

Резистивное переключение в тонкопленочных структурах Au/TiO₂/Pt на кремнии

© В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.yarmarkin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2007 г.)

В окончательной редакции 11 февраля 2008 г.)

Исследовались условия и механизмы предварительного воздействия сильными электрическими полями (формовки) и последующего резистивного переключения в тонкопленочных структурах Au/TiO₂/Pt на кремнии. Тонкие пленки TiO₂ в этих структурах были получены различными методами: вакуумным испарением металлического титана с последующим термическим окислением на воздухе и высокочастотным катодным распылением диоксида титана из порошковой мишени. Измерены вольт-амперные и вольт-фарадные зависимости структур, а также зависимости их проводимости от времени выдержки под постоянным напряжением различной полярности и от температуры. На основании полученных данных сделано заключение о том, что физический механизм формовки состоит в резком увеличении плотности поверхностных состояний в пленках TiO₂ в результате электрического пробоя барьера Шоттки на контакте с платиновым электродом, а резистивное переключение структур определяется изменением заселенности уровней поверхностных состояний в запрещенной зоне TiO₂ и/или концентрации дефектов в области барьера при воздействии на структуры импульсами напряжения различной полярности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00384), а также грантов НШ-5169.2006.2 и НШ-2628.2008.2.

PACS: 73.40.Rw, 77.55.+f, 77.84.Bw

1. Введение

Резистивное переключение, т.е. управление величиной электрического сопротивления структур металл–диэлектрик–металл с помощью кратковременного воздействия на них сильными электрическими полями, является в последние годы объектом интенсивных исследований в связи с перспективами создания относительно простых и дешевых устройств энергонезависимой памяти с высокой плотностью записи информации, на порядки величин превышающей существующие виды памяти [1].

С учетом необходимости использования для указанной цели достаточно сильных электрических полей (10^5 – 10^6 V/cm) наибольшее внимание уделяется исследованиям процессов резистивного переключения в структурах металл–диэлектрик–металл с толщиной диэлектрика 10–100 nm, в качестве которого чаще всего используются оксиды переходных металлов, такие как Nb₂O₅ [2], NiO [3], TiO₂ [4–7], SrTiO₃ [8], SrTiO₃:Cr [9] и SrZrO₃:Cr [1,9], BaTiO₃ и (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ [10,11], PbTiO₃ [12], Pb(Zr,Ti)O₃ [13], (Pr,Ca)MnO₃ [14,15] и др. Для объяснения причин наблюдаемого в этих структурах резистивного переключения используются различные физические явления, такие как влияние направления вектора спонтанной поляризации сегнетоэлектрика на сопротивление приэлектродных барьеров Шоттки [11,12] и на величину стимулированного фононами туннельного тока через сверхтонкие пленки [13], влияние на параметры барьеров электромиграции дефектов [10,14], инъекции и

эмиссии носителей [9], искривление зон за счет захвата носителей заряда на ловушки в объеме и на поверхности диэлектрика [7–9,15], образование и разрушение тонких проводящих нитей в объеме диэлектрика [4,5] и др.

Особый интерес в приведенном выше ряду оксидов представляет, по нашему мнению, диоксид титана (TiO₂), являющийся родоначальником многочисленного семейства титанатов щелочно-земельных элементов и обладающий рядом специфических достоинств, делающих перспективным его практическое использование в устройствах памяти, а также в качестве модельного объекта при изучении физической природы рассматриваемых процессов в родственных материалах. К числу этих достоинств следует отнести в первую очередь огромный накопленный к настоящему времени экспериментальный и теоретический материал, касающийся различных аспектов физики этого соединения (см., например, [16–22]), относительную простоту получения и варьирования его свойств с помощью внешних воздействий (окислительно-восстановительные термообработки в различных газовых средах, легирование примесями, радиационное воздействие и др.), наблюдаемый в большинстве случаев один (*n*) тип проводимости и отсутствие у него сегнетоэлектрических свойств, осложняющих анализ механизмов резистивного переключения в сегнетоэлектриках.

Имеющиеся в настоящее время немногочисленные публикации, посвященные изучению механизмов резистивного переключения в тонкопленочных структурах на основе TiO₂ [4–7], не дают однозначного объяснения

физической природы этого явления. Так, в [4,5] сделан вывод о том, что наблюдаемое на подготовительной стадии переключения (т.е. при формовке) таких структур уменьшение электрического сопротивления в 10^6 раз обусловлено образованием в объеме пленок системы проводящих тонких нитей, а увеличение в 10^3 раз сопротивления этих структур при последующем воздействии на них напряжением той же полярности вызывается тепловым разрушением этих нитей. В то же время обратимое изменение сопротивления, наблюдавшееся в [6] лишь при изменении полярности импульсов управляющего напряжения, авторы этой работы объясняют исключительно изменением концентрации точечных дефектов в диоксиде титана и не связывают его с образованием каких-либо проводящих нитей.

В настоящей работе с целью получения дополнительной информации о природе эффекта резистивного переключения приводятся результаты исследований этого эффекта в тонкопленочных структурах Au/TiO₂/Pt на кремнии, изготовленных с использованием пленок TiO₂, полученных различными методами.

