

03,08

## Механизм резистивного переключения в мемристорах на основе металлоорганических перовскитов

© Н.И. Алексеев<sup>1,2</sup>, А.Н. Алешин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: NIAlekseyev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 8 февраля 2024 г.

Принята к публикации 11 февраля 2024 г.

Проанализированы механизмы токопереноса в пленке металлоорганического перовскита. Показано, что ток определяется преимущественно переносом ионов галогена и галогеновых вакансий, а вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры металл|перовскит|металл должны быть близки к экспоненциальным. Полученные экспериментальные ВАХ до момента резистивного переключения хорошо описываются моделью переноса электронов по границам зерен перовскита. Показана также возможность специфического механизма переключения, связанная с разбиением объема пленки на вихревые ячейки типа ячеек Бенара. Сделана оценка возможного размера таких ячеек и порога их образования.

**Ключевые слова:** электропроводность, диссипативные структуры, физическая модель.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57478.278

### 1. Введение

Мемристоры (ReRAM, resistive random-access memory) являются одними из кандидатов на роль универсальной компьютерной памяти, сочетающей достоинства оперативной памяти, жестких дисков и флеш-памяти. Действие ReRAM-памяти основано на эффекте резистивного переключения, то есть обратимом изменении сопротивления диэлектрического слоя (или среды памяти) в структуре металл|диэлектрик|металл (полупроводник) при приложении напряжения определенной величины и полярности. Для мемристоров характерно наличие двух состояний — низко- и высокоомного (LR и HR — low- and high-resistance), хотя возможны и состояния, промежуточные по сопротивлению [1]. Процессы, определяющие резистивное переключение RS (resistive switching), существенно зависят от материала среды памяти и электродов. Так, при использовании оксидной среды считается, что основную роль играют ионы материала электродов или вакансии кислорода [2,3].

Изменения, вызываемые движением таких вакансий, прокладывают пути изменения электронного переноса в среде памяти, такие, как образование проводящих нитей или проволочек (filaments) с высокой электронной проводимостью или изменение барьера Шоттки для электронов. В то же время плотности вакансий и основных носителей тока — электронов остаются в оксидных мемристорах на одном и том же, достаточно низком уровне —  $(10^{10} - 10^{13}) \text{ cm}^{-3}$ .

В качестве основных механизмов токопереноса в такой среде вне точек переключения выступают обычно движение электронов сквозь область пространственного

заряда, прыжковая проводимость по электронным ловушкам и т.д.

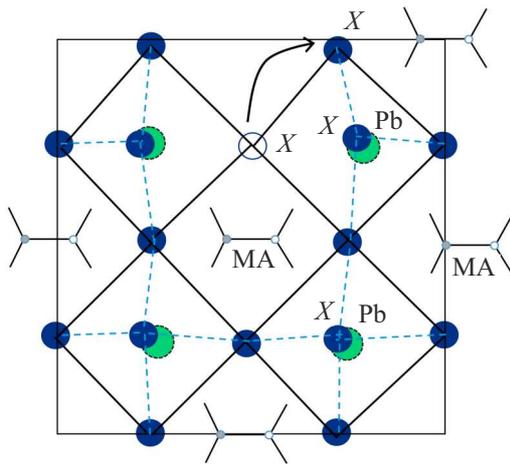
По-видимому, в ту же схему укладываются и мемристоры на основе неорганических перовскитов — структур типа  $\text{CsPbI}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$ . Интерес к перовскитам — как неорганическим, так и гибридным металлоорганическим — связан с особенностями, определяющими их использование в солнечных элементах (СЭ):

- высокий коэффициент поглощения в видимом спектре солнечного излучения внутри тонких пленок при сравнительно низкой стоимости их изготовления,
- малая энергия связи экситона, что важно для разделения электронов и дырок при поглощении излучения,
- большая длина диффузии носителей заряда, что позволяет им перемещаться на большие расстояния внутри СЭ,
- и некоторые другие.

При этом возможность переключения состояния мемристивной системы на основе перовскита светом стимулирует рассмотрение оптоэлектронных и мемсвойств с единой точки зрения.

Часть перечисленных свойств выражена еще более отчетливо в гибридных перовскитах типа  $(\text{MA})\text{PbX}_3$ , где X — галоген (как правило, йод или бром), MA — молекула метил-аммония  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ . Решетка  $(\text{MA})\text{PbX}_3$  состоит из кубических решеток однозарядных катионов MA и ионов свинца, вставленных одна в другую, а также тетраэдрической решетки ионов галогена с центрами тетраэдров на ионах свинца (рис. 1).

То, что в такой решетке произошла смена атомов в узлах кислород–галоген и металл–MA по сравнению с неорганическим перовскитом, меняет его свойства.



**Рис. 1.** Основной мотив миграции компонент решетки в перовскитах (MA)PbX<sub>3</sub> — перемещение ионов галогена X вдоль грани тетраэдра галогенов. Каждый тетраэдр выделен вершинными ионами галогена, выступающими над плоскостью рисунка и частично закрывающими ионы свинца — центры каждого из тетраэдров.

Построение физической модели, описывающей влияние этих свойств на простейшую мемристивную структуру с гибридным перовскитом — металл|(MA)PbX<sub>3</sub>|металл, включая качественный вид стационарной ВАХ в режиме записи и возможные механизмы RS в такой структуре, и является основной целью данной работы. Для сокращенного обозначения гибридного перовскита будем иногда использовать аббревиатуру HP (hybrid perovskite).

## 2. Результаты и обсуждение

Основная „аномалия“ гибридного перовскита по отношению к неорганическому состоит в экстремально низких плотностях „обычных“ носителей — электронов и дырок — на уровне (10<sup>9</sup>–10<sup>13</sup>) см<sup>-3</sup> и одновременно — очень низких энергиях образования дефектов решетки (и, соответственно, столь же экстремально высоких плотностях доминирующих ионов — (10<sup>18</sup>–10<sup>20</sup>) см<sup>-3</sup> [4,5]). Подобные плотности носителей наблюдались ранее лишь в многокомпонентных материалах, обработанных в растворе (например, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>).

