



УДК 537.622;544.015.4

DOI: 10.22184/NanoRus.2019.12.89.237.240

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

FUNCTIONAL PROPERTIES OF ANISOTROPIC PEROVSKITE COMPOUNDS IN MEMRISTOR STRUCTURES FOR APPLICATION IN ELECTRONICS

ТУЛИНА НАТАЛЬЯ АЛЕКСЕЕВНА¹
tulina@issp.ac.ru

TULINA NATALIYA A.¹
tulina@issp.ac.ru

РОССОЛЕНКО АННА НИКОЛАЕВНА¹

ROSSOLENKO ANNA N.¹

ШМЫТКО ИВАН МИХАЙЛОВИЧ¹

SHMYTKO IVAN M.¹

ИВАНОВ АНДРЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ³

IVANOV ANDREY A.³

ИОНОВ АНДРЕЙ МИХАЙЛОВИЧ¹

IONOV ANDREY M.¹

БОЖКО СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ¹

BOZHKO SERGEY I.¹

СИРОТКИН ВАДИМ ВЛАДИМИРОВИЧ²

SIROTKIN VADIM V.²

БОРИСЕНКО ИВАН ЮРЬЕВИЧ²

BORISENKO IVAN YU.²

ТУЛИН ВЯЧЕСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ²

TULIN VYACHESLAV A.²

¹ Институт физики твердого тел РАН
142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

¹ Institute of Solid State Physics of RAS
2 Ac. Ossipyan St., Chernogolovka, 142432, Russia

² Институт проблем микроэлектроники
и чистых веществ РАН
142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6

² Institute of Microelectronics Technology and High Purity
Materials of RAS

³ Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»
115409, Россия, г. Москва, Каширское ш., 31

6 Ac. Ossipyan St., Chernogolovka, 142432, Russia
³ National Research Nuclear University MEPHI,
31 Kashirskoe Highway, Moscow, 115409, Russia

На примере исследования биполярного эффекта резистивных переключений в гетеропереходах на основе четырех классов высокотемпературных сверхпроводников (вТСП): $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (BSCCO), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (YBCO), $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_{3-x}$ (KBVO), $\text{Nd}_{1.86}\text{Ce}_{0.14}\text{CuO}_4$ (NCCO), показано, как, используя функциональные свойства вТСП, формировать мемристорных структуры на их основе. Такие свойства, как претерпевать переход металл–диэлектрик при кислородном допировании, анизотропия электронного транспорта, существование резервуаров заряда, через которые осуществляется допирование проводящих медь-кислородных областей, — это те главные функциональные свойства вТСП, которые позволяют их использовать в мемристорах.

Ключевые слова: память на резистивных переключениях; гетероструктуры; высокотемпературные сверхпроводники; перовскиты; оксиды металлов; кислородное допирование; переход металл — изолятор.

The paper highlights bipolar resistive switching in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$, $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_{3-x}$ single crystal- and $\text{Nd}_{1.86}\text{Ce}_{0.14}\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ epitaxial film-based heterostructures. The results are discussed in terms of fundamental properties of the parent HTSC compounds — antiferromagnetic metal-insulator due to oxygen doping. The formation and decay of a percolation channel during switching has been numerically simulated.

Keywords: resistive switching memory; heterostructures; metal oxides; Schottky diode; charge transport; oxygen vacancies.

Биполярный эффект резистивных переключений (БЭРП) наблюдается в широком спектре мемристорных структур с диэлектрическим слоем, состоящим как из простых оксидов, так и сложных соединений. В этой работе рассмотрены исследования БЭРП в структурах на основе высокотемпературных

сверхпроводящих соединений (вТСП), в которых, используя функциональные свойства вТСП, получили мемристорных структуры. Несколько важных факторов следует выделить. Первый: родительские соединения вТСП — антиферромагнитные Моттовские диэлектрики и допирование кислородом



стимулирует переход металл – изолятор (МИ) [1]. Это обстоятельство является ключевым функциональным свойством ВТСП для формирования мемристорных гетероструктур на их основе в целях реализации БЭРП. Как следует, например, из фазовой диаграммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) [1], при содержании кислорода от 6 до 6,5 YBCO является диэлектриком, обозначим эту фазу как YBCO₆; при содержании кислорода от 6,5 до 7 YBCO является сверхпроводником, обозначим эту фазу как YBCO₇.

