ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ПРИ ПЕРЕНОСЕ ЗАРЯДА В СИЛЬНОРАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНКАХ СУРЬМЫ

Н. Н. Орлова^{*}, С. И. Божко, Э. В. Девятов

Институт физики твердого тела Российской академии наук 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

> Поступила в редакцию 24 декабря 2019 г., после переработки 24 декабря 2019 г. Принята к публикации 25 декабря 2019 г.

Мы исследовали проводимость сильноразупорядоченных аморфных пленок сурьмы при приложении больших напряжений смещения. Мы обнаружили сильнонелинейные вольт-амперные характеристики, в которых проводимость при нулевом напряжении принимает одно из двух выделенных значений, определяемых знаком предварительно приложенного напряжения. Измеряя кривые релаксации проводимости, мы продемонстрировали высокую стабильность проводимости при нулевом напряжении на больших временных масштабах, а исследование структуры аморфной пленки позволяет утверждать о перколяционном характере транспорта в такой пленке. Мы связываем возникновение эффекта памяти для проводимости с изменением перколяционных путей протекания тока в силу перезарядки отдельных областей пленки при приложении больших напряжений смещения.

DOI: 10.31857/S0044451020040161

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительный интерес привлекают структуры с эффектом памяти, электросопротивление которых зависит от предыстории измерений [1, 2]. Во многих структурах, например, для подзатворного диэлектрика МОП-транзистора, значение сопротивления образца изменяется при приложении значительного напряжения смещения и это состояние сохраняется после снятия напряжения. В то же время, возможна реализация структур, в которых такое изменение будет обратимым, и значение сопротивления при нулевом токе смещения будет управляться величиной и/или знаком предварительно пропущенного тока. Впервые такие структуры были рассмотрены теоретически [3] как четвертый недостающий элемент электротехники и получили название мемристора. Несмотря на определенные сомнения в возможности практической реализации концепции мемристора [4], значительный интерес к таким исследованиям определяется как потенциалом практического использования в задачах обработки и хранения информации [5], так и фундаментальным интересом к физическим процессам, вызывающим обратимое изменение сопротивления образца.

В качестве практической реализации структур с эффектом памяти можно выделить два главных направления: (i) трехслойные вертикальные структуры металл–диэлектрик–металл, где сопротивление образца определяется степенью диффузии ионов в диэлектрике (см., например, работы [6,7] и ссылки в данных работах); (ii) системы, в которых управляющий импульс тока вызывает фазовый переход между кристаллическим и аморфным состояниями рабочей области образца (в качестве обзора см. [8]). Общим недостатком таких реализаций является сравнительно низкое быстродействие, а в первом случае, кроме того, слабая воспроизводимость (около 100 циклов) в силу плохо контролируемого процесса диффузии ионов в диэлектрике.

С другой стороны, в физике твердого тела получены значительные результаты в области исследования электронного транспорта в сильноразупорядоченных системах в окрестности перехода металл–диэлектрик [9, 10]. Наблюдаемые в таких системах эффекты, в частности, изменение перколяционной картины протекания тока [11] под воздействием внешних факторов, могли бы лечь в основу создания принципиально новых систем, обладающих

^{*} E-mail: honna@issp.ac.ru

эффектом памяти. В этом случае, например, в силу использования электронного транспорта, сильно ослабляются ограничения по скорости переключений и степени воспроизводимости состояний образца. С точки зрения фундаментальной физики, обнаружение и изучение эффектов памяти в сильноразупорядоченных системах способно дать дополнительную информацию о механизмах переноса заряда в диэлектрическом состоянии.

