

Особенности процесса самоорганизации углеродистых проводящих наноструктур при электроформовке открытой "сэндвич"-структуры металл–изолятор–металл с нанометровой изолирующей щелью

© В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин

Институт микроэлектроники РАН,
150007 Ярославль, Россия

(Поступило в Редакцию 24 июня 1997 г.)

Приводятся экспериментальные результаты по электроформовке и измерению вольт-амперных характеристик нано-МИМ (металл–изолятор–металл) — диода с углеродистой активной средой, изготовленного в виде открытой с торца "сэндвич"-МИМ структуры с нанометровой изолирующей щелью, которые отражают процессы самоорганизации и самоформирования углеродистых проводящих наноструктур в изолирующей щели. Показано, что свойства такого элемента существенно отличаются от свойств традиционного МИМ диода и эти отличия могут быть объяснены, если учесть, что последовательно с растущей в изолирующей щели углеродистой проводящей средой встроены тонкий слой диэлектрика. Полученные данные говорят о нанометровых размерах образующейся углеродистой структуры по всем трем измерениям. Развитые модельные представления хорошо соответствуют экспериментальным результатам, объясняя, в частности, проявляющуюся пространственно-временную самоорганизацию в такой системе.

Введение

Диоды со структурой металл–изолятор–металл (МИМ диоды), помещенные в вакуум с парами органических соединений и подвергнутые электроформовке (циклическому, как правило, воздействию напряжения в интервале от 0 до 15 В), исследуют уже длительное время [1]. Открытую для доступа органики изолирующую щель планарной МИМ структуры с характерной шириной порядка микрометра получают путем пережигания электрическим током тонкого металлического проводника, расположенного на поверхности диэлектрической подложки. В случае "сэндвич"-МИМ структуры она создается в процессе, аналогичном пробое соответствующей диэлектрической пленки, расположенной между металлическими электродами. В обоих вариантах полученные структуры обладают небольшой начальной проводимостью, которая увеличивается на несколько порядков в ходе электроформовки. Наблюдающуюся *N*-образную форму квазистационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) после формовки связывают с образованием каким-то образом углеродистых проводящих путей из адсорбированных органических молекул, их пережиганием при протекании соответствующих токов и некоторым процессом регенерации при уменьшении напряжения. Такие структуры мы будем называть традиционными МИМ диодами. Экспериментально показано, что по составу и структуре углеродистые проводящие пути близки к графиту [2]. Далее было обнаружено [3], что в отформованном МИМ диоде все приложенное напряжение падает на узком изолирующем зазоре нанометровой ширины. В [4] на основании экспериментов со сканирующим туннельным микроскопом и с учетом имеющихся данных по традиционным МИМ диодам предложен механизм

их функционирования, существенным элементом которого являются нанометровая ширина изолирующего зазора и наличие внутренней обратной связи в таких объектах. На основе этого механизма были разработаны модели возникновения *N*-образных ВАХ в подобных структурах [5,6], анализ которых привел к пониманию того, что электроформовка — это процесс самоорганизации нанометрового зазора в углеродистой проводящей среде [7]. Для запуска этого процесса необходимо обеспечить возможность прохождения потока электронов через органический материал, первоначально являющийся диэлектриком. В традиционном МИМ диоде эта начальная проводимость структуры задается специфической технологией формирования изолирующей щели, которая после пережигания проводника имеет модифицированную поверхность и содержит оставшиеся частицы металла. Однако еще в [4] было высказано предположение, что такие условия могут быть обеспечены просто нанометровой шириной начальной изолирующей щели, открытой для поступления органических молекул, что создает в органической среде на поверхности щели высокие напряженности электрического поля достаточные для возникновения автоэмиссионного тока с катода. Подобный элемент будет значительно более контролируемым, чем традиционный МИМ диод, обладая существенно большей воспроизводимостью пространственной структуры при изготовлении. Прохождение потока электронов через органический материал приводит к диссоциации его молекул, обогащению углеродом и образованию таким образом по достижении порога протекания углеродистой проводящей среды (УПС). В данной работе демонстрируются, в частности, экспериментальные результаты, подтверждающие правильность таких выводов. Подобная структура была названа [5] нано-МИМ диодом с углеродистой активной средой.

Образцы и методика эксперимента

Нано-МИМ диод с шириной изолирующей щели, не превышающей нескольких десятков нанометров, что необходимо для создания высоких напряженностей электрического поля при реально используемых для электроформовки напряжениях, создавался в виде открытой "сэндвич"-структуры [8]. При этом изолирующая щель, открытая для доступа органических молекул, каковой является торец диэлектрической пленки, формируется путем локального травления верхних слоев металла и диэлектрика обычной трехслойной МИМ структуры. В этом случае ширина щели H задается толщиной диэлектрической пленки, которая без особых технологических проблем с приемлимым качеством может быть получена при толщинах вплоть до нескольких нанометров.

При изготовлении образцов подложкой служили кремниевые пластины, покрытые окислом кремния. Металлические пленки напылялись магнетронным распылением, их толщина составляла $0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$. Материалом верхнего электрода (катода) МИМ структуры был вольфрам. Диэлектрическая пленка окисла алюминия, являющегося одним из лучших изоляторов в тонкопленочном состоянии, формировалась жидкостным анодированием нижнего алюминиевого электрода. Как известно [9], при этом получается высококачественный диэлектрический слой, который сам по себе не поддается электроформовке в "сэндвич"-структурах. В нашем случае это было полезным свойством, исключающим электроформовку вне пределов открытого торца диэлектрической пленки. Последний создавался прецизионным травлением окисла алюминия после локального удаления материала верхнего электрода. Толщины (H) составляли от 15 до 40 nm, напряженности поля пробоя анодного окисла алюминия — около $9 \cdot 10^6\ \text{V/cm}$. В плоскости, параллельной подложке, структуры представляли собой перекрещивающиеся металлические шины, разделенные анодным окислом. В верхней шине в месте их пересечения вытравливалось квадратное окно, через которое далее травился окисел. Размеры окна варьировались от 3 до $16\ \mu\text{m}$. Изготовленные структуры разваривались в корпус и помещались в вакуумную камеру, которая откачивалась последовательно механическим и паромаслянным насосами, обеспечивая тем самым обычную для электроформовки газовую среду, содержащую пары органических молекул.