2. Методика эксперимента

Исследуемые структуры приготавливались путем осаждения тонких пленок TiO₂ на поверхность покрытых платиной пластинок кремния размером 5×5 mm двумя независимыми методами — вакуумным напылением титана на нагретую до 200°C подложку с последующим отжигом на воздухе при температуре 450°C в течение 24 h (структуры типа I) и высокочастотным катодным распылением порошка TiO₂ в аргоно-кислородной атмосфере без последующего отжига на воздухе (структуры типа II). Толщина пленок структуры типа I, имевших светло-розовую окраску, составляла 120 nm, а пленок структуры типа II, имевших темно-синий цвет — 50 nm. Рассчитанные по измеренным значениям толщины пленок и емкости структур (при амплитуде 40 mV и частоте измерительного напряжения 1 kHz) значения эффективной диэлектрической проницаемости пленок составили ~ 45 в структурах типа I и ~ 100 в структурах типа II. Данное обстоятельство указывает на то, что по крайней мере пленки типа II имели структуру рутила [16]. Верхние электроды наносились вакуумным напылением золота через маску и имели форму квадратов размером $120 \times 120 \mu\text{m}$ и толщиной 100 nm. Прижимной контакт с верхними электродами осуществлялся золотой проволокой диаметром $50 \mu\text{m}$, на конце которой был сформирован шарик. Измеряемые образцы находились на нагреваемом столике, температура которого контролировалась термодарой. На структуры подавалось либо постоянное напряжение обеих полярностей до 15 V, либо импульсное напряжение обеих полярностей с амплитудой до 10 V длительностью от 10 ns до 1 s. Для предотвращения необратимого пробоя структур величина пропускаемого через них тока ограничива-

лась последовательно включенными сопротивлениями. Указанная далее полярность подаваемого на структуры напряжения (как постоянного, так и импульсного) всегда соответствовала знаку напряжения на нижнем платиновом электроде. Импульсные измерения проводились с помощью цифрового осциллографа TDS-1002, вольт-фарадные зависимости исследовались с помощью измерителя иммитанса E7-20.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены вольт-амперные зависимости, типичные для свежеприготовленных структур. Обращают на себя внимание сильно выраженная асимметрия этих зависимостей и существенно меньшие значения пороговых напряжений в случае катодно-распыленных пленок TiO₂ (кривая 2), при которых начинается заметный рост тока в прямом и обратном направлениях, по сравнению с пленками, полученными окислением металлического титана (кривая 1). С учетом *n*-типа проводимости частично восстановленного рутила [19] и положительного потенциала платинового электрода в пропускном направлении тока в исследуемых структурах приведенные на рис. 1 зависимости указывают на то, что выпрямляющие свойства свежеприготовленных структур определяются барьером Шоттки на контакте пленки с платиновым электродом. Это заключение согласуется с имеющимися сведениями об инжекционной природе контакта напыленного в вакууме золота с широкозонными полупроводниками типа BaTiO₃ [23], к которым относится и TiO₂.

О наличии барьера Шоттки в исследуемых структурах свидетельствуют также приведенные на рис. 2 вольт-фарадные зависимости для образцов обоих типов. Видно, что приложение напряжения смещения в пропускном направлении (т.е. при положительном потенциале пла-

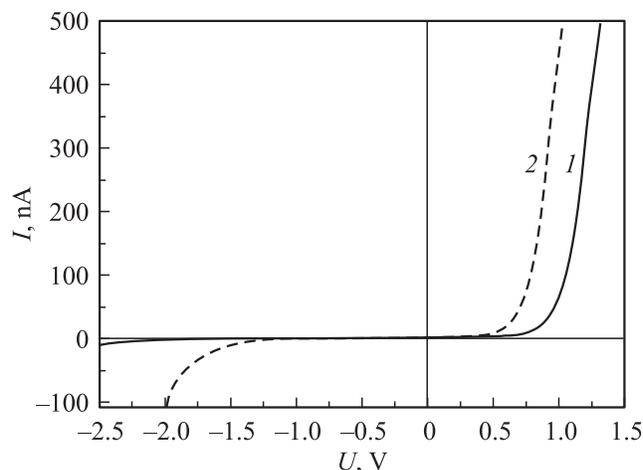


Рис. 1. Вольт-амперные зависимости структур типа I (1) и типа II (2).

