

УДК 537.622;544.015.4;548.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ВИСМУТА. НУЖЕН ЛИ МЕМРИСТОРУ “ХВОСТ ШАТТЛА”

© 2019 г. Н. А. Тулина^{1, *}, А. Н. Россоленко^{1, **}, И. М. Шмыгько¹, Н. Н. Колесников¹,
Д. Н. Борисенко¹, В. В. Сироткин², И. Ю. Борисенко², В. А. Тулин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем микроэлектроники
и обособленных материалов Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: tulina@issp.ac.ru

**E-mail: anr@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Исследованы переходные процессы в резистивных переключениях диодных гетероструктур на основе селенида висмута, в которых реализованы биполярные резистивные переключения. Было обнаружено, что время переходных процессов из одного метастабильного состояния в другое имеет быструю компоненту порядка микросекунд и медленную (хвост Шаттла). Полученные результаты описаны в рамках модели критического электрического поля, проведены численные расчеты параметров изученных структур.

DOI: 10.1134/S0367676519060358

В настоящее время самоорганизующиеся наноструктурные мемристоры с перестраиваемыми электрическими свойствами интенсивно изучаются как потенциальные кандидаты для замены современных CMOS-устройств [1–3]. Мемристор можно определить как пассивный элемент электрической цепи, сопротивление которого зависит от прошедшего через него заряда. После отключения напряжения в цепи мемристор не изменяет своего состояния, т.е. “запоминает” последнее значение сопротивления (метастабильные On, Off состояния). Многочисленные исследования показали, что свойства мемристора дают возможность применять его и в качестве элементов памяти ReRAM. В основе этих исследований лежит биполярный эффект резистивного переключения (БЭРП) в структурах на основе оксидных соединений. На сегодня ни одна из теоретических моделей не может объяснить явление переключений полностью из-за нехватки фундаментального понимания процесса резистивных переключений. Чтобы объяснить действующие принципы точно, необходимо всестороннее понимание механизма переключения сопротивления на атомистическом уровне: как проводящие пути образуются и распадаются. Эффект переключения сопротивления наблюдается в широком спектре структур с диэлектрическим слоем, состоящим как из простых оксидов, так и сложных соединений. Исходя

из физических процессов, которые лежат в основе устройств с резистивными переключениями, их можно разделить на три типа [4]: 1) структуры, в основе которых лежат фазовые переходы от аморфного к кристаллическому состоянию, – так называемая фазовая память; 2) структуры, основанные на процессах окисления и восстановления в электролитической ячейке, в результате происходит кластеризация токовых путей, образование тонких проводящих нитей (filaments) между двумя электродами в переходах металл–изолятор–металл (МИМ); 3) гетероструктуры на основе переходов металл–диэлектрик в сильно коррелированных электронных системах (СКЭС). В реальных мемристорных структурах механизмы переключений более сложные, чем определенная выше классификация. В частности, в процессе “электроформинга” в структурах второго типа, как правило, происходит образование новой фазы. Большинство соединений, в которых наблюдается эффект резистивных переключений, – оксидные соединения: высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), легированные манганиты (соединения колоссального магнетосопротивления) и бинарные окислы. Изучение БЭРП в гетероструктурах на основе селенида висмута Bi_2Se_3 представляет интерес прежде всего с точки зрения наблюдения БЭРП в неоксидных структурах. Влияние дефектного состояния на резистивные свойства

Bi_2Se_3 привлекает сегодня многочисленных исследователей в рамках проблемы топологического изолятора (ТИ) [5]. Исходный Bi_2Se_3 является изолятором с щелью ок. 0.3 эВ, на поверхности которого существует двумерный слой носителей заряда с особой энергетической дисперсией плотности состояния. БЭРП определяются процессами в интерфейсах гетероструктур на уровне наноразмеров. Селеновые вакансии и легирование по катиону меняют число носителей в Bi_2Se_3 в довольно широком диапазоне, при этом тип носителей изменяется от электронного к дырочному и число носителей меняется от 10^{17} до 10^{19} см^{-3} , когда его можно рассматривать как вырожденный полупроводник с квазиметаллическим типом проводимости. Гетероструктуры на основе Bi_2Se_3 интересны как с точки зрения проблемы ТИ, так и понимания механизма БЭРП. В предыдущих работах нами были получены гетеропереходы $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Ag}$, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Ag}$ на основе сильно легированных монокристаллов и термически напыленных пленок Bi_2Se_3 , в которых впервые наблюден и исследован БЭРП [6, 7]. Эффект проявляется в изменении на несколько порядков сопротивления МИМ структуры под влиянием приложенного электрического поля. БЭРП зависят от знака приложенного электрического поля к гетероструктуре, демонстрируют мемристорские свойства [6] и являются перспективным кандидатами для применения в различных приложениях (мемристоры).

