

## Низкоомные и высокоомные состояния в пленках титаната стронция, сформированных золь-гель-методом

© Х. Сохраби Анараки<sup>1</sup>, Н.В. Гапоненко<sup>1</sup>, В.Г. Литвинов<sup>2</sup>, А.В. Ермачихин<sup>2</sup>, В.В. Колос<sup>3</sup>,  
А.Н. Петлицкий<sup>3</sup>, В.А. Иванов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Белоруссия

<sup>2</sup> Рязанский государственный радиотехнический университет,  
Рязань, Россия

<sup>3</sup> ОАО „Интеграл“,  
Минск, Белоруссия

<sup>4</sup> НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,  
Минск, Белоруссия

E-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

(Поступила в Редакцию 30 марта 2015 г.  
В окончательной редакции 23 апреля 2015 г.)

Продемонстрировано изменение сопротивления в структурах на основе титаната стронция, сформированных золь-гель-методом. Переход из высокоомного состояния в низкоомное осуществляется при достижении напряжения смещения на конденсаторной структуре кремний/диоксид титана/платина/титанат стронция/никель около 10 V для пленки титаната стронция толщиной около 300 nm. Электрическое сопротивление изменяется от единиц  $\Omega$  до десятков k $\Omega$ . Для более толстой пленки ( $\sim 400$  nm) напряжение переключения возрастает, тогда как сопротивление структуры в высокоомном состоянии достигает сотен k $\Omega$ . Предположительно основную роль в изменении сопротивления играют глубокие уровни, заселенность которых изменяется приложенным напряжением. Обсуждаются перспективы использования полученных пленок титаната стронция в мемристорных элементах памяти.

### 1. Введение

Применение поликристаллических пленок перовскита титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  в электронной технике вызывает растущий интерес благодаря высокому значению их диэлектрической проницаемости и зависимости электрофизических свойств от электрического поля. Пленки титаната стронция активно исследуются с целью применения в качестве элементов с перестраиваемой емкостью, таких как варакторы, фазовращатели, перестраиваемые фильтры и др. [1,2]. Основу таких приборных структур составляют конденсаторы, содержащие слой титаната стронция между двумя контактными электродами. В керамике и пленках титаната стронция обнаружен эффект переключения из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением, т.е. его мемристорные свойства. Переключение сопротивления наблюдалось в пленках титаната стронция, сформированных лазерным напылением [3–5] и золь-гель-методом [6]. Свойства конденсаторных структур на основе титаната стронция зависят от способа и условий его синтеза. В настоящей работе показано изменение сопротивления на несколько порядков в пленках титаната стронция, сформированных золь-гель-методом.

### 2. Методика эксперимента

Исходными компонентами золя являлись ацетат гидрат стронция  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  и тетраизопророксид титана  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ . В качестве растворите-

лей использовались уксусная кислота и монометилловый эфир этиленгликоля. В качестве стабилизатора добавляли ацетон. Концентрация золя составляла 55 mg/ml. Для сравнения были приготовлены два образца, содержащие пяти- и восьмислойную пленку. Пленки наносились на подложку монокристаллического кремния, на которой сверху по методике, описанной в работе [7], был сформирован электрод оксид титана/платина, выполняющий роль нижнего электрода конденсатора (рис. 1). После нанесения каждого слоя геля на структуру кремний/оксид титана/платина образцы подвергались предварительной термообработке (сушке) при температуре 200°C. Для приготовления образцов сначала проводилась сушка первого слоя, после чего наносились последующие слои с сушкой каждого слоя. Затем следовала заключительная термообработка образцов при температуре 750°C, что

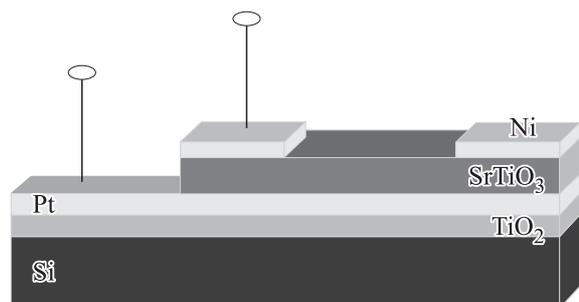


Рис. 1. Конденсаторная структура на основе пленки титаната стронция.