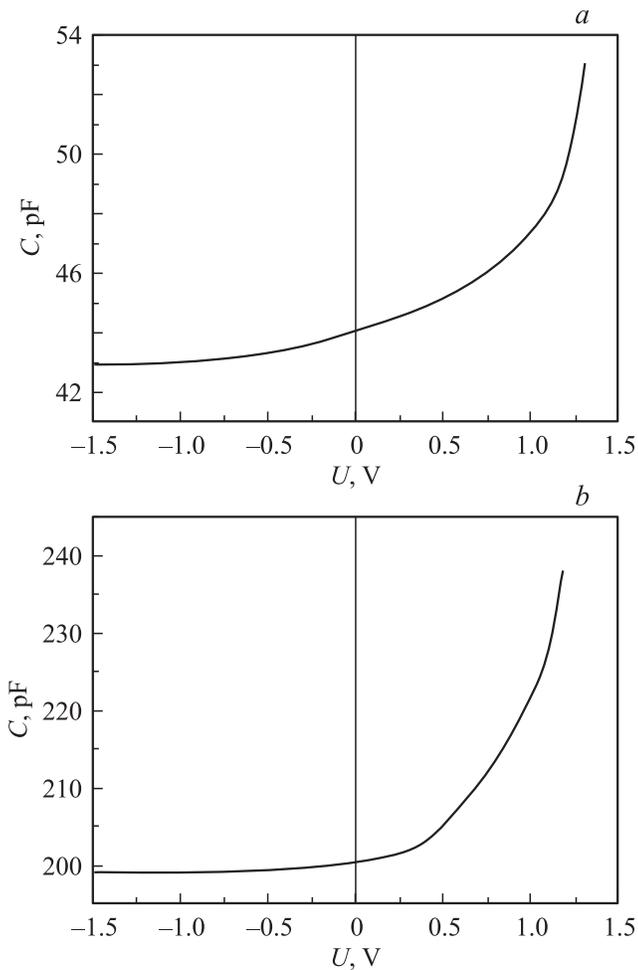


Рис. 2. Вольт-фарадные зависимости структур типа I (a) и типа II (b).

тинового электрода) приводит к заметному увеличению емкости структур, обусловленному уменьшением ширины приэлектродного барьера. Относительно небольшое уменьшение емкости при напряжении обратной полярности указывает на то, что ширина барьера в этих пленках практически совпадает с толщиной пленок, т.е. исследуемые пленки представляют собой полностью обедненные носителями барьеры Шоттки, как это было установлено ранее для тонких пленок SrTiO₃ и BaTiO₃ [24]. Емкость барьеров Шоттки определяется формулой $C = \{e\epsilon_0\epsilon_s N_d S^2 / 2(U_{Bi} - U - kT/e)\}^{1/2}$, где e — заряд электрона, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_s — низкочастотная диэлектрическая проницаемость пленки TiO₂, N_d — концентрация нескомпенсированных доноров в области барьера, S — площадь электродов, U_{Bi} — искривление зон в объеме пленки (диффузионный потенциал), U — приложенное напряжение, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Использование вытекающего из этой формулы соотношения $N_d = (2/e\epsilon_0\epsilon_s S^2)dU/d(1/C^2)$ позволило получить оцен-

ку значений N_d для обоих типов структур, которые составили порядка 10^{18} cm^{-3} для структур типа I и $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ — для структур типа II (большая величина N_d , найденная для структур типа II, согласуется с отмеченным выше темно-синим цветом пленок в этих структурах [21]). При подвижности электронов в TiO₂ $\mu = 0.1 - 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [17]; это указывает на то, что измеренные нами исходные значения сопротивления структур порядка $10^9 \Omega$ определяются не собственно сопротивлением пленки, а приэлектродным барьером Шоттки (рассчитанное по формуле $R = L/eN_d\mu S$ омическое сопротивление областей пленки толщиной L и площадью S между электродами составляет порядка 1Ω).

Свежеприготовленные структуры обоих типов не проявляли эффекта резистивного переключения. Их вольт-амперные характеристики (ВАХ) (рис. 1) имели вид, характерный для полевой эмиссии Шоттки через барьер ϕ_B , описываемой в приближении диодной теории выражением [25]

$$J = A^* T^2 \exp(-(\phi_B - \beta E^{1/2})/kT) [\exp(eU/kT) - 1], \quad (1)$$

где J — плотность тока, A^* — постоянная Ричардсона, $E \cong U/d$ — напряженность электрического поля в барьере, d — ширина барьера, $\beta = (e^3/4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty)^{1/2}$, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость пленки TiO₂. По данным рис. 1 можно заключить, что высота барьера в структурах типа I и типа II составляет около 1 eV.

Интересной особенностью исследуемых структур являлось изменение прямого и обратного тока при их выдержке под постоянным напряжением 1 V соответствующей полярности (рис. 3). Аппроксимация этих зависимостей экспонентами (сплошные кривые на рис. 3) показала, что увеличение со временем прямого тока может быть описано формулой $I_f = I_{f0}(1 - \exp(-t/\tau_f))$ с постоянной времени τ_f около 30 s, а уменьшение обратного тока — формулой $I_b = I_{b0} \exp(-t/\tau_b)$ с постоянной времени τ_b около 5 s. Отметим, что подобные временные зависимости с близкими по величине значениями постоянных времени были получены в [25] при исследовании механизма усталости сегнетоэлектрических тонких пленок PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O₃ в результате воздействия на них знакопеременного напряжения. Эти зависимости были объяснены авторами [26] заполнением электронами (с постоянной времени ~ 1 s) и опустошением (с постоянной времени ~ 10 s) уровней дефектов в запрещенной зоне этого материала.

