаксационного полупроводника. В этом случае эффект переключения обеспечивается сугубо электронными процессами, приводящими к изменению положения уровня Ферми и, как следствие, сопротивления материала проводящих каналов. В этом контексте проанализируем основные параметры переключающихся МОМ-структур на

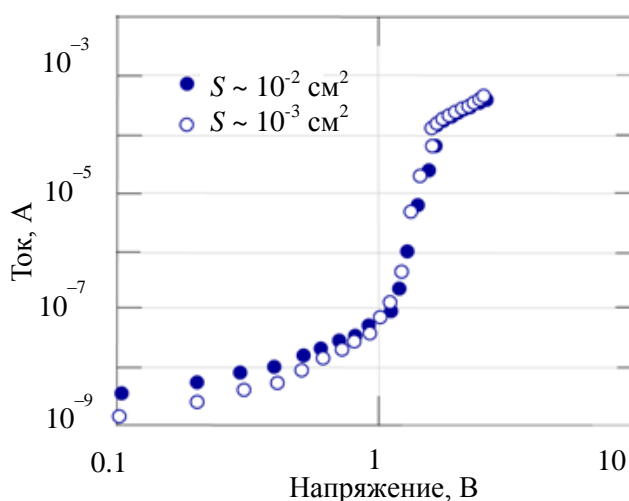


Рисунок 4. — ВАХ системы при изменении площади верхнего электрода

примере данной работы и литературных данных. Привлечение последних, необходимо, чтобы подчеркнуть определенную схожесть параметров, несмотря на существенные различия материалов (состав, ширина запрещенной зоны, удельное сопротивление и т. п.), толщин слоя оксида, геометрии электродов и т. п. Под «схожестью параметров» будем понимать отношение сопротивлений в двух состояниях (как правило,  $R_{HRS}/R_{LRS} \approx 10^2$ ), значения напряжения переключения (обычно при биполярном переключении  $U_{on} \approx U_{off} \approx 1 - 2$  В). На наш взгляд, понять это можно, опираясь на предлагаемый подход к объяснению эффектов переключения. Действительно, в рамки эффекта шнурования хорошо укладывается изменение сопротивления на два порядка в результате переключения между двумя энергонезависимыми состояниями (рис. 5).

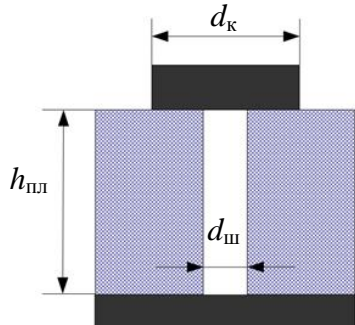


Рисунок 5. – МОМ-структура:

$d_к$  – диаметр контакта,

$d_ш$  – диаметр шнура,

$h_пл$  – толщина пленки

Пусть  $R_{HRS}/R_{LRS} = 10^2$  тогда, если полагать, что изменение сопротивления связано с изменением концентрации носителей заряда и в процессе задействован весь объем, можно оценить возможное изменение положения уровня Ферми в материале следующим образом:

$$\frac{n_H}{n_L} = \frac{N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_{F1}}{kT}\right)}{N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_{F2}}{kT}\right)} = \exp\frac{E_{F1} - E_{F2}}{kT}.$$

Откуда разность в положении уровней Ферми оказывается  $\approx 0,1$  эВ. Это значение мало, намного меньше ширины запрещенной зоны оксидов, и потому трудно предполагать, что такое изменение и есть различие в двух энергонезависимых состояниях системы. Оценим, как может измениться эта величина (соответственно и концентрация носителей заряда) в предположении формирования шнура диаметром  $10^{-5}$  см. В этом случае

$$\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}} = \frac{\rho h_{пл}}{S_к} \frac{S_ш}{\rho_ш h_{пл}} = \frac{\rho}{\rho_ш} \frac{S_ш}{S_к} = 10^2.$$