На рис. 1 укрупненно показана одна из схем, которая использовалась для электроформовки и измерения вольт-амперных характеристик. На образец подавалось напряжение треугольной формы амплитудой до 20 V со скоростью развертки порядка нескольких V/s. Такое медленное изменение напряжения обеспечивало квазистационарность ВАХ, исключая, в частности, ситуацию, в которой сказывался бы недостаток адсорбированных органических молекул на поверхности изолирующей щели, и делая таким образом результаты независимыми от характеристик стадии адсорбции. Последовательно

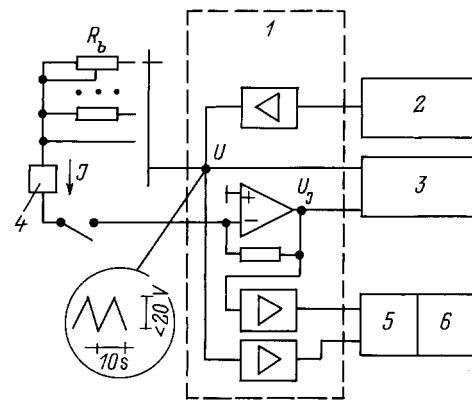


Рис. 1. Блок-схема стенда для электроформовки и измерения вольт-амперных характеристик: 1 — блок преобразователей, 2 — генератор, 3 — самописец, 4 — образец, 5 — АЦП, 6 — ЭВМ.

образцу подключалось балластное сопротивление (R_b) для снижения вероятности катастрофического пробоя структуры при электроформовке (в дальнейшем оказалось, что роль его значительно более важна). Ток фиксировался с помощью самописца.

Исходя из размеров структур, прежде всего периметра открытого торца диэлектрической пленки, и данных по традиционным МИМ диодам можно было ожидать величину токов отформованных образцов в диапазоне единиц и десятков миллиампер. Тем не менее первые же эксперименты показали, что уже при значительно меньших токах, даже при наличии в цепи высокого балластного сопротивления и устранении паразитных емкостей, включенных параллельно образцу, развивается катастрофический пробой структуры, завершающийся переключением металлических электродов. Тем не менее, более детальное наблюдение в диапазоне токов на 3–4 порядка меньше ожидаемых показало, что имеет место процесс очень похожий на обычную электроформовку.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены типичные кривые, характеризующие развитие тока через открытую "сэндвич"-МИМ структуру с изолирующей щелью шириной около 20 nm за несколько циклов изменения (проходов) напряжения U на генераторе при постоянном балластном сопротивлении. На первом проходе ток отсутствует вплоть до $U = 9\ \text{V}$, где он появляется скачком, это значение мы называем "точкой отрыва". С каждым последующим проходом ток постепенно нарастает и для заданного значения балластного сопротивления устанавливается некоторая предельная кривая 4, которая меняется уже мало, если U не превышает определенной величины. В случае нарушения последнего условия возможно резкое (скачком) уменьшение тока и последующее постепенное

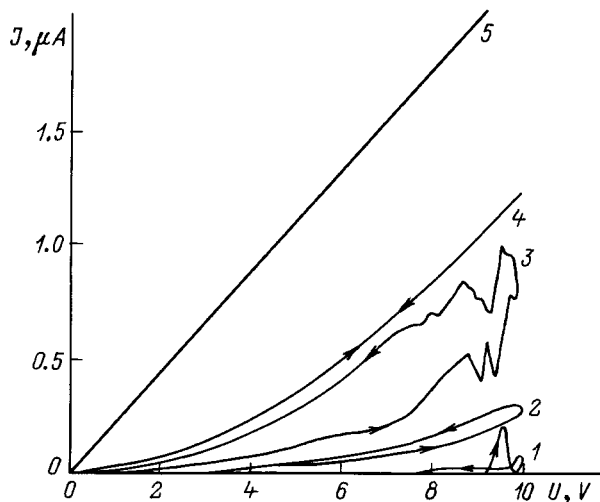


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики открытой "сэндвич"-МИМ структуры, отражающие процесс ее электроформовки: $R_b = 5 \text{ M}\Omega$; 1 — 1-й, 2 — 3-й, 3 — 5-й подход, 4 — после 10-го; 5 — ВАХ балластного сопротивления без структуры.

его восстановление до исходных значений. Эта предельная вольт-амперная характеристика зависит от величины балластного сопротивления, роль которого состоит в автоматическом ограничении роста напряжения на структуре при росте тока в цепи. Для сравнения на рис. 2 приведена прямая, соответствующая включению одного только балластного сопротивления. Видно, что при больших напряжениях наклон предельной кривой 4 почти совпадает с наклоном прямой. Это означает, что в данной области, несмотря на рост U , напряжение собственно на структуре почти не меняется. Когда $R_b = 0$ или его величина слишком мала, постепенное нарастание тока завершается катастрофическим пробоем, если соответственно не уменьшить амплитуду напряжения U .