При повышении напряжения в запертом направлении и ограничении тока величиной 7 mA (что соответствует плотности тока около 50 A/cm^2) на фоне нарастающего обратного тока при определенном напряжении (около 10 V) наблюдался резкий скачок тока к его максимальному значению. В результате структуры обоих типов переходили в состояние со значительно меньшей величиной электрического сопротивления ($10^3 - 10^4 \Omega$ при напряжении 0.5 V вместо $\sim 10^9 \Omega$ для исходных

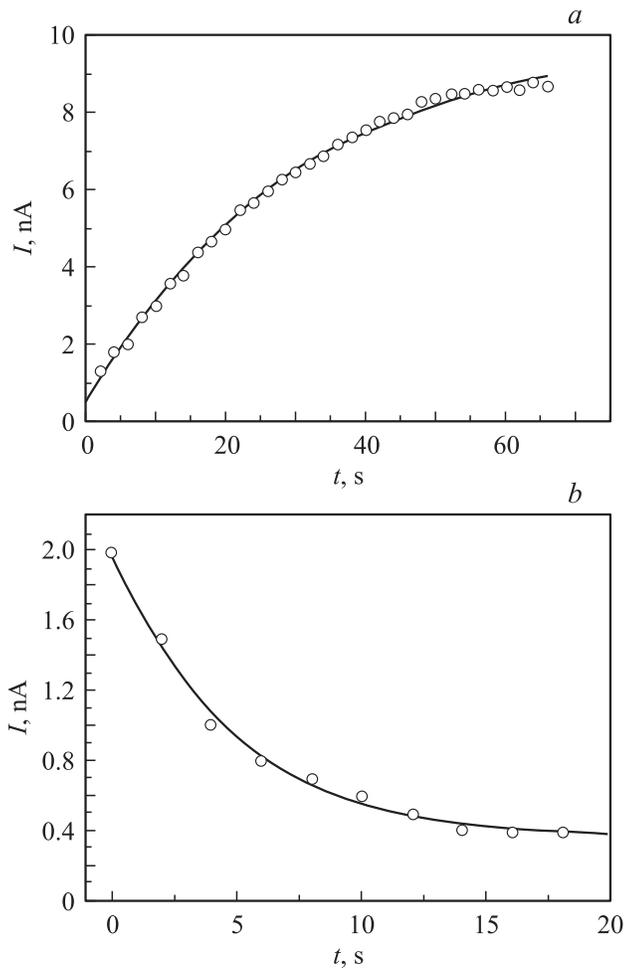


Рис. 3. Зависимости „прямого“ (а) и „обратного“ (b) тока через структуры типа I от времени выдержки под постоянным напряжением +1 и -1 V соответственно.

структур) и слабо зависящей от полярности измерительного напряжения нелинейной ВАХ (рис. 4). Перевод структур в это состояние (формовка) являлся необходимым условием резистивного переключения при последующем воздействии на них импульсами напряжения соответствующей полярности. Импульсы положительной полярности амплитудой около 10 V и длительностью от 100 ns до 1 s при максимальном токе 10 mA переводят структуры в „низкоомное“ состояние с $R_L \cong 200 \Omega$ (при $U = 0.5 \text{ V}$). Это состояние, характеризуемое близкой к линейной и симметричной относительно нуля напряжений ВАХ (кривая 4 на рис. 4), сохраняется после окончания импульса напряжения. Импульсы напряжения отрицательной полярности той же амплитуды и длительности при максимальном токе 50 mA переводят структуры в устойчивое „высокоомное“ состояние (кривая 3 на рис. 4) с сопротивлением R_H порядка 1 k Ω . Следует отметить, что ВАХ структур после их формовки и в состоянии с „высоким“ сопротивлением нелинейны, а также при этом наблюдается некоторое превышение тока при положительном напряжении на платиновом

электроде над током в обратном направлении (кривые 2 и 3 на рис. 4). Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в этом состоянии (как и в исходном, описываемом кривой 1 на рис. 4) величина тока определяется наличием у платинового электрода барьера Шоттки (но меньшей высоты, чем в исходных структурах до их формовки).

Описанная последовательность изменения сопротивления предварительно формованных структур при воздействии на них импульсами напряжения различной полярности могла быть повторена многократно при относительно небольшом разбросе значений R_L и R_H от одного цикла переключения к другому (не более 25%) и кратности изменения сопротивления R_H/R_L около 5, достаточной для практического использования в устройствах памяти [5]. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведена для структур обоих типов гистограмма последовательности значений R_L и R_H , полученных при первых 20 переключениях сопротивления структур. Эти измерения проводились следующим образом. На плати-