Второй: все исследованные классы сверхпроводников сильно анизотропные квазидвумерные проводники с проводящими медь (висмут) оксидными слоями (ОС), разделенными изолирующими резервуарами зарядов (РЗ). Именно это обстоятельство позволяет регулировать электрическим полем тип проводимости на микроуровне. И следует отметить, что все структуры с БЭРП выполнены на *c*-ориентированных монокристаллах и также *c*-ориентированных эпитаксиальных пленках.

Третий: все изучаемые переходы можно разделить на структуры с вертикальной геометрией и планарной. Первый тип — это симметричные металл – изолятор – металл (МИМ) переходы с микро- или наноразмерами. Планарные структуры — это также M(top) – И – M(bottom) переходы, но микроразмер формируется электродом (как правило, top electrode (TE)), диаметр которого значительно меньше общего размера структуры (это могут быть и микроконтакты шарвинского типа, и распыленные электрические электроды). В наших работах было показано, что в таких планарных структурах на резистивные переключения значительное влияние оказывает топология распределения электрического поля $E(x, y, z)$. (Отметим, что *везде здесь имеется в виду поле тока* $E: J = \sigma \cdot E$, которое не всегда можно определить, как обычно считается $E = V \cdot e/d$, где V — приложенное напряжение к структуре на размере d .) Подчеркнем важность этого обстоятельства. В большинстве работ не анализируется, как распределяется электрическое поле в структуре и как это распределение меняется в процессе переключений. В работах [2] подчеркивается *ключевая роль неоднородного распределения поля* в планарных структурах и показывается, что в этом случае возникают области с максимальной напряженностью электрического поля (критические области), в результате на краю верхнего контакта формируется *перколяционный путь в форме кольца* [3–5].

И, наконец, существенным условием для наблюдения эффекта является наличие поверхностного слоя (обедненного носителями) на размерах порядка 10 нм с проводимостью, отличной от объемной.

Таким образом, из исследований БЭРП в ВТСП следует:

1. На поверхности монокристаллов и эпитаксиальных пленок ВТСП, ориентированных (001), в результате деградации по кислороду в резервуарах заряда возникает диэлектрический слой на глубине порядка 10 нм. Это фундаментальное свойство позволяет использовать МИМ-гетеропереходы на основе перовскитных соединений типа ВТСП в создании мемристоров с резистивными переключениями в основе.
2. Полярность переключений и величина эффекта в электронно-допированных и дырочно-допированных соединениях отражает характер кислородного допирования этих соединений [6].
3. Токперенос в метастабильных высокооомных состояниях исследованных ГП аппроксимируется поведением двух диодов, включенных навстречу друг другу.
4. Переключения в структурах на основе ВТСП носят многоуровневый характер. Сегодня это обстоятельство предлагается использовать в области нейровычислений.

