

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193.01:669

НЕЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ И ЭФФЕКТЫ
РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ
МЕТАЛЛ/МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

© 2019 г. В. А. Котенев¹, *, В. В. Высоцкий¹

¹Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Ленинский пр., 31, Москва, Россия

*e-mail: m-protect@phyc.ac.ru

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Методами вольт-амперометрии исследован продольный электронный транспорт и эффекты резистивного переключения в пленках композитов металл/металл-оксидных (Fe/FeO_x) наночастиц, выращенных методами магнетронного напыления (в атмосфере аргона) и последующего оксидирования железа. Формирование нанозерен железа и межзеренного оксида контролировалось методами электронной микроскопии, Раман-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Анализ вольт-амперных характеристик композита показал линейный омический режим электронного транспорта при низких напряжениях и нелинейный режим электронного транспорта при высоких напряжениях. При росте напряжения зарегистрировано свойственное мемристорным материалам резистивное переключение композита из состояния низкой проводимости (LRS) в состояние высокой проводимости (HRS), сопровождающееся формированием областей магнетита Fe₃O₄ в межзеренном оксиде FeO_x. При дальнейшем росте напряжения зарегистрирован обратный процесс – переключение исследуемой пленки из состояния высокой проводимости в состояние низкой проводимости, связанное с окислением межзеренного магнетита до маггемита. При достижении пробойного напряжения на поверхности такого композита формируются система ориентированных протяженных наночастиц гематита – со средним диаметром 45 нм и длиной до 2 мкм.

DOI: 10.1134/S0044185619050139

ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие микро- и наноэлектроники связано с разработкой более емких, быстродействующих, энергонезависимых и надежных устройств для записи, обработки и хранения информации. В этой связи новые перспективы открывают мемристоры – простые и технологичные двухполюсные устройства, электрическое сопротивление которых, в отличие от существующих, изменяется в зависимости от протекшего через них заряда и сохраняется в течение достаточно длительного срока [1].

Мемристоры обычно состоят из тонкого слоя диэлектрика между двумя металлическими обкладками-электродами (МДМ-структура) [1–3]. В области слабых полей электропроводность тонкого слоя обычно носит омический характер, но становится нелинейной в сильных полях. Экспериментальные результаты по линейной и нелинейной проводимости как в области слабых, так и сильных полей при этом трактуются на основе целого ряда физических моделей и механизмов проводимости, таких как термоэлектронная и

шоттковская эмиссия, туннелирование, эффекты объемного заряда, морфологические модели и др. [1–4].

Обратимый эффект изменения проводимости мемристора связан с эффектом резистивного переключения [5, 6]. Данный эффект заключается в изменении проводимости тонкого слоя рабочей среды мемристора на несколько порядков под действием приложенного электрического поля¹. В качестве мемристоров с эффектом резистивного переключения наиболее часто используют структуры металл–оксид–металл (МОМ) [1–4], где в качестве материала оксидного слоя в ряде случаев используются оксиды железа [8, 9].

¹ Впервые мемристорный эффект был экспериментально продемонстрирован в 2008 г. для системы металл–диэлектрик–металл Pt–TiO_x–Pt [7]. Было показано, что переключение из состояния низкой проводимости (LRS) в состояние высокой проводимости (HRS), возникает в наноразмерных структурах металл–оксид–металл за счет перемещения зарядов в сверхтонком диэлектрическом слое при приложении электрического поля, в данном случае, при движении вакансий кислорода в слое диоксида титана.

Существует несколько общепринятых механизмов резистивного переключения и, соответственно, типов мемристов [10, 11]. Наиболее распространенным является механизм переключения, в котором резистивный эффект обусловлен редокс-реакцией восстановления/окисления (reduction/oxidation) оксида, используемого в качестве рабочей среды мемристора. Реакции восстановления/окисления оксида сопутствует дрейф ионов кислорода и, соответственно, вакансий кислорода в объеме оксида. Вакансии кислорода являются ловушками для электронов, по которым происходит перенос заряда от одного металлического электрода к другому [12]. В зависимости от концентрации вакансий кислорода и их распределения в оксиде МДМ-структура может находиться в высокоомном (high resistance state – HRS) или низкоомном состоянии (low resistance state – LRS). Считается установленным, что переход (переключение) мемристора в низкоомное состояние связано с образованием в высокоомной (оксидной) матрице межэлектродных каналов проводимости (filaments), обогащенных кислородными вакансиями или катионами.

Резистивное переключение между высокоомным (HRS) и низкоомного (LRS) состояниями активно применяется в приборах flash-памяти, мемристорах, и др. типах приборов переключения с различными оксидными материалами [12, 13]. Поиск новых более емких, быстродействующих, энергонезависимых и надежных рабочих сред для мемристоров представляет собой крайне насущную задачу микро- и нанoeлектронного материаловедения, связанную с началом промышленного производства мемристорных элементов памяти для современных компьютеров, смартфонов, мобильных устройств.