В неорганических перовскитах доминирующим типом дефектов является дефект Шоттки [6] — образование стехиометрического количества вакансий анионов и катионов, которые могут быть случайно распределены в кристалле. Тот же дефект удобно принять в качестве базового и для гибридных систем типа (MA)PbX<sub>3</sub>. Однако теперь одна из реакций, формирующих дефект Шоттки, и связанная с миграцией иона галогена по диагонали тетраэдра галогенов (рис. 1), имеет намного меньший барьер активации E<sub>a</sub>, нежели миграция MA и свинца, т.к. не требует поворота октаэдрических ячеек [4] либо раздвигания соседних атомов. Барьер E<sub>a</sub>

составляет (по данным [4]) 0.58 eV, что намного меньше значения 0.84 eV для миграции MA и, тем более, 2.3 eV — для миграции иона свинца. Еще более низкие энергии активации миграции получены в более ранней расчетной работе [5], где для галогена E<sub>a</sub> составляла всего около 0.2 eV.

В [4] энергетические барьеры были оценены с помощью хроно-фото-амперометрических измерений, а вместе с ними — плотности ионов галогена и инициируемых ими положительных вакансий — (10<sup>18</sup>–10<sup>19</sup>) см<sup>-3</sup> (далее для краткости — просто ионов и вакансий). Приведенное значение плотности соответствует также грубой оценке по Сахá с энергией активации 0.6 eV при комнатной температуре (RT, 300 K), если ассоциировать выход иона галогена из узла решетки с термической ионизацией атома, исходную нейтральную ячейку с этим атомом, ион галогена с электроном, а оставляемую галогеном ячейку, т.е. — вакансию — с ионизованным атомом.

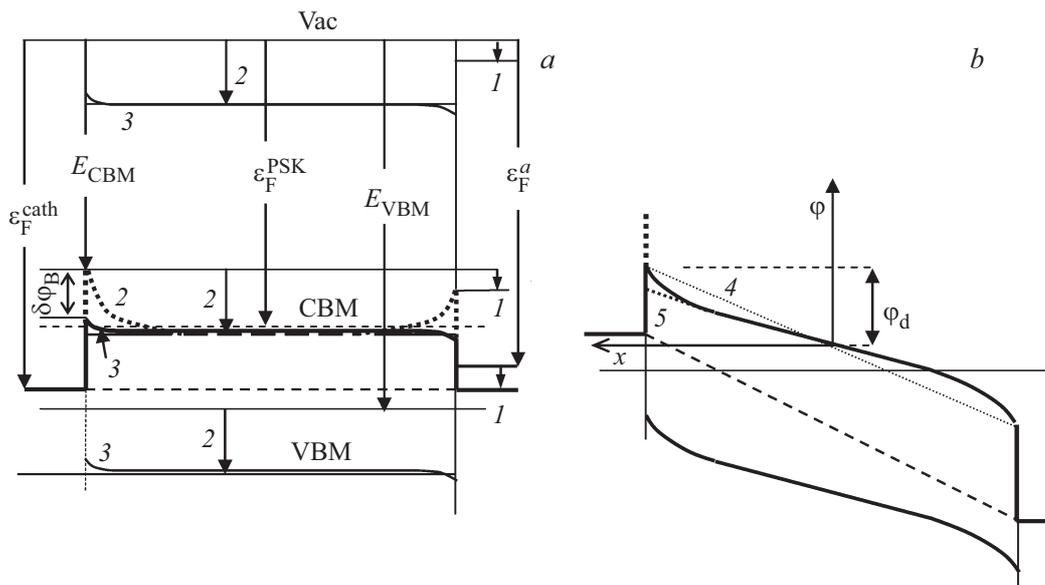
В [5] происхождение аномально высокой плотности объяснено на уровне кристаллохимии гибридной ячейки, и мы на этом не останавливаемся. В частности, показано, что возникшие точечные дефекты минимизируют свободную энергию кристалла без генерации „традиционных“ носителей заряда — электронов и дырок. Более современное понимание этого вопроса достигнуто в недавней работе [7].

Малая энергия активации ионов и вакансий определяет очень высокую подвижность галогенов μ<sub>X</sub> — на уровне 20 см<sup>2</sup>/(V·s) [4,5,8] и очень большую длину диффузии носителей в гибридных перовскитных тонких пленках высокого качества (> 1 μm). Эта оценка μ<sub>X</sub> выглядит разумной, хотя может отличаться от оценки, следующей из основного соотношения химической кинетики с активационным барьером перехода в соседнюю ячейку 0.6 eV и длиной перехода Δ, равной размеру элементарной ячейки перовскита, т.е. около 6 Å. Тогда результирующая вероятность перехода иона между соседними ячейками есть

$$w \approx \frac{T}{h} \frac{Q^*}{Q_0} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) \left( \exp\left(\frac{F\Delta}{T}\right) - \exp\left(-\frac{F\Delta}{T}\right) \right) \approx \frac{2F\Delta}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (1)$$

где (Q\*/Q<sub>0</sub>) — отношение статсумм в начальном и переходном состоянии, F — электрическое поле; разность экспонент учитывает различие вероятности выхода иона из ячейки по полю и против поля, а скорость дрейфа и подвижность есть

$$v = w \frac{2F\Delta^2}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right); \quad \mu_X = \frac{v}{F} \approx \frac{2\Delta^2}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right). \quad (2)$$



**Рис. 2.** Изменение зонной электронной структуры системы металл|гибридный перовскит|металл.  $E_{\text{CBM}}, E_{\text{VBM}}$  — величины граничных энергий зон перовскита, не приведенного в контакт с электродами, относительно вакуума. CBM, VBM — положения границ зон после установления равновесия с электродами. *a)* Электроды соединены накоротко. Стрелки 1 — сдвиг уровня вакуума, вызванный выравниванием уровней Ферми катода и анода, 2 — положения равновесных границ зон при введении перовскита в контакт с электродами при условно неподвижных ионах галогена и вакансиях, 3 — те же положения с учетом миграции ионов и вакансий. *b)* К аноду приложено относительно катода напряжение  $V = 2\varphi_d$ . 4 — изгиб границы CBM, 5 — сужение запрещенной зоны и опускание уровня CBM у катода из-за высокой плотности вакансий.

При  $\Delta = 6 \text{ \AA}$ ,  $E_a = 0.2 \text{ eV}$ , RT и без учета отношения  $(Q^*/Q_0)$ ,  $\mu_X = 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , т.е. почти на 4 порядка ниже указанной величины. Однако реальная подвижность действительно должна резко снижаться за счет многочисленных границ зерен. Тем не менее, запас преимущества ионов и вакансий по сравнению с электронами все равно очень велик и не может изменить результатов, обсуждаемых ниже. Сочетание аномально высокой плотности ионов (и вакансий)  $N_{\text{vac}}$  и низкой — электронов и дырок определяет возможность необычной физической картины проводимости и RS.