В данной работе мы исследовали проводимость сильноразупорядоченных аморфных пленок сурьмы при приложении больших напряжений смещения. Мы обнаружили сильнонелинейные вольт-амперные характеристики, в которых проводимость при нулевом напряжении принимает одно из двух выделенных значений, определяемых знаком предварительно приложенного напряжения. Измеряя кривые релаксации проводимости, мы продемонстрировали высокую стабильность проводимости в нуле на больших временных масштабах, а исследование структуры аморфной пленки позволяет утверждать о перколяционном характере транспорта в такой пленке. Мы связываем возникновение эффекта памяти для проводимости с изменением перколяционных путей протекания тока в силу перезарядки отдельных областей пленки при приложении больших напряжений смещения.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

С точки зрения электронной структуры, сурьма является классическим полуметаллом, характеризующимся сравнительно малой концентрацией носителей заряда. Сурьма имеет несколько аллотропных модификаций в аморфном и кристаллическом состояниях, при этом проводимость аморфной и кристаллической сурьмы различается на четыре порядка величины [12]. Одну из модификаций аморфной пленки, так называемую черную сурьму, получают термическим испарением на аморфную подложку. При малых толщинах, до 10 нм, напыленная пленка оказывается аморфной, при увеличении толщины пленка имеет двухфазную — аморфно-кристаллическую — структуру, при больших толщинах кристаллическую. Критическая толщина может варыироваться в зависимости от скорости осаждения и температуры подложки [13].

Наши образцы представляли собой тонкие пленки сурьмы толщиной 20 нм, данная толщина и параметры напыления выбирались для получения максимально разупорядоченного состояния с точки зре-



Рис. 1. Фотография участка пленки сурьмы с алюминиевыми контактами. Измерения проводились в двухконтактной схеме с прямой задачей напряжения V между двумя соседними контактами

ния как короткопериодных, так и длиннопериодных флуктуаций потенциала. В исследуемых образцах пленки термически напылялись на поверхность стеклянной (аморфной) подложки. Напыление проводилось со скоростью 0.5 A/с из тигля при температуре 440 °C с использованием зоны крекинга (820 °C). Структура пленки на подложке стекла после осаждения контролировалась методами рентгеновской дифракции. В качестве референсного образца использовалась такая же пленка, напыленная на полированную поверхность стандартной полированной кремниевой пластины.

Для проведения транспортных измерений омические контакты изготавливались методом холодной ультразвуковой микросварки алюминиевой проволокой, область контакта представляет собой пятно размером около 20 мкм. Данный метод гарантированно разрушает оксидные слои между тонкой пленкой сурьмы и материалом контакта, что позволяет обеспечить хороший омический контакт. Холодный метод формирования контактов имеет преимущество перед изготовлением контактов стандартными литографическими методами, при которых возникает необходимость нагрева образца до 90–130 °С и еще большего перегрева при напылении металлических контактов, вследствие чего возникает риск перехода пленки в кристаллическое состояние α -сурьмы [14].

Контакты размером около 20 мкм располагались в центральной части протяженной $(0.5 \times 0.5 \text{ мm}^2)$ пленки на расстоянии 20–30 мкм друг от друга, см. рис. 1. Такая геометрия эксперимента позволяет избежать краевых эффектов в распределении элект-



Рис. 2. Зависимость дифференциальной проводимости сильноразупорядоченной пленки сурьмы от приложенного напряжения смещения dI/dV(V) для двух разных образцов. Вставка на рис. a показывает референсную кривую dV/dI(I) для пленки сурьмы на кремниевой подложке. Вставка на рис. δ демонстрирует уменьшение $\Delta(dI/dV(V=0))$ с $1 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹ до $0.4 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹

рических полей и, соответственно, путей протекания тока, а также позволяет проводить исследования структуры пленки между контактами методами атомно-силовой и электронной сканирующей микроскопии.