В последние годы был предложен ряд альтернативных материалов для использования в качестве активного слоя мемристора. Особо следует отметить эффекты переключения в 2-мерных ансамблях магнетитовых и гематитовых наночастиц, а также 3-мерных оксидных композитах [14–17]. В этой связи весьма перспективными могут оказаться 3-мерные или объемные типы мемристоров на основе металл/металл-оксидных нанокompозитов, представляющих собой ансамбль консолидированных и контактирующих между собой наночастиц частично окисленного металла. Получаемые вакуумным напылением и последующим доокислением проводники на основе железа часто представляют собой технологичные и достаточно дешевые в производстве металл/металл-оксидные пористые нанокompозиты с мелкозернистой структурой, наночастицы которых обладают целым набором [20, 43] оксидных фаз (вюстит FeO, проводящий магнетит Fe₃O₄, слабо-

проводящий полупроводник маггемит γ -Fe₂O₃ и диэлектрик гематит α -Fe₂O₃) [18–23, 43]. Кислород при их эксплуатации в атмосферных условиях может достаточно легко диффундировать нормально к поверхности по границам зерен в глубь пленки [19, 20, 24–27]. В результате именно на границах зерен преимущественно формируется оксидная фаза. Очевидно, если через пленку протекает электрический ток, металл/металл-оксидный нанокompозит работает как коллектив последовательно-параллельных МДМ- и/или МОМ-элементов, обладающих мемристорными эффектами. При этом вольт-амперные характеристики (ВАХ) всего 3-мерного ансамбля могут быть также нелинейными, обладающими мемристорными свойствами резистивного переключения всего ансамбля как целого [25, 26].

Очевидно, возможности управления полевыми и транспортными процессами на границе раздела малых проводящих зерен-наночастиц и в межзеренном пространстве существенно возрастают по сравнению с обычными оксидными композитами и композитами оксидных наночастиц. Наличие подсистемы металлических наночастиц может приводить к существенному изменению электрических свойств нанокompозита как целого [33]. Так, плавно изменяя объемное соотношение металлической и оксидной фаз нанокompозита, можно плавно менять сопротивление композита, толщины межчастичных оксидных прослоек и напряженность электрического поля в прослойках². Особо следует отметить возможность управления эффектами объемного заряда путем легирования металл-оксидных межфазных границ, а также объема межзеренного оксидного слоя и, таким образом, управления его дефектной структурой [16]. Кроме того, само по себе наличие металла в составе рабочей металл-оксидной среды мемристоров может обеспечить повышение их надежности и долговечности при локальной деградации, что связано с возможностью восстановления рабочей оксидной среды мемристора за счет окисления расходуемого металла.

В настоящей работе с целью проверки принципиальной возможности мемристорных эффектов, методами твердофазной вольт-амперометрии исследован продольный электронный транспорт и эффекты резистивного переключения в

² Электрические контакты сферических металл-оксидных наночастиц происходят локально, в местах их соприкосновения и взаимопроникновения. Очевидно, при этом можно ожидать эффектов концентрации и существенного усиления электрического поля, тока и, как результат, существенного роста эффективности процессов переключения в контактной области [42]. При этом сами по себе металлические наночастицы могут быть “ловушками” электронов [43].

пленках композитов металл/металл-оксидных (Fe/FeO_x) наночастиц, выращенных методом магнетронного напыления (в атмосфере аргона) и последующего оксидирования железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовалась проводимость относительно толстых (400–800 нм) пленок-композитов металл-оксидных наночастиц железа. Пленки получали напылением железа на установке магнетронного напыления Scancoat Six Sputter Coater в атмосфере чистого аргона. В качестве подложки использовалось стекло. Ток разряда при давлении аргона 0.1 мбар и ускоряющем напряжении 1.7 кВ равнялся 10 мА. При этом скорость напыления составляла примерно 7 нм/мин. В качестве мишени использовался диск диаметром 60 мм с содержанием железа не менее 99.8% (сертификат качества ООО Гирмет). Расстояние между мишенью и подложкой – 3 см.

После окончания процесса напыления и стабилизации температуры в рабочую камеру напускался воздух до атмосферного давления. Пленка выдерживалась при атмосферном давлении в течение нескольких часов. В течение этого времени сопротивление пленки увеличивалось в полтора–два раза, что можно связать с доокислением наночастиц железа в пленке кислородом, диффундирующим нормально к поверхности по границам зерен в глубь пленки³. Это позволяло после вакуумного осаждения и доокисления сформировать металл-оксидные пленочные нанокompозиты, состоящие из плотноупакованных наночастиц, содержащих ядро (наночастица железа), окруженное оксидной оболочкой [16, 19, 20, 28, 29]. При этом электропроводность формируемых пленок контролировалась тонкими оксидными прослойками между наночастицами металла. После стабилизации электрических параметров пленки во времени, регистрировалась ее ВАХ.