Помимо аномально высоких  $\mu_X$  и плотностей  $N_{\text{vac}}$ , важен большой входной барьер для электронного тока из металлического катода, определяемый разностью работы выхода катода  $\varepsilon_{\text{F}}^{\text{cath}}$  и нижней границей  $E_{\text{CBM}}$  зоны проводимости CBM (conducting band minimum) перовскита (на рис. 2, *a* для катода из золота и перовскита (MA)PbBr<sub>3</sub> и в отсутствие миграции ионов и вакансий он составляет  $5.1 - 3.36 = 1.74 \text{ eV}$ , положения границ зон, как обычно, определены положительными величинами, отчитываемыми по оси энергии, направленной вниз, от уровня энергии вакуума  $V_{\text{ac}}$ ). Так как далее речь идет только о положительном напряжении и вид металлических электродов не конкретизируется, используются стандартные термины „катод“ и „анод“.

Слабые токи, ниже миллиамперных, типичные для работы мемристоров, в пересчете на плотности токов на много порядков уступают плотностям полевого  $J_f$  и диффузионного  $J_{\text{diff}}$  токов в отдельности. Так, при тол-

щине перовскитной пленки 200 nm и напряжении в 0.5 V электрическое поле составляет  $F \approx 2.5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ , дрейфовая скорость  $\mu_X F = 5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ , а плотность тока  $J_f$  при плотности вакансий  $N_{\text{vac}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  — на уровне  $10^5 \text{ A/cm}^2$  (т.е. даже при  $\mu_X$  на 4 порядка ниже, чем  $20 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , составляет  $J_f \approx 10^2 \text{ A/cm}^2$ ). Поэтому можно рассматривать перовскит в целом как почти равновесную плазму ионов галогена и его вакансий, а внутренний объем пленки называть зазором, как в задачах физики плазмы. Ток в такой плазме переносится встречным движением ионов и вакансий, малая разность которых отвечает плотности электронного тока  $J_e$  на катодном интерфейсе. Роль электронов в этой плазме пренебрежимо мала, и профиль CBM подстраивается под профиль потенциала, формируемый ионами и вакансиями (этот профиль, а за ним уровень вакуума, CBM и верхняя кромка валентной зоны VBM — valence band maximum, показаны на рис. 2, *a* как профили 3; начальные положения границ зон обозначены как  $E_{\text{CBM}}, E_{\text{VBM}}$ ). Поэтому изменения электронной зонной структуры и проистекающих из них „электронных“ факторов, в частности, движения электронов через ловушки в объеме зазора, для однородного перовскита не имеют решающего значения. Иная роль и у барьера Шоттки: теперь его опускание регулирует не ток электронов из полупроводника в металл [9], а входной барьер из металла в полупроводник для электронов на катодном интерфейсе.

Действительно, решение уравнения Пуассона для профиля потенциала  $\varphi$  в зазоре без участия электронов

$$\varphi'' = (T/r_D^2)[\exp(\varphi/T) - \exp(-\varphi/T)],$$

$$r_D^2 = T/(4\pi e^2 N_{\text{vac}}^{(0)}), \quad (3)$$

(где  $\varphi$  отсчитывается от середины зазора — рис. 2, b,  $N_{\text{vac}}^{(0)}$  — плотность вакансий в центре зазора,  $r_D$  — дебаевский радиус, составляющий при плотности плазмы  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  всего 1 nm) имеет после первого интегрирования вид

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{T\sqrt{2}}{r_D} \left[ \exp\left(\frac{\varphi}{T}\right) + \exp\left(-\frac{\varphi}{T}\right) - 2 + \frac{r_D^2 \varphi_0'^2}{2T^2} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

(где ось  $x$  направлена от центра зазора к катоду — рис. 2, b),  $\varphi_0'$  — поле в центре зазора и

$$\varphi_0' \approx \frac{T\sqrt{2}}{r_D} \frac{2\lambda}{\lambda^2 - 1},$$

где

$$\lambda = \exp\left(\frac{d\sqrt{2}}{r_D} - 2(\exp(-1) - \exp(-\varphi_d/T))\right) \quad (5)$$

после второго интегрирования по потенциалу  $\varphi$  от 0 до потенциала катода  $\varphi_d$ , составляющего 1/2 напряжения на зазоре (рис. 2, b). Так как подвижности ионов и вакансий очень велики (хотя и различны), кривая потенциала нечетна относительно центра зазора.

Из-за больших плотностей вакансий и галогенов даже в середине зазора  $N_{\text{vac}}^{(0)}$  состав полупроводника в узких приэлектродных слоях, где плотность вакансий (около катода) и ионов (около анода) растут как  $\exp(\varphi_d/T)$ , существенно меняется. Даже в равновесии, когда перепад потенциала между катодом и анодом (рис. 2, a) обусловлен лишь малой разностью работ выхода  $\varepsilon_F^{\text{cath}}$  и  $\varepsilon_F^{\text{an}}$ , кривая СВМ (кривая 3) вблизи катода лежит гораздо ниже условной кривой 2 (и условного смещения границ зон 2), соответствующей неподвижным ионам и вакансиям. Входной ток электронов из катода в полупроводник равен тогда

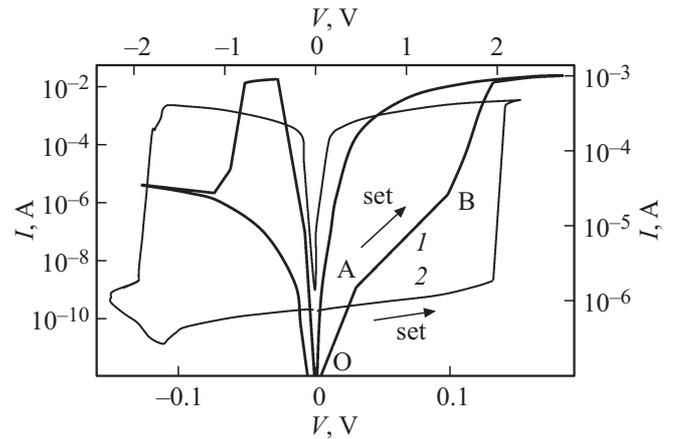
$$J_e = A_{\text{Richardson}} \exp(-(\varepsilon_F^{\text{cath}} - E_{\text{СВМ}} - \delta\varphi_B)/T), \quad (6)$$

где предэкспонента Ричардсона

$$A_{\text{Richardson}} \approx \frac{3n_e v_F^{\text{cath}}}{16\pi} \left(\frac{T}{\varepsilon_F^{\text{cath}}}\right)^2 \approx 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}} T^2 [\text{K}]$$

$$\approx_{T=RT} 1.1 \cdot 10^7 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}, \quad (7)$$

а  $\delta\varphi_B > 0$  — разность барьеров Шоттки при наличии и в отсутствие миграции ионов и вакансий. По порядку величины  $J_e \approx (10^{-9} - 10^{-7}) \text{ A/cm}^2$ , что отвечает эксперименту (рис. 3).