В силу необходимости приложения значительных (до 10 В) напряжений смещения на образце измерения проводились в двухконтактной схеме с прямой задачей напряжения V между контактами и измерением протекающего тока І. Для этого один контакт на рис. 1 заземлялся, а к соседнему прикладывалось напряжение смещения V в диапазоне ±10 В, что соответствует максимальному току через образец I около 0.1 мА. Для измерения дифференциальной проводимости dI/dV(V) приложенное напряжение модулировалось малой (4.4 мВ) переменной компонентой на частоте 1100 Гц. С помощью локина измерялась переменная компонента протекающего тока, которая пропорциональна дифференциальной проводимости dI/dV при заданном значении постоянного напряжения смещения V. Мы удостоверились, что полученное значение dI/dV не зависит от частоты модуляции в полосе 100 Гц– 1 кГц, что определяется использованными в измерительной схеме фильтрами. В силу хорошего качества омических контактов их сопротивление пренебрежимо мало по сравнению с сопротивление мразупорядоченной пленки сурьмы (более 100 кОм). Качество контактов подтверждается также измерениями на референсном образце на поверхности кремния, демонстрирующем двухточечное значение сопротивления образца (измеренное в схеме с задачей тока) менее 100 Ом. Измерения проводились при комнатной температуре в нулевом магнитном поле.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Примеры экспериментальных вольт-амперных кривых dI/dV(V), демонстрирующих зависимость дифференциальной проводимости dI/dV от приложенного напряжения смещения V, представлены



Рис. 3. (В цвете онлайн) Релаксация дифференциальной проводимости dI/dV(V=0) в зависимости от времени. a) Изменение dI/dV(V=0) для образца, показанного на рис. 26 после выдержки при напряжении -10 В (синяя кривая) и +10 В (красная кривая); b) поведение $\Delta(dI/dV(V=0))$ для двух образцов, показанных на рис. 2a и b — соответственно черная и зеленая кривые; $\Delta(dI/dV(V=0))$ получено как разность между соответствующими релаксационными кривыми

на рис. 2 для двух различных образцов. В обоих случаях 20-микронные участки пленки сурьмы демонстрируют большое сопротивление в нулевом напряжении смещения (более 100 кОм) и сильнонеомическое поведение dI/dV — дифференциальная проводимость возрастает примерно в два раза при изменении V до ± 10 В, на кривых наблюдается слабый излом примерно в середине диапазона с выходом дифференциальной проводимости dI/dVна линейную зависимость от V. Для референсного образца на полированной поверхности кремния также наблюдается нелинейное поведение (см. вставку на рис. 2a), но само значение измеренного сопротивления на три порядка меньше при одинаковых геометрических размерах образца. Данная разница в сопротивлении пленок соответствует ожидаемой [12] для аморфной (на стекле) и кристаллической (на кремнии) пленок сурьмы: с учетом геометрии образца, удельное сопротивление может быть оценено соответственно как 0.5 Ом-см и $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.

Наиболее интересным экспериментальным наблюдением является наличие гистерезиса диффе-

ренциальной проводимости в зависимости от направления изменения напряжения смещения, см. рис. 2. Именно, при развертке рис. 2 в широком диапазоне, с обязательным захватом линейных участков кривой dI/dV(V), значение проводимости образца при нулевом напряжении смещения зависит от направления изменения этого напряжения. Качественно этот эффект хорошо воспроизводится для разных образцов, ср. рис. а и б для рис. 2, в то время как амплитуда эффекта $\Delta(dI/dV(V = 0))$ и его знак меняются на разных образцах. Такие кривые хорошо воспроизводимы при более чем 100 циклах развертки напряжения смещения. Кроме того, $\Delta(dI/dV(V=0))$ зависит от скорости изменения напряжения смещения: при уменьшении скорости на порядок кривые dI/dV(V) хорошо совпадают при больших V, в то время как ненулевая разница $\Delta(dI/dV(V = 0))$ сохраняется даже при самых малых скоростях, см. вставку на рис. 26. Мы не наблюдали эффектов гистерезиса для референсного образца на поверхности кремния.