Тогда, полагая, что удельное сопротивление  $PbO \approx 10^8$  Ом·см, получим  $\rho_ш = \rho S_ш / 10^2 S_к = 0,1$  Ом·см. Принимая  $\mu = 5$  см<sup>2</sup>/В·и учитывая, что  $1/\rho = en\mu$ , получим  $n \approx 1,2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В этом случае изменение концентрации носителей заряда при переходе из высокоомного состояния в низкоомное будет не менее 10 порядков. При этом изменение положения уровня Ферми следует ожидать не менее чем на 0,6 эВ. Исследование температурных зависимостей сопротивления в двух стационарных состояниях системы Pt/PbO/Pt также однозначно указывает на образование проводящих каналов в оксидной матрице (рис. 6). В высокоомном состоянии наблюдается типичное для полупроводника уменьшение сопротивления с ростом

температуры с энергией активации 0,3 и 0,8 эВ. В низкоомном состоянии поведение более сложное и обусловлено двумя механизмами: сначала наблюдается рост сопротивления проводящего канала («металлический» характер зависимости), а затем по мере роста температуры задействуется полупроводниковый объем. Следует отметить, что характер зависимости при повышенной температуре будет определяться не только электронными процессами в объеме пленки, но возможным изменением состояния поверхности.

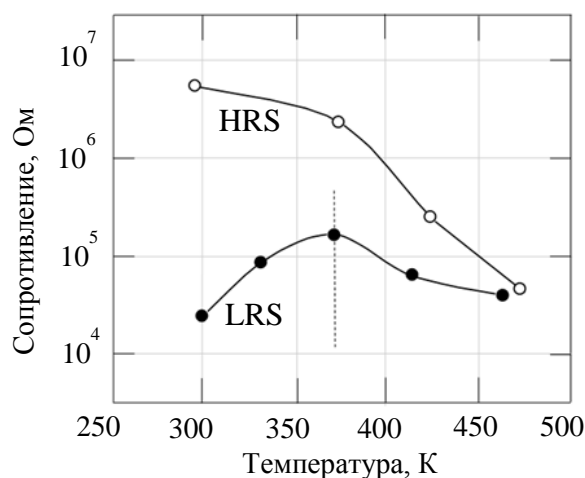


Рисунок 6. – Температурная зависимость сопротивления структуры Pt/PbO/Pt

Таким образом, основным механизмом электронного транспорта в структурах на основе тонких пленок оксида свинца является ТОПЗ с концентрацией ловушечных центров порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , который сопровождается шнурованием тока за счет развития флуктуационной неустойчивости в системе с перегретым электронным газом. Механизм биполярного переключения в структурах Pt/PbO/Pt носит электронный характер и обусловлен процессами инжекции и захвата подвижных носителей заряда противоположного знака на ловушечные центры. Эффект долговременной энергонезависимой памяти определяется формированием потенциальных барьеров за счет неоднородного распределения потенциала на границе областей с сильно различающимися значениями, а возможно, и типом проводимости.

Таким образом, структуры на основе тонких пленок оксида свинца, демонстрируя устойчивое биполярное переключения, являются, в определенной степени, «эталонными» структурами с переключением сопротивления. Можно выделить основные характеристики структуры Pt/PbO/Pt, подтверждающие это качество: отсутствие формовки; биполярное переключение, оптимальные значения напряжения переключения, отношение сопротивлений  $\sim 10^2$ , длительное время хранения (не менее 3 лет). Понятно, что отмеченные характеристики определяются как свойствами полупроводникового материала, обусловленными его природой, так и технологией МОМ-структур. Среди этих свойств выделим, как наиболее принципиальные, следующие: 1) оксид свинца является широкозонным, сильно компенсированным, высокоомным полупроводниковым соединением (требование «полупроводниковости» подразумевает существование способа легирования материала, для оксидов это, как правило, управление концентрацией кислородных вакансий в объеме материала); 2) вероятно должно существовать ограничение по

толщине пленки оксида (сверху). Наконец, определенное внимание надо уделять свойствам контактных систем в МОМ-структурах – как собственно материалу контакта, так и приконтактным областям.

**Четвертая глава** посвящена результатам исследования гетерогенных структур Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Me и Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Вариация последовательности слоев оксидов алюминия и титана преследовала исследовательские цели. Предполагалось, что это позволит расширить функциональные возможности и улучшить параметры рабочих структур с эффектом резистивного переключения и памяти. Формально синтезированные МОМ-структуры являются симметричными, однако имеют различные электрические свойства: например, сопротивление структур после изготовления отличается на 7 порядков. Структуры с нижним слоем оксида алюминия в исходном состоянии обладают сопротивлением  $2 \cdot 10^5$  Ом, а структуры с инверсным расположением слоев –  $8 \cdot 10^{12}$  Ом.