В этой работе, применяя процедуру электроформинга, мы получили воспроизводимые мемристорские структуры “gap-type switching” на основе легированных Cu, Ca, Te монокристаллов селенида висмута. В работах [8, 9] было показано, что в планарных структурах мемристорных гетеропереходов на резистивные переключения значительное влияние оказывает топология распределения электрического поля. Также было показано, что существенным условием для наблюдения эффекта является наличие поверхностного слоя (обедненного носителями на размерах порядка 10 нм) с проводимостью, отличной от объемной, который образует в контакте с металлическим электродом диод. В этом отношении следует отметить следующее обстоятельство, селенид висмута может существовать, как в аморфном, так и кристаллическом состоянии. Отжиг при 200°C в течение 1 ч переводит пленку из аморфного состояния в кристаллическое. В структурах микроконтактного типа необходимо учитывать перегревы в области контакта. Так, согласно [10], $T_{\text{мк}} = T_{\text{в}} + (V^2/L)d/l_i$, где $T_{\text{мк}}$ – температура в области микроконтакта, $T_{\text{в}}$ – температура ванны, V – напряжение, L – число Лоренца, d – диаметр электрода, l_i – длина свободного пробега электрона. На рис. 1 показана зависимость температуры перегрева в области контакта селенида висмута от диаметра серебряного контакта, рассчитанная методом численного мо-

делирования, описанного в работе [11]. Учитывая свойства селенида висмута претерпевать фазовые переходы при довольно низких температурах, как следует из фазовой диаграммы [12], мы используем электроформинг для создания в области контакта слоя в виде тонкой прослойки дефектной фазы, которая служит барьером в гетероструктурах на основе селенида висмута. Фазовые изменения в приконтактной области были подтверждены исследованиями изменения элементного состава области перегрева на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega TS5130MM с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-sight. Проводящий образец закрепили на углеродном скотче. Качественный и количественный состав исследуемого порошка определяли методом электронзондового рентгеноспектального анализа с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра и программного обеспечения INCA. Анализ выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе поглощенных электронов 170 пА (размер зонда 121 нм) и рабочем расстоянии 25 мм. Время анализа в точке без учета мертвого времени составляло 70 с.

Таким образом, процессом электроформинга сформированы мемрезистивные структуры на основе монокристаллов селенида висмута, демонстрирующие стабильный более чем 1000 циклов биполярный эффект резистивных переключений с отношением $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \sim 10\text{--}1000$. В процессе резистивных переключений в гетероконтакте изменяются транспортные свойства селенида висмута в результате электродиффузии легирующих элементов, активированные перегревами в области контакта с металлическим электродом. На рис. 2 приведен пример переключений в гетероконтакте микроконтактного типа на основе монокристаллического Bi_2Se_3 при $T = 300$ K.

ВАХ гетеропереходов с переключениями аппроксимировались электронным транспортом двух параллельных диодов, включенных навстречу друг другу через туннельный поверхностный барьер в модели критического электрического поля, предложенной нами в работе [9]:

$$I = -I_{01} (\exp((-V)/n_1 kT) - 1) + I_{02} (\exp((V)/n_2 kT) - 1) + V/R_i, \quad (1)$$

где $I_0 = A^* T^2 S \exp(-(\phi_b)/kT)$, A^* – константа Ричардсона, n – фактор идеальности, ϕ_b – величина барьера, S – площадь контакта. Как видно, модель хорошо описывает экспериментальные данные. На рис. 3, 4 показаны результаты исследования динамических свойств гетероструктур.