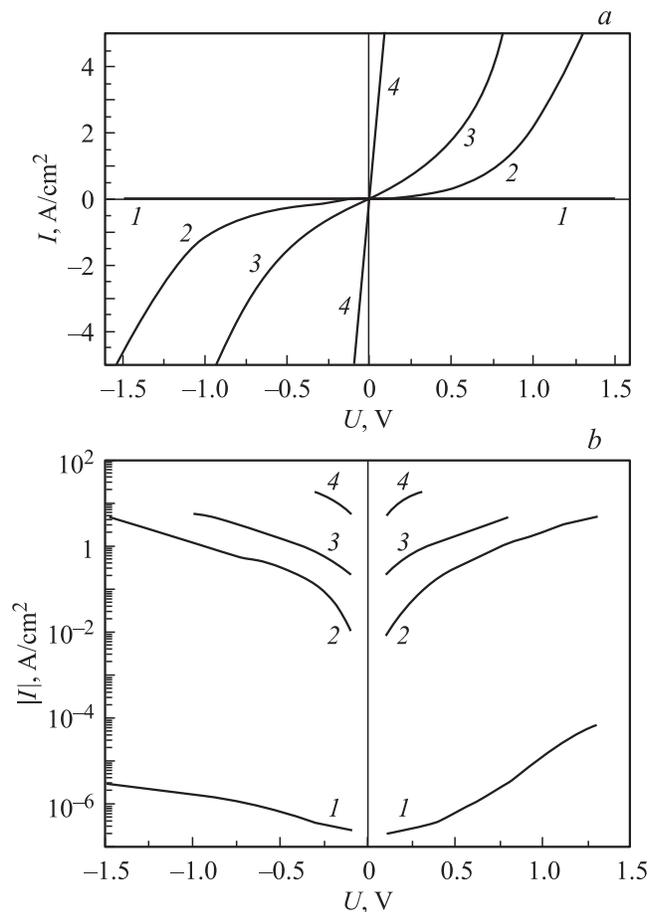


Рис. 4. Вольт-амперные зависимости структур типа I в линейном (а) и полулогарифмическом (для абсолютной величины тока) (b) масштабах на различных этапах процесса резистивного переключения. 1 — исходное состояние, 2 — после формовки, 3, 4 — после переключения в состояние с „высоким“ и „низким“ сопротивлением соответственно.

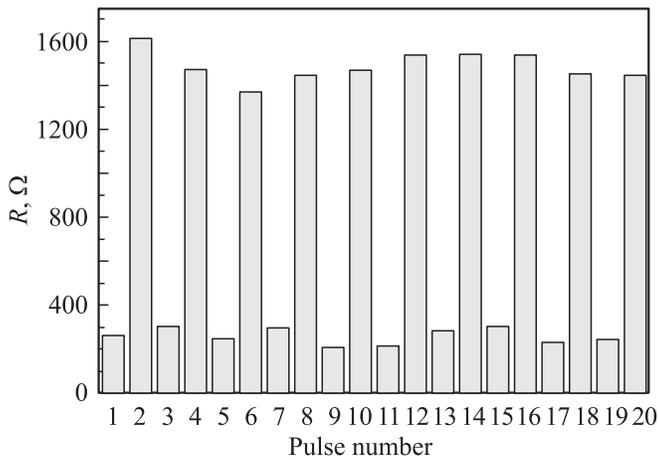


Рис. 5. Гистограмма значений сопротивления структур при их последовательных переключениях импульсами напряжения различной полярности.

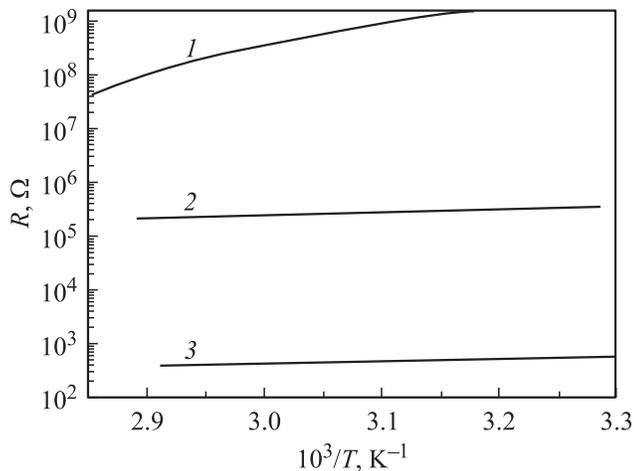


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления структур типа I до формовки в заперном (1) и пропускном (2) направлениях при напряжениях -1 и $+1$ В соответственно и после формовки при напряжениях ± 1 В (3).

новый электрод структуры, имевшей после формовки сопротивление ~ 10 кОм, подавался импульс положительной полярности амплитудой 10 В и длительностью 1 мс через ограничительное сопротивление 200 Ом. Через 1 с после этого на структуру подавалось постоянное напряжение 0.5 В и измерялась величина тока в течение 1 с. Затем (через 1 с) на платиновый электрод подавался импульс напряжения отрицательной полярности амплитудой 10 В и длительностью 1 мс через ограничительное сопротивление 1 кОм, после чего (с тем же временным интервалом) измерялась величина постоянного тока через структуру при напряжении 0.5 В в течение 1 с. Последующие измерения проводились в тех же режимах и с той же периодичностью.

Отметим, что некоторые последовательности переключений (как это видно и из рис. 5) приводили к

высокой (с точностью до $1-5\%$) воспроизводимости значений R_H и R_L , что в совокупности с относительно коротким временем переключения (~ 100 нс) делает в нашем случае маловероятным предложенный в [5] механизм резистивного переключения посредством образования и теплового разрушения током системы проводящих нитей. Об отсутствии металлических нитей в наших структурах свидетельствуют температурные зависимости тока через формованные структуры в „низкоомном“ состоянии (рис. 6), в котором наличие подобных нитей должно было бы проявляться наиболее ярко в характерном для металлической проводимости увеличении сопротивления структур при повышении температуры. Вместо этого, как видно из рис. 6, сопротивление структур в этом состоянии (как и в исходных структурах до их формовки) уменьшается при нагревании в интервале температур $20-70^\circ\text{C}$ по экспоненциальному закону $R = R_0 \exp(U/kT)$; энергия активации проводимости в „низкоомном“ состоянии составляет менее 0.1 эВ, а для исходных структур в заперном и пропускном направлениях тока ~ 0.5 и ~ 0.1 эВ соответственно.

