

УДК 537.311.322:538.975

©1994

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК И ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ОКСИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Л.Пергамент, Г.Б.Стефанович, Ф.А.Чудновский

Исследован эффект переключения с S-образной ВАХ в МОМ структурах на основе тонких пленок (500–2000 Å) окислов переходных металлов (V, Nb, Ti, Fe, Ta, W), полученных анодным окислением. На основании исследования температурных зависимостей порогового напряжения сделан вывод о том, что наиболее вероятной причиной переключения в окисных пленках на ванадии, титане, ниобии и железе является фазовый переход металл-полупроводник в VO_2 , Ti_2O_3 , NbO_2 и Fe_3O_4 соответственно. Каналы переключения, полностью или частично состоящие из данных окислов, образуются при электрической формовке структур. Пороговое напряжение обращается в нуль при определенной температуре, совпадающей с температурой перехода для каждого из указанных соединений.

Под термином «электрическое переключение» обычно понимают резкое, значительное и обратимое изменение величины проводимости системы под действием приложенного электрического поля или протекающего тока. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) такой системы содержит участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС), где $(dU/dI) < 0$. Существование ОДС обеспечивается наличием положительной обратной связи по току (S-ВАХ) или напряжению (N-ВАХ) [1], однако в отличие от радиотехнических устройств эта обратная связь создается не элементами внешней цепи, а является внутренней. Процессы, приводящие к внутренней положительной обратной связи между током и напряжением, имеют тепловую или электронную природу и в слабых полях проявляются просто в отклонении ВАХ от закона Ома. При повышении напряжения происходит развитие неустойчивости и переход системы в новое состояние с более низким (в случае ОДС S-типа) сопротивлением.

Такое поведение характерно для множества различных материалов, однако среди них можно особо выделить два класса соединений: это аморфные полупроводники (в основном халькогенидные стекла) [2,3] и оксиды переходных металлов. В этих соединениях наблюдается переключение с S-ВАХ, отличающееся стабильностью, воспроизводимостью, повторяемостью и наличием общих закономерностей для различных материалов внутри каждого класса.

В оксидах переключение наблюдается, как правило, в тонкопленочных МОМ (металл-оксид-металл) структурах. Сэндвич-конфигурация позволяет достигать достаточно высоких электрических полей, что, по-видимому, во многих случаях является принципиально

важным. Эффект переключения исследован в МОМ структурах как с оксидами переходных металлов (Ta, Nb, Ti, Zr, V и др.), так и других элементов (Al, Cu, Si, Ge) [4,5]. Однако наиболее стабильные структуры с ВАХ S-типа и воспроизводимые результаты получаются именно для оксидов переходных металлов, что связано, очевидно, с особенностями химической связи в них. В частности, способность переходных металлов образовывать различные окислы с различной кислородной стехиометрией может оказаться важной при образовании (в процессе электрической формовки) канала переключения оптимального состава. Моностабильное (без эффектов памяти) пороговое переключение с S-ВАХ наблюдалось в МОМ структурах на основе Nb_2O_5 [6,7], NbO_2 [8,9], TiO_2 [7,10], VO_2 [11,12], Ta_2O_5 [7] и оксида железа [13]. Образцы окисных пленок в этих работах были получены различными методами: термическим окислением (Nb, Ta, Ti, Fe) [7,9,10,13], анодным окислением (V, Nb, Ta, Ti) [6,7,11], окислением при лазерном облучении на воздухе монокристаллов ванадия [12], а также осаждением пленок диоксида ниобия на подложки NbO [8].

Эффекты формовки и переключения, наблюдающиеся в тонкопленочных МОМ структурах на основе оксидов переходных металлов, исследованы явно недостаточно по сравнению, например, с аналогичными явлениями в аморфных полупроводниках. Следствием этого является отсутствие ясного понимания механизма переключения в оксидах переходных металлов. Исключением является VO_2 , в котором переключение связано с фазовым переходом полупроводник-металл (ФППМ). Температура перехода в двуокиси ванадия $T_t = 68^\circ C$. В низкотемпературной фазе VO_2 является полупроводником с энергией активации проводимости 0.5 eV, а при $T > T_t$ — металлом [14]. Эффект переключения в VO_2 объясняется джоулевым нагревом образца протекающим током до $T = T_t$ [15] и наблюдается в монокристаллах [16], тонкопленочных планарных структурах [17], а также в ванадатно-фосфатных стеклах [18], в пленках V_2O_5 -геля [19], в керамике состава VO_x-SnO_2-PdO [20]. В тех случаях, когда исходные образцы не являются чистой двуокисью ванадия, требуется предварительная электроформовка, в результате которой образуется канал, полностью или частично состоящий из VO_2 . В МОМ структурах с двуокисью ванадия переключение тоже обусловлено переходом полупроводник-металл [11]. Возможно, что ФППМ является причиной переключения и в некоторых других оксидах переходных металлов [9,13]. Необходимо отметить, что идеи об обусловленности переключения переходом материала из полупроводникового в металлическое состояние под действием электрического поля высказывались также ранее применительно к халькогенидным переключателям [3].

В данной работе предпринята попытка систематического исследования эффекта переключения в МОМ структурах на основе тонких пленок оксидов переходных металлов. Целью работы было исследование некоторых основных закономерностей электроформовки и переключения в образцах, полученных по единой технологии — методом анодного окисления соответствующих металлов: V, Ti, Nb, Fe, Ta, W, Zr. При этом особое внимание было уделено изучению температурных зависимостей пороговых характеристик, поскольку такая информация совершенно необходима для понимания механизма переключения.