На рис. 1 показаны примеры ВАХ с резистивными переключениями в гетероструктурах на основе эпитаксиальных пленок высокотемпературного сверхпроводника YBCO. Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ были получены методом импульсного лазерного напыления [2, 3]. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины $\text{SrTiO}_3(100)$, (010) и (001) размерами $5 \times 10 \text{ мм}^2$. Пленки атестовывались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского анализа. По данным рентгеноструктурных исследований, пленки являются эпитаксиальными с ориентацией плоскости поверхности (001), (010) и (001) соответственно. Степень разориентации доменов кристаллитов в пленках была меньше 0,3 градуса. Толщина пленки для различных образцов менялась от 200 до 500 нм, пленки отжигались для получения максимальной стехиометрии с $T_c = 90 \text{ К}$ в инертной атмосфере либо в среде кислорода. Мезоскопические гетероструктуры YBCO₇/YBCO₆/Ag были двух типов. Первые — микроконтактного типа и вторые создавались методом фотолитографии. Микроконтактные переходы получали подведением металлической иглы в микроманипуляторе к поверхности as grown пленки либо напыляли серебро через маску. Надо отметить, что базовые серебряные электроды вжигались лазером в пленку, чтобы не было паразитных сигналов и можно было реализовать структуры планарной геометрии. Сформированная литографией структура YBCO₇/YBCO₆/Ag имела контактное окно $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ или $50 \times 50 \text{ мкм}^2$. Полученные гетеропереходы исследовались на предмет обнаружения резистивных переключений, измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ), температурная зависимость сопротивления структур. Изменяя внешние параметры (частоту, величину напряжения электрического поля, прикладываемое к гетероконтакту), получали разные метастабильные On-Off-состояния. Для реализации переключений необходимо соблюдать следующие условия: базовый контакт должен иметь сопротивление, значительно меньшее, чем интерфейс, в интерфейсе должна присутствовать система подвижных зарядов. И следует подчеркнуть: именно резистивные свойства интерфейса должны были определять общий уровень сопротивления гетероструктуры [1]. Медьсодержащие ВТСП отличаются сильной анизотропией сопротивления ($\rho_x/\rho_{ab} \sim 10^4$) [16, 17]. Поэтому для формирования гетероструктур подходили только пленки с ориентацией [110], [010], [100]. Как видно из рис. 1, ВАХ гетероконтакта демонстрирует переключения из одного метастабильного состояния Off (выключенное) в другое On (включенное), когда ВТСП находится при отрицательном потенциале относительно нормального электрода, что характерно для проявления БЭРП в дырочно-допированных системах [6]. Переключения начинаются с некоторого порогового напряжения, и величина эффекта зависит от величины приложенного напряжения. Надо отметить, что переключения в исследованных структурах наблюдаются после предварительной тренировки, когда в структуре формируется перколяционный путь. В литературе это обозначается как электроформинг.

На рис. 1 показаны примеры ВАХ гетеропереходов в планарной геометрии с разной площадью верхнего электрода. Полученные гетероструктуры стабильно демонстрируют эффект резистивного переключения более 100 циклов с отношением сопротивлений ($K_{ЭС} = R_{OFF}/R_{ON} 10-100$) при условии ограничения тока. При определенном уровне тока структуры могут деградировать. Высокоомная ветвь ВАХ контактов имеет диодный характер и аппроксимируется токпереносом двух диодов, включенных навстречу друг другу [4, 5]. Переключения начинаются с некоторого порогового напряжения, могут реализоваться несколько ветвей. Величина эффекта зависит от площади

контакта, от толщины слоя диэлектрика и способа получения верхнего электрода.

На рис. 2 показано изменение КЭС (нормированного на максимальное значение при медленной развертке) от частоты приложенного напряжения в гетероконтактах $YBCO_7/YBCO_6/Ag$. При увеличении частоты приложенного напряжения увеличивается напряжение переключений, а величина изменения сопротивления во включенном и выключенном состояниях (колоссальное электросопротивление) уменьшается, ветви включенного и выключенного состояния «схлопываются» (осциллограммы на рис. 2). В других классах сверхпроводников максимальные частоты наблюдения БЭРП были значительно выше [7]. Эффект влияния частоты и амплитуды напряжения на БЭРП в планарных структурах — прямое подтверждение справедливости модели критической напряженности электрического поля.

На основе экспериментальных результатов в работах [3–5] численными методами создана модель критической области электрического поля, объясняющая механизм резистивных переключений в исследованных гетероструктурах.