Зависимость амплитуды гистерезиса $\Delta(dI/dV(V=0))$ от скорости изменения V

означает наличие релаксационных процессов при электронном транспорте в сильноразупорядоченной пленке сурьмы. Мы напрямую исследовали процессы релаксации для наших образцов, см. рис. 3а. Для этого на образец подавалось напряжение смещения ±10 В, заведомо превышающее по амплитуде напряжение выхода dI/dV(V) на линейную зависимость, и образец выдерживался при этом напряжении в течение примерно 10 мин. После этого напряжение V скачком выводилось в нуль и запускалось измерение релаксации дифференциальной проводимости $dI/dV(V\,=\,0)$ в зависимости от времени. Полученные кривые демонстрируют слабую (не более 10%) релаксацию на протяжении первых 3000 с с выходом на стабильный участок, см. рис. За. При этом значение дифференциальной проводимости dI/dV(V=0) на стабильном участке зависит от знака исходного напряжения смещения, что полностью соответствует знаку и амплитуде гистерезиса для вольт-амперных характеристик для этого же образца на рис. 26. Рисунок 36 демонстрирует собственно поведение амплитуды гистерезиса $\Delta(dI/dV(V = 0))$ для двух образцов, показанных на рис. 2, полученное как разность между соответствующими релаксационными кривыми.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, мы продемонстрировали, что значение дифференциальной проводимости образца при нулевом напряжении смещения dI/dV(V = 0)не только обладает эффектом памяти, т.е. демонстрирует два стабильных значения сопротивления при нулевом напряжении смещения, переключение между которыми осуществляется приложением значительного напряжения смещения разной полярности, но и стабильно на макроскопических (часы) интервалах времени. Такое поведение означает, что приложение значительного напряжения к 20-микронному участку сильноразупорядоченной пленки сурьмы приводит к стабильному изменению картины распределения тока в образце. При этом процесс хорошо воспроизводим на разных образцах и идеально воспроизводим в разных циклах на одном образце, т. е. является хорошо обратимым.

Для объяснения обнаруженного в эксперименте эффекта памяти следует отметить, что для тонких аморфных пленок сурьмы отсутствуют обратимые фазовые переходы между аморфным и кристаллическим состояниями [14] (нагревом аморфная пленка переводится в кристаллическое состояние



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение пленки сурьмы на стеклянной подложке. Видны коагулированные конгломераты конденсированных частиц, имеющие светло-серый контраст, протяженностью от 300 нм до 1 мкм

α-сурьмы, обратный переход закалкой для сурьмы невозможен, более того, мы наблюдаем эффект памяти при медленном изменении напряжения смещения), мы не можем рассматривать изменение фазового состояния пленки сурьмы как механизм обнаруженного эффекта памяти [8]. Более того, в латеральной геометрии эксперимента для 20-микронного участка монокомпонентной пленки невозможен и механизм диффузии ионов примесей, как в трехслойных вертикальных структурах металл-диэлектрик-металл [6]. В последнем случае, при сравнимой разности потенциалов на электродах ± 10 B, напряжение падает на слое диэлектрика толщиной 100 нм, что соответствует [7] напряженности электрического поля в 10⁶ В/см. В нашем случае диффузия ионов алюминия из контактов была бы возможна только в приконтактных областях, но в силу высокорезистивной пленки и малого контактного сопротивления (ср. основное поле и вставку в рис. 2a) приконтактные области не дают заметного вклада в сопротивление 20-микронного участка. Кроме того, среднее электрическое поле 10⁴ В/см недостаточно для такого процесса диффузии.

С другой стороны, значение сопротивления образца при нулевом напряжении смещения соответствует удельному сопротивлению около 0.5 Ом·см, что, согласно критерию Иоффе–Регеля [10], означает заведомо диэлектрическое состояние пленки. Сильноразупорядоченные тонкие пленки обладают перколяционной структурой протекания электрического тока [11], которая могла бы меняться при при-



Рис. 5. Атомно-силовое изображение участка поверхности пленки сурьмы

ложении значительного напряжения смещения. На рис. 4 представлено электронно-микроскопическое изображение исследуемой в данной работе пленки сурьмы на подложке стекла. Пленка имеет характерную гранулированную структуру, также наблюдается коагуляция частиц конденсата, характерная для аморфных пленок сурьмы, полученных при небольшой скорости конденсации [15]. На изображении видны коагулированные конгломераты конденсированных частиц, имеющие светло-серый контраст, протяженностью от 300 нм до 1 мкм. Рисунок 4 хорошо соответствует стандартной картине кластеров при перколяционном протекании тока в разупорядоченных средах [11]. В случае же пленки сурьмы на полированной поверхности кремниевой пластины преимущественное наличие поликристаллической фазы приводит к низкому значению сопротивления и отсутствию эффектов памяти на этих образцах [16].