Для получения вольтамперных характеристик (ВАХ) использовался пикоамперметр Keithley 6485 и стабилизированный блок питания Akia-kom APS-3103. В качестве исследуемого образца использовался участок напыленной пленки длиной 5 мм и шириной 1 мм, заключенный между

двумя измерительными электродами размером 8×8 мм. Геометрия измерения ВАХ приведена на рис. 1. Регистрировались ВАХ при дискретной циклической развертке напряжения от 0 до границы развертки и обратно при росте границы развертки от 0 до 100 В при каждом последующем проходе ВАХ. При каждом значении напряжения проводилась выдержка около 20 мин, после чего регистрировалось значение тока. Далее напряжение развертки дискретно переключалось к следующей точке ВАХ. Последняя точка каждой кривой ВАХ при прямом проходе выдерживалась в течение 3–20 ч до полной стабилизации тока. После этого направление развертки менялось на противоположное и регистрировалась ВАХ от точки к точке при снижении напряжения до 0 В.

Исследование структуры пленок проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG. Химический состав оксидной пленки образцов определялся с использованием зондовой спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на спектрометре Ava-Raman-532, снабженном волоконно-оптическим зондом AvaRaman-PRB-FC-532 с возможностью фокусировки возбуждающего излучения. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм и мощности лазера 2 мВт в области $200\text{--}800$ см^{-1} . Образец размещали на микрометрическом столике с возможностью фокусирования зондирующего пучка возбуждающего КР лазерного излучения на внешней поверхности оксидной пленки. Идентификация фазового состава пленок осуществлялась сравнением полученных КР-спектров с известными спектрами поглощения индивидуальных оксидов или КР-спектрами оксидных пленок [30–32].

Для контроля размера наночастиц в объеме напыленных и окисленных пленок использовали рентгенографический дифракционный метод. Рентгенографическое исследование окисленной пленки проводили на медном монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$. Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально исследовалась пленка железа толщиной 400 нм. На рис. 2 приведено SEM-изображение вакуумного нанокompозита железа. Обработка снимка позволила заключить, что на подложке формировался наноструктурированный слой соприкасающихся зерен с размером 40–60 нм. Очевидно, нанокompозит состоит из сросшихся наночастиц, представляющих собой наноядра металла, окруженные оксидной “шубой” (рис. 2). По общеизвестной схеме окисления железа оксидная “шуба” многослойна: к металлу примыкает слой магнетита (Fe_3O_4), далее магнетит

³ Предполагалось, что осаждение и дальнейшее атмосферное оксидирование железа будет способствовать процессам формовки, необходимым для создания рабочей структуры тонкого межзеренного оксидного слоя мемристора. Необходимо отметить, что при осаждении в атмосфере аргона с добавками кислорода нам не удалось создать плотноупакованный слой наночастиц железа с тонкой оболочкой оксида. В нашем случае только после осаждения и дальнейшего атмосферного доокисления был создан объемный композит из core-shell наночастиц железа с соприкасающимися и частично взаимопроникающими оксидными оболочками.

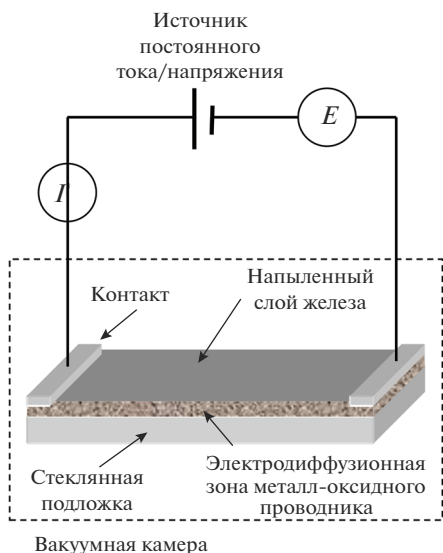


Рис. 1. Геометрия эксперимента.

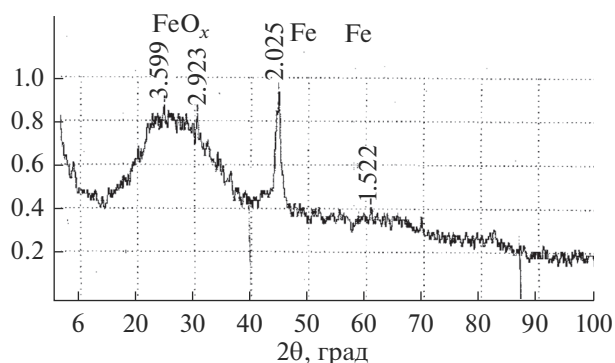


Рис. 3. Рентгенограмма образца после напыления железа и оксидирования.