На рис. 3 показаны пример расчета ВАХ гетероперехода на основе эпитаксиальной пленки $YBCO$ со стабильными резистивными переключениями, эквивалентные схемы основных ветвей ВАХ и модельные расчеты формирования и распада перколяционного канала в модели «критической области электрического поля», рассмотренной в работах [3–5]. Согласно этой модели изменение резистивных свойств описанной выше гетероструктуры при подаче на ее контакты напряжений разной полярности связывается с возникновением (или разрушением) «проводящего канала» через диэлектрический слой. При этом предполагается, что изменение удельной проводимости происходит в тех частях указанного слоя, в которых достигается напряженность электрического поля, превышающая некоторое критическое значение. Математическое описание модели основано на уравнении растекания тока: $\nabla(\sigma \nabla \varphi) = 0$, которое позволяет по распределению в гетероструктуре удельной проводимости σ определять численными методами распределение потенциала электрического поля φ , а затем и распределение напряженности электрического поля. Исходное состояние гетероперехода с БЭРП — диод Шоттки (ветвь ВАХ 01). При достижении определенного напряжения на краю контакта возникает первая область, в которой достигается критическая напряженность электрического поля. В результате эффекта Пула — Френкеля в этой области увеличивается число носителей, начинается туннелирование носителей и свойства гетероструктуры изменяются, сопротивление уменьшается (ветвь 2-3). По мере увеличения напряжения формируется канал с повышенной проводимостью. Когда канал повышенной проводимости достигнет внутренней границы $YBCO_7/YBCO_6$, образуется диод, противоположно направленный первому. При этом меняется распределение электрического поля. Параллельно с этим достаточно быстрым процессом кислородные ионы диффундируют к вакансиям. Число носителей увеличивается, диодность пропадает, электрод переходит в омическое состояние. Тем самым завершается образование канала в метастабильном *on*-состоянии в виде *кольца*. В реальной экспериментальной ситуации технологические неоднородности приводят, по-видимому, к созданию нескольких каналов и множественных ветвлений ВАХ (рис. 1). Далее формируется низкоомное состояние (ветвь 3-4). На ветви 4-0 происходит переход в высокоомное состояние. Началом процесса распада проводящего канала, видимо, является обратная электродиффузия

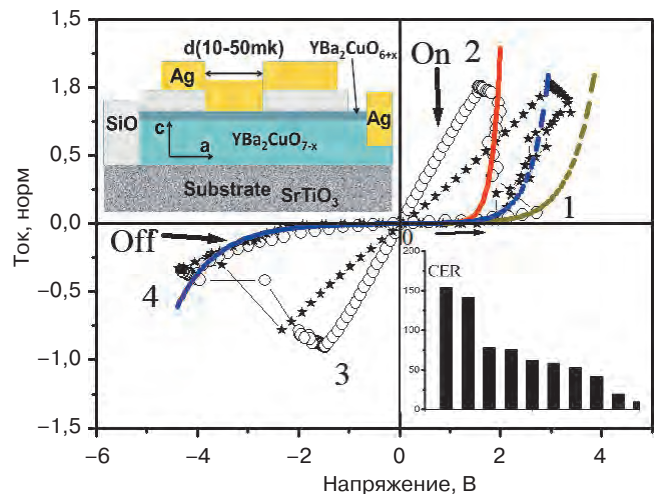


Рис. 1. Примеры ВАХ с резистивными переключениями в гетероструктурах на основе эпитаксиальных пленок высокотемпературного сверхпроводника $YBCO$, сплошные линии — аппроксимация различных ветвей ВАХ токопереносом двух диодов, включенных навстречу друг другу, в правом нижнем углу — значения колоссального сопротивления (КЭС) в исследованных гетероконтактах. КЭС равно отношению сопротивления в *off*-состоянии к сопротивлению в *on*-состоянии

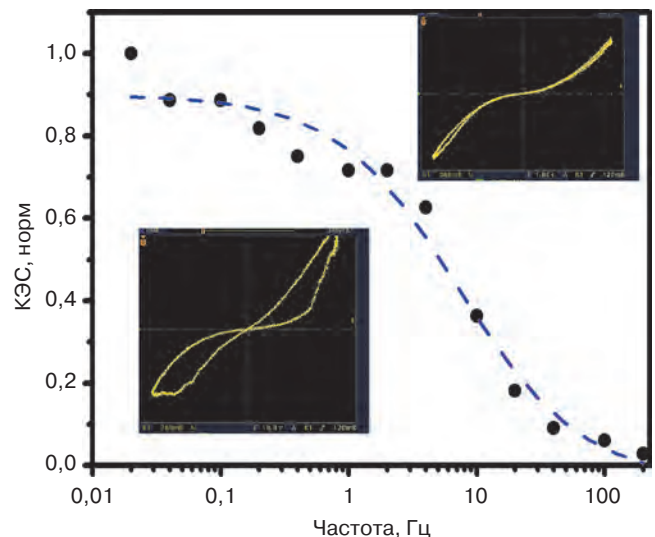


Рис. 2. КЭС от частоты в гетероконтактах $YBCO_7/YBCO_6/Ag$

кислорода и вакансий, захват носителей в ловушки, перераспределение вакансий, восстановление *off*-состояния.