Существенное отличие такого процесса электроформовки от обычного, наблюдающегося в традиционных планарных МИМ диодах, состоит в том, что начальная проводимость появляется только при некотором достаточно большом напряжении. Но так и должен вести себя нано-МИМ диод: автоэмиссия с катода очень резко зависит от напряженности поля в изолирующей щели. А после того, как через нее потек ток, начинается процесс образования частиц углеродистой проводящей фазы и формирования углеродистой проводящей среды, которая постепенно заполняет изолирующую щель, уменьшая тем самым остающийся изолирующий зазор, что и приводит к росту проводимости структуры.

На рис. 3, *a* показана вольт-амперная характеристика образца после того, как он при $R_b = 5 \text{ M}\Omega$ был отформован до предельной кривой 4 на рис. 2, и балластное сопротивление отключено. Для сравнения на рис. 3, *b* приведена характерная ВАХ традиционного формованного МИМ диода планарной конструкции с шириной проводящей шины, имеющей тот же порядок,

что и периметр торца открытой "сэндвич"-структуры ($40 \mu\text{m}$). Он был изготовлен путем пережигания тонкой (15 nm) пленки золота и отформован в той же вакуумной камере. Сходство формы кривых говорит о близости процессов, происходящих в обоих случаях, но есть и существенные отличия. Во-первых, величины токов отличаются на 3.5 порядка при почти одинаковом "рабочем" периметре структур. Во-вторых, в традиционном МИМ диоде на обратном ходе напряжения, как и положено, прописывается, хоть и со значительным гистерезисом, N -образная кривая. В открытой "сэндвич"-структуре такого нет. Более того, будучи "отклоненной" при нарастании U до больших значений, соответствующих полному

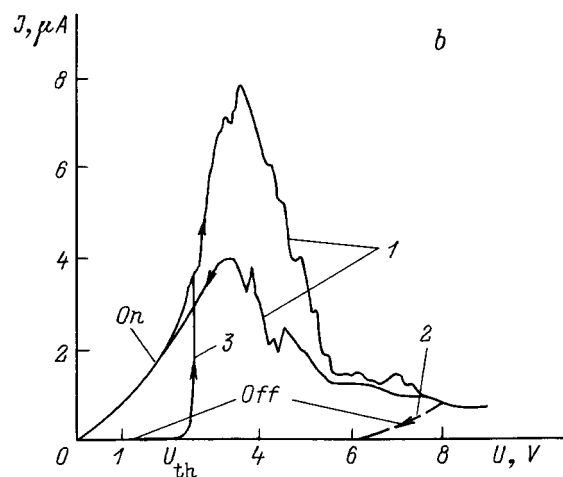
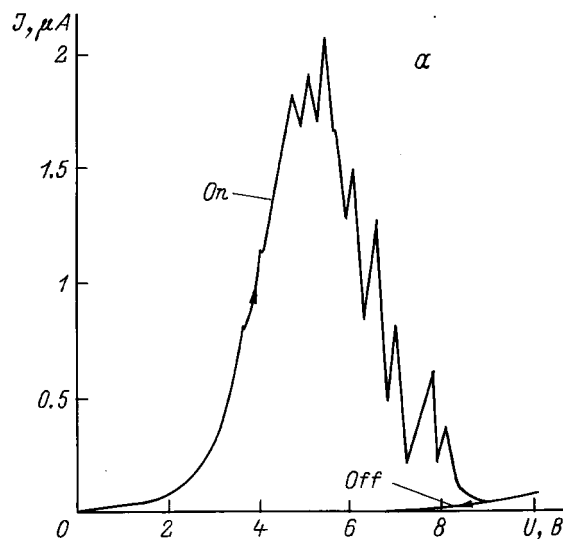


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики открытой "сэндвич"-МИМ структуры при $H = 24 \text{ nm}$, $R_b = 0$ (*a*) и традиционного планарного МИМ диода при ширины шины $20 \mu\text{m}$ (*b*): 1 — развертка аналогична той, что на части *a*, 2 — быстрое отключение напряжения в точке $U = 8 \text{ V}$, 3 — развертка аналогичная 1 после быстрого отключения напряжения в точке $U = 8 \text{ V}$.

отключению, она, как правило, остается на ветви *Off* при любом количестве последующих проходов. В-третьих, в случае традиционного МИМ диода, находящегося на ветви вольт-амперной характеристики с отрицательным дифференциальным сопротивлением, после его отключения путем резкого уменьшения до нуля напряжения на структуре он тоже переходит в состояние с нулевым током (кривая *Off* на рис. 3, *a*). Но оно сохраняется только до некоторого порогового напряжения U_{th} (около 2–2.5 В) при последующем его увеличении, в этой точке прибор переходит во включенное состояние (такое поведение вполне обычно). Для того чтобы перевести в состояние *On* открытую "сэндвич"-структуру, необходимо подать на нее напряжение, на несколько вольт большее амплитуды при отключении, предварительно включив в цепь балластное сопротивление. В этом случае развивается процесс, похожий на ускоренную формовку, в отличие от первоначальной — более медленной (рис. 2). Ситуация выглядит так, как будто пороговые напряжения U_{th} значительно больше и превышают амплитуду развертки при отключающем проходе.