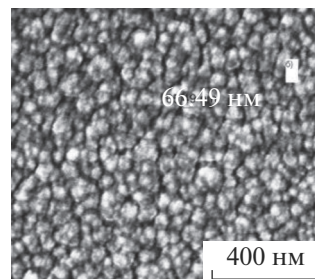


Рис. 2. SEM-морфология поверхности нанозернистой пленки напыленного железа.

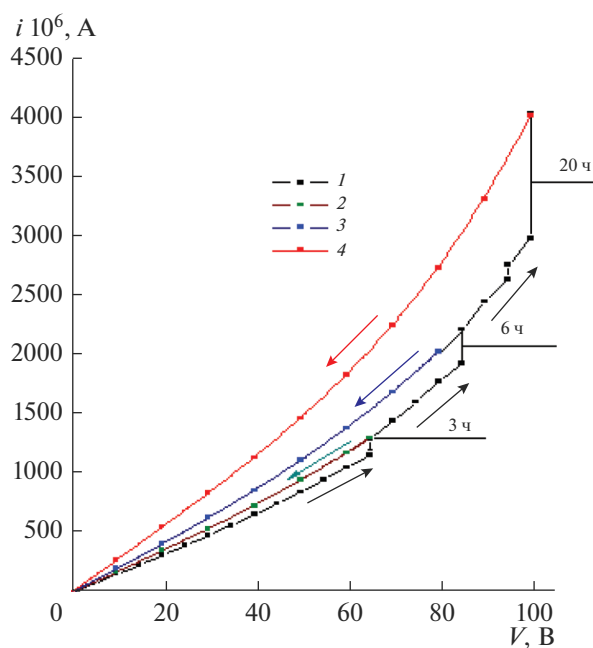


Рис. 4. ВАХ, полученные при обработке током осажденных пленок.

(γ - Fe_2O_3) и на внешней границе гематит (α - Fe_2O_3) [18–23, 43]⁴. Очевидно, сращивание наночастиц происходит путем частичного обобществления внешнего слоя наночастиц. Такая морфология нанокompозита более всего соответствует пористой матричной оксидной структуре с внедренными в нее металлическими наночастицами.

⁴ В отличие от поверхности массивного железа, где магнетит формируется при атмосферном давлении при температурах выше 200°C, а гематит при температурах выше 400°C, для наночастиц железа (особенно в составе нанокompозита, где активность кислорода в объеме композита существенно понижена) формирование магнетита и даже гематита наблюдается уже при комнатной температуре [18–23, 36, 43].

Рентгеновские дифрактограммы свеженанесенного образца содержали в основном набор линий, относящихся к железу. После оксидирования появлялось гало в области углов с максимумом $\theta = 13^\circ$, очевидно относящихся к оксидной фазе (рис. 3).

На рис. 4 приведены ВАХ, полученные на всех стадиях обработки током осажденных пленок. При построении вольтамперных характеристик было обнаружено, что при переключении к **пороговому напряжению** (перехода от линейной ВАХ к нелинейной) и выше, в течении некоторого времени наблюдается плавный рост тока через образец. Причем этот рост увеличивается при увеличении приложенного напряжения, увеличивается

также продолжительность периода роста. Удельная проводимость оксидированной пленки была меньше проводимости свежееосажденной пленки, а также массивного образца железа, что, очевидно, свидетельствует о наличии слабопроводящих оксидных пленок на границах зерен.

При каждом “проходе” (цикле) ВАХ имела в начале линейный участок. Однако после достижения порогового напряжения (для первого “прохода” – 60 В) ток с напряжением возрастал по более острому нелинейному закону. По достижении напряжения развертки (65 В для первого прохода) направление развертки менялось на противоположное и регистрировался гистерезисный участок ВАХ. При каждом следующем “проходе” наклон линейного участка ВАХ возрастал по сравнению с 1 проходом.

При каждом полном проходе (в каждом цикле ВАХ) регистрировался гистерезисный характер ВАХ. По изменению наклона ВАХ кривых видно, что на каждом следующем проходе проводимость пленки росла, указывая на последовательный переход от HRS (высокоомное состояние) к LRS (низкоомное состояние). Гистерезис становился шире с ростом напряжения. По сравнению с первым проходом, на втором проходе сопротивление падало в 1.5 раза, а на 3 проходе – в 2–2.5 раза.