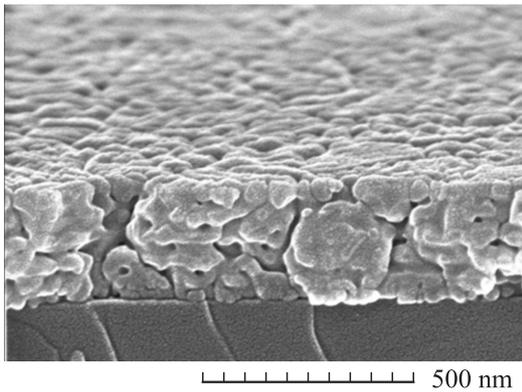


Рис. 2. Типичное РЭМ-изображение пятислойной пленки ксерогеля титаната стронция на подложке кремния.

обеспечивало образование поликристаллической фазы титаната стронция [7]. Для изготовления конденсаторной структуры формировались верхние электроды из никеля в форме квадрата со стороной 0.8 мм. Окончательно сформированный титанат стронция локально подвергался химическому травлению в растворе на основе соляной кислоты с помощью фотолитографии с целью создания контакта к нижнему электроду для проведения электрических измерений. По указанной методике были приготовлены два образца, различающиеся толщиной пленки титаната стронция, содержащие пять (образец № 1) и восемь (образец № 2) слоев. Формирование многослойной пленки целесообразно для предотвращения пробоя в конденсаторе при образовании шипов платины. Толщина многослойной пленки, сформированной в аналогичных режимах на кремнии, для пяти слоев составляла 300 нм (рис. 2), а для восьми слоев — 450 нм. Размер сформированных образцов составлял приблизительно 10×10 мм. Вольт-амперная характеристика (ВАХ), электрическое сопротивление и емкость измерялись на измерителе RLC Agilent E4980A в частотном диапазоне от 10 кГц до 2 МГц с использованием параллельной схемы замещения  $R_p-C_p$ . ВАХ дополнительно измерялась с помощью электрометра со встроенным источником напряжения Keithley 6517B. Все измерения проводились при комнатной температуре.

При измерении фототока ВАХ структуры кремний/титанат стронция регистрировались при комнатной температуре в интервале напряжений  $U = \pm 15$  В. Напряжение на структуре осуществлялось стабилизированным источником питания ТЕС-23. Величины напряжений и токов измерялись электронными цифровыми вольтметром (В7-23) и амперметром (В7-27А). Структура подключалась к измерительному блоку посредством прижимных нихромовых проводников. Сначала регистрировались темновые ВАХ, а затем при освещении „белым“ светом.

Световые характеристики структур были исследованы при освещении их „белым“ светом с интенсивностью 57 мВт/см<sup>2</sup>. В качестве источника освещения

применялась галогенная лампа КГМ с цветовой температурой вольфрамовой нити накаливания 2850 К. Температура нити накаливания была измерена при помощи оптического пирометра типа ЭОП-66 и регулировалась стабилизированным источником питания ТЕС-41. Интенсивность света контролировалась измерителем мощности и энергии излучения ИМО-2Н. Освещение структуры осуществлялось через верхний слой SrTiO<sub>3</sub>.

### 3. Результаты и их обсуждение

Измеритель RLC Agilent E4980A позволяет проводить измерения активного и реактивного сопротивления образца при разном постоянном напряжении смещения на образце и при этом определять постоянную составляющую тока через образец (через активное сопротивление  $R_p$ ). В данном эксперименте амплитуду тестового сигнала устанавливали 30 мВ. На рис. 3–5 представ-