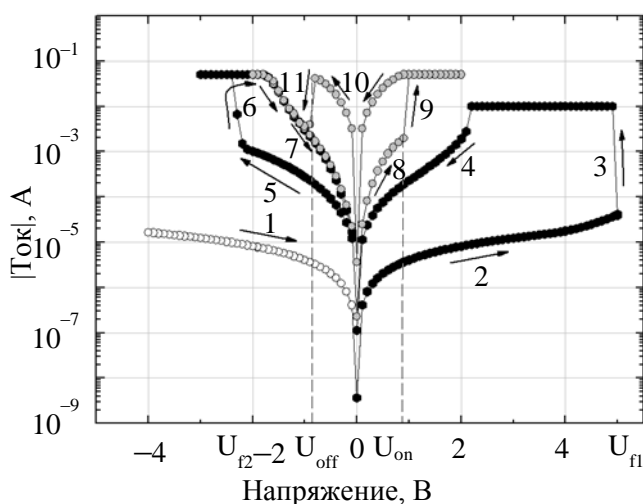


Рисунок 7. – ВАХ структур Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt

Типичная ВАХ структур Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt представлена на рис. 7. Особенностью этих структур является предварительная двухстадийная электроформовка. Первая стадия формовки (2 → 3 → 4) при напряжении +5 В приводит к промежуточному состоянию с сопротивлением  $8 \cdot 10^3$  Ом (начальное сопротивление  $2 \cdot 10^5$  Ом). Это является результатом необратимого пробоя слоя оксида алюминия, что подтверждается экспериментально при вариации толщины слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 5 до 20 нм, когда ее рост приводит увеличению напряжения первой формовки, не изменяя параметров последующих стадий. Вторая стадия протекает при

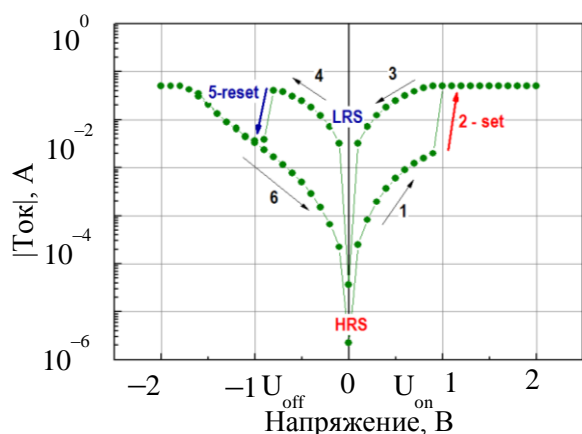


Рисунок 8. – Биполярное переключение структур Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt

подаче на верхний электрод напряжения  $-2,2$  В (5 → 6 → 7). В результате структура изменяет свое состояние от промежуточного до высокоомного с сопротивлением системы  $2,5 \cdot 10^3$  Ом, после чего наблюдается и устойчивое биполярное переключение (7 → 8 → 9 → 10 → 11). Процесс переключения структуры Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt без формовки изображен на рис. 8. Отчетливо видно переключение между двумя состояниями,

различающимися по сопротивлению на 2 порядка. С целью исследования влияния атмосферы на возможность переключения структур, в качестве материалов верхних электродов (помимо Pt), использовались Al и Au, а ВАХ снимались в вакууме и на воздухе. Известно, что Pt-пленки (в отличие от пленок Au и Al) обладают высокой газопроницаемостью. Вероятно, по этой причине при использовании Au и Al в качестве верхнего электрода заметного влияния атмосферы на способность к переключению не наблюдалось, в то время как, для Pt-электродов в вакууме наблюдалась деградация эффекта переключения. Этот факт косвенно подтверждает существенную роль вакансий по кислороду и возможность обмениваться кислородом со средой. Очевидно, что в вакууме этот обмен является односторонним, что ведет к необратимой потере кислорода и в конечном счете – к деградации структуры (т. е. к потере способности к переключению).