Таким образом, резистивные переключения в изученных структурах есть результат трех процессов, имеющих разные характерные времена:

- 1) изменения числа носителей, видимо, за счет накопления неосновных носителей в объеме пленки;
- 2) эффект поля, образование доменов с повышенной плотностью носителей и изменение конфигурации электрического поля, связанное с первым и вторым процессом;
- 3) электродиффузия кислорода, которая формирует резистивные свойства интерфейса, создает параллельный резистивный канал.

Результаты исследования влияния частоты на КЭС в изученных структурах в рамках модели параллельных диодов

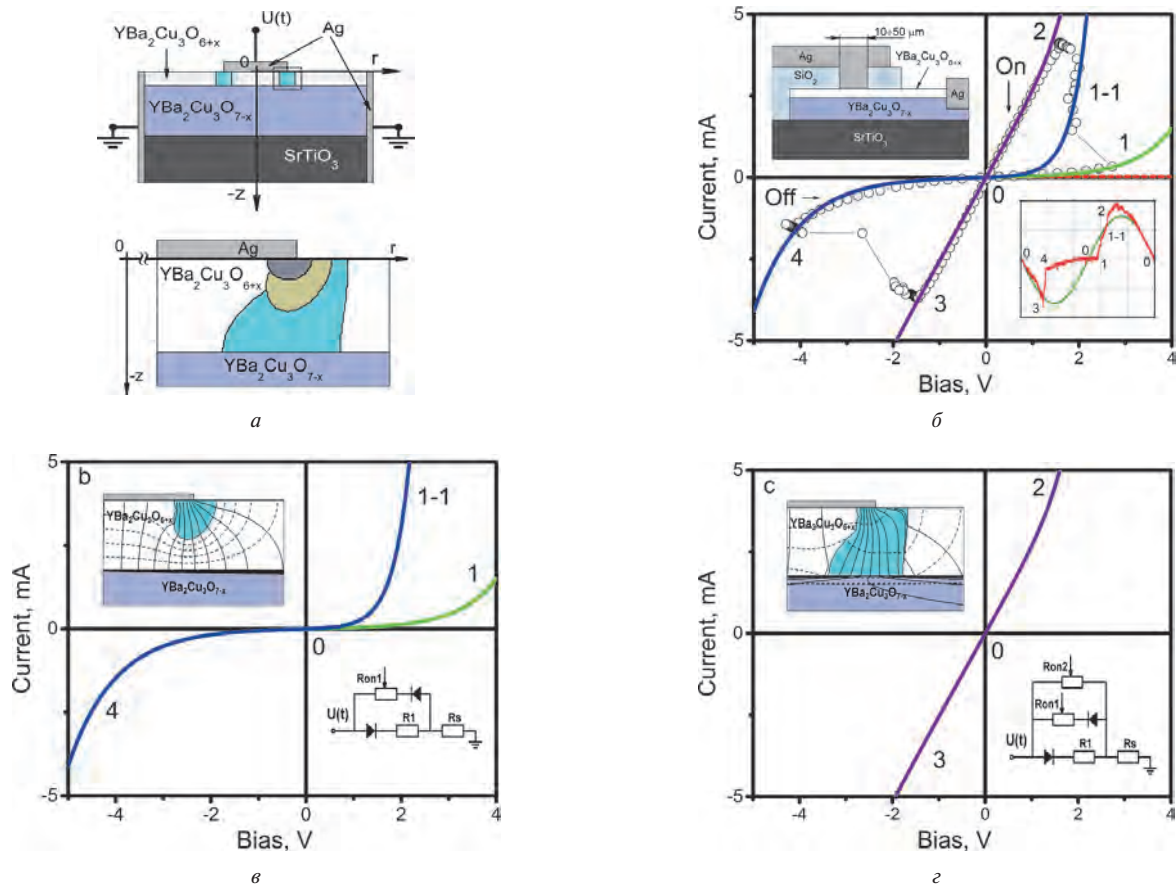


Рис. 3. а) Схематическое изображение структуры. В вышеченном квадрате изображена область структуры, где формируется и распадается перколяционный канал; б) пример многоуровневой ВАХ гетероструктуры на основе эпитаксиальных пленок YBCO. Сплошные линии — аппроксимация ветвей ВАХ токопереносом двух диодов, включенных навстречу друг другу. В левом верхнем углу — схема, в правом нижнем углу — осциллограмма тока (красная линия) и напряжения (зеленая линия), приложенного к структуре; $f = 0,01$ Гц; в, з) соответствие ветвей ВАХ гетероконтакта YBCO₇/YBCO₆/Ag расчетной модели. В нижних углах — эквивалентные схемы ветвей ВАХ

приводят к выводу, что с частотой изменяется число носителей, в результате параллельный резистивный канал не успевает формироваться.

Таким образом, резистивные переключения в исследованных структурах контролируются несколькими факторами: изменением резистивного состояния интерфейса «нормальный металл — оксид» под влиянием переменного напряжения, возникновением параллельных каналов прохождения носителей, накоплением и релаксацией неосновных носителей в обедненной области вблизи электродов и в объеме пленки YBCO, изменением конфигурации электрического поля в результате изменения резистивных свойств различных областей в активной части гетероструктуры, электродиффузией кислорода к вакансиям, которая закрепляет конечные on- и off-состояния в разных ветвях ВАХ гетероконтакта. Электродиффузия из рассмотренного, видимо, — самый медленный процесс и ограничивает частоты, при которых наблюдается БЭРП. Ключевым фактором для переключений является наличие на поверхности дефицитной по кислороду фазы YBCO₆, геометрические размеры структуры и существование внутреннего барьера на YBCO₇/YBCO₆-границе.