Было исследовано изменение электродинамических свойств полученных структур в процессе воздействия переменного электрического поля синусоидальной формы. Фиксируя осциллограммы тока и напряжения, мы получили вольтампер-

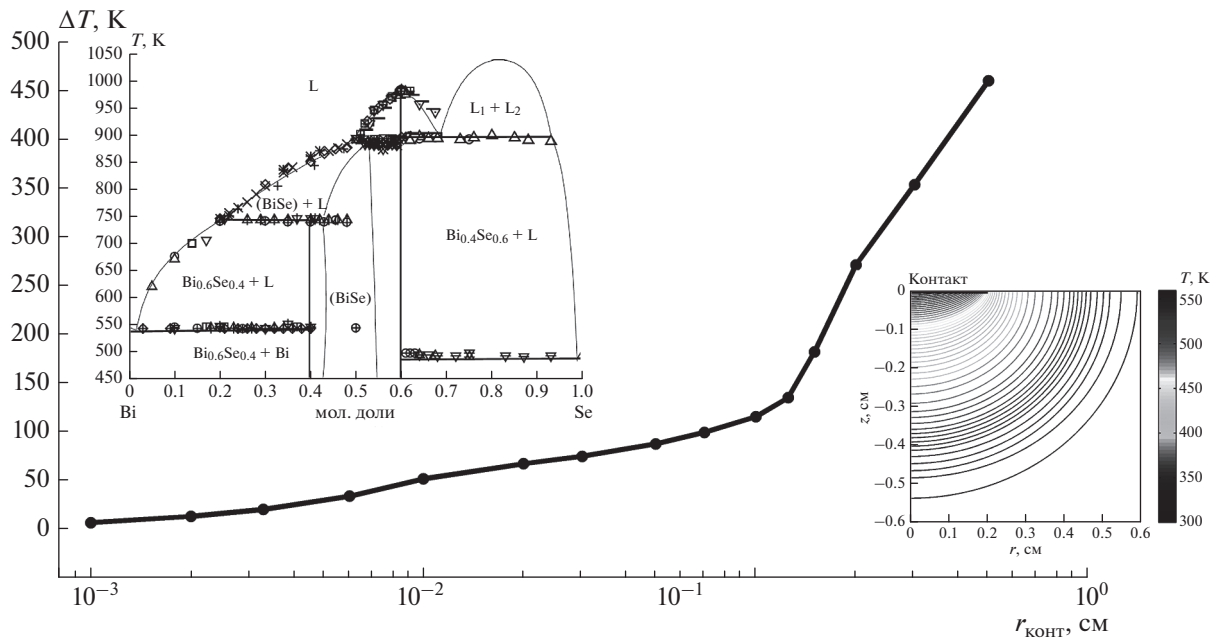


Рис. 1. Численный расчет [11] зависимости максимальной температуры перегрева в области контакта от диаметра металлического электрода в полученных гетероструктурах на основе монокристаллического селенида висмута. На графике показана фазовая диаграмма селенида висмута [12] и температурное распределение в контактной области.