Таким образом, при каждом переходе от n -го гистерезиса к следующему $n + 1$ гистерезису, гистерезисная кривая **дискретно переключалась** из состояния (HR_n, LR_n) в состояние ($HR_{n+1} = LR_n, LR_{n+1}$), где HR_n – высокоомное состояние мемристора на n -прямом проходе гистерезисной кривой, LR_n – низкоомное состояние мемристора на n -обратном проходе гистерезисной кривой (рис. 4).

Следует особо подчеркнуть, что наблюдаемое увеличение проводимости на каждом цикле ВАХ сохраняется при отключении напряжения (рис. 4 точки 2, 3, 4). Даже после выдержки в атмосфере воздуха в течении нескольких суток проводимость практически не изменяется.

Исходя из того, что слой оксида железа формируется на границе зерен, а зерна контактируют между собой только в отдельных малых участках их поверхности, то в пленке формируется система контактов металл-оксид-металл, в которых при протекании тока локализуется электроконтактное электрохимическое окисление/восстановление. В свежееобразованной пленке после напуска воздуха оксидные прослойки между зернами достаточно тонкие. Поэтому до начала оксидирования наблюдается стандартная линейная омическая ВАХ (кривая 1 на рис. 4), наиболее вероятно соответствующая туннельному токопереносу через тонкую прослойку оксида между зернами [33].

При росте напряжения после достижения порогового значения наблюдается переход на нелинейный режим с формальным ростом проводимости пленки.

Очевидно, переход на нелинейный режим может быть связано с механизмом прохождения тока, ограниченного объемным зарядом⁵. В пленках оксидных диэлектриков и полупроводников, как правило присутствуют многочисленные ловушки и дефекты структуры, и в частности, положительно заряженные вакансии кислорода, способные захватывать один или несколько носителей заряда. При этом, начиная с некоторой критической (пороговой для данной толщины и дефектности межзеренного оксида) плотности тока в зоне оксидного контакта между зернами, механизм переноса заряда при росте напряжения меняется из линейного в более резкий квадратичный или степенной режим роста тока [4, 34], что формально регистрируется как рост проводимости. Очевидно, при этом электроконтактные редокс-процессы на границе металл–оксид и в неоднородном оксидном слое интенсифицируются, что приводит к ускорению электрохимического формирования новой фазы оксида.

Как известно, при умеренных температурах оксидная оболочка на наночастицах железа состоит из фаз примыкающего к металлу высокопроводящего слоя магнетита (Fe_3O_4) и над ним – низкопроводящего слоя маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$) и гематита ($\alpha-Fe_2O_3$) [35–37] (рис. 5). Очевидно, переключение из высокоомного состояния в низкоомное можно объяснить реакцией восстановления гематита или метастабильного маггемита до магнетита в форме межзеренных проводящих каналов и областей с результирующим эффективным ростом проводимости 2-фазного межзеренного оксидного слоя. Очевидно, на каждом цикле ВАХ происходит последовательное развитие и распространение сети проводящих каналов (областей, мостиков, нитей) [38] и проводящих областей оксидной фазы Fe_3O_4 в первоначально низкопроводящем межзеренном оксиде.

Действительно, из вида начальных участков ВАХ видно, что величина порогового напряже-

⁵ При прохождении тока в структуре МДМ через диэлектрик, на ловушках диэлектрика возможен захват электронов и образование пространственного заряда у границы металл-диэлектрик, препятствующего в той или иной мере протеканию тока. Если приложенное напряжение мало, то формально может соблюдаться линейный закон Ома. Однако при росте напряжения приложенное поле постепенно преодолевает эффект торможения пространственным зарядом (“вытягивает” пространственный заряд и/или захваченные ловушками электроны из диэлектрика [40]). В результате ток начинает расти с напряжением по более острому квадратичному (в общем случае степенному) закону [4, 34].

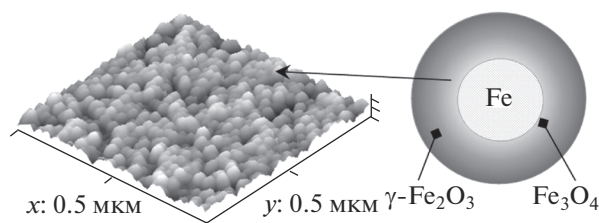
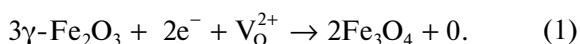


Рис. 5. Модель поверхности композита металл-оксидных наночастиц (слева), строение отдельной наночастицы окисленного железа (справа).

ния с каждым следующим проходом падает, а порогового тока, соответствующего пороговому напряжению – растет. Очевидно, это соответствует развитию низкоомных областей межзеренного оксида с каждым следующим проходом.