Меньшие токи в открытой "сэндвич"-структуре могут быть связаны просто с тем, что формируется относительно небольшая часть ее "рабочего" периметра. Однако, если бы образующая углеродистая структура даже на небольшом участке периметра была полностью эквивалентна традиционному МИМ диоду, *N*-образная ВАХ наблюдалась бы и при обратном ходе напряжения. Отсутствие же роста тока с уменьшением U означает, что существует какой-то фактор, который ограничивает регенерацию углеродистой проводящей среды. А поскольку, как ясно из модели [5], причиной ее образования является поток электронов через адсорбированную органику, то влияние этого фактора может состоять просто в том, что он ограничивает плотность тока в структуре, т. е. малы не только токи, но меньше обычных и локальные плотности тока в изолирующей щели. С другой стороны, если плотности тока в структуре значительно ниже, не ясно, почему практически в том же диапазоне напряжений, что и для традиционного МИМ диода, начинается "пережигание" участков УПС, отражаемое положением максимума и спадающей ветви ВАХ рис. 3, *a*.

Все отмеченные особенности открытой "сэндвич"-МИМ структуры могут быть объяснены, если учесть наличие остаточного окисла на поверхности алюминиевого электрода после травления анодного окисла (рис. 4). Даже если последний был удален полностью, на поверхности алюминия быстро образуется сплошной слой естественного окисла, толщина которого (не менее 1.7 нм) превышает ширину самоформирующегося изолирующего зазора в УПС традиционного МИМ диода (около 1 нм [3,6]). Таким образом, в изолирующей щели последовательно УПС оказывается включен тонкий слой диэлектрика, он и приводит к эффектам ограничения плотности тока в структуре.

В этом случае механизм электроформовки и проводимости прибора (с учетом результатов модели [6,7])

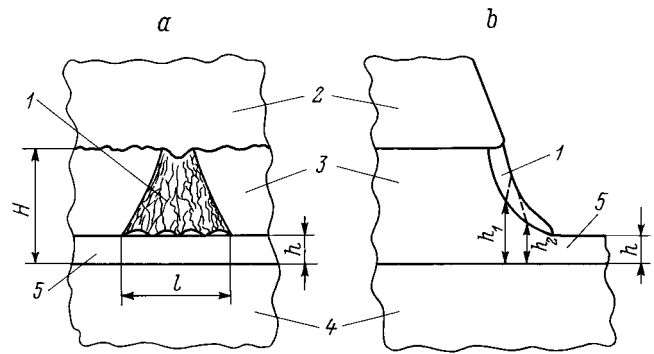


Рис. 4. Схема нанометровой изолирующей щели открытой "сэндвич"-МИМ структуры с образующейся при формовке углеродистой проводящей структурой (1): *a* — вид в открытой торце, *b* — профиль структуры; 2 — металлический катод, 3 — диэлектрическая пленка окисла алюминия, 4 — металлический анод, 5 — остаточный окисел.

выглядит следующим образом. С ростом напряжения на структуре при достижении точки отрыва (рис. 2) начинается автоэмиссия с некоторого наноострия на поверхности катода (рис. 4, *a*). Электроны, инжектированные в органический диэлектрик (слой адсорбата), вызывают диссоциацию молекул и образование частиц углеродистой проводящей фазы. Из-за расходимости потока электронов плотность тока по мере удаления от катода падает, а поскольку она на начальных стадиях электроформовки мала, то температуры, вызванные джоулевым нагревом, не достигают значений, необходимых для исчезновения частиц углеродистой проводящей фазы [4,6] даже вблизи катода. Поэтому образование связанного проводящего кластера углеродистых частиц (перколяция) начнется в отличие от функционирующего традиционного МИМ диода со стороны катода, т. е. там, где плотность тока максимальна. Таким образом, УПС зарождается вблизи металлического катода и по мере формовки распространяется в сторону анода, уменьшая ширину изолирующего зазора и увеличивая проводимость структуры, что проявляется в постепенном увеличении тока (рис. 2). Углеродистая проводящая среда при этом выполняет роль эффективного катода. Если в электрической цепи находится соответствующим образом подобранное балластное сопротивление, то УПС прорастает на всю ширину изолирующей щели и упирается в остаточный окисел. Это состояние соответствует предельной кривой 4 на рис. 2. Если теперь балластное сопротивление отключить, то начальная ветвь кривой на рис. 3, *a* (до максимума) — это просто ВАХ остаточного окисла, на котором падает все приложенное напряжение. Учитывая его реальные толщины и высокое качество, можно ожидать, что основным механизмом проводимости является туннелирование [10,11], что качественно объясняет характер нелинейности кривой в этой области. Далее, с ростом U в остаточном окисле достигаются напряженности поля, достаточные для возникновения в

нем электрического пробоя. Его сопротивление резко падает, а ток через структуру соответственно увеличивается, "пережигая" отдельные участки УПС со стороны анода и увеличивая тем самым ширину изолирующего зазора. Последнее связано с пространственной локальностью импульсов тока (см. ниже), что обуславливает максимальные локальные плотности мощности в УПС именно вблизи анода. Электрический пробой диэлектрика не вызывает в нем необратимых изменений, поскольку раньше "выгорает" УПС прежде всего из-за худшего теплового контакта ее с подложкой [5]. Увеличение ширины зазора резко уменьшает напряженность поля в остаточном окисле, что подавляет состояние электрического пробоя и соответственно увеличивает сопротивление окисла. Именно такие процессы приводят к уменьшению проводимости структуры вплоть до полного ее "выключения", что мы и наблюдаем на спадающей ветви ВАХ.