1. Образцы и методика измерений

Исследуемые сэндвич структуры были получены окислением поверхности металлов (в виде фольги, жести или напыленных на ситалловые подложки слоев) с последующим нанесением на окисную пленку Al- или Au-электрода; использовался также прижимной контакт: позолоченная проволока, сферическая поверхность которой имела в точке касания с образцом радиус кривизны 0.5 мм.

Окисление проводилось электрохимическим способом при анодной поляризации в электролите. Анодное окисление позволяет получать высококачественные однородные пленки окислов, толщина которых легко контролируется напряжением анодирования [21]. Анодные окисные пленки (АОП), как правило, аморфные или с небольшим содержанием кристаллической фазы, чем и объясняются их более высокая степень однородности и воспроизводимость характеристик по сравнению с поликристаллическими пленками, в которых размеры кристаллитов, характер связи между ними, а следовательно, и свойства могут зависеть от условий синтеза. Кроме того, в некоторых случаях метод анодного окисления оказывается принципиально важным для реализации переключения именно в сэндвич-структурах. Например, в поликристаллических пленках VO_2 возможно сосуществование металлической и полупроводниковой фаз при $T < T_t$ из-за наличия отдельных кристаллитов, испытывающих механические напряжения или неоднородных по составу [15,22]. Проводимость МОМ структур на основе таких пленок определяется металлическими участками, что делает невозможным развитие эффекта переключения. Аморфные пленки VO_2 , получаемые анодным окислением, свободны от указанных недостатков. Дело в том, что рост АОП обеспечивается ионным переносом в сильном электрическом поле ($10^6 - 10^7$ V/cm [21]), что было бы невозможно в случае появления сквозных дефектов с аномально высокой проводимостью. Именно поэтому эффект переключения легко реализуется в сэндвич-структурах на основе АОП VO_2 [22], тогда как для поликристаллических пленок таких данных в литературе практически нет, за исключением одной работы [12]. В случае планарных переключателей на основе VO_2 таких проблем, естественно, не возникает и S-образные ВАХ наблюдаются в пленках, полученных самыми разными способами (см., например, [17] и ссылки в [15]).

Методика и режимы анодного окисления описаны в [21]. Анодное окисление ванадия, кроме того, подробно исследовано в [22], а данные по окислению железа содержатся в [23]. Была проведена работа по выбору оптимальных условий анодирования с точки зрения качества получаемых в результате переключательных структур. В табл. 1 даны режимы анодного окисления, использовавшиеся при получении образцов, результаты по которым представлены в настоящей статье.

Анодирование проводилось в смешанном режиме [21]: вначале при постоянной плотности тока в течение некоторого времени t_1 до заданного напряжения U_a , а затем — при постоянном напряжении в течение времени t_2 . В случаях ванадия и железа режим был только вольт-статическим, т.е. значение начального тока выбиралось достаточно большим, так что напряжение устанавливалось практически мгновенно ($t_1 < 1$ s). Толщина АОП оценивалась по напряжению U_a

Электролиты и режимы анодного окисления

Металл	Электролит	$T, ^\circ\text{C}$	Плотность анодного тока, mA/cm^2	Напряже- ние аноди- рования U_a, V	Время окисления в вольт-статиче- ском режиме t_2, min
V	22 g бензойной кислоты +4 ml водного раствора буры на 1l ацетона	20	—	20–40	1.5–2
Nb	a) 0.1N* H_3PO_4	20	1	60–80	10
	b) $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ **	300	1.5	4	1
Ta	a) 0.1N H_3PO_4	20	1	30–90	0–10
	b) $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	300	3	30	2
Ti	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	350	8	10–40	3–5
W	1N H_2SO_4	20	1	40	10
Fe	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	300	—	0.8–1.0	3–4
Zr	0.1N H_3PO_4	20	2	50–150	1–10

* Водный раствор.

** Расплав, по 50 вес. %.

[21], а также из измерений емкости, если величина диэлектрической проницаемости была известна из литературных данных. По своему фазовому составу пленки представляют собой в основном высшие окислы соответствующих металлов, т.е. Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , WO_3 , ZrO_2 [21], за исключением железа (где АОП включает в себя различные окислы Fe [23]) и ванадия [22]. В анодных оксидах Zr и Ti (а также, по-видимому, во всех случаях, когда окисление проводилось при повышенной температуре) доля кристаллической фазы велика, тогда как остальные АОП аморфны [21]. При анодном окислении V в данных условиях (табл. 1) образуются пленки аморфной двуокиси ванадия, обладающие переходом металл-полупроводник [22,24].

ВАХ исходной структуры, ее эволюция в процессе электроформовки и ВАХ после формовки исследовались в динамическом режиме на синусоидальном сигнале 100 Hz, осциллографическим методом. В некоторых случаях производилась также запись на двухкоординатном самописце при линейной развертке напряжения.

Измерения температурных зависимостей параметров переключательных структур проводились в диапазоне температур от 78 до 600 K в среде жидкого азота (или в его парах) и на воздухе. Температура измерялась медь-константановой термопарой. Погрешность измерений, связанная в основном с некоторой неоднородностью нагрева, составляла 1–2 deg при высокой температуре, а при комнатной температуре и ниже не превышала 0.5 K.