Работа поддержана в части государственных заданий Института физики твердого тела РАН и Института проблем микроэлектроники и особочистых материалов РАН, а также программой президиума РАН «Актуальные проблемы физики низких температур».

ЛИТЕРАТУРА

1. Pickett W. E. *et al. Fermi Surfaces, Fermi Liquids, and High-Temperature Superconductors* // Science, 1992. V. 255. P. 46.
2. Tulina N. A., Borisenko I. Yu., Ivanov A. A., Ionov A. M., Shmytko I. M. *Oxygen doping of HTSC and resistive switching in HTSC-based heterostructures*. SpringerPlus, 2013. V. 2. P. 384.
3. Tulina N. A., Rossolenko A. N., Ivanov A. A. *et al. Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}/Nd_{2-x}Ce_xO_y boundary and resistive switchings in mesoscopic structures on base of epitaxial Nd_{1,86}Ce_{0,14}CuO_{4-y} films*, Physica C: Superconductivity and its applications, 2016. V. 527. P. 41–45.
4. Tulina N. A., Ivanov A. A., Rossolenko A. N. *et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of electronic structure of Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} and YBa₂Cu₃O_{7-y} epitaxial film surfaces and resistive switchings in high temperature superconductor-based heterostructures* // Materials Letters, 2017. V. 203. P. 97–99.
5. Tulina N. A., Borisenko I. Yu., Rossolenko A. N. *et al. Static and dynamic effects of the resistive switchings in film heterocontacts based on superconductive Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} films* // Microelectronic Engineering, 2018. V. 187. P. 116–120.
6. Тулина Н. А., Клинова Л. А. Инверсия эффекта резистивного переключения в электронно-допированном Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_{3-x} // ЖЭТФ, 2007. — Т. 132. — С. 268.
7. Tulina N. A., Borisenko I. Yu. *Frequency Dependence of the Resistive Switching Effect in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y} / Ag film Heterocontacts*. Physics Letters A, 2008. V. 372. P. 918–923.