В таком механизме становится понятным и отсутствие перехода структуры на ветвь On во всем диапазоне U , меньших того, при котором произошло отключение. В случае уменьшения сопротивления остаточного окисла при его электрическом пробое почти все напряжение прикладывается к УПС, при этом за счет частичного "выжигания" последней устанавливается равновесная ширина изолирующего зазора, соответствующая этому значению U . После же завершения процесса (восстановления начального сопротивления окисла) общая ширина изолирующего зазора оказывается больше на величину толщины остаточного окисла. Поэтому для появления тока, необходимого для "включения" структуры (повторной формовки), требующего определенной напряженности поля в зазоре, приходится прикладывать напряжения U_{th} несколько большие тех, при которых произошло отключение. Таким образом, механизм проводимости открытой "сэндвич"-МИМ структуры с углеродистой активной средой в нанометровой изолирующей щели, учитывающий наличие остаточного окисла, позволяет объяснить все экспериментально наблюдаемые особенности ВАХ.

Принципиальным является вопрос, захватывает ли процесс электроформовки весь открытый периметр "сэндвич"-структуры, или такие отдельные отформованные участки случайно, а значит более-менее равномерно, распределены по периметру, или, наконец, все происходит только в одной такой углеродистой наноструктуре. Первый вариант исключается простой оценкой: для формирования УПС необходимо набрать определенную дозу потока электронов, которая может быть оценена из условия, что в традиционном МИМ диоде работает весь периметр изолирующей щели. Учет реальных токов и максимальных времен включения отключенной структуры (порядка секунд) дает в нашем случае фактические дозы для заполнения УПС всего периметра на несколько порядков меньше необходимых. Выбор между вторым и третьим вариантами тоже однозначен

и основан на следующем простом эксперименте. Электроформовке подвергались одновременно несколько топологически не связанных открытых "сэндвич"-структур, включенных параллельно друг другу и последовательно с одним балластным сопротивлением. Отформованной всегда оказывается только одна из них, в других процесс даже не начинается. Это означает, что и в единичной структуре процесс развивается только в одном месте, в одной точке. Такой результат легко объясним, если принять во внимание резкую экспоненциальную зависимость тока от напряжения на автоэммиттере, каковыми являются в данных условиях наноострия поверхности катода. Поскольку балластное сопротивление эффективно ограничивает рост напряжения на структуре с увеличением тока, то происходит автоматическая селекция единственного, наиболее "чувствительного" элемента из множества включенных параллельно. Учитывая общие соображения, состоящие в том, что при реальных углах расхождения потока электронов, эмиттированного с острия, его ширина l (рис. 4, а), определяющая размер УПС, имеет порядок толщины H пленки диэлектрика, можно утверждать, что мы имеем дело с единичной углеродистой структурой, имеющей нанометровые размеры по всем трем измерениям.

Необходимо обратить внимание на глубокую аналогию, существующую между таким объектом и сканирующим туннельным микроскопом. В обоих случаях имеется подвижное проводящее наноострие. Только в туннельном микроскопе его положение регулируется внешней обратной связью, в данном же случае — внутренней обратной связью в структуре. В первом случае подвижность острия обеспечивается за счет его механического перемещения, во втором — путем нарастания (удаления) проводящей среды. Но и там, и здесь одни и те же механизмы ответственны за высокую чувствительность тока к процессам в нанометровом изолирующем зазоре. В таком объекте углеродистая проводящая структура, продвигаясь к аноду, как бы зондирует сама себя. Именно поэтому измерение вольт-амперных характеристик можно рассматривать как метод исследования процессов образования и роста наноструктуры.

На рис. 5 показаны ВАХ открытой "сэндвич"-структуры отформованной до различных состояний. Электроформовка происходила обычным образом, но прерывалась в состояниях, которым соответствуют кривые 1–3, полученные при включенном балластном сопротивлении $R_b = 5 \text{ М}\Omega$. Затем на фазе роста напряжения прорисовывались соответствующие ВАХ без R_b (кривые 1'–3'), в ходе чего структура отключалась. После этого она снова включалась (формовалась) при подаче несколько большего напряжения и при наличии в цепи того же балластного сопротивления. Порядок получения кривых соответствует нумерации на рисунке.

Как ясно из характера кривых 1'–3', соответствующие углеродистые структуры отличаются не просто величиной активного периметра (или поперечным сечением УПС) и соответственно значениями тока. У

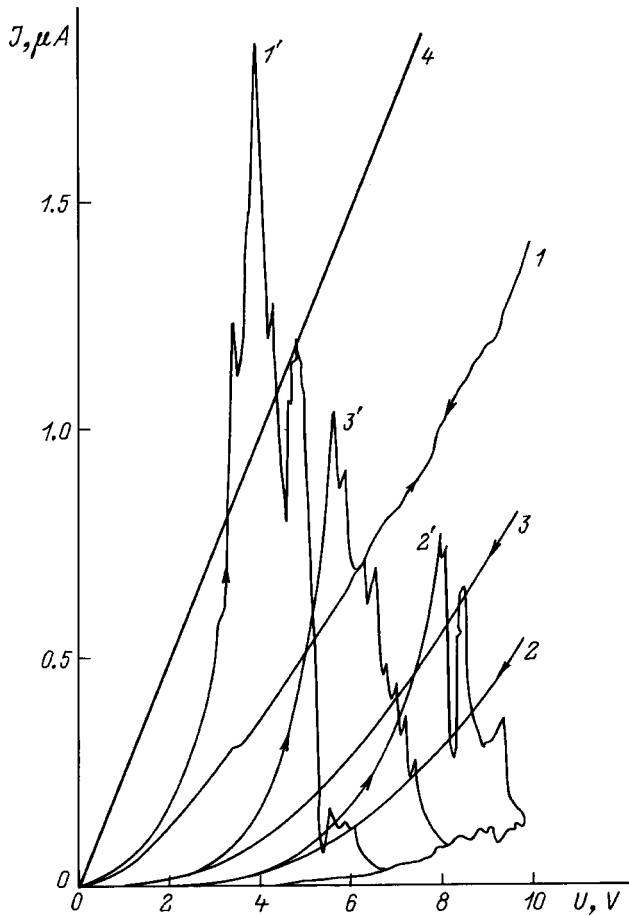


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики открытой "сэндвич"-МИМ структуры при $H = 24$ nm.