2. Экспериментальные результаты

ВАХ исходных структур нелинейны и обладают некоторой асимметрией, т.е. выпрямляющими свойствами, что характерно для проводимости АОП [21]. Сопротивление достаточно велико и даже для наиболее высокопроводящих материалов, таких как АОП на ванадии, в системе с прижимным электродом составляет порядка $10^7-10^8 \Omega$. Исходная ВАХ структуры Nb-АОП Nb₂O₅-металл в качестве примера изображена на рис. 1. Когда амплитуда приложенного к структуре напряжения достигает определенной величины — напряжения формовки U_f , — происходит резкое и необратимое увеличение проводимости и ВАХ приобретает S-образный вид. При дальнейшем увеличении тока ВАХ может видоизменяться до полной стабилизации параметров. Описанный процесс качественно аналогичен электроформовке в переключателях на основе аморфных полупроводников [2]. Напряжение U_f зависит от температуры и толщины пленки d , увеличиваясь при охлаждении и при увеличении d . Величина U_f коррелирует с U_a (так как d пропорциональна U_a), что характерно и для пробоя АОП: напряжение пробоя тоже порядка U_a [21].

Первый этап формовки, таким образом, ничем не отличается от обычного пробоя АОП, в результате которого при соответствующем ограничении послепробойного тока образуется не обычный канал пробоя (с «металлической» проводимостью без особенностей в $I(U)$ -характеристике), а канал переключения. Совершенно очевидно, что этот канал должен отличаться по фазовому составу от исходного материала АОП, так как проводимость его на несколько порядков выше проводимости неформованной структуры.

Необходимо отметить, что в результате формовки не всегда появляется ВАХ S-типа. В некоторых случаях происходит переход структуры в состояние с высокой проводимостью ($R \sim 100 \Omega$) без участков ОДС на зависимости $I(U)$, т.е. в данном случае действительно имеет место пробой, а не формовка. Вероятность пробоя наиболее велика в структурах с пленками Ta₂O₅, WO₃, ZrO₂ (в АОП на Zr, а также на Ta, анодированном в ортофосфорной кислоте, получить переключения вообще не удалось), а в структурах на основе V и Nb, наоборот, почти всегда происходит формовка. АОП на Ti и Fe занимают в этом

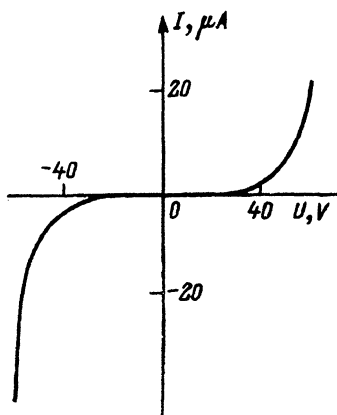


Рис. 1. ВАХ исходной структуры Nb-Nb₂O₅-Au. Толщина окисла $d = 1900 \text{ \AA}$. Плюс на подложке (Nb).

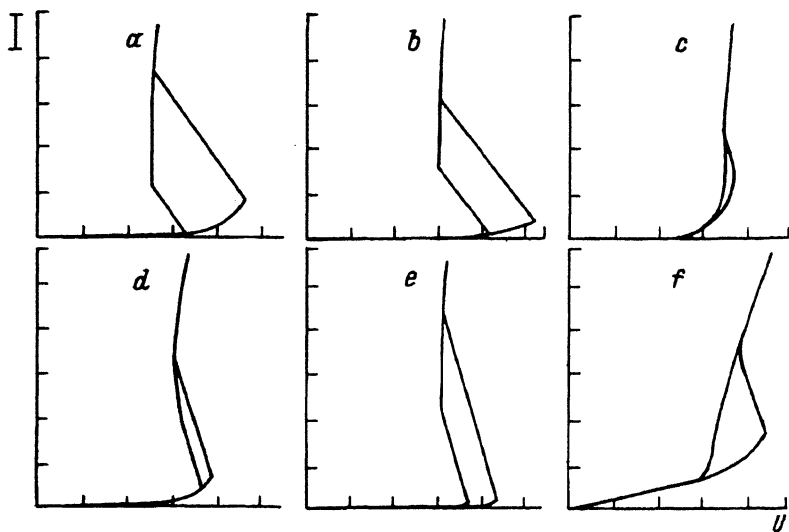


Рис. 2. ВАХ переключаемых сэндвич-структур на основе анодных окисных пленок переходных металлов.

Прижимной электрод, сопротивление нагрузки 100 кΩ, температура комнатная (кроме с и е).
a — Nb (анодирование в H_3PO_4), $d = 1900 \text{ \AA}$. Масштаб: $X - 1 \text{ V/div}$, $Y - 200 \text{ \mu A/div}$;
b — V, $d = 1200 \text{ \AA}$, 0.5 V/div , 100 \mu A/div ; *c* — W, $d = 800 \text{ \AA}$, $T = 77 \text{ K}$, 1 V/div , 20 \mu A/div ;
d — Ti, $d = 2000 \text{ \AA}$, 1 V/div , 100 \mu A/div ; *e* — Fe, $d = 450 \text{ \AA}$, $T = 77 \text{ K}$, 0.2 V/div , 50 \mu A/div ;
f — Ta (анодирование в расплаве), $d = 1200 \text{ \AA}$, 0.2 V/div , 100 \mu A/div .

смысле промежуточное положение. Электроформовка АОП на W и Fe проводилась при $T = 77 \text{ K}$, так как при комнатной температуре повышение напряжения, приложенного к исходной структуре, всегда приводило к пробое и переключения не наблюдалось. Характерной чертой переключения на W и в особенности на Ta является нестабильность параметров ВАХ и постепенное исчезновение S-ОДС, что говорит о деградации структур при протекании тока и термоциклировании.