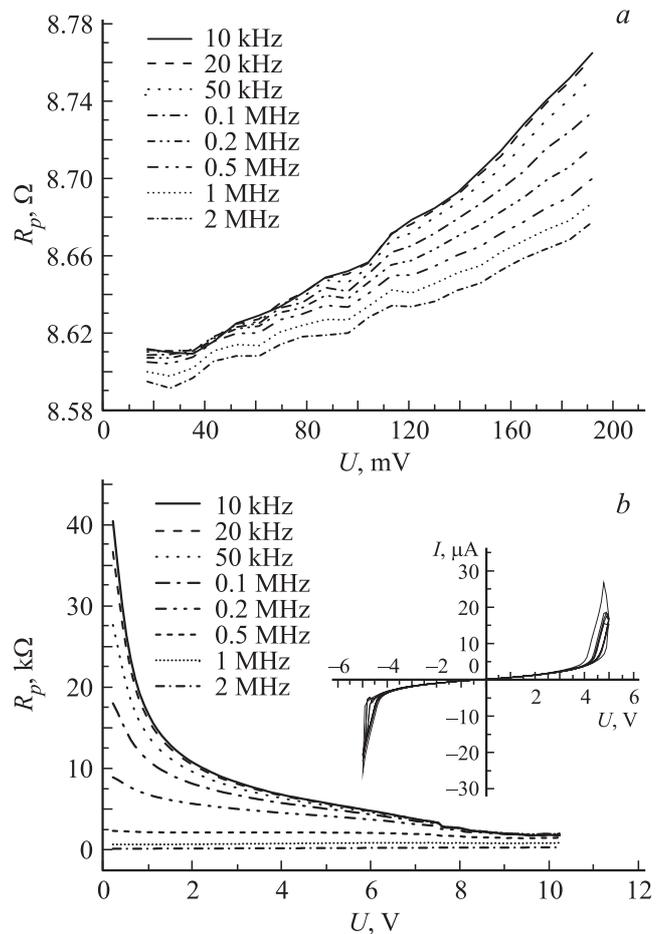
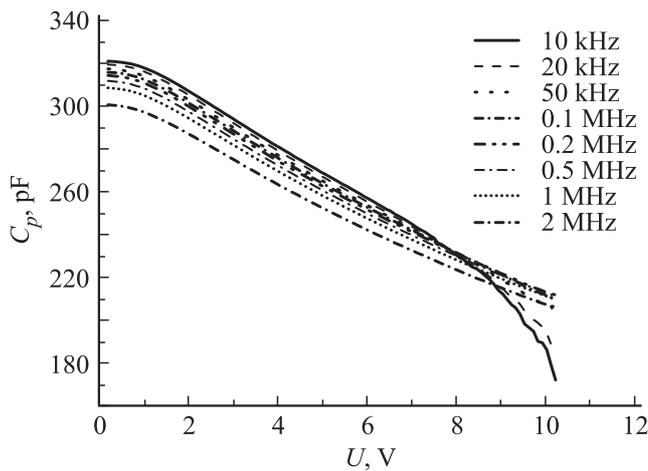
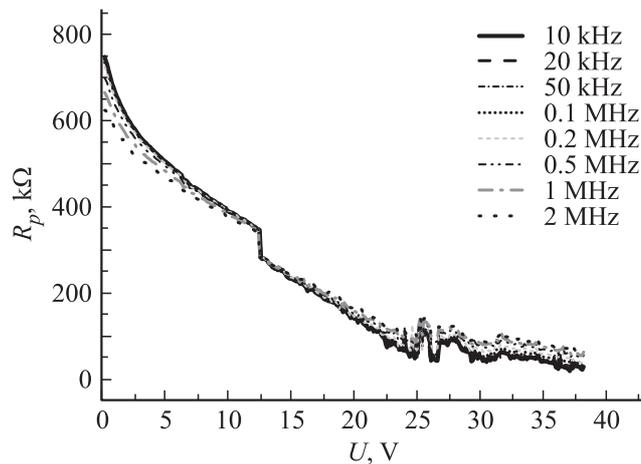


Рис. 3. Зависимость сопротивления в конденсаторной структуре титаната стронция от напряжения для частот от 10 кГц до 2 МГц (образец № 1). *a* — сопротивление исходного низкоомного состояния при напряжении смещения до 200 мВ, *b* — высокоомное состояние после подачи положительного импульса на верхний электрод амплитудой 10 В и длительностью 500 мс. Вставка соответствует ВАХ образца в высокоомном состоянии.