**Рис. 3.** ВАХ мемристорных структур с НР и электрохимически активным серебряным электродом. 1 —  $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{Pb})\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x]/\text{FTO}$  (более жирная), 2 — ВАХ  $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{Pb})\text{I}_3]/\text{Pt}$  обобщают серии характеристик, полученных в [11] и [10] соответственно. Левая и нижняя шкалы относятся к кривой 2, правая и верхняя — кривой 1.

На аноде уровень СВМ находится выше энергии Ферми; анодный интерфейс всегда является омическим контактом и далее не рассматривается.

В самой общей форме рост положительного заряда вакансий около катода означает, согласно принципу Ле Шателье, что в этой области должны быть облегчены условия попадания электронов в СВ как из валентной зоны VB перовскита, так и извне. Механизмом реализации этого принципа могут быть изменения, описываемые в терминах регулярного или аморфного полупроводника:

- сужение запрещенной зоны (BG — bandgap),
- появление дискретных электронных состояний внутри BG около СВМ,
- проникновение „хвостов“ DoS (density of states) из СВ и VB внутрь BG — так происходит в аморфных полупроводниках, где хвосты отвечают локализованным состояниям.

Как уже сказано, плотность вакансий, меняясь при приближении к катоду как  $\exp(\varphi_d/T)$ , может достигать  $(10^{20} - 10^{21}) \text{ cm}^{-3}$  и выше, что мало уступает самой плотности атомов галогена в решетке перовскита. Полупроводник в таких условиях может рассматриваться как аморфный. Для упрощения будем говорить о сужении BG и одновременно — опускании нижнего края  $E_{\text{СВМ}}$  зоны проводимости СВ перовскита, который определяет входной барьер для электронов из металла. Такое сужение BG, а также изменение  $\delta E_{\text{СВМ}}$  величины  $E_{\text{СВМ}}$  в зависимости от плотности вакансий  $N_{\text{vac}}$  можно описывать по аналогии с изменением положения уровня Ферми  $\Delta\varepsilon_F$  легированного полупроводника как функции от плотности примеси  $N_{\text{adm}}$  (admixture), известным из теории полупроводников:  $\Delta\varepsilon_F \propto \ln N_{\text{adm}}$ .

Естественно полагать, что при  $N_{\text{vac}} \rightarrow 0$ ,  $\delta E_{\text{СВМ}} \rightarrow 0$ . С другой стороны, при приближении плотности ва-

кансий к некоторому пределу  $N_{\text{vac}}^{\text{up}}$  запрещенная зона становится неактуальной, то есть  $\delta E_{\text{СВМ}} \rightarrow E_g$ . В регулярном полупроводнике  $N_{\text{vac}}^{\text{up}} \approx \text{DoS}_{\text{СВМ}}$ , т.е. плотности состояний в СВ, в аморфном перовските этот предел существенно выше. Будем считать тогда, что в любом случае снижение СВМ (т.е. рост величины  $E_{\text{СВМ}}$ ) и уменьшение  $E_g$  относительно равновесных значений  $E_{\text{СВМ}}^{\text{eq}}$ ,  $E_g^{\text{eq}}$  на рис. 2, а есть

$$E_{\text{СВМ}} - E_{\text{СВМ}}^{\text{eq}} = \frac{1}{2}(E_g^{\text{eq}} - E_g),$$

$$E_g^{\text{eq}} - E_g = \kappa T \ln\left(1 + (\exp(E_g/\kappa T) - 1)(N_{\text{vac}}/N_{\text{vac}}^{\text{up}})\right), \quad (8)$$

где отношение

$$N_{\text{vac}}/N_{\text{vac}}^{\text{up}} = (N_{\text{vac}}^{(0)}/N_{\text{vac}}^{\text{up}}) \exp(\varphi/T),$$

$\kappa$  — безразмерный параметр, который может зависеть от  $N_{\text{vac}}$ , но является лишь характеристикой перовскита. Если  $\kappa$  постоянен, то при  $\varphi = \varphi_d$  получим квадратное уравнение относительно  $\exp(E_g/\kappa T)$ . Его решение есть

$$2 \exp(E_g/\kappa T) = 1 - \xi + ((1 - \xi)^2 + 4\xi \exp(E_g^{\text{eq}}/\kappa T))^{1/2}, \quad (9)$$

где

$$\xi = \exp(-\varphi_d/T)(N_{\text{vac}}^{(0)}/N_{\text{vac}}^{\text{up}})^{-1}.$$

Если  $\varphi_d$  мало,

$$\exp((E_g^{\text{eq}} - E_g)/\kappa T) = \exp(\varphi_d/T)(N_{\text{vac}}^{(0)}/N_{\text{vac}}^{\text{up}}), \quad (10)$$

и уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g^{\text{eq}} - E_g \propto \varphi_d$ , а ток

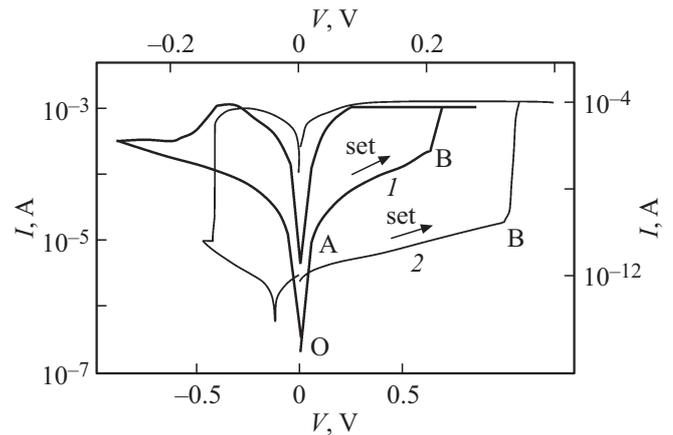
$$J_e \propto \exp(\varphi_d/T) \propto \exp\left(\frac{1}{2}V/T\right), \quad (11)$$

Напротив, при больших  $\varphi_d$

$$E_g^{\text{eq}} - E_g = E_g^{\text{eq}} - \kappa T \exp(-\varphi_d/T)(N_{\text{vac}}^{(0)}/N_{\text{vac}}^{\text{up}})^{-1} \times (\exp(E_g^{\text{eq}}/\kappa T) - 1),$$

а ток насыщается по отрицательной, но также экспоненте:  $J_e \propto C - \exp(-\varphi_d/T)$ . Применение (10) к точке с текущим потенциалом  $\varphi$  определяет снижение уровня СВМ от катодного интерфейса на всю глубину прикатодного слоя.

