Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 3, с. 170 – 173

Эффекты монополярного резистивного переключения в тонких слоях алмазоподобного углерода

А. С. Веденеев[+1)], *В. А. Лузанов*[+], *В. В. Рыльков*[+*]

[+]*Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141190 Фрязино, Россия*

[*]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 ноября 2018 г.
После переработки 27 ноября 2018 г.
Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Исследованы вольтамперные характеристики структур Pt/DLC/Pt на базе тонких (20 нм) слоев алмазоподобного углерода, в которых соотношение между фазами углерода с sp^2 и sp^3-гибридизацией контролировали условиями роста слоев методом высокочастотного диодного распыления. Обнаружены эффекты резистивного переключения из исходно высокоомного в низкоомное состояние при приложении к структуре напряжения $V \sim 3$ В и обратное переключение при $V \sim 0$ В. Эти эффекты имеют симметричный характер относительно изменения полярности V и объясняются сменой типа гибридизации локальных углеродных областей, обусловливающим переключение из высокоомного в низкоомное состояние в сильных ($\sim 10^6$ В/см) полях за счет переходов $sp^3 \to sp^2$ и обратное переключение в отсутствие поля. Отношение сопротивлений в высокоомном в низкоомном состоянии достигает ~ 50.

DOI: 10.1134/S0370274X19030068

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к изучению структур типа металл-диэлектрик-металл (МДМ), демонстрирующих эффекты резистивного переключения (РП), в связи с перспективами их использования для создания элементов многоуровневой памяти и массивов мемристоров, эмулирующих синапсы при построении нейроморфных вычислительных устройств для решения так называемых антропоморфных задач: распознавание образов и естественного языка, принятие решений, обобщение, прогнозирование и др. [1–6]. За последние 10 лет обнаружено большое количество различных материалов, обладающих эффектом РП, которые можно разделить на несколько классов в зависимости от его механизма [1–3]. Наблюдаемые в МДМ структурах эффекты РП между высокоомным (*high resistive state* – HRS) и низкоомным (*low resistive state* – LRS) состояниями структур обычно связывают с процессами электромиграции вакансий кислорода в слое диэлектрического оксида (TiO_x, TaO_x, HfO_x и др.) [1–3, 7–9], сопровождаемыми окислительно-восстановительными (*redox*) реакциями, или катионов металлов типа Cu, Ag в диэлектрик (например, SiO_2) из активного электрода МДМ структуры [10]. При этом РП, вызванное электромиграцией вакансий кислорода, или катионов металлов, обусловлено образованием в оксидной матрице нитевидных каналов проводимости (*conductive filaments*), либо металлических мостиков (*conductive bridges*), соответственно. Отметим, что встречаются и другие механизмы, ответственные за РП, например, связанные со спин-поляризованным транспортом [11], электрохимическими реакциями [12] и эффектами электронного увлечения [13]. Однако на практике наибольший интерес уделяется МДМ структурам с РП, обусловленным процессами электромиграции анионов кислорода и/или катионов металлов в слое оксида [1–3, 7–10]. Такие мемристивные структуры обеспечивают большое число стабильных (без деградации) циклов РП из высокоомного в низкоомное состояние и обратно (*endurance*). Заметим, что в условиях анионного (или катионного) механизмов транспорта РП имеет биполярный характер, т.е. переключения в LRS и HRS происходят при различных полярностях напряжения V_b, приложенного к структуре. При этом вольт-амперные характеристики (ВАХ) МДМ структур, как правило, заметно асимметричны. Между тем, в случае окислительно-восстановительных реакций, сильно зависящих от температуры, возможна реализация монополярных РП [2] с отношением напряжений переключения $V_{\mathrm{LRS}}/V_{\mathrm{HRS}} \sim 3$ [14, 15].