Типичные ВАХ после формовки представлены на рис. 2. В большинстве случаев на участке ОДС наблюдалась генерация, присущая системам с S-ВАХ [1] при определенных значениях напряжения и сопротивления нагрузки. Значения пороговых параметров и сопротивления высокоомного (HRS) и низкоомного (LRS) состояний приведены в табл. 2. На каждом образце было получено большое количество (как правило, более 20) структур путем перемещения прижимного электрода по разным точкам на поверхности пленки. При этом наблюдался довольно значительный разброс параметров ВАХ для разных точек на одном и том же образце. В табл. 2 представлены результаты лишь для некоторых структур: с величинами U_{thr} приблизительно соответствующими максимальным, средним и минимальным наблюдавшимся значениям. Столь широкий диапазон вариаций U_{thr} и R_{HRS} , а также отсутствие корреляции между этими параметрами и характеристиками структур — площадью и материалом электрода, толщиной пленки — позволяют сделать вывод о том, что сопротивление и пороговые параметры определяются в первую очередь формовкой. Условия формовки в принципе не могут быть унифицированы, так как ее начальная стадия связана с пробоем, а пробой по своей природе — явление сугубо

Параметры переключаемых МОМ структур на основе пленок окислов переходных металлов, полученных анодным окислением

Металл	U_a , V	Толщина АОП d , Å	U_{thr} , V	I_{thr} , μA	R_{HRS} , $k\Omega$	R_{LRS} , $k\Omega^*$
Nb	80 (H_3PO_4)	1900	1) 0.9	230	12	0.08
			2) 1.2	110	67	0.20
			3) 4.6	150	125	0.07
Fe**	1	450	1) 0.65	5	2800	1.1
			2) 0.87	7	780	0.25
			3) 1.30	8	800	0.68
Ti	35	2000	1) 1.3	180	40	0.4
			2) 3.9	70	200	0.6
			3) 5.4	120	710	0.25
V	20	1200	1) 0.84	18	81	1.2
			2) 2.6	40	110	0.2
			3) 3.8	35	130	0.15

* Дифференциальное сопротивление на линейном участке низкоомной ветви ВАХ.

** Температура измерения 77 К (остальные — при комнатной температуре).

статистическое. В результате диаметр канала и его фазовый состав (а следовательно, и эффективная удельная электропроводность) могут различаться для разных структур на одном и том же образце, что и является причиной разброса параметров и кажущегося отсутствия их зависимости от d .

Изменение параметров ВАХ при изменении температуры качественно одинаково для всех исследованных структур. При нагревании U_{thr} и R_{HRS} уменьшаются, I_{thr} растет, а R_{LRS} почти не зависит от T . На рис. 3 представлены температурные зависимости U_{thr} для сэндвич-структур на основе ванадия, железа, титана и ниобия. Нестабильность ВАХ структур с WO_3 и Ta_2O_5 при изменении температуры не позволила получить воспроизводимых результатов для этих образцов. С ростом температуры U_{thr} уменьшается, стремясь к нулю при некоторой $T = T_{thr}$. Особенно хорошо это видно для структур на основе ванадия. Необходимо отметить, что в некоторых случаях при достижении определенной $T = T^*$ на ВАХ исчезает участок ОДС, хотя HRS и LRS отделены друг от друга точкой перегиба, по которой и определяется пороговое напряжение (рис. 3, b). Исключением является поведение структур на основе Fe, для которых после достижения T^* при $U_{thr} \neq 0$ ВАХ остается нелинейной, но без каких-либо особенностей. Это значение T^* отмечено стрелкой на рис. 3. Для структур Nb-Nb₂O₅-металл не удалось измерить $U_{thr}(T)$ во всем диапазоне температур, так как при нагреве выше 300 °С начинаются термостимулированные процессы, связанные, очевидно, с диффузией и изменением фазового состава канала, приводящие к деградации. Тем не менее из рис. 3 видно, что для оксида ниобия T_{thr} по крайней мере больше 600 К.

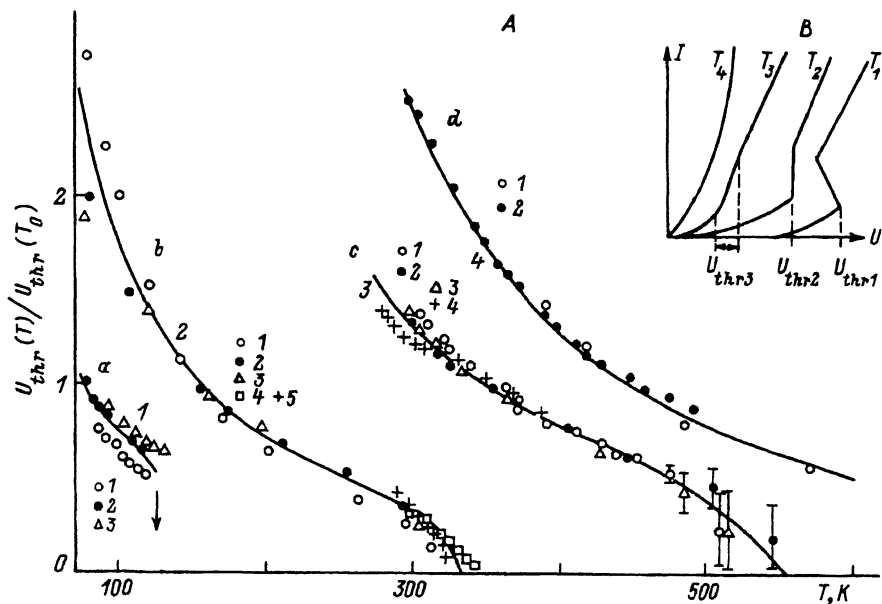


Рис. 3. Температурные зависимости порогового напряжения МОМ структур на основе оксидов переходных металлов.