В структурах с инверсным расположением оксидных слоев Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt наблюдалось многоуровневое переключение и память. Технологические особенности синтеза привели к значительному

росту сопротивления по сравнению с обсуждаемыми выше структурами (более чем на 7 порядков). Очевидно, что такое сопротивление может обеспечить только слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, учитывая его удельное сопротивление ( $10^{13} \dots 10^{15}$  Ом·см), и в этом случае практически все подаваемое напряжение будет падать на этом слое. Анализ экспериментальных ВАХ структур Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt выявил уверенное многоуровневое переключение сопротивления, причем без предварительной формовки. Уровень переключения определяется только отрицательным напряжением (рост по абсолютной величине), уменьшающим запоминаемое сопротивление. На рис. 9 представлена типичная ВАХ структур (для удобства восприятия приведены три уровня переключения сопротивления). На рис. 10 представлена зависимость сопротивления от числа циклов переключения для семи уровней переключения, свидетельствующая о стабильности процесса. Механизм многоуровневого переключения связан с

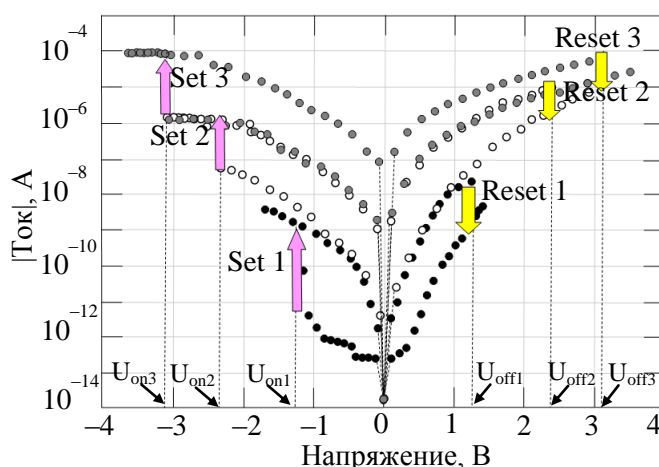


Рисунок 9. – ВАХ Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt (3 уровня)

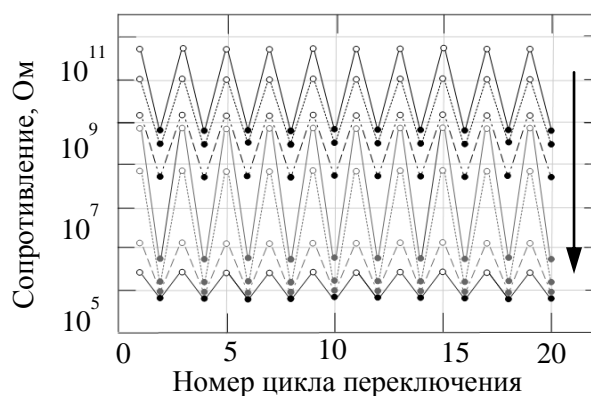
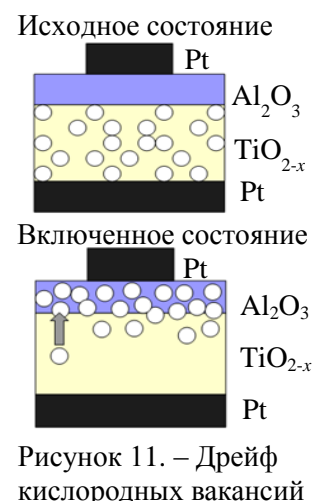


Рисунок 10. – Зависимости сопротивления в двух состояниях от номера цикла (7 уровней)



дрейфом вакансий по кислороду из  $\text{TiO}_{2-x}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при отрицательном напряжении на верхнем электроде (рис. 11). Увеличение концентрации вакансий по кислороду приводит к увеличению концентрации ловушек в запрещенной зоне  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,5 эВ), что в свою очередь приводит к появлению проводимости в слое оксида алюминия (рис. 12). Концентрация ловушек зависит от приложенного напряжения, именно поэтому можно наблюдать изменение проводимости и, как следствие, - уровней переключения. Прыжковый транспорт по ловушечным центрам объясняет



сильную зависимость проводимости при небольшом изменении потенциала на верхнем электроде. (Изменение проводимости на 7 порядков соответствует изменению концентрации центров  $\sim$  в 30 раз). В этом случае зависимость проводимости структуры (слоя оксида алюминия) от разности потенциалов между электродами (и, как предполагается, от концентрации локализованных состояний ( $N$ ) в зоне проводимости оксида алюминия), определяется механизмом прыжкового транспорта, когда проводимость обусловлена неупругим туннелированием между ближайшими центрами. Тогда сопротивление слоя диэлектрика будет определяться сеткой случайных сопротивлений (сеткой Абрахамса–Миллера) и, в первом приближении, перколяционным радиусом  $r = 0,085N^{1/3}$  и может быть записано в виде