Таким образом, при небольшом прикатодном падении  $\varphi_d = V/2$  получаем экспоненциальный рост, более быстрый, чем степенной, но не сверхэкспоненциальный, который напоминал бы резистивное переключение. Такое поведение отвечает экспериментам, проводимым с мемристорами металл|(МА)PbX<sub>3</sub>|металл. Кривые ВАХ, построенные на рис. 3 и 4, основаны на литературных данных, т.к. в нашей группе эксперименты с немодифицированными НР не проводились. ВАХ рис. 3 представляют системы, где одним из электродов является химически активное серебро [10–13], рис. 4 — оба химически пассивных электрода [14–16]. На каждом из рисунков ограничили двумя типичными графиками;



**Рис. 4.** ВАХ мемристорных структур с НР и инертными электродами. 1 — Au|CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>(Pb)I<sub>3</sub>|ITO (более жирная), 2 — Au|CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>(Pb)I<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>|FTO. ВАХ обобщают серии характеристик, полученных в [14] и [15] соответственно. Левая и нижняя шкалы относятся к кривой 1, правая и верхняя — кривой 2.

при большем количестве данных наглядность рисунков теряется.

Все переключения имеют явно биполярный характер. Поэтому при дальнейшем обсуждении мы решили пока ограничиться областью напряжений  $V > 0$  и процессом установления (set) состояния с высокой проводимостью. Из рис. 3 и 4 видно, что наряду с экспоненциальными участками (левее точки А), участки от точки А до точки В (которая и отвечает RS) имеют линейный или слабый степенной рост.

На наш взгляд, участки медленного роста полностью описываются в рамках развиваемой концепции ионно-вакансионной проводимости, если дополнить ее рассмотрением поверхностных состояний SS (surface states) интерфейса катод–зазор. Действительно, для электрона внешней цепи отрицательный заряд на SS идентичен дополнительному потенциальному барьеру  $\varphi_{\text{exc}}$ . Его можно оценить произведением электрического поля  $F$  внутри металла в ближней окрестности заряда SS на радиус Ферми  $r_F = (\hbar^2/(2m\varepsilon_F^{\text{cath}}))^{1/2}$ ; поле  $F$  определяется законом Гаусса:  $(1 + \varepsilon_{\text{PSK}})F = 4\pi\sigma_{\text{SS}}e^2$ , где  $\sigma_{\text{SS}}$  — поверхностная плотность заряда,  $\varepsilon_{\text{PSK}}$  — диэлектрическая постоянная перовскита (PSK).

Естественно предполагать, что при малом напряжении  $\sigma_{\text{SS}} \propto$  плотности вакансий  $N_{\text{vac}}$  у катода:  $\sigma_{\text{SS}} \propto (1/a^2)N_{\text{vac}}/N_x^{(0)}$  (где  $a$  — постоянная решетки). Тогда перепад потенциала на длине  $r_F$  — порядка

$$\varphi_{\text{exc}} = \frac{r_F r_1}{a^2} \frac{4\pi E_1}{1 + \varepsilon_{\text{PSK}}} \frac{N_{\text{vac}}^{(0)}}{N_x^{(0)}} \exp\left(\frac{V}{2T}\right), \quad (12)$$

(где  $E_1 = 1 \text{ eV}$ ,  $r_1 = 1.44 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  — масштабные параметры энергии и расстояния), а связанное с ним дополнительное уменьшение тока в зависимости от напряжения ведет себя сверхэкспоненциально. Ясно,

однако, что учет рекомбинации заряда SS с положительными вакансиями ограничивает рост этого заряда. Положим для иллюстрации, что есть всего одно поверхностное состояние. Его фактор заполнения электронами  $0 < \mu < 1$  определяется балансом поступления на это состояние свободных (free) надбарьерных электронов с плотностью  $n_e^f$  и рекомбинацией заряда SS с положительными вакансиями галогена из объема зазора:  $n_e^f n_{SS}^{\max} C_f (1 - \mu) = n_{SS}^{\max} C_{vac} \mu N_{vac}$ , где  $n_{SS}^{\max}$  — плотность заряда на SS при максимальном его заполнении,  $C_f, C_{vac}$  — константы. Тогда число заполнения  $\mu = n_e^f C_f / (n_e^f C_f + C_{vac} N_{vac})$  при большой плотности вакансий  $\propto 1/N_{vac}$ , а заряд SS и его плотность  $\sigma_{SS}$  не зависят от  $N_{vac}$ .

Таким образом, при малой плотности вакансий входной ток как функция напряжения пропорционален

$$\exp\left(\frac{1}{2} V/T - B \exp\left(\frac{1}{2} V/T\right)\right),$$

а при большой плотности выходит на некоторый уровень насыщения. Рассмотрение всего спектра SS с разными числами заполнения формируют изломы ВАХ на уровне производных выше первого порядка, а области ВАХ между этими изломами могут восприниматься как степенные зависимости от напряжения  $V$  с разными показателями степени.

Эти рассуждения указывают на естественность формы участка О–А–В (рис. 3 и 4) для ВАХ системы металл|перовскит|металл, но не на существование резистивного переключения. В качестве механизма такого переключения можно рассматривать возникновение проболочек с аномально высокой электронной проводимостью, но на наш взгляд, такой механизм не является единственным и как минимум требует уточнений. Обычно считается, что проболочки растут из-за кластеризации нейтрализованных ионов или нейтральных вакансий, возникших при дрейфе ионов или вакансий заряженных, на соответствующий электрод, под действием поля [1]. В случае электрохимически активных электродов (Ag) тот же механизм реализуется, по-видимому, и в НР-мемристоре. Об этом говорит измерение зависимости ВАХ от площади электродов — фактически, отсутствие такой зависимости в состоянии „ON“ [10–13]. Однако для химически инертных электродов указаний такого рода на возникновение отдельных проболочек — нет [14–16]. С нашей точки зрения, при высокой подвижности вакансий и ионов галогена причину RS естественно искать именно в изменении характера их движения в зазоре.