В случае МДМ структур на основе алмазоподобного углерода (*diamond-like carbon* – DLC) следует ожидать проявление своеобразных эффектов РП. Действительно, способность углерода реализовывать различные типы гибридизации электронных

1)e-mail: asv335@mail.ru

оболочек (плоскостная “графеновая” – sp^2 тип, пространственная “алмазная” – sp^3 и линейная “карбиновая” – sp), обеспечивает возможность создания материалов, содержащих локальные области с различными свойствами (sp^3 – диэлектрик с высокой теплопроводностью, sp^2 – полуметалл, и др.). Вместе с тем, при использовании в МДМ структурах изолирующих DLC слоев или слоев аморфного гидрогенизированного углерода (a-C:H) удалось наблюдать лишь РП, связанное с электромиграцией катионов (Ti, Cu) из электрода структур [16, 17]. Хотя при изучении ВАХ слоев DLC, легированных железом [18], наблюдались проявления $sp^3 \to sp^2$ локальных превращений в полях $\geq 3 \cdot 10^5$ В/см, которые, в принципе, могут инициировать переключение структуры из HRS в LRS состояние. Отметим также, что эти и другие имеющиеся данные указывают на композитный характер DLC слоев, т.е. их следует рассматривать как ансамбль низкоомных sp^2 включений (нанокластеров) в диэлектрической sp^3 матрице, дефектность которой зависит от условий синтеза [18, 19].

Данная работа посвящена изучению возможности проявления эффектов РП в нанокомпозитных слоях DLC, в которых соотношение фаз с sp^2 и sp^3 типами гибридизации можно контролировать условиями роста [20].

Тонкие (20 нм) слои DLC были нанесены на покрытую Pt (100 нм) окисленную Si-подложку путем высокочастотного диодного распыления С-мишени при повышенной (до 2 кэВ) энергии ионов Ar [20]. Исследования кристаллической структуры слоев DLC выполнены методами рентгеновской дифрактометрии с использованием модернизированного двухкристального рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, работающего по схеме Брегга–Бертрано на длине волны излучения 0.15405 нм. Кроме того, были изучены особенности структуры слоев методом спектроскопии комбинированного рассеяния с использованием спектрометра EnSpectrRamMicsM532 с длиной волны лазера 532 нм. Эти исследования показали, что слои сильно аморфизированы (размер областей когерентного рассеяния ≤ 1 нм соизмерим с размером элементарных ячеек углеродных материалов) и содержат области с sp^2 и sp^3 типом гибридизации (см. [20]). Увеличение энергии ионов Ar вызывало возрастание сопротивления структур (от единиц Ом до >10 МОм), как мы полагаем, за счет увеличения доли диэлектрической фазы с sp^3 гибридизацией.

При комнатной температуре в “вертикальной” геометрии исследовали ВАХ структур Pt-зонд/DLC/Pt. Выбор материала электродов обусловлен тем, что Pt не создает подвижные ионы в DLC, т.е. изучаемые эффекты РП не должны быть связаны с электромиграцией ионов. На Pt-зонд, прижатый к поверхности DLC, через ограничительный резистор R_L подавали напряжение смещения V_b в диапазоне 0–30 В и измеряли ВАХ цепи Pt-зонд/DLC/Pt при изменении V_b по закону $0 \to +30\,\text{В} \to 0 \to -30\,\text{В} \to 0$ со скоростью ~ 0.1 В/с.

Рисунок 1 иллюстрирует зависимость силы тока I от падения напряжения V на структуре Pt-

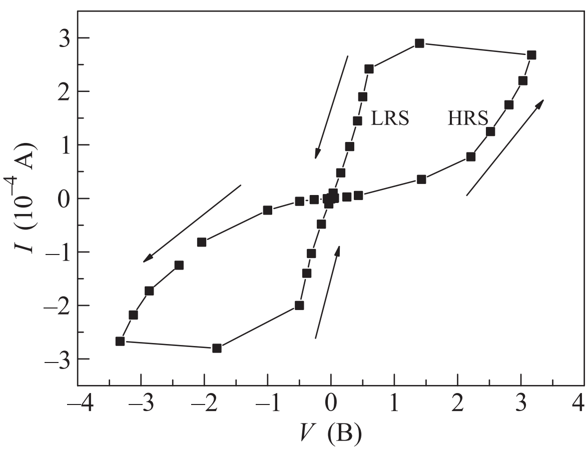

Рис. 1. ВАХ системы Pt/DLC/Pt. Стрелки указывают последовательность проведения измерений

зонд/DLC/Pt, измеренную при $R_L = 100$ кОм. Исходно структуры находились в высокоомном состоянии и имели сопротивление $R = V/I \approx 120$ кОм. С увеличением напряжения сопротивление структур спадает до ~ 10кОм, а при $V \geq 3$ В ($V_b = 30$ В) структуры переключаются в LRS с $R \sim 2{-}3$ кОм за время ~ 100 с. Состояние LRS сохраняется при уменьшении V_b и при $V \leq 0.1$ В структура переключается в HRS с $R \approx 100$ кОм за время ≈ 300 с. При отрицательной полярности напряжения структура демонстрирует аналогичное поведение, что достаточно ярко проявляется при сравнении инвертированной ВАХ, полученной при отрицательных смещениях, с ВАХ, измеренной при $V > 0$, которые представлены на рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе. Из рисунка 2 явствует, что обе ветви ВАХ для $V > 0$ и $V < 0$ совпадают в пределах 10 %. Насколько нам известно, подобное гистерезисное поведение ВАХ в МДМ структурах с ионным транспортом ранее не наблюдалось.