**Рис. 4.** Зависимость емкости в конденсаторной структуре титаната стронция от напряжения для частот от 10 kHz до 2 MHz (образец № 1) — емкости высокоомного состояния после достижения напряжения смещения 10.5 V.



**Рис. 5.** Высокоомное состояние после подачи на верхний электрод положительного импульса амплитудой 40 V и длительностью 100 ms (образец № 2).

лены зависимости сопротивления от напряжения при комнатной температуре в диапазоне частот от 10 kHz до 2 MHz, полученные для обоих образцов. Рис. 3, а соответствует исходному низкоомному состоянию. После подачи положительного импульса на верхний электрод амплитудой до 10 V и длительностью до 500 ms образец переходит в высокоомное состояние (рис. 3, б). Указанный эффект не зависит от полярности подаваемого импульса напряжения. Затем при дальнейшем увеличении положительного напряжения смещения (выше 10.5 V) наблюдается резкий рост тока, и образец переходит в низкоомное состояние (рис. 3, а). На вставке к рис. 3 показана ВАХ образца № 1, полученная для нескольких измерений ВАХ при циклическом медленном (со скоростью 1 V/min) изменении напряжения на образце. Вставка к рис. 3 соответствует высокоомному состоянию

с ограничением максимального напряжения смещения с ограничением максимального напряжения смещения на образце  $\pm 5$  V таким образом, чтобы образец находился в высокоомном состоянии. ВАХ образца в низкоомном состоянии является линейной, а в высокоомном состоянии ток  $I \propto U^n$ , где  $n = 1.6-1.8$ . На рис. 3, а с ростом частоты тестового сигнала сопротивление  $R_p$  существенно уменьшается, что, вероятно, связано, с одной стороны, с увеличением погрешности его измерения из-за шунтирующего действия электрической емкости в сотни pF, а с другой — с более сложной эквивалентной электрической схемой замещения исследуемого образца, чем простое представление о параллельном соединении постоянного конденсатора и резистора (рис. 4).

Аналогичное поведение демонстрирует образец № 2 (рис. 5), однако для этого образца, имеющего большую толщину пленки, переход из высокоомного состояния в низкоомное требует напряжения смещения около 40 V. В высокоомном состоянии образец имеет сопротивление около 900 kΩ, в низкоомном — около 2 Ω. Отметим, что в керамическом конденсаторе титаната стронция толщиной 40 μm напряжение переключения из высокоомного состояния в низкоомное и обратно составляет 100 V [8].

На поверхности контакта металла (нижний и верхний электроды) с титанатом стронция образуется барьер Шоттки, что объясняет нелинейность наблюдаемых нами ВАХ (вставка на рис. 3) [4,8–11]. Изменение сопротивления титаната стронция можно объяснить следующим образом. При подаче напряжения на структуру металл/титанат стронция/металл происходит перераспределение дефектов (вакансии стронция и кислорода) вблизи границ зерен, что влияет на высоту потенциального барьера между зёрнами (двойной барьер Шоттки) [8,12,13]. Вакансии кислорода заряжены положительно [3,8,14,15]. При подаче напряжения кислородные вакансии в обедненных слоях мигрируют к катоду. Миграция кислородных вакансий нейтрализует отрицательный заряд на границах зерен, что приводит к уменьшению высоты двойного барьера Шоттки и изменению области пространственного заряда [8]. Таким образом, структура переключается из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением. При приложении напряжения противоположной полярности кислородные вакансии мигрируют к отрицательному электроду, электроны захватываются снова дефектами на границах зерен, что приводит к восстановлению высоты двойного барьера Шоттки. В результате пленочная структура возвращается в состояние с высоким сопротивлением. Отметим, что изменение высоты барьера Шоттки и двойного барьера Шоттки сопровождается изменением не только сопротивления, но и емкости структуры, что наблюдалось в работах [4,10], а также характерно и для синтезированных нами образцов.