Ограничиваясь для иллюстрации „вакансионной“ половиной зазора, прилегающей к катоду, можно предположить следующее. До некоторого значения напряжения на зазоре полевое движение заряженных вакансий, встречное диффузионное движение таких же вакансий от катода к аноду и встречное диффузионное движение вакансий, нейтрализованных на катоде, происходят

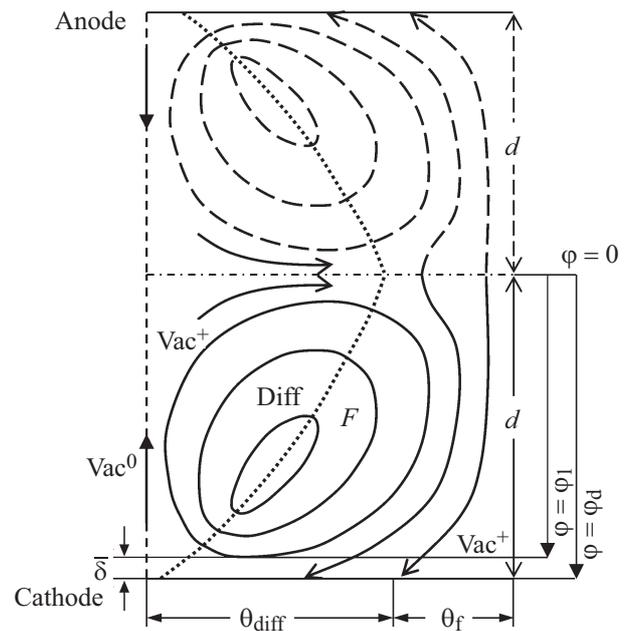


Рис. 5. Схема половины ячейки, содержащей вихрь, в направлении вдоль поверхности электродов.

внутри одного и того же коридора. При большом напряжении такая организация движения становится затруднена в силу ряда причин, таких как 1) резонансная перезарядка заряженных вакансий, движущихся к катоду при преобладании полевой составляющей тока, и нейтрализованных вакансий, дрейфующих от катода (где происходит нейтрализация) в противоположном направлении; 2) аналогичная нерезонансная перезарядка ионов галогена  $X^+$ , движущихся к аноду (при преобладании полевого тока), и молекул  $X_2$ , дрейфующих от анода (где происходит нейтрализация) в сторону катода:  $X^- + X_2 \leftrightarrow X + X_2^-$ .

Оба фактора приводят к потерям энергии. При частичном разделении движения заряженных компонент вблизи катода и анода эти потери сокращаются (а на уровне оценки — обнуляются), и за счет освобождающейся энергии возникают замкнутые вихри движения вакансий в катодной половине зазора и галогенов — в анодной. Зазор разбивается на ячейки типа ячеек Бенара (рис. 5), такие, что в каждой ячейке есть область с доминированием поля (F — field, рис. 5) и диффузии (Diff).

Оценим порог разбивки на ячейки и их масштаб, ограничиваясь плоской геометрией вихрей (т.е. бесконечные „валы“ в направлении, перпендикулярном плоскости рис. 5) и рассмотрением лишь половины вихря от срединной плоскости зазора до катода. Скорость диссипации энергии, связанная с резонансной перезарядкой вакансий (до разбивки на вихри), составляет

$$Q_{\text{rescharge}} = \sigma_{\text{res}} N_{\text{vac}}^+ N_{\text{vac}}^0 (v_{\text{vac}}^+ + v_{\text{vac}}^0) \Delta E A_{\text{vort}} \quad (13)$$

с размерностью W/cm, где  $A_{\text{vort}}$  — площадь поперечного сечения ячейки, содержащей вихрь,  $\sigma_{\text{res}}$  — сечение

перезарядки,  $v_{\text{vac}}^+$ ,  $v_{\text{vac}}^0$  — модули скоростей заряженных и нейтральных вакансий, движущихся навстречу, верхние значки „+“ и „0“ без скобок у  $N_{\text{vac}}$ ,  $v_{\text{vac}}$  указывают заряд вакансии,  $\Delta E$  — энергия, теряемая при перезарядке. При этом  $v_{\text{vac}}^+ \ll v_{\text{vac}}^0$ , т.к.  $v_{\text{vac}}^0$  определяется только диффузией, а в  $v_{\text{vac}}^+$  балансируют полевой и диффузионный токи.

Вихревые токи дают два вклада в скорость диссипации. Первый есть джоулево тепло, выделяемое вихревым током

$$Q_{\text{vort}}^{(1)} \sim \frac{U^2}{R} \sim \frac{\mu e}{L} A \left( U - T \frac{\delta N}{N} \right)^2, \quad (14)$$

где  $U$ ,  $R$ ,  $L$ ,  $A$  — условные напряжение, сопротивление, длина, поперечный размер плоской трубки тока,  $\delta N$  и  $N$  — перепад плотности вещества и абсолютная величина этой плотности. Та же величина, записанная в реалиях данной задачи в зависимости от тока заряженных вакансий и их скорости, есть

$$Q_{\text{vort}}^{(1)} = \frac{eN_{\text{vac}}^+}{\mu_X^+} \int_0^G (v_{\text{vac}}^+)^2(r) 2\pi r dr, \quad (15)$$

где  $G$  — внешний радиус вихря,  $r$  — переменная радиальная координата интегрирования внутри него. При линейной зависимости скорости от радиуса,

$$v_{\text{vac}}^+(r) = v_{\text{vac}}^+ r / G, \quad (16)$$

$$Q_{\text{vort}}^{(1)} = (eN_{\text{vac}}^+ / \mu_X^+) (\pi (v_{\text{vac}}^+)^2 G^2 / 2). \quad (17)$$

При любом другом степенном законе роста скорости от центра вихря до его внешнего радиуса в (17) изменится лишь коэффициент в знаменателе, что на уровне оценки несущественно.

Второй вклад в диссипацию в вихре дает вязкость, хотя это понятие имеет четкий смысл лишь при  $N_{\text{vac}}^+ \sim N_X^+$ , т.е. на малой доле вихря  $\chi$ . Соответствующая скорость диссипации по аналогии с (15) есть

$$Q_{\text{vort}}^{(2)} = \frac{\eta}{2} \int_0^G \left( \frac{\partial v_{\text{vac}}^+}{\partial r} \right)^2 (r) 2\pi r dr. \quad (18)$$

При линейном спаде скорости по радиусу (16)

$$Q_{\text{vort}}^{(2)} = \pi \eta (v_{\text{vac}}^+)^2 / 2 \quad (19)$$

не зависит от радиуса вихря  $G$ .