Обращает на себя внимание тот факт, что в режиме HRS на зависимостях $\log|I|$ от $\log|V|$ на рис. 2 можно выделить несколько линейных участков, различающихся показателем степени n ($I \propto V^n$): при $V \leq 0.4$ В линейный закон Ома ($n \approx 1.1$), затем степенной с $n \approx 1.6$ ($0.5 \leq V \leq 2$ В) и $n \approx 3.3$ ($V \geq 2$ В). Степенной закон с $n \approx 2$ часто связы-

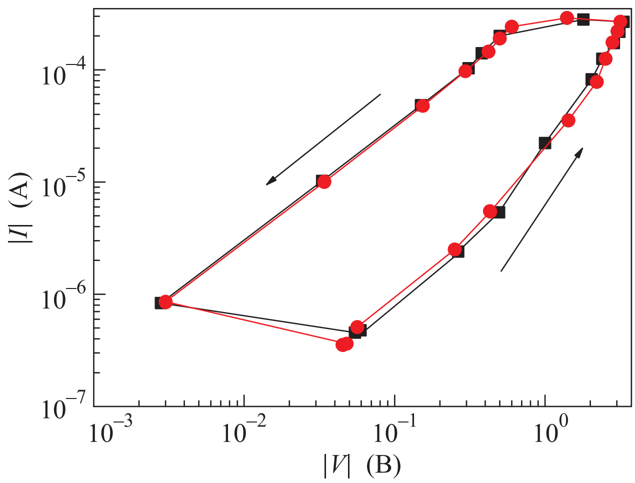

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости $\log|I|$ от $\log|V|$ для положительной (круги) и отрицательной (квадраты) полярности напряжения

вают с проявлением токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [21], который при наличии ловушек может сменяться областью резкого роста тока ($n \geq 3$) в условиях их предельного заполнения [15, 16, 22]. В рамках представлений о ТОПЗ можно получить оценки, характеризующие исследуемые структуры в этом режиме.

Учитывая, что переход от омического к степенному участку ВАХ с $n \approx 2$ происходит при концентрации инжектированного в DLC заряда, $n_i \sim \sim \kappa V/2\pi e d^2$, превышающей концентрацию равновесных носителей заряда n_0 [21], по напряжению этого перехода $V \approx 0.3$ В (рис. 2) находим $n_0 \sim 10^{18}$ см$^{-3}$ (здесь e – элементарный заряд, $\kappa \approx 6$ – диэлектрическая проницаемость DLC [19], а $d \approx 20$ нм – его толщина). Столь высокая концентрация равновесных носителей заряда при сопротивлении структур ~ 100 кОм означает, что в режиме HRS электронный перенос в слое DLC скорее всего имеет прыжковый характер, связанный с перескоками электронов между sp^2 нанокластерами.

Отметим, что нелинейность ВАХ в условиях прыжкового транспорта может иметь иную природу. Поперечная прыжковая проводимость тонких пленок существенно определяется мезоскопическими эффектами – формированием перколяционных цепочек из центров с наиболее узкими межцентровыми (в нашем случае межкластерными) потенциальными барьерами [23, 24], в которых достигается максимальная величина электрического поля. Электронный перенос в неомическом режиме в условиях перколяционной проводимости рассмотрен в [25], где, в частности, показано, что в относительно сильных полях $eFa > k_B T (k_B T/V_0)^\nu$ происходит переход к экспоненциальной зависимости $I(V)$. При этом ВАХ приобретает вид, подобный закону Френкеля–Пула: $I \propto \exp(\alpha F^{1/2}/k_B T)$, где $\alpha = (eaV_0)^{1/2}$, F – напряженность электрического поля, $\nu \approx 1$ – критический индекс теории протекания, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, V_0 и a – амплитуда и характерный пространственный масштаб флуктуаций потенциала, соответственно, C – численный коэффициент ($C \approx 0.3$ [26]).