них различен и некоторый качественный параметр, поскольку отличаются положения максимумов по оси U . Причем этот параметр не меняется необратимо при развитии процессов в структуре, его величина определяется состоянием, в котором остановлен очередной цикл формовки (кривые $2'$ и $3'$ получены после $1'$, хотя первые соответствуют более ранней стадии в пределах одного цикла). Эта особенность тоже отличает открытую "сэндвич"-структуру от традиционного МИМ диода, для которого положение максимума ВАХ по оси напряжений (около 4 В), выявляемое уже на первом цикле изменения напряжения, в дальнейшем не меняется, хотя амплитуда тока значительно растет [12]. Как отмечалось выше, ветвь кривой до максимума в нашем случае — это ВАХ остаточного окисла, а максимум соответствует его электрическому пробое и пережиганию участков УПС. Естественно поэтому считать, что параметр, которым отличаются углеродистые структуры, соответствующие разным кривым на рис. 5, — это толщина остаточного окисла: более толстый окисел требует большего напряжения для достижения напряженности поля пробоя. Поскольку при формовке открытой "сэндвич"-структуры ток в ней увеличивается, т.е. она последовательно про-

ходит состояния, аналогичные 2, 3, 1, то это означает, что первыми формируются и включаются в электрическую цепь участки с более толстым остаточным окислом. Но если посмотреть на реальный наклонный профиль травления анодного окисла (рис. 4, *b*) в изолирующей щели, то именно это и должно происходить по мере продвижения УПС от катода к аноду: сначала достигается состояние с толщиной остаточного окисла h_1 , далее — с h_2 и т.д. (естественно, что распространение УПС предполагает выход по крайней мере части потока электронов в органический диэлектрик, чему способствуют определенная конфигурация электрического поля в изолирующей щели и разница в диэлектрических проницаемостях органики и окисла алюминия, создающая повышенную напряженность поля на границе УПС–органический диэлектрик). В конечном состоянии все они работают параллельно, однако, поскольку туннельный ток экспоненциально зависит от ширины изолирующего зазора [11], ВАХ определяется областями с минимальной толщиной диэлектрика. Скачкообразные уменьшения тока при напряжениях, больших максимума ВАХ, соответствуют "выгоранию" отдельных областей УПС, причем первыми, естественно, удаляются участки с минимальными толщинами остаточного окисла, т.е. нижние кончики углеродистой структуры, поскольку из-за локальности путей протекания тока через наноострия УПС именно в них рассеивается максимальная мощность.

Из предложенного механизма процессов в открытой "сэндвич"-МИМ структуре вытекает возможность еще одного интересного эффекта — автоколебаний проводимости в таком объекте. Действительно, пусть мы подали на структуру достаточно большое постоянное

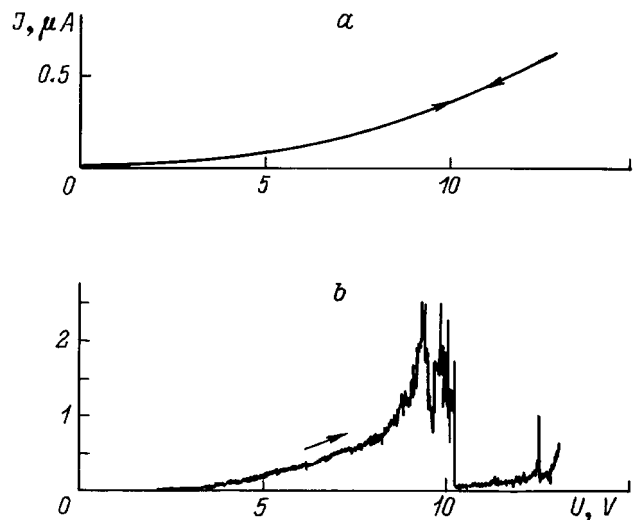


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики открытой "сэндвич"-МИМ структуры при $H = 24$ nm: *a* — предельная кривая формовки при $R_b = 7.5$ MΩ, толщина остаточного окисла больше, чем на рис. 3; *b* — скорость развертки направления 0.08 V/s, $R_b = 1$ MΩ.