Из (13), (17), (19) следует, что сэкономленная за счет резонансной перезарядки энергия достаточна для „разгона“ вихря, если

$$\sigma_{\text{res}} N_{\text{vac}}^+ N_{\text{vac}}^0 (v_{\text{vac}}^+ + v_{\text{vac}}^0) \Delta E A_0 > \frac{eN_{\text{vac}}^+}{\mu_X^+} \frac{\pi (v_{\text{vac}}^+)^2 G^2}{2} + \frac{\pi \eta (v_{\text{vac}}^+)^2}{2}. \quad (20)$$

Учитывая, что  $v_{\text{vac}}^+ \ll v_{\text{vac}}^0$ , считая, что  $\Delta E = m_X (v_{\text{vac}}^+)^2 / 2$ , и отбрасывая трудно учитываемый вязкий член, получим

$$\sigma_{\text{res}} N_{\text{vac}}^+ N_{\text{vac}}^0 v_{\text{vac}}^0 m_X (v_{\text{vac}}^0)^2 > \frac{eN_{\text{vac}}^+}{\mu_X^+} (v_{\text{vac}}^+)^2.$$

Небольшая модуляция скорости для сильно нелинейного члена левой части определяет возможность возникновения вихрей. Если приближенно уравнивать потоки заряженных и нейтральных вакансий, учтя баланс этих потоков на катоде, условие разгона вихря есть

$$\sigma_{\text{res}} N_{\text{vac}}^+ m_X (v_{\text{vac}}^0)^2 > v_{\text{vac}}^+ e / \mu_X^+. \quad (21)$$

В этом выражении все параметры, кроме скоростей, мало зависят от напряжения на зазоре. Однако скорость нейтральных вакансий в левой части (21) входит с квадратом, скорость заряженных вакансий в правой части — в первой степени. Обе скорости кардинально различаются по величине, но функционально зависят от напряжения примерно одинаково. Поэтому существует пороговое значение каждой из скоростей, а, следовательно, и градиентов параметров внутри зазора. Пороговое значение градиента потенциала позволяет восстановить порог общего напряжения на зазоре.

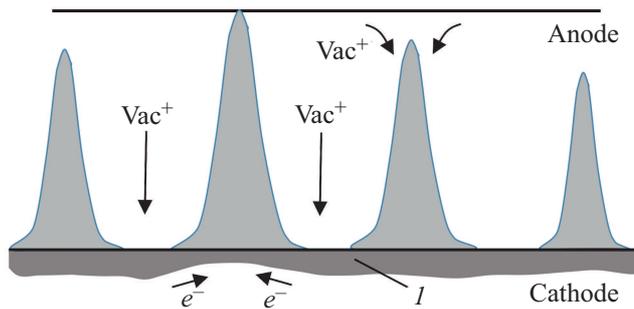
Скорость  $v_{\text{vac}}^0$  определяется перепадом плотностей нейтральных вакансий  $(N_{\text{vac}}^0)_{\text{diff}} - (N_{\text{vac}}^0)^{(0)}$  в области  $D$  на длине вихря  $d - \bar{\delta}$  от катода до середины зазора, где  $\bar{\delta}$  — ширина узкого пограничного слоя у катода,  $(N_{\text{vac}}^0)_{\text{diff}}$ ,  $(N_{\text{vac}}^0)^{(0)}$  — плотности нейтральных вакансий на границе этого слоя в диффузионной части вихря (область Diff). Скорость  $v_{\text{vac}}^+$  зависит от аналогичной разности  $(N_{\text{vac}}^+)_{\text{diff}} - (N_{\text{vac}}^+)^{(0)}$  и перепада потенциала  $\phi_1$  в полевой области вихря. В рамках оценки можно положить градиенты плотностей и потенциалов равными производным в срединной плоскости зазора

$$v_{\text{vac}}^0 = \mu_X^0 (\phi_0' / T); \quad v_{\text{vac}}^+ = v_{\text{vac}}^0 (J_e / (\mu_X^0 e (N_{\text{vac}}^0)^{(0)} \phi_0')). \quad (22)$$

Тогда, ограничиваясь только омической диссипацией и полагая сечение  $\sigma_{\text{res}} = 10^{-14} \text{ cm}^2$ , получим пороговое значение напряжения на зазоре на уровне десятых долей  $B$ , что отвечает порядку экспериментальной величины.

Характерный размер вихря можно оценить, приравняв внутри вихря токи носителей к электроду в области  $F$ , носителей от электрода вглубь зазора в области Diff, и ток вдоль катода, переходный от одной области к другой. Тогда по порядку величины ток вихря  $I_{\text{vort}}$  (vortex)

$$\begin{aligned} I_{\text{vort}} &= \frac{\mu_X^+ \theta_f}{d - \bar{\delta}} (N_{\text{vac}}^+)^{(0)} \left( \phi_1 - T \frac{(N_{\text{vac}}^+)_f - (N_{\text{vac}}^+)^{(0)}}{(N_{\text{vac}}^+)^{(0)}} \right) \\ &= \frac{\mu_X^+ \theta_{\text{diff}}}{d - \bar{\delta}} (N_{\text{vac}}^+)^{(0)} \left( T \frac{(N_{\text{vac}}^+)_{\text{diff}} - (N_{\text{vac}}^+)^{(0)}}{(N_{\text{vac}}^+)^{(0)}} - \phi_1 \right) \\ &= \frac{\mu_X^+ \bar{\delta}}{\theta} \langle N_{\text{vac}}^+ \rangle T \frac{(N_{\text{vac}}^+)_{\text{diff}} - (N_{\text{vac}}^+)_f}{(N_{\text{vac}}^+)^{(0)}}, \end{aligned} \quad (23)$$



**Рис. 6.** Схема влияния прѳволочек нейтральных вакансий с электронной проводимостью на поверхностное состояние SS интерфейса катод–НР.  $I$  — условное распределение плотности заряда SS на катоде.

откуда следует, что квадрат средней протяженности полевой и диффузионной областей вдоль катода есть  $\bar{\theta}^2 \sim 2\bar{\delta}(h-\bar{\delta})$ , а период вихревой структуры вдоль катода равен  $4(2\bar{\delta}(h-\bar{\delta}))^{1/2}$  (на рис. 5,  $\bar{\theta} \approx (\theta_{\text{diff}} + \theta_f)/2$ , величина  $\bar{\delta}$  указана для обеих областей как некая средняя величина).