А — $U_{thr}(T)$, результаты для различных образцов, все значения U_{thr} нормированы к единице при определенной температуре T_0 .

а — АОП Fe, $T_0 = 77$ К ($d = 450$ Å, 1 — $U_{thr}(T_0) = 1.55$, 2 — 0.65, 3 — 0.8 В);

б — АОП V, $T_0 = 150$ К (1 — $d = 1800$ Å, $U_{thr}(T_0) = 2.3$ В; 2 — 2100 Å, 1.08 В; 3 — 1600 Å,

1.28 В; 4 — 1200 Å, $U_{thr}(300$ К) = 1.45 В; 5 — 1600 Å, $U_{thr}(300$ К) = 1.2 В);

с — АОП Ti, $T_0 = 350$ К ($d = 2000$ Å, 1 — $U_{thr}(T_0) = 2.27$, 2 — 5.5, 3 — 2.31, 4 — 5.9 В);

д — АОП Nb (анодирование в расплаве), $T_0 = 450$ К ($d = 600$ Å, 1 — $U_{thr}(T_0) = 0.61$, 2 — 1.4 В).

В — трансформация ВАХ при изменении температуры, $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$, $T^* \approx T_2$, $T_3 < T_{thr} < T_4$.

На рис. 4 представлены зависимости $U_{thr}^2(T)$, которые в области температур вблизи T_{thr} могут быть описаны соотношением

$$U_{thr}^2 = \lambda(T_{thr} - T), \quad (1)$$

где $\lambda = \text{const}$. Для АОП на ванадии $T_{thr} = 320 \div 340$ К, т.е. совпадает с T_t в VO_2 . Это указывает на связь переключения с ФППМ, а соотношение

(1) является следствием уравнения теплового баланса и характерно для теплового механизма переключения в модели критической температуры [15].

Вариации величины T_{thr} , определенной из графиков рис. 4 по уравнению (1), связаны отчасти с неточностью определения U_{thr} при $T > T^*$ и, кроме того, могут быть обусловлены влиянием примесей и отклонений от стехиометрического состава на T_t [14,15].

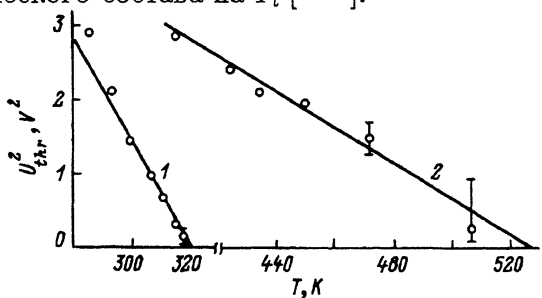


Рис. 4. Зависимость квадрата порогового напряжения от температуры МОМ структур на основе АОП ванадия (1) и титана (2).

3. Обсуждение

Рассмотрим более подробно процесс электрической формовки на примере структур V-АОП VO_2 -металл. Исходная окисная пленка является аморфной двуокисью ванадия, на внешней границе которой существует переходный слой, обогащенный кислородом, близкий по составу к V_2O_5 [22]. В результате формовки под электродом образуется канал, состоящий из кристаллической VO_2 [11], механизм переключения в котором обусловлен переходом металл-полупроводник, что подтверждается зависимостью $U_{\text{thr}}(T)$ (рис. 4,1). Необходимо отметить, что состав АОП на ванадии зависит от условий анодирования. В частности, уменьшение содержания воды в электролите, необходимое для предотвращения растворения АОП в процессе роста, приводит к увеличению содержания V_2O_5 в пленке. Поверхностный слой, состав которого можно формально записать как VO_{2+x} с $0 < x < 0.5$, может в этом случае достигать 1/2 от общей толщины пленки [22]. Естественно, в таких пленках не наблюдается ФППМ. Однако процессы формовки и переключения в них ничем существенно не отличаются от переключения в относительно стехиометрических пленках анодной двуокиси ванадия. Таким образом, в данном случае происходит не только кристаллизация, но и параллельно образование VO_2 из V_2O_5 . Аналогичные процессы происходят, очевидно, и при формовке других систем на основе оксидов ванадия, но не имеющих изначально VO_2 -каналов: стекло [18], керамики [20], пленок V_2O_5 -геля [19]. Более того, в [25] при исследовании переключения в монокристаллах V_2O_5 было обнаружено, что $U_{\text{thr}} \rightarrow 0$ при $T \approx 340$ К. Следовательно, каналы VO_2 могут образовываться даже при формовке чистого пентаоксида ванадия.

Что касается других окислов (Nb, Ti, Fe), то и там наиболее вероятным процессом является, по-видимому, образование при формовке каналов, включающих в себя низшие окислы данных металлов. Например, в [26] было показано, что электроформовка АОП Nb_2O_5 осуществляется в результате электротермического пробоя, приводящего к размножению кислородных вакансий и образованию нестехиометричного $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$, причем параметр x может достигать величины ~ 0.3 . Это значение выходит за пределы области гомогенности $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [27], поэтому оксид $\text{Nb}_2\text{O}_{4.7}$ должен распадаться на пятиокись и низшие окислы ниобия.