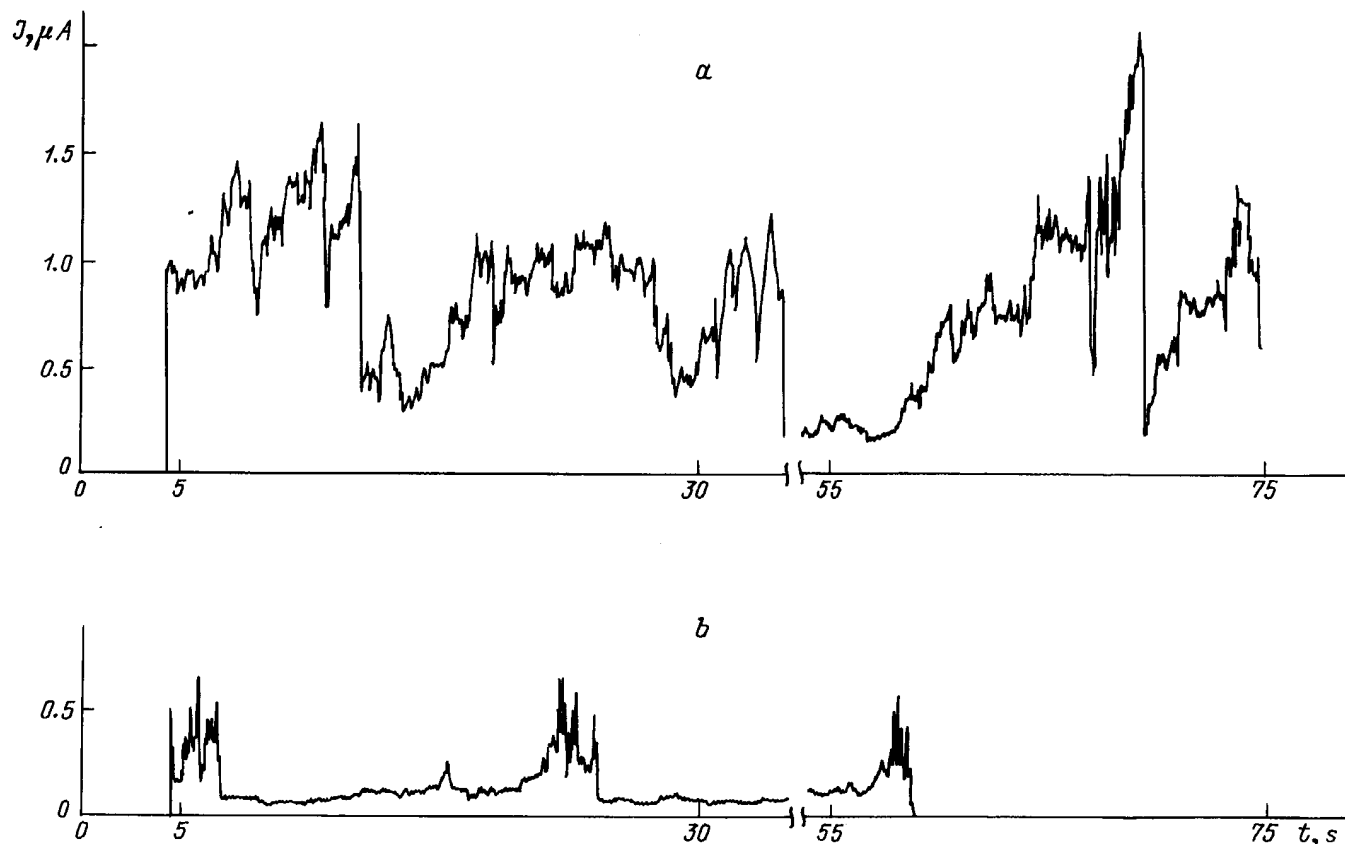


Рис. 7. Временные зависимости тока открытой "сэндвич"-МИМ структуры при $U = 8.5 \text{ V}$; $R_b = 1$ (a), $0.3 \text{ M}\Omega$ (b).

напряжение, соответствующее спадающей ветви ВАХ. Тогда при росте УПС со стороны катода уменьшается величина изолирующего зазора и растет напряженность поля в нем. Когда она достигает значения поля электрического пробоя в остаточном окисле, его сопротивление резко падает и почти все напряжение прикладывается к углеродистой проводящей среде. Нижний конец ее "выгорает" до некоторого равновесного положения, которое определяется величиной приложенного напряжения. Напряженность поля в окисле падает и пробой "гаснет". Но полученное состояние не является стационарным. Приложенное постоянное напряжение приведет к протеканию тока значительно меньшей, но конечной величины, который вызовет рост УПС и приближение ее к аноду до момента очередного пробоя остаточного окисла, после чего цикл повторится снова, т.е. в структуре должны наблюдаться автоколебания тока. Ясно, что такие колебания будут носить стохастический характер: слишком много принципиально случайных процессов и существенных нелинейностей. Прежде всего это — атомарная дискретность вещества, которая может сильно сказываться, поскольку размеры изолирующего зазора — уже единицы нанометров. В такой ситуации присоединение к УПС очередного атома углерода может относительно сильно изменить величину изолирующего зазора и заметно (из-за экспоненциальной зависимости

от величины зазора) увеличить ток через структуру. Другой случайный фактор — вероятность зарождения и характер развития пробоя в нанометровом остаточном окисле, который определяет степень "выжигания" УПС, а значит, ширину изолирующего зазора, с которой начнется процесс восстановления углеродистой наноструктуры. Кроме того, на статический шум может накладываться динамический хаос, который очень вероятен в такой системе, содержащей обратные связи и сильные нелинейности.

Экспериментальные наблюдения автоколебаний тока целесообразно проводить с включенным балластным сопротивлением, которое ограничивает скачки тока и уменьшает тем самым глубину отключения структуры, т.е. не допускает возникновения слишком больших изолирующих зазоров, что облегчает последующее "включение" на фазе нарастания УПС. На рис. 6, b приведена ВАХ структуры предварительно отформованной до состояния, показанного на рис. 6, a. Скорость развертки здесь на порядок меньше, чем обычно, что позволило сразу за один проход обнаружить диапазон напряжений, в котором возможны автоколебания. Видно, что в интервале от 8 до 10 V происходит не просто постепенное "отключение" структуры за счет пережигания УПС, как в предыдущих случаях, но возникает именно автоколебательный режим с большими бросками тока. На рис. 7 приведены вре-

менные зависимости тока для структур, отформованных аналогично рис. 6, а, при постоянном значении напряжения, взятом из диапазона, в котором существуют четко выраженные автоколебания. Различный характер зависимостей на этих графиках связан с разными значениями балластных сопротивлений. Большое R_b , эффективно демпфируя процесс "отключения" структуры, приводит к увеличению среднего значения тока и подавляет угасание колебаний. При малом R_b получаются автоколебания в виде отдельных значительных всплесков на фоне относительно малых токов. Как правило, они завершаются полным отключением структуры до нулевого тока, после которого за разумные времена она сама не "включается".