В нашем случае флуктуационный потенциал естественно связывать с хаотическим распределением заряда, локализованного на электрически активных дефектах в матрице DLC. Экспериментальные зависимости $\log(I)$ от $V^{1/2}$ (рис. 3) демонстрируют линейный участок в

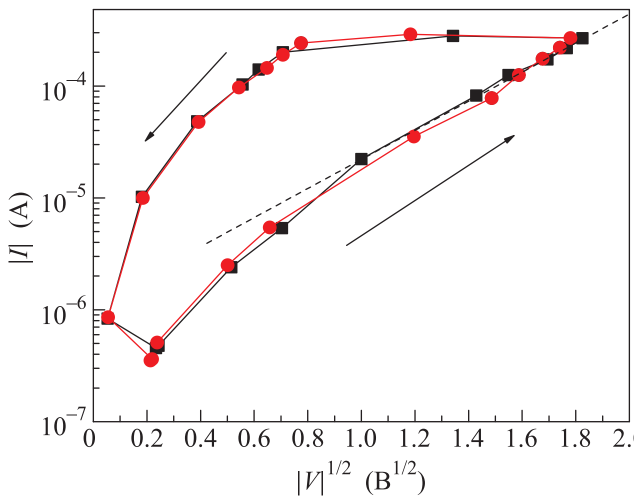

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости $\log|I|$ от $|V|^{1/2}$ для положительной (круги) и отрицательной (квадраты) полярности напряжения

диапазоне $1 \leq V \leq 3$ В, наклон которого дает величину $\alpha(\delta F/\delta V)^{1/2}/k_B T \approx 2.6$ В$^{-1/2}$. Полагая $\partial F/\partial V \sim 1/d$, нетрудно получить из приведенных выше выражений оценку $aV_0/d \approx [\partial \ln I/\partial(V^{1/2})]^2 (k_B T)^2/Ce^2 \approx 14$ мэВ и оценить радиус корреляции перколяционного кластера $L_0 \approx a(V_0/k_B T)^\nu \approx a(V_0/k_B T) \approx 12$ нм, откуда следует, что $L_0/d \approx 0.6 \sim 1$. Поэтому изучаемые системы следует рассматривать как мезоскопические, в которых прыжковый перенос преимущественно осуществляется по одиночным цепочкам из sp^2 нанокластеров, в которых достигается резкое усиление, как электрического поля, так и локальной плотности тока.

Отметим, что в нашем случае в режиме LRS ток изменяется с напряжением по линейному закону (рис. 2), что, строго говоря, противоречит классическим представлениям о ТОПЗ, в рамках которых $I \propto V^2$ [21]. Ранее подобное поведение было обнаружено в структурах Ti/DLC/Pt [16], что послужило основанием для привлечения механизмов РП, связанных с образованием каналов проводимости (*conductive bridges*) за счет электромиграции катионов Ti в условиях ТОПЗ [16]. В наших структурах оба электрода выполнены из инертного металла (Pt), поэтому этот механизм едва ли существенен. Кроме того, в условиях электромиграции катионов ВАХ заметно асимметрична [16], тогда как в нашем случае наблюдается обратная ситуация (рис. 1).

В [18] отмечено, что сильные поля $\geq 3 \cdot 10^5$ В/см стимулируют изменение типа гибридизации в алмазоподобных sp^3 областях DLC, разделяющих проводящие sp^2 области (нанокластеры), что сопровождается разрастанием/перекрытием этих кластеров и переходом структуры из HRS в LRS. Между тем, в слабых полях преобладают обратные $sp^2 \rightarrow sp^3$ превращения, вызывающие обратное РП. Поскольку переключение HRS $\rightarrow$ LRS наблюдается нами в полях $\sim 10^6$ В/см, а переключение LRS $\rightarrow$ HRS в нулевых полях (рис. 1), заключаем, что отмеченный механизм, видимо, и ответственен за эффекты обратимого резистивного переключения в изучаемых структурах.