Очевидно, межзеренные оксидные прослойки полученной магнетронным напылением и доокислением металл-оксидной композитной пленки также как наночастицы железа, содержат высокоомные фазовые слои маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Переключение мемристора в низкоомное состояние связано с образованием в исходно высокоомной (оксидной) матрице межзеренных каналов повышенной проводимости (filaments), обогащенных кислородными вакансиями, и вызвано обратимым окислительно-восстановительным процессом формирования низкоомной фазы магнетита Fe_3O_4 по реакции:



Положительно заряженные кислородные вакансии V_{O}^{2+} и отрицательно заряженные электроны движутся встречно в межзеренном оксиде в соответствии с полярностью приложенного электрического поля, и переключение происходит в резистивной области $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в которой протекает окислительно-восстановительная реакция (1).

На линейном участке ВАХ, где сопротивление оксида не меняется, редокс-процессы фазообразования не наблюдаются. Однако при переходе к нелинейному участку ВАХ такие процессы возможны. В нашем случае формирование областей фазы Fe_3O_4 в первоначально низкопроводящем межзеренном оксиде Fe_2O_3 действительно сопровождается наблюдаемым на опыте ростом интегральной проводимости межзеренного оксидного слоя при развертке напряжения в послепороговой области.

Для рассмотрения процессов трансформации гематитовой, маггемитовой и магнетитовой фаз, на последнем проходе (рис. 4) после достижения

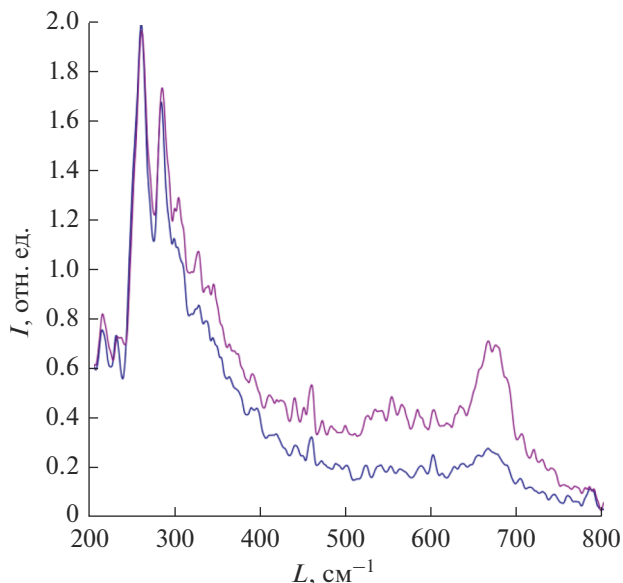


Рис. 6. Результаты Раман-спектроскопии осажденных пленок: 1 – до обработки током, 2 – после стадий обработки током.

максимального напряжения (100 В) и тока, развертка напряжения отключалась, и образец под таким напряжением выдерживался до полной стабилизации тока. После этого на данном образце регистрировался спектр комбинационного рассеяния и сравнивался с спектром исходного (до снятия ВАХ) образца.

Наблюдаемые в спектрах полосы поглощения (рис. 6) в основном соответствуют оксидам железа [30–32]. В низкочастотной области спектра доминируют полосы (255 и 279 cm^{-1}), которые можно отнести к гематитовой фазе. В более высокочастотной области спектра доминирует полоса 665 cm^{-1} , которую можно отнести к магнетитовой фазе. Разброс интенсивностей спектров на рис. 6 соответствовал характерным для спектроскопии комбинационного рассеяния флуктуациям, а также микронеоднородности поверхностного оксидного слоя.

Видно, что в обработанном образце регистрируется развитие спектральной полосы 665 cm^{-1} магнетитовой фазы по сравнению с неизменной интенсивностью полос гематитовой фазы. Очевидно значительный рост проводимости, образца можно связать с трансформацией межзеренного оксида из низкопроводящей фазы гематита в проводящие фазы магнетита. При этом для зарегистрированного роста проводимости межзеренного оксидного слоя не требуется трансформации всего имеющегося здесь гематита в магнетит. Достаточно формирования тонких проводящих ка-

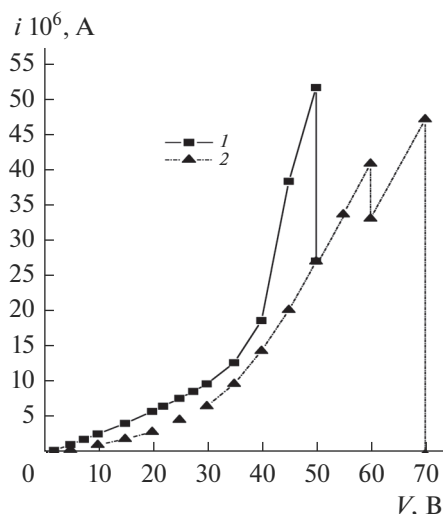


Рис. 7. ВАХ, полученные при обработке током осажденных пленок до области пробоя и деградации.