Как показало исследование таких процессов с высоким временным разрешением (до $2.5 \mu\text{s}$) и записью данных на компьютер, самописец сильно сглаживает истинную зависимость тока от времени. Эта зависимость при больших напряжениях на структуре представляет собой довольно плавную кривую, на фоне которой наблюдаются относительно редкие хаотические импульсы тока с характерной длительностью в интервале 10–50 μs . Амплитуды импульсов достигают наибольших значений (несколько μA) в области максимума ВАХ и значительно меньших при больших напряжениях, соответствующих ее спадающей ветви. На начальном участке ВАХ импульсы отсутствуют. Полученные результаты хорошо укладываются в предложенные выше представления о таком объекте. Отдельные импульсы могут соответствовать единичным актам роста—"выжигания" УПС на молекулярном уровне, а кривые рис. 7 отражают изменения геометрических характеристик (огibaющей) углеродистой наноструктуры в целом. Наибольшие амплитуды импульсов при напряжениях вблизи максимума ВАХ связаны с тем, что именно в этой области ширина изолирующего зазора минимальна, а значит, относительное влияние появления (исчезновения) частицы углеродистой проводящей фазы в зазоре будет наибольшим.

В связи с изложенным выше возникает вопрос, в какой степени для исследуемого здесь объекта применимо утверждение [7] об электроформовке как процессе самоорганизации нанометрового изолирующего зазора в углеродистой среде, которое справедливо для модели традиционного МИМ диода. Наличие тонкого слоя диэлектрика, жестко встроенного последовательно УПС, сильно меняет поведение структуры, несмотря на то, что совокупность фундаментальных физических процессов, имеющих в ней место, остается той же. Принципиальное отличие состоит в том, что появление нового элемента, слоя диэлектрика, меняет аттрактор системы. В традиционном МИМ диоде конечное состояние, к которому стремится система, — это стационарная структура (нанометровый изолирующий зазор), которой соответствует статический аттрактор, т. е. просто точка в фазовом пространстве. Здесь же конечное состояние — это автоколебательный процесс с аттрактором в виде предельного цикла или, что более вероятно, странного аттрактора. Таким образом, в данном случае надо вести

речь не только о пространственной, но и о временной самоорганизации.

В исследуемой системе самоорганизация проявляется и еще в одном отношении. Самоорганизующуюся структуру в нанометровом масштабе мы имеем не только поперек изолирующей щели, но и вдоль. Действительно, напряжение прикладывается ко всему открытому периметру "сэндвич"-МИМ структуры, а результатом является образование единичной углеродистой наноструктуры, несмотря на отсутствие внешних организующих воздействий с такой степенью локальности. Причиной такой ситуации являются резкая экспоненциальная зависимость тока от напряженности поля в изолирующей щели, с одной стороны, и наличие балластного сопротивления, включенного последовательно образцу при электроформовке, с другой. Как только начинает эмиттировать одно нанострие на поверхности катода и в цепи появляется ток, часть напряжения падает на балластном сопротивлении, напряжение на "сэндвич"-структуре уменьшается и больше ни в одном другом месте углеродистая проводящая среда зародиться не может.

С учетом всего вышесказанного правильнее говорить об электроформовке таких объектов как о процессе самоорганизации не нанометрового изолирующего зазора, а вообще проводящей углеродистой наноструктуры. Такая формулировка, будучи более общей, справедлива во всех случаях.

В заключение необходимо отметить, что предложенная конструкция нано-МИМ диода в виде открытой "сэндвич"-структуры является не только новым интересным средством исследования явления электроформовки, но и объектом, очень близким к реальному варианту элемента энергонезависимой памяти на основе самоорганизующихся углеродистых наноструктур [13].

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической подпрограммы "Перспективные технологии и устройства микро- и наноэлектроники" Министерства науки и технологий Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. Vol. 108. N 11. P. 11–65.
- [2] Franzka S., Knell G., Pagnia H., Sotnik N. // Int. J. Electron. 1994. Vol. 76. N 5. P. 723–725.
- [3] Pagnia H., Sotnik N., Wirth W. // Int. J. Electron. 1990. Vol. 69. N 1. P. 25–32.
- [4] Мордвинцев В.М., Левин В.Л. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 12. С. 88–100.
- [5] Мордвинцев В.М., Левин В.Л. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 83–95.
- [6] Мордвинцев В.М., Левин В.Л. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 9.
- [7] Валиев К.А., Левин В.Л., Мордвинцев В.М. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 11. С. 39–44.

- [8] *Мордвицев В.М., Левин В.Л.* // Субмикронные технологии. Тр. ФТИАН. М.: Наука, 1995. Т. 9. С. 9–18.
- [9] *Воробьев Г.А., Гапоненко В.М.* // Изв. вузов. Физика. 1991. № 1. С. 65–67.
- [10] *Одынец Л.Л., Орлов В.М.* Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
- [11] *Симмонс Дж.Г.* Туннельные явления в твердых телах. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. С.131–142. (Simmons J.G. // Tunneling Phenomena in Solid. New York: Plenum Press, 1969.)
- [12] *Ragnia H.* // Int. J. Electron. 1990. Vol. 69. N 1. P. 33–42.
- [13] *Валиев К.А., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л.* и др. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 1. С. 3–11.