Таким образом, особенности ВАХ, обнаруженные в Pt/DLC/Pt структурах, в режиме HRS связаны, на наш взгляд, с полевыми эффектами в условиях перколяционного прыжкового транспорта носителей заряда между низкоомными sp^2 нанокластерами, разделенными алмазоподобными sp^3 промежутками. При этом изменение типа гибридизации в sp^3 промежутках инициирует в сильном электрическом поле (т.е. в сильно неравновесной ситуации) переключение из HRS в LRS, которое наблюдательно проявляется как эффект предельного заполнения ловушек. С другой стороны, в равновесной ситуации (в слабом поле) преобладают обратные $sp^2 \rightarrow sp^3$ переходы, переводящие структуру в HRS.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты # 17-47-500273, 18-07-00729, 18-07-00756, 18-29-19047, 18-37-20014, 19-07-00432, 19-07-00471).

---

1. J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, Appl. Phys. Rev. **2**, 031303 (2015).
2. *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*, ed. by D. Ielmini and R. Waser, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany (2016), 755 p.
3. D. Ielmini, Semicond. Sci. Technol. **31**, 063002 (2016).
4. G. W. Burr, R. M. Shelby, A. Sebastian et al. (Collaboration), Advances in Physics-X **2**(1), 89 (2017); doi: 10.1080/23746149.2016.1259585.
5. M. A. Zidan, J. P. Strachan, and W. D. Lu, Nature Electr. **1**, 22 (2018).
6. C. Li, M. Hu, Y. Li et al. (Collaboration), Nature Electr. **1**, 52 (2018).
7. D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, Nat. Nanotechnol. **5**, 148 (2010).
8. M. K. Yang, H. Ju, G.-H. Kim, J.-K. Lee, and H.-C. Ryu, Sci. Rep. **5**, 14053 (2015).
9. H. Jiang, L. Han, P. Lin, Zh. Wang, M. J. Jang, Q. Wu, M. Barnell, J. J. Yang, H. L. Xin, and Q. Xia, Sci. Rep. **6**, 28525 (2016); doi: 10.1038/srep28525.
10. A. Mehonic, A. L. Shluger, D. Gao, I. Valov, E. Miranda, D. Ielmini, A. Bricalli, E. Ambrosi, C. Li, J. J. Yang, Q. Xia, and A. J. Kenyon, Adv. Mater. **30**(43), 1801187 (2018); doi: 10.1002/adma.201801187.
11. J. Grollier, D. Querlioz, and M. D. Stiles, Proc. IEEE **104**, 2024 (2016).
12. D. A. Lapkin, A. V. Emelyanov, V. A. Demin, V. V. Erokhin, P. K. Kashkarov, M. V. Kovalchuk, and L. A. Feigin, Appl. Phys. Lett. **112**, 043302 (2018).
13. А. С. Веденеев, В. В. Рыльков, К. С. Напольский, А. П. Леонтьев, А. А. Клименко, А. М. Козлов, В. А. Лузанов, С. Н. Николаев, М. П. Темирязева, А. С. Бугаев, Письма в ЖЭТФ **106**(6), 387 (2017).
14. U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, IEEE Trans. Electron Devices **56**, 186 (2009).
15. Y. Sharma, P. Misra, and R. S. Katiyar, J. Appl. Phys. **116**, 084505 (2014).
16. P. Peng, D. Xie, Y. Yang, Y. Zang, X. Gao, C. Zhou, T. Feng, H. Tian, T. Ren, and X. Zhang, J. Appl. Phys. **111**, 084501 (2012).
17. F. Zhuge, W. Dai, C. L. He, A. Y. Wang, Y. W. Liu, M. Li, Y. H. Wu, P. Cui, and R.-W. Li, Appl. Phys. Lett. **96**, 163505 (2010).
18. X. Liao, X. Zhang, K. Takai, and T. Enoki, J. Appl. Phys. **107**, 013709 (2010).
19. S. Takabayasi, M. Yang, Sh. Ogawa, H. Hayashi, R. Jesko, T. Otsuji, and Y. Takakuwa, J. Appl. Phys. **116**, 093507 (2014).
20. В. А. Лузанов, А. С. Веденеев, Радиотехника и Электроника **63**(9), 1007 (2018).
21. A. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, N.Y., London (1970), 416 p.
22. N. Andreeva, A. Ivanov, and A. Petrov, AIP Advances **8**, 025208 (2018).
23. M. Pollak and J. J. Hauser, Phys. Rev. Lett. **31**, 1304 (1973).
24. М. Э. Райх, И. М. Рузин, Письма в ЖЭТФ **43**, 437 (1986).
25. Б. И. Шкловский, ФТП **13**(1), 93 (1979).
26. Б. А. Аронзон, Д. Ю. Ковалев, В. В. Рыльков, ФТП **39**(7), 844 (2005).