Как известно, низшие окислы переходных металлов в основном обладают более высокой проводимостью по сравнению с предельным оксидом [27]. Этим можно объяснить уменьшение сопротивления МОМ структур после формовки. Низшие окислы всегда присутствуют в виде переходных слоев или отдельных включений на границе АОП с металлической подложкой, что подтверждено экспериментально для АОП на Ta и Nb [21] и объясняется исходя из термодинамических соотношений. Рассмотрим, например, реакцию



Изменение энергии Гиббса (изобарного потенциала) для данной реакции составляет $\Delta G = -147 \text{ kJ/mol}$ [21]. Так как $\Delta G < 0$, то реакция (2) может протекать самопроизвольно и, следовательно, NbO_2 всегда

присутствует на границе Nb-Nb₂O₅. Точно так же обстоит дело и с другими переходными металлами.

В процессе формовки при протекании послепробойного тока происходит джоулев нагрев локального участка АОП под электродом. Диффузия атомов металла из подложки в пленку при повышенной температуре может приводить к росту канала, состоящего из низшего окисла, по всей толщине пленки. При этом в начале образуется, очевидно наиболее устойчивый оксид, следующий непосредственно за предельным, т.е. VO₂ из V₂O₅, NbO₂ из Nb₂O₅, Ti₂O₃ из TiO₂, Fe₃O₄ из Fe₂O₃. При еще большем увеличении тока возможно также дальнейшее восстановление канала, что в конечном счете приведет к преобладанию фаз типа VO, NbO, TiO. Большинство наименее окисленных переходных металлов (моно- и субоксиды) проявляет металлические свойства [27], поэтому процесс их накопления в формирующемся канале приведет к необратимому росту проводимости, т.е. к пробое. Кроме термостимулированной диффузии, необходимо также учитывать, что при формовке возможен и дрейф ионов в электрическом поле. Предположения о существенно электрохимической природе формовки в системах на основе окислов ванадия высказывались ранее в [18,19].

Общим для всех указанных соединений (VO₂, Ti₂O₃, NbO₂, Fe₃O₄) является наличие в них перехода металл-полупроводник [15]. Выше уже отмечалось, что для МОМ структур на основе анодных окисных пленок ванадия $T_{thr} = 330 \pm 10$ К, т.е. практически совпадает с температурой ФППМ в VO₂ $T_t = 340$ К. В Ti₂O₃ ФППМ размыт по температуре, проводимость изменяется примерно в 10 раз в интервале 400–600 К. Как видно из рис. 3 и 4(2), экспериментально определенная величина T_{thr} для АОП на титане (530–550 К) тоже хорошо соотносится с T_t Ti₂O₃. В магнетите переход происходит при $T_t = 120$ К. Для структур на Fe T_{thr} не определена, но при $T \approx 120 \pm 10$ К переключение исчезает. Этот факт тоже можно рассматривать как свидетельство обусловленности механизма переключения переходом полупроводник-металл в Fe₃O₄. Отличие поведения $U_{thr}(T)$ в АОП на железе от ванадия и титана может быть связано с тем, что канал не полностью состоит из Fe₃O₄, а содержит значительное количество примеси FeO. Вюстит в отличие от VO и TiO является полупроводником [27], поэтому при $T = T_t$ канал не полностью переходит в металлическое состояние. Кроме того, удельное сопротивление магнетита при $T > 120$ К примерно на порядок превышает сопротивление металлической фазы в VO₂ или Ti₂O₃ [14,15]. Для структур на Nb отсутствие результатов по $U_{thr}(T)$ при $T > 600$ К не позволяет сравнить T_{thr} с температурой ФППМ, которая для NbO₂ равна 1070 К [15]. Отметим лишь, что если проэкстраполировать экспериментальную зависимость $U_{thr}(T)$ до точки 1070 К на оси температур, то полученная таким образом кривая будет подобна кривым $U_{thr}(T)$ для структур на основе Ti и V (рис. 3).

Таким образом, мы предполагаем, что во всех четырех случаях механизм переключения один и тот же и связан с ФППМ. При $T \rightarrow T_t$ пороговое напряжение зависит от температуры по закону (1) в соответствии с моделью критической температуры (рис. 4), а при понижении T наблюдается более быстрый рост U_{thr} , чем в (1). Это может быть связано с тем, что соотношение (1), полученное при некоторых упрощающих предположениях, не выполняется при низких температурах,

когда необходим учет пространственного распределения температуры в канале и зависимостей тепло- и электропроводности материала от T . Кроме того, в сильных полях (10^5 – 10^6 В/см для $d \approx 1000$ Å и $U_{\text{thr}} = 1 \div 10$ В) следует учитывать также возможность влияния электронных эффектов как на развитие электротермической неустойчивости [2], так и непосредственно на ФППМ. Последнее утверждение основывается на том, что механизм перехода металл–изолятор так или иначе всегда связан с межэлектронными взаимодействиями [14]. В [28] на основании результатов по температурным зависимостям пороговых характеристик сэндвич-переключателей на основе АОП VO_2 в диапазоне T от 10 до 300 К сделаны выводы о влиянии электронных эффектов на ФППМ в двуокиси ванадия в сильных электрических полях. В этом случае имеет место увеличение концентрации свободных носителей заряда за счет, например, инжекции из контактов или эффекта Пула–Френкеля. Если межэлектронные корреляции мотт-хаббардовского типа играют существенную роль в развитии ФППМ (а для двуокиси ванадия это действительно так [24]), то появление таких дополнительных носителей заряда будет инициировать развитие перехода при $T < T_t$ из-за дестабилизации изоляторного состояния за счет усиления эффектов экранирования.