Другой возможный механизм изменения сопротивления в титанате стронция предложен в работах [3,4,9,10] и связан с захватом электронов глубокими уровнями и их переходом в зону проводимости при приложении

электрического поля. Роль глубоких уровней в поставке электронов и росте проводимости подтверждается также наличием фототока в титанате стронция [16,17], что наблюдалось недавно и в наших структурах, приготовленных по описанной в данной работе технологии. В частности, при толщине титаната стронция 180 nm и напряжении смещения — 13 V значение фототока составило — 0.2 mA. Глубокие уровни в титанате стронция связываются также с синей люминесценцией в титанате стронция [18].

#### 4. Заключение

Таким образом, синтезированы конденсаторные структуры на основе титаната стронция, сформированного золь-гель-методом. В структурах наблюдаются два состояния с сопротивлением, различающимся на два-четыре порядка величины. С ростом толщины пленки SrTiO<sub>3</sub> величина перепада сопротивления структуры увеличивается на порядок. Предположительно основным механизмом переключения из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением и обратно является изменение заселенности глубоких уровней, связанных с вакансиями. Обнаруженные резистивные свойства пленок титаната стронция могут вызвать дополнительный интерес к их формированию золь-гель-методом с перспективой применения для мемристорных элементов энергонезависимой памяти.

Авторы выражают благодарность С.М. Завадскому, Д.А. Голосову и М.В. Руденко (БГУИР) за помощь при изготовлении образцов.

Часть работы выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования при РГРТУ.

#### Список литературы

- [1] P.Kr. Petrova, N.McN. Alford. Appl. Phys. Lett., **87**, 222 902 (2005).
- [2] K. Bouzouane, P. Woodall, B. Marcilhac, A.N. Khodan, D. Crete, E. Jacquet, J.C. Mage, J.P. Contour. Appl. Phys. Lett., **80**, 109 (2002).
- [3] D. Choi, D. Lee, H. Sim, M. Chang, H. Hwang. Appl. Phys. Lett. **88**, 082 904 (2006).
- [4] M.C. Ni, S.M. Guo, H.F. Tian, Y.G. Zhao, J.Q. Li. Appl. Phys. Lett. **91**, 183 502 (2007).
- [5] E. Bellingeri, L. Pellegrino, D. Marré, I. Pallecchi, A.S. Siri. J. Appl. Phys. **94**, 5976 (2003).
- [6] M.H. Tang, Z.P. Wang, J.C. Li, Z.Q. Zeng, X.L. Xu, G.Y. Wang, L.B. Zhang, Y.G. Xiao, S.B. Yang, B. Jiang, J. He. Semicond. Sci. Technol. **26**, 075 019 (2011).
- [7] Х. Сохраби Анараки, Н.В. Гапоненко, М.В. Руденко, А.Ф. Гук, С.М. Завадский, Д.А. Голосов, Б.С. Колосницын, В.В. Колос, А.Н. Петлицкий, А.С. Турцевич. ФТП **48**, 1724 (2014).
- [8] S. Hirose, A. Nakayama, H. Niimi, K. Kageyama, H. Takagi. J. Appl. Phys. **104**, 053 712 (2008).
- [9] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, Y. Tokura. Appl. Phys. Lett. **86**, 012 107 (2005).
- [10] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, Y. Kawazoe, H. Akoh, Y. Tokura. Phys. Rev. B **75**, 165 101 (2007).
- [11] A. Shkabko, M.H. Aguirre, I. Marozau, T. Lippert, A. Weidenkaff. Appl. Phys. Lett. **95**, 152 109 (2009).
- [12] D. Fernandez-Hevia, J. de Frutos, A.C. Caballero, J.F. Fernandez. J. Appl. Phys. **92**, 2890 (2002).
- [13] E. Canessa, V.L. Nguyen. Physica B **179**, 335 (1992).
- [14] K. Yang, T. Chen, N. Ho, H. Lu. J. Am. Ceram. Soc. **94**, 1811 (2011).
- [15] T. Baiatu, R. Waser, K. Hardtl. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1663 (1990).
- [16] M.C. Tarun, F.A. Selim, M.D. McCluskey. Phys. Rev. Lett. **111**, 187 403 (2013).
- [17] T. Feng. Phys. Rev. B **25**, 627 (1982).
- [18] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, M. Takano. Nature Mater. **4**, 816 (2005).