Наблюдаемая на рис. 4 неоднородность пленки связана с пространственной вариацией толщины, что демонстрирует атомно-силовое изображение участка поверхности, см. рис. 5. Нижние слои пленки полностью заполнены частицами аморфной фазы, а на поверхности образуется незаполненный слой с коагуляцией частиц. Именно такая вариация толщины и приводит к возникновению перколяционной структуры для протекания тока. В этом случае сопротивление между двумя контактами к образцу определяется несколькими перколяционными каналами, соединенными параллельно. При этом



Рис. 6. Схема расположения малого проводящего кластера (D), отделенного резистивными промежутками от проводящих берегов (S1 и S2). Процесс перезарядки, обозначенный стрелкой, идет между кластером и ближайшим берегом S2

толстые участки образца на рис. 4 образуют проводящие кластеры, а сопротивление образца в основном определяется критическим участком малой толщины, находящимися между такими кластерами [11].

В условиях перколяционного протекания приложение большого напряжения к образцу вызывает рост проводимости, который объясняется пробоем резистивных участков [11]: когда напряженность электрического поля E = V/d, где $d \sim 20$ мкм размер образца, становится достаточной для того, чтобы на характерной длине локализации L_c электрон приобрел энергию eEL_c , достаточную для того, чтобы достичь порога подвижности, проводимость перестает зависеть от конкретных геометрических параметров высокорезистивной области для данного перколяционного канала. Отсутствие четко определенного напряжения пробоя на экспериментальных кривых dI/dV(V) (т.е. плавный рост проводимости при приложении напряжения) связано с большим количеством кластеров разного размера в сильноразупорядоченной пленке сурьмы. В то же время, при больших напряжениях смещения проводимость перестает зависеть от конфигурации высокорезистивных областей, что выражается в совпадении кривых dI/dV(V) при больших V на вставке на рис. 2б.

Описанный механизм увеличения дифференциальной проводимости не зависит от знака приложенного напряжения, что соответствует симметричной (четной по знаку напряжения) форме кривой dI/dV(V). В то же время, наличие двух уровней проводимости при нулевом напряжении смещения dI/dV(V = 0) требует изменения конфигурации перколяционной картины, что возможно только при наличии эффектов перезарядки [17] отдельных участков пленки, поскольку этот процесс чувствителен к знаку приложенного напряжения.

Действительно, сопротивление перколяционного канала при нулевом напряжении определяется са-



Рис. 7. (В цвете онлайн) Атомно-силовое изображение участка пленки с включениями кристаллической фазы (отмечены синими стрелками), расположенными у основания контакта друг за другом в направлении удаления от контактов (снизу)

мой высокорезистивной областью между двумя хорошо проводящими берегами [18]. Для сильноразупорядоченного образца можно ожидать наличия в такой области малого проводящего участка большой толщины, слабо связанного с соседними проводящими берегами (большой квантовой точки, малого кластера). Поскольку расположение такого проводящего малого кластера случайно, резистивные участки до проводящих берегов обязательно разные, см. рис. 6. При приложении большого напряжения между берегами S1 и S2 такой кластер-ловушка будет заряжаться при одном знаке тока и разряжаться при другом, причем этот процесс носит характер пробоя участка до ближайшего берега (D-S2 на рис. 6) и требует приложения конечного напряжения пробоя к участку. Зарядка кластера сопровождается, в том числе, перераспределением электронной плотности проводящих берегов в силу изменения условий экранировки электрического поля [11]. Таким образом, состояние кластера-ловушки заряжен/незаряжен определяет конфигурацию высокорезистивных областей в образце, т.е. значение сопротивления образца при нулевом напряжении смещения. Поскольку процесс зарядки/разрядки кластера требует приложения конечного (порогового) напряжения, полученная конфигурация высокорезистивных областей при нулевом напряжении высокостабильна, что мы и наблюдаем на релаксационных кривых на рис. 3. В принципе, подобный механизм перезарядки уже рассматривался теоретически [17].