Изложенные закономерности процессов формовки и резистивного переключения в исследованных структурах могут быть объяснены, по нашему мнению, следующим образом. Как было показано ранее [27], при наличии на поверхности полупроводника поверхностных состояний высота потенциального барьера Шоттки на контакте металл–полупроводник определяется не только разностью контактных потенциалов металла и полупроводника, но и энергетическим положением и концентрацией n_s заполненных электронами уровней поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Для количественного описания зарядового состояния поверхности в этом случае было введено понятие „уровень нейтральности“ φ_0 , положение которого в запрещенной зоне (отсчитываемое обычно от потолка валентной зоны) таково, что электрическая нейтральность свободной поверхности полупроводника (т.е. отсутствие на ней нескомпенсированного заряда) имеет место при заполнении электронами поверхностных состояний, расположенных в запрещенной зоне ниже этого уровня. При допущении, что рассматриваемые уровни распределены равномерно с плотностью D_s (на единицу площади и на единицу энергетического интервала), в [28] получено выражение для величины диффузионного потенциала на контакте металл–полупроводник:

$$U_{Bi} = \gamma(\varphi_m - \chi) + (1 - \gamma)(E_g - \varphi_0) - \varphi_n, \quad (2)$$

где $\gamma = \varepsilon_i / (\varepsilon_i + e\delta D_s)$, φ_m — работа выхода металла, χ — электронное сродство полупроводника, E_g — ширина запрещенной зоны, φ_n — расстояние от уровня Ферми до дна зоны проводимости, $\varepsilon_i \varepsilon_0 \cong \varepsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость промежуточного слоя толщиной δ (порядка атомного размера), неизбежно присутствующего на контакте металла с полупроводником в реальных структурах (рис. 7; кроме перечисленных

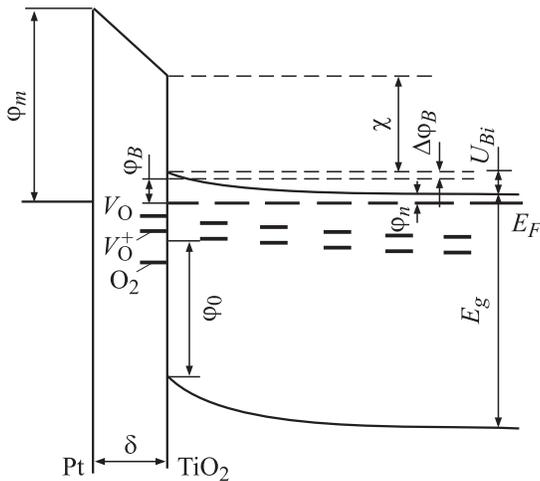


Рис. 7. Предполагаемый вид зонной энергетической диаграммы контакта платина–пленка TiO_2 в структурах $\text{Au/TiO}_2/\text{Pt}$ непосредственно после их формовки и в состояниях с „высоким“ сопротивлением. Символами V_O , V_O^+ и O_2 обозначены уровни поверхностных состояний дефектов $2\text{Ti}^{3+}-V_O$, $2\text{Ti}^{3+}-V_O^+$ и хемосорбированного кислорода соответственно.

выше параметров здесь указаны также ϕ_B — высота барьера, $\Delta\phi_B$ — уменьшение высоты барьера за счет сил зеркального отражения). Из выражения (2) следует, что при $D_s \rightarrow 0$ величина диффузионного потенциала определяется в основном первым слагаемым в правой части выражения (2), т.е. работой выхода материала электрода (для данного полупроводника). Можно полагать, что именно этот случай мы имеем в исходных структурах до их формовки. В то же время при достаточно большой величине n_s (порядка 10^{13} cm^{-2} по оценке [27]) высота барьера определяется в большей степени вторым слагаемым в (2), т.е. концентрацией и энергетическим спектром заполненных электронами поверхностных состояний в полупроводнике, а также толщиной и диэлектрической проницаемостью промежуточного слоя, и не зависит от работы выхода металла и положения уровня Ферми в полупроводнике. Третье слагаемое (ϕ_n) в выражении (2) имеет в рассматриваемом нами случае пренебрежимо малую величину, так как, согласно [21], при концентрациях кислородных вакансий $10^{18}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (близких к указанным выше значениям концентрации нескомпенсированных доноров в исследуемых пленках TiO_2) положение уровня Ферми в запрещенной зоне TiO_2 совпадает с дном зоны проводимости.

Учитывая отмеченное выше резкое возрастание тока через структуры при подаче на них напряжения формовки в запирающем направлении, приводящее к необратимому уменьшению сопротивления структур на несколько порядков величины, можно заключить, что на этом этапе происходит ограниченный по величине тока электрический пробой приэлектродного барьера Шоттки в области пленки TiO_2 , примыкающей к платиновому электроду.