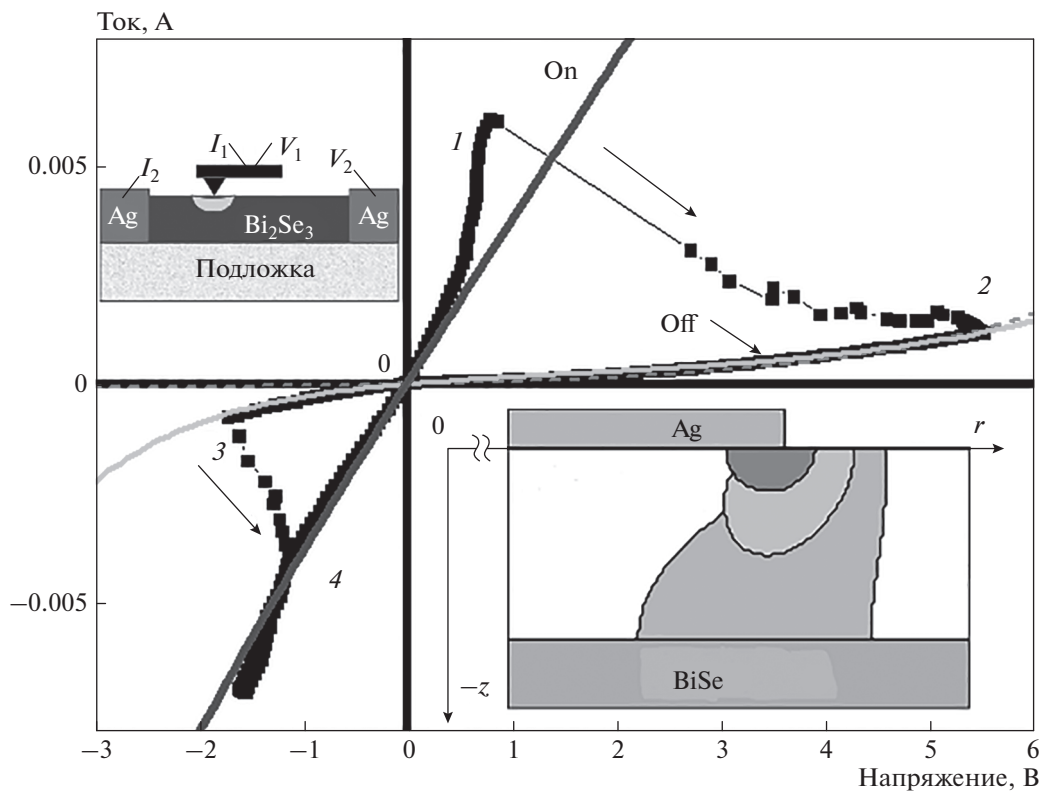


Рис. 2. Пример резистивных переключений в гетеропереходе планарного типа Ag/BiSe, $T = 300$ К. Переключения происходят на ветвях “1-2” и “3-4”. Ветви “2-3” и “4-1” обратимы. В правом нижнем углу – формирование перколяционного канала на краю металлического электрода в модели критического электрического поля [8, 9].

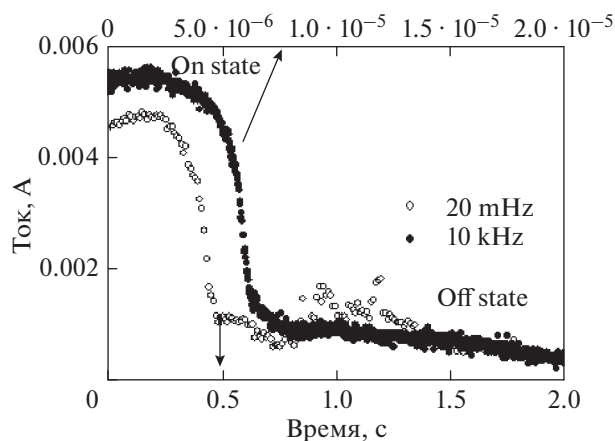


Рис. 3. Зависимость перехода из "On" в "Off" состояние от времени на частоте 10 кГц и 0.02 Гц (хвост Шаттла).

ные характеристики гетеропереходов на частотах 10^{-2} – 10^5 Гц (рис. 3). При увеличении частоты величина изменения сопротивления в "On" и "Off" состояниях (КЭС) уменьшается, ветви включенного и выключенного состояния "схлопываются". Таким образом, частоты порядка 10^5 Гц являются граничными для наблюдения БЭРП в исследованных структурах. В результате этих исследований мы смогли определить времена переключений при разных частотах (рис. 3б). Как видно из данных рис. 3, при приложении напряжения на частотах 10 кГц и 0.02 Гц времена переходов различаются на пять порядков и определяются временем, которое необходимо, чтобы в структуре на границе верхнего электрода сформировался домен с критической плотностью электрического поля. Физический процесс, определяющий формирование такого домена, это, по-видимому, эффект Пул–Френкеля. Длительность перехода определяется временем завершения формирования перколяционного канала, который заканчивается мед-