Описанный механизм существенно отличается как от возникновения достаточно случайных прѳволочек, так и механизма, связываемого в литературе с изменением барьера Шоттки и развивающегося равномерно по всей поверхности электрода. Однако в рассматриваемой системе барьер Шоттки как таковой почти не влияет на перенос тока. С другой стороны, очень сложно представить себе систему с огромным отношением размера электродов к зазору, в которой процессы развивались бы равномерно по всей площади поверхности. Поэтому предложенный механизм, на наш взгляд, естествен.

При соотнесении экспериментальных ВАХ на рис. 3 и 4 с картиной ячеек можно предполагать, что RS в точке В и есть возникновение ячеек. Но без проведения детального расчета можно с равным успехом подозревать в появлении ячеек и излом ВАХ в точке А. В этом случае в районе точки А на поверхности катода возникает модулированная картина областей преобладания нейтральных вакансий, часть которых остается на поверхности и при росте напряжения дает старт роста целой системе зародышей прѳволочек. Но при высокой подвижности ионов и вакансий замыкание одной прѳволочки с умеренной электронной проводимостью не меняет картину протекания тока кардинально. Напротив, сток на прѳволочку электронов с SS окружающих участков (рис. 6) снижает эффективный барьер попадания электронов металла на интерфейс катод–зазор.

На рис. 6 это показано как уменьшение толщины темной полосы  $I$ , отвечающей заряду SS. Уменьшение барьера работает как элемент положительной обратной связи: рост притока электронов из металла на интерфейс — усиление притока заряженных вакансий к катоду — рост поверхностной плотности нейтральных вакансий — усиление роста соседних прѳволочек. Подоб-

ный множественно-филаментарный механизм означает также и пропорциональность тока „ON“ площади, что соответствует эксперименту с неактивными электродами [14–16].

### 3. Заключение

Спецификой гибридных перовскитов является малая энергия активации выхода компонент системы и их миграция в электрическом поле. В особенности это относится к ионам галогена. В результате система приобретает свойства ионно-вакансионной плазмы с большой плотностью заряда — порядка  $10^{18}–10^{19} \text{ cm}^{-3}$  — и высокой скоростью миграции ионов и вакансий. В результате представляется маловероятной такая причина RS, как образование нанопрѳволочек того или иного состава. В режиме интенсивной миграции компонент вольтамперные характеристики должны иметь вид, близкий к экспоненциальным, что соответствует эксперименту не на всех участках ВАХ вне точек RS. На других участках вид характеристик, близкий к слабым степенным зависимостям, может быть описан с учетом поверхностных состояний, но также в рамках модели одной только ионно-вакансионной проводимости зазора, без участия электронов.

В такой модели структура зазора НР допускает механизм переключения, состоящий в разбиении пространства зазора на вихревые движения ионов и вакансий типа ячеек Бенара. Оценены характерный масштаб и порог возникновения таких ячеек. Показано, что ячейки могут быть этапом подготовки пространства НР к разбиению на множество близкорасположенных прѳволочек, образованных нейтральными вакансиями галогена и обеспечивающих электронную проводимость зазора, наряду с ионной.

Расчет динамики образования вихрей и взаиморасположение на ВАХ областей вихревого движения в зазоре, с одной стороны, и режима прѳволочек, с другой, должно стать предметом дальнейшего исследования. Столь же ответственной задачей является экспериментальная идентификация этих режимов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng. *Mater. Sci. Eng.* **83**, 1 (2014).
- [2] D. Cooper, C. Baeumer, N. Bernier, A. Marchewka, C. La Torre, R.E. Dunin-Borkowski, S. Menzel, R. Waser, R. Dittmann. *Adv. Mater.* **29**, 23, 1700212 (2017).
- [3] A.N. Mikhaylov, E.G. Gryaznov, A.I. Belov, D.S. Korolev, A.N. Sharapov, D.V. Guseinov, D.I. Tetelbaum, S.V. Tikhov, N.V. Malekhonova, A. I. Bobrov, D.A. Pavlov, S.A. Gerasimova, V.B. Kazantsev, N.V. Agudov, A.A. Dubkov, C.M.M. Rosário, N.A. Sobolev, B. Spagnolo. *Phys. Status Solidi C* **13**, 10–12, 870 (2016).

- [4] C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M. Saiful Islam. *Nature Commun.* **6**, 1, 7497 (2015).
- [5] A. Walsh, D.O. Scanlon, S. Chen, X.G. Gong, S.-H. Wei. *Angewandte Chem.* **54**, 6, 1791 (2015).
- [6] F.A. Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. 2nd ed. North-Holland, Amsterdam (1974). V. 2.
- [7] F. Zheng, L.Z. Tan, S. Liu, A.M. Rappe. *Nano Lett.* **15**, 12, 7794–800 (2015).
- [8] T. Leijtens, S.D. Stranks, G.E. Eperon, R. Lindblad, E.M.J. Johansson, I.J. McPherson, H. Rensmo, J.M. Ball, M.M. Lee, H.J. Snaith. *ACS Nano* **8**, 7, 7147 (2014).
- [9] X. Guan, W. Hu, M.A. Haque, N. Wei, Z. Liu, A. Chen, T. Wu. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 3, 1704665 (2018).
- [10] E. Yoo, M. Lyu, J.-H. Yun, C. Kang, Y. Choi, L. Wang. *J. Mater. Chem. C* **4**, 33, 7824 (2016).
- [11] J. Choi, S. Park, J. Lee, K. Hong, D.-H. Kim, C.W. Moon, G.D. Park, J. Suh, J. Hwang, S.Y. Kim, H.S. Jung, N.-G. Park, S. Han, K.T. Nam, H.W. Jang. *Adv. Mater.* **28**, 31, 6562 (2016).
- [12] X. Zhu, J. Lee, W.D. Lu. *Adv. Mater.* **29**, 29, 1700527 (2017).
- [13] J.M. Yang, S.G. Kim, J.Y. Seo, C. Cuhadar. *Adv. Electron. Mater.* **4**, 9, 21800190 (2018).
- [14] C. Gu, J.-S. Lee. *ACS Nano* **10**, 5, 5413 (2016).
- [15] F. Zhou, Y. Liu, X. Shen, M. Wang, F. Yuan, Y. Chai. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 15, 1800080 (2018).
- [16] B. Hwang, J.-S. Lee. *Adv. Mater.* **29**, 29, 1701048 (2017).

*Редактор Е.В. Толстякова*