Можно предположить, что этот процесс, обусловленный, как известно [29], ударной ионизацией полупроводника электронами, связан с образованием в объеме и на поверхности пленок TiO_2 большого количества структурных дефектов, подобных образующимся в кристаллах рутила при их высокотемпературной обработке в вакууме [21] или при бомбардировке поверхности ионами аргона [19]. Такими дефектами, согласно [21], являются электрически нейтральные комплексы $2\text{Ti}^{3+}-V_O$ кислородных вакансий V_O с расположенными рядом двумя ионами Ti^{3+} и локализованными на них двумя электронами, а также несущие на себе один положительный заряд комплексы $2\text{Ti}^{3+}-V_O^+$ с локализованным на них одним электроном. Этим дефектам в объеме кристаллов соответствуют энергетические уровни, расположенные на расстояниях ~ 0.3 и $\sim 0.5 \text{ eV}$ под дном зоны проводимости соответственно [21]. Учитывая сделанный в [22] вывод о том, что электронная структура дефектов на поверхности кристаллов рутила совпадает со структурой дефектов в приповерхностных областях объема, можно предположить, что подобные уровни дефектов присутствуют и на поверхности пленок TiO_2 (как и расположенный на расстоянии $\sim 1 \text{ eV}$ под дном зоны проводимости уровень поверхностных состояний, обусловленный хемосорбцией молекулярного кислорода [21]). Положение в запрещенной зоне уровней дефектов $2\text{Ti}^{3+}-V_O$ и $2\text{Ti}^{3+}-V_O^+$, обозначенных для краткости символами V_O и V_O^+ соответственно, уровня хемосорбированного кислорода O_2 и предполагаемое нами положение уровня нейтральности ϕ_0 в исследуемых пленках показаны схематически на рис. 7; ширина запрещенной зоны TiO_2 составляет от 3.05 [21] до 3.25 eV [20].

Появление на поверхности пленок TiO_2 в процессе формовки достаточно большого количества дефектов (при их максимально возможной концентрации около 10^{15} cm^{-2} и относительно небольшой глубине расположения соответствующих уровней в запрещенной зоне TiO_2 под дном зоны проводимости) может быть причиной наблюдаемого резкого увеличения проводимости структур (кривая 2 на рис. 4) в результате уменьшения высоты барьера Шоттки в соответствии с выражением (2). Количественная оценка высоты барьера ϕ_B , обусловленного исключительно наличием на поверхности полупроводника заполненных электронами поверхностных состояний с концентрацией n_s , по формуле [30]

$$\phi_B = e^2 n_s^2 / 2\epsilon_0 \epsilon_s N_d \quad (3)$$

приводит (при подстановке значений $n_s \cong 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $N_d \cong 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и $\epsilon_s \cong 100$) к величине ϕ_B порядка 0.1 eV .

Последующее воздействие на структуры импульсами напряжения различной полярности может изменять высоту барьера Шоттки (и соответственно величину протекающего через них тока) в результате изменения заселенности уровней поверхностных состояний и/или

их концентрации. При этом, как известно [29], при расположении уровня нейтральности φ_0 ниже уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводника *n*-типа заполнение уровней поверхностных состояний заряжает поверхность отрицательно, т.е. приводит к увеличению высоты барьера Шоттки. Подобная ситуация, по-видимому, имеет место и в нашем случае с учетом *n*-типа проводимости и близости уровня Ферми в пленках TiO₂ к дну зоны проводимости. В этом случае можно полагать, что непосредственно после формовки структур, а также в состоянии структур с „высоким“ сопротивлением поверхностных состояний типа V_O и V_O^+ , расположенные в запрещенной зоне TiO₂ выше уровня нейтральности φ_0 (рис. 7), заселены электронами, а в состоянии с „низким“ сопротивлением — пусты. В пользу такого представления свидетельствует, по нашему мнению, указанная выше полярность напряжения при переключении структур. Так, перевод структур в состояние с „высоким“ сопротивлением, обусловленным относительно большой высотой барьера ($\varphi_B \cong 0.2$ eV), осуществляется при воздействии на платиновый электрод импульсами напряжения отрицательной полярности, вызывающими эмиссию электронов из этого электрода и заселение ими поверхностных состояний пленок TiO₂, расположенных выше уровня φ_0 . Обратный рассмотренному процесс — перевод структур в состояние с „низким“ сопротивлением, осуществляемый при воздействии на платиновый электрод импульсами напряжения положительной полярности, — обусловлен опустошением поверхностных состояний и соответствующим уменьшением (вплоть до полного исчезновения) высоты барьера Шоттки. Это соответствует имеющимся представлениям о перезарядке поверхностных электронных состояний контакта металл–полупроводник, когда главную роль в процессе перезарядки играет электронный обмен поверхностных состояний с металлом. В этом случае приложение обратного напряжения к контакту (т.е. отрицательного потенциала на платиновом электроде в исследуемых структурах) приводит к увеличению заселенности электронами поверхностных состояний, расположенных на границе раздела зазор–полупроводник (рис. 7), а прямого напряжения (т.е. положительного потенциала на платиновом электроде) — к ее уменьшению [31].