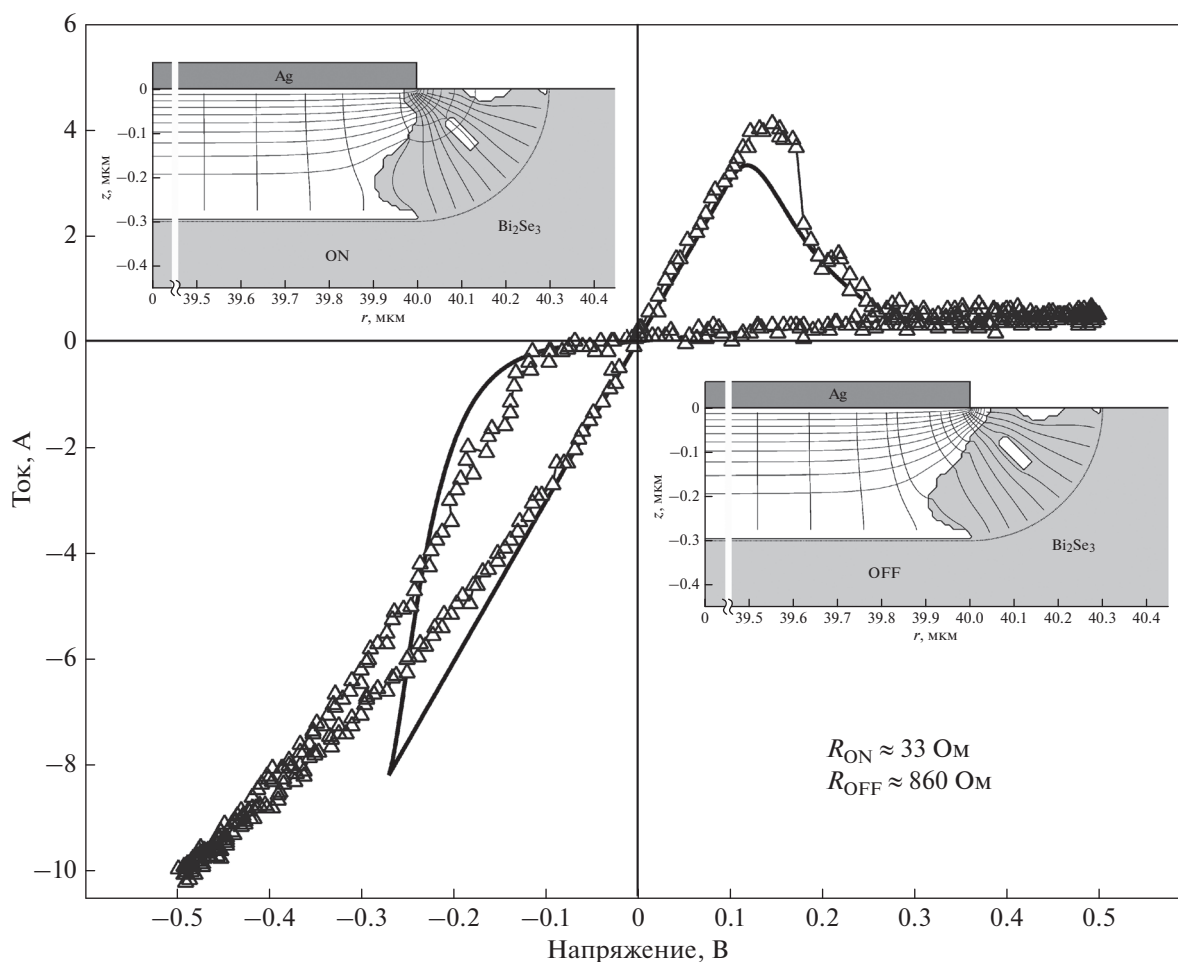


Рис. 4. Точки – пример ВАХ гетероконтакта пленка Ag/Bi₂Se₃ на частоте 0.02 Гц. Сплошная линия – численный расчет ВАХ. В левом верхнем углу численный расчет распределения электрического поля перколяционного канала в метастабильном состоянии "On", образование (gap-type) структуры в OFF состоянии (в правом нижнем углу).