Не исключено, что аналогичные эффекты имеют место и в других МОМ структурах на основе оксидов переходных металлов. В первую очередь это относится к NbO_2 , поскольку возможность нагрева канала до $T = 800$ °С в каждом цикле переключения маловероятна: это приводило бы к быстрой деградации структуры. Отметим также, что ФППМ в NbO_2 рассматривался в [9] как возможный механизм переключения в сэндвич-структурах $\text{NbO-NbO}_2\text{-Cu}$. Предположение о влиянии неравновесных носителей заряда на ФППМ и соответственно на переключение в Fe_3O_4 высказывалось ранее в [13]. В этой работе исследовалось переключение при $T = 4.2$ К в МОМ структурах на основе окисных пленок на Fe, полученных термическим окислением. Увеличение концентрации носителей обеспечивалось туннельной инжекцией из контакта.

Переключение в структурах на основе WO_3 можно также объяснить переходом металл–полупроводник, который происходит при $T_t = 240$ К [15,29] в нестехиометричном WO_{3-x} в очень узкой области изменения x . Именно крайне узкий диапазон «подходящего» стехиометрического состава приводит к тому, что образование в результате формовки S-BAX маловероятно в триоксиде вольфрама и чаще происходит пробой. Что касается электрических свойств АОП на Ta, то и здесь возможно образование при формовке низших оксидов тантала. В системе Ta–O существует несколько метастабильных окислов [27], однако их свойства практически не исследованы. Не исключено, что в каком-нибудь из этих оксидов может быть ФППМ. Следует, однако, оговориться, что в МОМ структурах на основе оксида тантала (как и в случае триоксида вольфрама) может просто сказываться наличие в пленке включений, содержащих примеси других металлов, определяющих электрические свойства данных структур на каких-то локальных участках, чем объясняется относительно плохая воспроизводимость результатов.

Таким образом, закономерности, наблюдаемые в переключательных структурах на основе пленок окислов d -металлов, находят естественное объяснение в рамках основанного на ФППМ механизма переключения. Мы полагаем, что во всех случаях при формовке происходит электротермические и электрохимические процессы, приводящие к образованию канала, полностью или частично состоящего из вещества, в котором может происходить переход из полупроводникового состояния в металлическое при достижении определенной температуры T_t . Развитие электротермической неустойчивости в таком канале обуславливает S-образный вид ВАХ: под действием протекающего тока происходит нагрев канала до $T = T_t$ и переход из высокоомного полупроводникового в металлическое низкоомное состояние. Когда окружающая температура существенно ниже T_t и пороговое поле достаточно велико, возможно проявление влияния электронных эффектов на ФППМ. Действие электрического поля сводится скорее всего к понижению T_t в условиях избыточной концентрации носителей заряда, что приводит, в частности, к отклонению зависимости $U_{thr}(T)$ от поведения, описываемого уравнением (1). В этом случае можно говорить о том, что переключение начинается при достижении определенной критической концентрации n_c . В условиях, близких к равновесным, величина n_c достигается просто за счет термической генерации носителей при джоулевым нагреве канала до $T \sim T_t$. (Мы не рассматриваем здесь проблему поддержания низкоомного состояния, которая может быть решена как с использованием модели двойной инжекции [29], так и в рамках электротермического механизма переключения [3]).

Подобная модель концентрационной неустойчивости (электронно-фазовый переход) была развита ранее для описания переключения в аморфных полупроводниках [2]. В этой модели постулируется зависимость ширины щели в энергетическом электронном спектре полупроводника E_g от концентрации

$$E_g = E_{g0} - \beta n, \quad (3)$$

где E_{g0} — исходная энергетическая щель, β — характеристический коэффициент. Положительная обратная связь обеспечивается обычной для полупроводников зависимостью n от E_g , а критическая концентрация, как следует из (3), равна $n_c = E_{g0}/\beta$. При этом инициирующий механизм первоначального увеличения концентрации носителей, определяющий вид зависимости $I(U)$ в HRS, может быть любым: лавинная [7] или туннельная [13] инжекция, эффект Пула-Френкеля [9] и т.д.

В модели критической температуры для материалов с ФППМ величина n_c равна просто равновесной концентрации в низкотемпературной полупроводниковой фазе при $T \rightarrow T_t$. В соединениях же на основе халькогенидов ФППМ по температуре в слабых полях, вообще говоря, не наблюдается, однако пороговое напряжение в них также уменьшается с ростом температуры, стремясь к нулю при некоторой характерной $T = T_{thr} \sim T_g$, где T_g — температура стеклования данного состава [2,3]. Поэтому для этого класса материалов температуру T_t можно ввести формально — из зависимости $U_{thr}(T)$: $T_t = T_{thr}$. Однако в этой же области температур начинаются процессы фазовых и структурных изменений, так как при $T > T_g$ вещество находится в метастабильном

состоянии переохлажденной жидкости [2]. Это может приводить к ненаблюдаемости ФППМ в равновесных условиях (просто потому, что T_i выше температуры стеклования), но в сильном поле такой переход может проявляться в виде электрического переключения [3].