Представленные на рис. 3 экспоненциальные зависимости прямого и обратного тока через структуры от времени выдержки под постоянным напряжением с постоянными времени ~ 30 и ~ 5 с можно объяснить соответственно опустошением и заполнением электронами указанных выше уровней поверхностных состояний. Следует отметить также возможность участия в рассматриваемом процессе перераспределения дефектов (кислородных вакансий) по толщине пленок под действием приложенных напряжений, описанных, в частности, в [32] (в этом случае при подвижности кислородных вакансий порядка 10^{-11} cm²/V·s [33] время перемещения вакансий на толщину пленки 100 nm в поле 10^6 V/cm составляет около 1 с, т.е. по порядку величины близко

к приведенным выше значениям постоянных времени опустошения и заполнения уровней дефектов в пленках).

4. Заключение

В результате проведенных исследований определены условия предварительной обработки (формовки) тонкопленочных структур Au/TiO₂/Pt постоянным напряжением отрицательной полярности на платиновом электроде при ограничении плотности тока через структуры величиной ~ 50 A/cm². Установлено, что последующее резистивное переключение в этих структурах с кратностью более 5 может быть осуществлено воздействием на структуры импульсами напряжения различной полярности с амплитудой ~ 10 V и длительностью от 100 ns до 1 s. Сделано заключение о том, что формовка обусловлена увеличением концентрации дефектов в объеме и на поверхности пленок TiO₂ в результате „мягкого“ электрического пробоя барьера Шоттки на контакте пленки с платиновым электродом, а резистивное переключение под действием импульсов напряжения различной полярности — изменением заселенности электронами и/или концентрации поверхностных состояний в запрещенной зоне TiO₂ под действием приложенных к структурам сильных электрических полей.

Список литературы

- [1] A. Beck, J.G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, D. Widmer. Appl. Phys. Lett. **77**, 139 (2000).
- [2] W.R. Hiatt, T.W. Hickmott. Appl. Phys. Lett. **6**, 106 (1965).
- [3] S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo, S.K. Choi, D.-S. Suh, Y.S. Joung, I.K. Yoo, I.S. Byun, I.R. Hwang, S.H. Kim, B.H. Park. Appl. Phys. Lett. **86**, 093 509 (2005).
- [4] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke. J. Appl. Phys. **98**, 033 715 (2005).
- [5] C. Rohde, B.J. Choi, D.S. Jeong, S. Choi, J.-S. Zhao, C.S. Hwang. Appl. Phys. Lett. **86**, 262 907 (2005).
- [6] M. Villafuerte, G. Juarez, S.P. de Heluani, D. Comedi. Physica B: Cond. Matter **398**, 321 (2007).
- [7] H. Schroeder, D.S. Jeong. Microel. Eng. **84**, 1982 (2007).
- [8] D. Choi, D. Lee, H. Sim, M. Chang, H. Hwang. Appl. Phys. Lett. **88**, 082 904 (2006).
- [9] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bleitsch, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, S.J. Wind. Appl. Phys. Lett. **78**, 3738 (2001).
- [10] Y. Watanabe. Appl. Phys. Lett. **66**, 28 (1995).
- [11] Y. Watanabe. Phys. Rev. B **59**, 11 257 (1999).
- [12] P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillesen, M.P.C.M. Krijn. Phys. Rev. Lett. **73**, 2107 (1994).
- [13] J. Rodrigues-Contreras, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, C. Buchal, N.A. Pertsev. Appl. Phys. Lett. **83**, 4595 (2003).
- [14] A. Baikov, Y.Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue. Appl. Phys. Lett. **83**, 957 (2003).
- [15] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokura. Appl. Phys. Lett. **85**, 4073 (2004).
- [16] D.C. Cronmeyer. Phys. Rev. **87**, 876 (1952).

- [17] R.G. Breckenridge, W.R. Hosler. Phys. Rev. **91**, 793 (1953).
- [18] R. Bechtel. J. Appl. Phys. **35**, 2142 (1964).
- [19] V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger. Phys. Rev. Lett. **36**, 1335 (1976).
- [20] V.E. Henrich, R.L. Kurtz. Phys. Rev. B **23**, 6280 (1981).
- [21] W. Goepel, G. Rucker. Phys. Rev. B **28**, 3427 (1983).
- [22] W. Goepel, J.A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J.A. Schafer, G. Rucker. Surf. Sci. **139**, 333 (1984).
- [23] L. Ahmad. Phys. Status Solidi **29**, 179 (1968).
- [24] R. Waser, M. Klee. Integr. Ferroelectrics **2**, 23 (1992).
- [25] S.M. Sze. Physics of semiconductor devices. Wiley, N.Y. (1969). 655 p.
- [26] G. Le Rhun, G. Poullain, R. Bouregba. J. Appl. Phys. **96**, 3876 (2004).
- [27] J. Bardeen. Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
- [28] A.M. Cowley, S.M. Sze. J. Appl. Phys. **36**, 3212 (1965).
- [29] Э.Х. Родерик. Контакты металл–полупроводник. Радио и связь, М. (1982). 209 с.
- [30] W. Heywang. Solid State Electron. **3**, 51 (1961).
- [31] В.И. Стриха. Теоретические основы работы контакта металл–полупроводник. Наук. думка, Киев (1974). 263 с.
- [32] T. Baiatu, R. Waser, K.-H. Haerdtl. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1663 (1990).
- [33] Yu.A. Boikov, B.M. Goltsman, V.K. Yarmarkin, V.V. Lemanov. Appl. Phys. Lett. **78**, 3866 (2001).