ленными диффузионными процессами (хвост Шаттла). Наши экспериментальные данные и данные других работ [13] подтверждают, что переходные процессы имеют сложный характер и включают как быстрые процессы с временами порядка микросекунд, так и медленные, релаксационные, названные в работе [13] хвостом Шаттла (Shuttle tail effect). Такая ситуация свидетельствует в пользу модели критического электрического поля [8, 9] и влияния электродиффузии на формирование перколяционного канала в мемристорных структурах. Исходя из существования “специфической области” на границе металл–селенид висмута, свойства которой определяются как свойствами материала, так и контролируются электрическим полем (модифицируются ионным транспортом), с учетом модификации метода численного моделирования, развитого в работе [11], рассчитаны параметры изученных гетеропереходов точечного типа в предположении, что электродиффузионный механизм является определяющим в процессах переключения.

В работе используется математическая модель, основанная на решении уравнения Пуассона для потенциала электрического поля ϕ , которое описывает растекание электрического тока в гетероструктуре с неоднородным распределением удельного сопротивления ρ :

$$\nabla[\rho^{-1}\nabla\phi(r, z)] = 0. \quad (2)$$

Примеры численных расчетов ВАХ и электрического поля, представленного распределением токовых и потенциальных линий в структуре в обсуждаемой модели, показаны на рис. 4 и вполне удовлетворительно описывают экспериментальные параметры изученных мемристорных структур. Как видно из рисунка, при распаде канала изменяется конфигурация резистивных областей и возникают зазоры (“gap-type”) между низкопроводящей фазой и электродом. Это обеспечивает воспроизводимость переключений и показывают перспективность исследованных мемристорных структур для нейроморфных применений в части возможности многоуровневого характера перехода “On”/“Off” состояний.

Таким образом, наблюдаемые факты подтверждают нашу модель критической области электрического поля [9]. При синусоидальном напряжении времена переходов определяются временем, которое необходимо, чтобы в структуре на границе верхнего электрода сформировался домен с критической плотностью электрического поля, а длительность перехода — временем завершения формирования перколяционного канала в виде последовательной цепочки доменов, в которых достигается $E_{кр}$ и просходит переход в низкопроводящую фазу. Из этого вывода следуют факты:

Характерные времена физических процессов, которые формируют резистивные состояния

мемристорной структуры, можно условно разделить на быстрые (электронные) и медленные (ионные). ЭП — это треппинг–детреппинг зарядов (вакансий кислорода, селена). В результате этого в домене, где достигается критическая напряженность электрического поля, изменяется плотность носителей. В этой области меняется проводимость, формируется первый проводящий домен. При этом изменяется вся конфигурация электрического поля. Параллельно идет медленный процесс электродиффузии ионов (хвост Шаттла), который модифицирует структуру распределения электрического поля. И так, последовательно, формируется проводящий канал из доменов с повышенной проводимостью за времена, определяемые временами достижения критических значений напряженности электрического поля.

Как следует из наших результатов до частот 10^4 Гц (времена 10^{-5} с и амплитуды 0.5 В), в наших мемристорных структурах наблюдался БЭРП. При более высоких частотах ВАХ схлопывалась. Таким образом, “хвост Шаттла” с минимальными временами порядка 10^{-5} с необходим для воспроизводимости эффекта.

Работа поддержана в части государственных заданий Института физики твердого тела РАН и Института проблем микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waser R., Aono M. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 833.
2. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 13.
3. Pershin Y.V., Ventra M. D. // Adv. Phys. 2011. V. 60. P. 145.
4. Meijer G.I. // Science. 2008. V. 319. P. 1625.
5. Hasan M.Z., Kane C.L // Rev. Mod. Phys. 2012. V. 82. P. 3045.
6. Tulina N.A., Borisenko I.Yu., Shmytko I.M. et al. // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 3398.
7. Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M. et al. // Mater. Lett. 2015. V. 158. P. 403.
8. Тулина Н.А., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Иванов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. С. 297; Tulina N.A., Sirotkin V.V., Borisenko I.Yu., Ivanov A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. P. 265.
9. Tulina N.A., Rossolenko A.N., Ivanov A.A. et al. // Phys. C. 2016. V. 527. P. 41.
10. Gubicza A., Csontos M., Halbritter A., Mihály G. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 11248.
11. Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. С. 672; Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 77. P. 672.
12. Антипов А.В., Рудный Е.Б., Доброхотова Ж.В. // Неорган. мат. 2001. Т. 37. С. 173.
13. Nian Y.B., Strozier J., Wu N.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. Art. № 146403.