Полученные результаты, а также данные других работ по переключению в оксидах различных переходных металлов [6-13] указывают на наличие некоторых общих закономерностей, присущих процессу развития токовой неустойчивости с ОДС S-типа. В частности, для каждого из исследованных материалов существует некоторая фиксированная температура T_{thr} , выше которой переключение исчезает. При $T < T_{thr}$ пороговое напряжение уменьшается с ростом температуры, обращаясь в нуль при $T = T_{thr}$. Сравнение этих температур с температурами ФППМ некоторых соединений ($T_i = 120$ К для Fe_3O_4 , 340 К для VO_2 , ~ 500 К для Ti_2O_3 и 1070 К для NbO_2) показывает, что эффект переключения обусловлен переходом полупроводник-металл в электрическом поле, причем для описания всей совокупности экспериментальных результатов, по-видимому, необходимо принять во внимание не только тепловое действие тока, но и влияние сильного поля (неравновесных носителей заряда) непосредственно на ФППМ. Такая модель механизма переключения, представляющая собой комбинацию электротермической модели критической температуры и теории электронно-фазового перехода, может быть справедлива не только для оксидов переходных металлов, но и для переключения в других материалах, например в халькогенидных стеклообразных полупроводниках.

В заключение еще раз подчеркнем, что в данной работе мы сосредоточили внимание только на эффекте моностабильного порогового переключения S-типа в оксидах переходных металлов. Электрические неустойчивости с N-ОДС, также часто наблюдающиеся в оксидах [5] и других материалах, определяются скорее всего контактными явлениями (вероятно, типа процессов в туннельном диоде, ВАХ которого тоже имеет N-образный вид [1]). Что касается эффектов памяти, то они связаны с морфологическими, структурными или фазовыми трансформациями в канале переключения и, следовательно, тоже не имеют прямого отношения к объемным электронным свойствам данных материалов. Все эти разнообразные варианты электрических неустойчивостей наблюдаются, как уже отмечалось выше, в самых различных соединениях, в том числе в оксидах не только переходных металлов, но и других элементов. Однако среди оксидов «чистое» пороговое переключение S-типа характерно именно для целого ряда оксидов переходных металлов. Это не случайно и связано с особенностью электронного строения атомов металлов переходных групп. Существование незаполненной d -оболочки приводит к тому, что в соединениях с кислородом эти металлы проявляют широкий набор валентных состояний, образуя целый ряд фаз с различными электрофизическими свойствами — от металлических до диэлектрических. Этим объясняется легкость протекания в них соответствующих химических реакций при формовке. С другой стороны, именно специфика поведения d -электронов в соединениях переходных металлов определяет их уникальные свойства, являясь причиной сильных электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействий в этих соединениях, которые играют решающую роль в механизме фазового перехода металл-полупроводник.

Список литературы

- [1] Викулин И.М., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов. М.: Радио и связь, 1990. 264 с.
- [2] Сандомирский В.Б., Суханов А.А. // Зарубежная радиоэлектроника. 1976. № 9. С. 68–101.
- [3] Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Пэндин К.Д. // ФТП. 1981. Т. 15. № 2. С. 304–310.
- [4] Oxley D.P. // *Electrocompon. Sci. Technol.* 1977. V. 3. N 4. P. 217–224.
- [5] Дирнлей Дж., Стоунхэм А., Морган Д. // УФН. 1974. Т. 112. № 1. С. 83–128.
- [6] Lalevic B., Fuschillo N., Slusark W. // *IEEE Trans. Electron. Dev.* 1975. V. ED-22. N 10. P. 965–967.
- [7] Chopra K.L. // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. N 1. P. 184–187.
- [8] Vezzoli G.C. // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. N 10. P. 6390–6395.
- [9] Shin S.H., Halperin T., Raccah P.M. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. N 7. P. 3150–3153.
- [10] Taylor C., Lalevic B. // *Solid State Electronics.* 1976. V. 19. N 8. P. 669–674.
- [11] Захарченя Б.П., Малиненко В.П., Стефанович Г.Б., Терман М.Ю. Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 2. С. 108–110.
- [12] Котлярчук Б.К. // Укр. физ. журн. 1979. Т. 24. № 11. С. 1753–1755.
- [13] Morris R.C., Christopher J.E., Coleman R.V. // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. N 2. P. 565–570.
- [14] Мотт Н.Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [15] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [16] Mansingh A., Singh R. // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. N 33. P. 5725–5733.
- [17] Serbinov I.A., Ryabova L.A., Savitskaya Ya.S. // *Thin Solid Films.* 1975. V. 27. P. 171–176.
- [18] Андреев В.Н., Тимошенко Н.Е., Черненко И.М., Чудновский Ф.А. // ЖТФ. 1981. Т. 51. № 8. С. 1685–1689.
- [19] Zhang J.G., Eklund P.C. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. N 2. P. 729–733.
- [20] Taketa Y., Furugochi R. // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 31. N 7. P. 405–406.
- [21] Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные окисные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
- [22] Стефанович Г.Б. Автореф. канд. дис. Петрозаводск, 1986. 185 с.
- [23] Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988. 224 с.
- [24] Chudnovskii F.A., Stefanovich G.B. // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 98. P. 137–145.
- [25] Огрин Ю.Ф., Кунькова З.Э., Абдуллаев А.А. // Микроэлектроника. 1973. Т. 2. № 6. С. 559–561.
- [26] Бойко Б.Т., Копач В.Р., Поздеев Ю.Л. и др. // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. № 11. С. 1892–1897.
- [27] Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
- [28] Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Чудновский Ф.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 20. С. 69–73.
- [29] Мотт Н.Ф., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 663 с.

Петрозаводский государственный
университет

Поступило в Редакцию
14 марта 1994 г.