Такими кластерами могут выступать, например, кристаллические включения в аморфную пленку, см. рис. 7. На топографии участков пленки между контактами наблюдаются включения округлой формы (отмеченные стрелками), имеющие контрастные границы и по профилю изображения данные включения выступают над поверхностью пленки в пределах 2 нм. Данные включения соответствуют образованиям кристаллической фазы в пленке [16] и имеют размеры 0.5–1.5 мкм.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы исследовали проводимость сильноразупорядоченных аморфных пленок сурьмы при приложении больших напряжений смещения. Мы обнаружили сильнонелинейные вольт-амперные характеристики, в которых проводимость при нулевом напряжении принимает одно из двух выделенных значений, определяемых знаком предварительно приложенного напряжения. Измеряя кривые релаксации проводимости, мы продемонстрировали высокую стабильность проводимости в нуле на больших временных масштабах, а исследование структуры аморфной пленки позволяет утверждать о перколяционном характере транспорта в такой пленке. Мы связываем возникновение эффекта памяти для проводимости с изменением перколяционных путей протекания тока в силу перезарядки отдельных областей пленки при приложении больших напряжений смещения.

Благодарности. Авторы выражают свои благодарности А. М. Ионову за плодотворные обсуждения, С. В. Чекмазову за техническую помощь, Е. Ю. Постновой за электронно-микроскопические исследования в ЦКП ИФТТ РАН, С. С. Хасанову за рентгено-дифрактометрические исследования и В. М. Черняку за напыление аморфных пленок.

Финансирование. Работа частично выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-03021) и частично в рамках Госзадания ИФТТ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B. D. Hoskins, G. C. Adam, K. K. Likharev, and D. B. Strukov, Nature 521, 61 (2015).
- G. W. Burr, R. M. Shelby, A. Sebastian, S. Kim, S. Sidler, K. Virwani, M. Ishii, P. Narayanan, A. Fu-

marola, L. L. Sanches, I. Boybat, M. Le Gallo, K. Moon, J. Woo, H. Hwang, and Y. Leblebici, Adv. Phys. X **2**, 89 (2017).

- L. O. Chua, IEEE Trans. Circuit Theory 18, 507 (1971).
- M. Di Ventra and Y. V. Pershin, Nanotechnology 24, 255201 (2013).
- 5. Q. Xia and J. J. Yang, Nature Mater. 18, 309 (2019).
- N. A. Tulina, A. A. Ivanov, A. N. Rossolenko, I. M. Shmytko, A. M. Ionov, R. N. Mozhchil, S. I. Bozhko, I. Yu. Borisenko, and V. A. Tulin, Mater. Lett. 203, 97 (2017).
- А. С. Веденеев, В. А. Лузанов, В. В. Рыльков, Письма в ЖЭТФ 109, 170 (2019).
- H.-S. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, and K. E. Goodson, Proc. IEEE Vol. 98 (2010).
- **9**. В. Т. Долгополов, УФН **189**, 673 (2019).

- В. Ф. Гантмахер, В. Т. Долгополов, УФН 178, 3 (2008).
- B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties* of Doped Semiconductors, Springer, New York (1984).
- 12. Kunisuke Maki, Jpn. J. Appl. Phys. 13, 649 (1974).
- Mituru Hashimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 19, 21 (1980).
- R. C. Fischer, in: Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, John Wiley and Sons, Ltd. (2016) DOI:10.1002/9781119951438.eibc0011.pub2.
- 15. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, Наука, Москва (1972).
- 16. А. В. Бутенко, Е. И. Бухштаб, ЖЭТФ 88, 1053 (1985).
- 17. Р. Ф. Мамин, Письма в ЖЭТФ 52, 952 (1984).
- **18**. А. Е. Морозовский, А. А. Снарский, ЖЭТФ **104**, 4059 (1993).