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{1,73}{aN^{1/3}}\right),$$

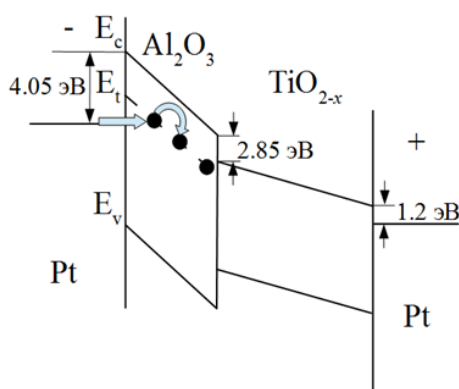


Рисунок 12. – Зонная диаграмма структуры Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt

где  $a = \varepsilon \frac{\hbar^2}{m^*e^2}$  – боровский радиус. Оценки показывают, что изменение проводимости на 7 порядков соответствует изменению концентрации центров  $\sim$  в 30 раз. Инжекция в объем может осуществляться двумя способами: термоэлектронная (надбарьерная) и полевая (Фаулер-Нордгейм и термостимулированная) эмиссия. Оценки

показывают, что лимитирующим фактором определяющим проводимость слоя оксида алюминия при изменении концентрации кислородных вакансий является прыжковый транспорт по ловушечным центрам.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Методом ВЧ-магнетронного напыления получены МОМ-структуры Rна основе пленок оксида свинца толщиной 300...600 нм, демонстрирующие биполярное переключение между двумя устойчивыми состояниями. Напряжение переключения



из высокоомного состояния в низкоомное и обратно, составляет  $\pm 2$  В. Особенностью процесса является отсутствие электроформовки.

2. Экспериментально установлено, что существует узкий интервал технологических параметров, определяющий эффекты переключения и памяти в структурах Pt/PbO<sub>x</sub>/Pt. Показано, что МОМ-структуры с толщиной слоя оксида свинца выше 600 нм не проявляют эффекта переключения сопротивления.

3. Экспериментально измеренные ВАХ структур Pt/PbO/Pt являются симметричными, нелинейными, с ярко выраженной областью ОДС.

4. Основным механизмом электронного транспорта в структурах Pt/PbO<sub>x</sub>/Pt является ТОПЗ в материалах с высокой концентрацией ловушечных центров, сопровождаемый шнурованием тока.

5. Биполярное переключение в МОМ-структурах носит электронный характер и обусловлено процессами инжекции и захвата носителей заряда противоположного знака на ловушечные центры. Эффект памяти определяется формированием потенциальных барьеров при неоднородном распределении потенциала на границе областей с разным значением величины и типа проводимости, возникающей при заполнении вакансий в результате инжекции носителей заряда.

6. Структуры Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt требуют предварительной двухстадийной электроформовки. На первой стадии происходит пробой слоя оксида алюминия, что подтверждается данными эксперимента с разной толщиной слоя оксида алюминия.

7. После электроформовки структуры Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt демонстрируют стабильное биполярное переключение при низком напряжении  $\pm 0,8$  В. Активным (переключающимся) слоем в структурах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt является слой TiO<sub>2</sub>.

8. Структуры с инверсным расположением слоев оксидов Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt не требуют предварительной формовки и демонстрируют многоуровневое переключение, определяемое прикладываемым напряжением. Изменение сопротивления при вариации напряжения смещения (1,5...3,6 В) составляет 7 порядков по величине. Активным слоем в системах Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt является слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а слой TiO<sub>2</sub> выступает в роли резервуара кислородных вакансий.

9. Механизм многоуровневого переключения в структурах Pt/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt носит электронный характер и определяется изменением концентрации вакансий по кислороду в слое оксида алюминия за счет их дрейфа из оксида титана и как следствие увеличением прыжковой проводимости, определяемой вероятностью неупругого туннелирования между ловушечными центрами. Низкотемпературные измерения однозначно подтверждают электронный характер механизма переключения сопротивления.

**Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Alekseeva, L. Resistive switching characteristics in memristors with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  bilayers / L. Alekseeva, T. Chikyow, T. Nabatame, A. Petrov // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 55. – № 8S2. – P. 08PB02.
2. Алексеева, Л.Г. Биполярное резистивное переключение в наноструктурированных пленках оксида свинца / Л.Г. Алексеева, А.А. Петров, Д.А. Чигирев // Вакуумная техника и технология. – 2015. – Т 25. – №2. – С. 14.
3. Алексеева, Л. На пути к нейроморфной мемристорной компьютерной платформе / Л. Алексеева, А. Иванов, В. Лучинин, А. Петров, А. Романов, Т. Chikyow, Т. Nabatame // Наноиндустрия. – 2016. – № 1 (63). – С. 94.
4. Алексеева, Л. Г. Новая компонентная база. Мемристор / Л. Г. Алексеева, А. С. Иванов, В. В. Лучинин, А. А. Петров, А. А. Романов, Д. А. Чигирев, Т. Chikyow, Т. Nabatame // Нано- и микросистемная техника. – 2016. – Вып. 18. – №. 5. – С. 273.

**Публикации в прочих изданиях:**

- Alekseeva, L.G. Electron transport and memory effect in Pt-PbO-Pt thin film structures / L. G. Alekseeva, D. A. Chigirev, G. P. Kramar, A. A. Petrov // Физика и технология микро- и наносистем. Карбид кремния и родственные материалы: Тезисы докладов 15-й научной молодежной школы. – 8-9 октября 2012. – Санкт-Петербург– СПб.: Изд-во ЗАО “КопиСервис”. – С. 35.
- Алексеева, Л. Г. Биполярное резистивное переключение в наноструктурированных пленках оксида свинца / Л. Г. Алексеева, А. А. Петров, Д. А. Чигирев // Динамика нелинейных дискретных электротехнических и электронных систем: материалы 10-й всероссийской научно-технической конференции. – 7 июня 2013г. – Чебоксары: Изд-во Чувашского университета. – С. 256
- Alekseeva L.G. Chigirev D.A. Petrov A.A. Bipolar resistive switching characteristics in PbO thin films / Alekseeva L.G. Chigirev D.A. Petrov A.A. // Материалы и технологии гибкой электроники: Тезисы докладов 16-той научной молодежной школы с международным участием. – 12 ноября 2013. – Санкт-Петербург. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. – С. 33.
- Алексеева, Л. Г. Эффекты резистивного переключения и памяти в наноструктурированных пленках оксида свинца / Л. Г. Алексеева, А. А. Петров // «ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ» Материалы XIII Международной конференции, Санкт-Петербург. – 2-6 июня 2014. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. – С. 148.
- Alekseeva, L. Bipolar Resistive Switching in PbO Nanoscale Thin Films / L. Alekseeva, A. Petrov, D. Chigirev // 2016 IEEE NW Russia Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference. – February 2 - 3, 2016, Venue: St.Petersburg Electrotechnical University “LETI”, St. Petersburg, Russia – P. 45.
- Алексеева, Л. Г. Эффекты переключения и памяти в тонкопленочных структурах Pt-PbO-Pt / Л. Г. Алексеева, В. П. Афанасьев, А. А. Петров, Д. А. Чигирев // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов VIII Международной конференции. – 2-5 июля 2012года. – Санкт-Петербург. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 396.
- Alekseeva, L. Resistive switching and memory effects in metal oxide thin films grown by atomic-layer deposition / L. Alekseeva, D. Chigirev, T. Chikyow, T. Nabatame, E. Osachev, A. Petrov, A. Romanov // INC 11 Japan NanoDay, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, May 11-13, 2015
- Alekseeva, L. Resistive Switching and Memory Effects in BE-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ -TE and BE-Pt/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ -TE Systems Fabricated by Atomic Layer Deposition / L. Alekseeva, A. Petrov, A. Romanov, T. Chikyow, T. Nabatame, D. Chigirev, E. Osachev // Dielectric Thin Films for Future Electron Devices (Science and Technology) IWDTF-2015, November 2-4, 2015, Miraikan, National Museum of Emerging Science and Innovation, Tokyo, Japan, P.65
- Alekseeva, L. Resistive switching characteristics in memristors with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  bilayers / L. Alekseeva, A. Ivanov, V. Luchinin, A. Petrov, T. Nabatame, T. Chikyow// INC12, MAY 10-12, 2016, Leuven Belgium