налов и нанонитей [38] магнетитовой фазы, пронизывающих гематитовый слой от одного зерна к другому. Очевидно, этим можно объяснить зарегистрированное слабое падение интенсивности полос гематитовой фазы при росте проводимости образца (рис. 6).

В отдельной серии опытов исследовался обратный процесс — перевод исследуемой пленки из состояния высокой проводимости в состояние низкой проводимости (RESET) и дальнейший пробой. Для этого напылялась пленка средней толщины 800 нм.

На рис. 7 представлена ВАХ для пленки железа толщиной 800 нм. Из рис. 7 видно, что при первом проходе (кривая 1) до напряжения примерно 35 В наблюдается линейная ВАХ, а затем наблюдается рост тока во времени и рассматриваемая зависимость переходит в экспоненту. При напряжении 50 В, наоборот, ток в течении нескольких часов начинает уменьшаться, т.е. проводимость пленки падает (кривая 2). При росте напряжения от 50 до 70 В последовательно происходят пробой [39] и последующая деградация пленки ($I = 0$).

Очевидно, падение тока при 50 В (рис. 7) связано с процессом доокисления магнетитовой фазы до маггемитовой или гематитовой за счет локального повышения температуры в результате выделения джоулева тепла в токопроводящих нитях магнетитовой фазы, что приводит к увеличению содержания маггемита и гематита в оксидных прослойках. Рост содержания низкопроводящего маггемита или гематита этих прослоек приводит к смене непосредственного квантово-механического туннелирования на режим тока огра-

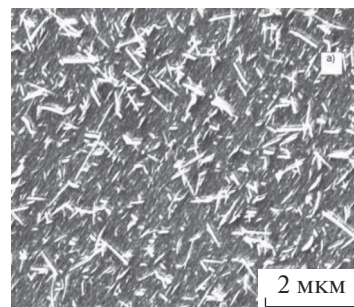


Рис. 8. SEM-морфология поверхности осажденной пленки до области пробоя и деградации.

ниченного объемным зарядом [4, 34, 40]. Это хорошо видно на рис. 7, где характер кривой 2 заметно отличается от линейного уже при малых значениях приложенного напряжения.

Морфология поверхности композита, обработанного током при околопробойных значениях напряжения, характеризуется появлением протяженных N-мерных наноструктур, часть из которых — 2-мерные наночастицы и субмикрочастицы (“nanoflakes”, “nanoleaves” с толщиной 40–50 нм и средним диаметром 450 нм), ориентированные перпендикулярно к поверхности (рис. 8). При достижении пробойного напряжения на поверхности такого композита также формируются система ориентированных по направлению тока протяженных 1-мерных наночастиц (вискеров) гематита — со средним диаметром 45 нм и длиной до 2 мкм. Ранее подобный эффект был зарегистрирован в работе [41], где было показано, что такая морфология наночастиц гематита связана с доокислением и срастанием предварительно сформированных в приповерхностном металл/металл-оксидном композите протяженных цепочек металл-оксидных наночастиц.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе с целью проверки принципиальной возможности построения объемных мемристоров и реализации мемристорных эффектов в объемных композитах металл/металл-оксидных наночастиц, методами твердофазной вольт-амперометрии исследован нелинейный электронный транспорт и мемристорные эффекты резистивного переключения железа в 3-мерных консолидированных ансамблях металл/металл-оксидных наночастиц в виде слоев нанозернистых пленок, выращенных методом магнетронного напыления в атмосфере аргона и далее окисленных.

Показано, что объемный композит металл/металл-оксидных наночастиц железа обладает рядом мемристорных свойств последовательного рези-

стивного переключения из высокорезистивного в низкорезистивное состояние, связанное с последовательным восстановлением высокорезистивной гематитовой фазы межзеренного оксида в низкорезистивную магнетитовую и обратно. Полученный композит металл/металл-оксидных наночастиц железа можно рассматривать как перспективный объемный материал, обладающий свойствами долговременной резистивной памяти⁶.

В настоящей работе рассмотрены процессы, происходящие в режиме формовки – повышения проводимости оксидного переключателя (SET). Физико-химические процессы последовательного переключения в композите металл/металл-оксидных наночастиц железа, из низкоомного состояния в высокоомное (RESET), обратные рассмотренным в настоящей работе, были рассмотрены нами в работах [25, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Resistive Switching. From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications. Ed. by Daniele Ielmini and Rainer Waser. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
- Chua L.O.* // IEEE Trans. 1971. V. 18. P. 507–519.
- Yang J., Strukov D.B., Stewart D.R.* // Nature Nanotechnology. 2013. V. 8. P. 13–24.
- Чонпа К.Л.* Электрические явления в тонких пленках. М: Мир, 1972. 436 с.
- Lee S., Kim W.-G., Rhee S.-W., Yong K.* // J. Electrochem. Soc. 2008. VL. 155. P. 92.
- Sawa A.* // Mater. Today, 2008. V. 11. P. 28.
- Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.* // Nature. 2008. V. 453. P. 80.
- Lee S.B., Chae S.C., Chang S.H. et al.* // J. Korean Physical Society. 2007. V. 51. P. S96–S99.
- Odagawa A., Katoh Y., Kanzawa Y., Wei Z., Mikawa T., Muraoka S., Takagi T.* // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. P. 133503.
- Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2632.
- Yang J. et al.* // MRS Bulletin. 2012. V. 37. № 2. P. 131.
- Yu Sh., Guan X., Wong H.-S.Ph.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 063507.
- Yang J., Strukov D.B., Stewart D.R.* // Nature Nanotechnology. 2013. V. 8. P. 13–24.
- Kim T.H., Jang E.Y., Lee N.J., Choi D.J., Lee K.J., Jang J.T., Choi J.S., Moon S.H., Cheon J.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 2229.
- Yoo J.W., Hu Q., Baek Yoon-Jae et al.* // Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 225304.
- Baek Yoon-Jae, Q. Hu, Yoo J.W.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 772.
- Nagashima K., Yanagida T., Oka K. et al.* // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1359.
- Суздаев И.П.* // Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- Котенев В.А., Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Тимофеева В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 442.
- Котенев В.А., Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Соколова Н.П., Горбунов А.М., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 5. С. 540–548.
- Kennedy J.H., Anderman M.* // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 848.
- Chauhan P., Annapoorni S., Trikha S.K.* // Thin Solid Films. 1999. V. 346. P. 266.
- Ohmori T., Takahashi H., Mametsuka H., Suzuki E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 3519.
- Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Поута Дж., Ту К., Мейера Дж. М.: Мир, 1982. 576 с.
- Котенев В.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 6. С. 611–615.
- Котенев В.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 659.
- Kaur I., Gust W.* Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. ZIEGLER PRESS. Stuttgart, 1989.
- Котенев В.А., Тюрин Д.Н., Цивадзе А.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 6. С. 622.
- Kotenev V.A., Kiselev M.R., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsvadze A.Y.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 5. P. 825–831.
- Thibreau R.J., Brown C.W., Heidersbach R.H.* // Appl. Spectroscopy. 1978. V. 32. P. 532–535.
- Gardiner D.J., Littleton C.J., Thomas K.M., Stratford K.N.* // Oxidation of Metals, 1987. V. 27. P. 57.
- de Faria D.L.A., Venaüncio S., de Oliveira M.T.* // J. Raman Spectroscopy. 1997. V. 28. P. 873–878.
- Dearnaley G., Stoneham A.M., Morgans D.V.* // Rep. Prog. Phys. 1970. V. 33. P. 1129–1191.
- Mott H., Герни Р.* Электронные процессы в ионных кристаллах. М: Изд-во Иностранной лит-ры, 1950. 304 с.

⁶ Необходимо отметить, что для формирования композитов, обладающих свойствами переключения, можно использовать структуры типа МДМ, где в качестве диэлектрической прослойки (Д) между металлическими наночастицами (М) вместе с оксидами может выступать органика [43]. Для формирования таких композиционных материалов можно использовать методы механоактивации, компактирования и термообработки смесей наночастиц металлов и оксидов в полимерной матрице [44–46]. Очевидно, механизмы переключения при этом будут отличаться от рассмотренного в данной статье.

35. Окисление металлов / Под ред. Бенара Ж. М.: Металлургия, 1968. Т. 2. 448 с. [Oxydation des Metaux / Ed. Benard J. Paris: Gauthier-Villars, 1962. V. 2.]
36. Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2003. V. 39. № 4. P. 301–310.
37. Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 5. P. 969–975.
38. Waser R., Aono M. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 833.
39. Qin F., Magtoto N.P., Garza M., Kelber J.A. // Thin Solid Films. 2003. V. 444. P. 179–188.
40. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
41. Kotenev V.A., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsivadze A.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 3. P. 454–461.
42. You B.K., Kim J.M., Joe D.J. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 9478–9488.
43. Signorini L., Pasquini L., Savini L. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 195423.
44. Hsu J.-Y., Kuo S.-K., Wu K.-Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 2. P. 272–278.
45. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 4. P. 703–710.
46. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 5. P. 819–825.