

## Твердотельная электроника

УДК 621.382: 539.292

### Нанoeлектронные устройства с памятью на основе эффекта электромиграции кислородных вакансий в сложных оксидах переходных металлов

**М.А. Белоголовский**<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук, **С.Ю. Ларкин**<sup>2</sup>, канд. техн. наук

<sup>1</sup>Государственное предприятие «Государственный научно-исследовательский центр «Фонон», ул. Довнар-Запольського, 2/20, Киев-16, 04116, Украина.

<sup>2</sup>Публичное акционерное общество «Научно-производственный концерн «Наука», ул. Довнар-Запольського, 2/20, Киев-16, 04116, Украина.

**Показано, что электромиграция ионов кислорода под действием переменных электрических полей является основной причиной возникновения двузначной зависимости тока от напряжения в контактах металлического электрода со сложным оксидом переходных металлов. Этот эффект предлагается использовать для существенного расширения функциональных возможностей мемристора, нового базового элемента нанoeлектроники. Библ. 11, рис. 3.**

**Ключевые слова:** нанотехнологии, мемристор, резистивные переключения, сложные оксиды, кислородные вакансии.

#### Введение

Создание в 2008 году мемристора, двух-электродного элемента с памятью, привело к появлению целого класса новых устройств, способных заменить или, по крайней мере, существенно расширить возможности существующих в настоящее время нанoeлектронных приборов [1]. Основным препятствием на пути дальнейшего совершенствования мемристоров является отсутствие ясного понимания физических процессов, происходящих в наноразмерной пленке бинарного оксида, разделяющей два металлических электрода. Основные гипотезы, которые предлагаются для объяснения мемристорного поведения подобных трехслойных систем, сводятся либо к предположению о возникновении и исчезновении тончайших проводящих нитей в результате диффузии ионов металла, либо к движению кислородных вакансий во внешнем поле [2]. В настоящей работе мы анализируем наши экспериментальные данные [3], полученные ранее для контактов металлического электрода с пленкой иттрий-бариевого купрата и показываем, что в данном случае ос-

новной причиной возникновения двузначной зависимости тока от напряжения является электромиграция кислородных ионов. Эти результаты позволяют перейти к целенаправленному созданию новых мемристорных двухслойных устройств с расширенными функциональными возможностями.

#### 1. Физическая модель

Оксиды переходных металлов представляют собой класс материалов, свойства которых при сравнительно небольших изменениях состава или кристаллической структуры могут меняться в очень широких пределах – от диэлектрических до полупроводниковых и металлических, Интерес к механизму и кинетике физических процессов, происходящих на поверхности сложных оксидов переходных металлов с перовскитоподобной структурой или вблизи нее, в частности, нестехиометрических соединений класса  $ABO_3$  и их производных, обусловлен их уникальными физическими свойствами, такими как высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление и смешанная электрон-ионная проводимость. Если в традиционных металлических гетероконтактах свойства проводящих слоев не меняются под действием приложенных электрических полей, то в сложных оксидах, которые являются промежуточным между допированными полупроводниками и хорошими металлами классом проводников, первичным является взаимодействие внешнего поля с кислородной подсистемой [4]. При изменении содержания кислорода меняется валентное состояние тех атомов, которые отдают электроны в подсистему носителей тока. Например, в иттрий-бариевом купрате  $YBa_2Cu_3O_{7-c}$  (YBCO), который будет рассматриваться ниже, в случае дефицита кислорода ва-

лентность ионов меди уменьшается от +2 до +1, что приводит к изменению концентрации носителей тока. Помимо этого, вместе с уменьшением содержания кислорода от  $O_7$  до  $O_6$  увеличиваются размеры элементарной ячейки вдоль оси  $c$  [4]. Результат воздействия этих двух факторов – резко нелинейный рост удельного сопротивления соединения  $\rho$  с увеличением относительного числа кислородных вакансий  $c$ . Основная задача нашего теоретического анализа заключалась в изучении взаимосвязи между дефектностью кислородной подрешетки пленки YBCO, ориентированной вдоль оси  $c$  (рис. 1), и транспортными характеристиками соответствующих гетероконтактов, исследованных ранее экспериментально [3].

Учитывая полярную природу обсуждаемых оксидов, нами было показано [5], что при равновесных условиях перераспределение концентрации кислородных вакансий приводит к возникновению вблизи поверхности соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-c}$  области пространственного заряда,

обедненной кислородом ( $1 > c > 0$ ). Согласно известной фазовой диаграмме купратных оксидов, удельное сопротивление в этой области намного превышает соответствующую величину в объеме, где по нашим оценкам,  $c_0 \approx 0,24$  [3]. Этот вывод [5] позволяет объяснить недавние экспериментальные данные [6], которые указывают на аномально большую глубину приповерхностных изменений заряда в купратных соединениях по сравнению со стандартными оценками длины экранирования в них. Полученное в рамках одномерной задачи исходное распределение кислородных вакансий  $c_{in}(x)$  (оно показано на рис. 1; ось  $x$  направлена по нормали к поверхности пленки YBCO) использовалось далее в качестве начального приближения для решения более общей проблемы о вольтамперной характеристике  $I(V)$  контакта металла с пленкой YBCO толщиной  $d$  при подаче на него переменного тока, изменяющегося по синусоидальному закону  $I(t) = I_0 \sin \Omega t$ .

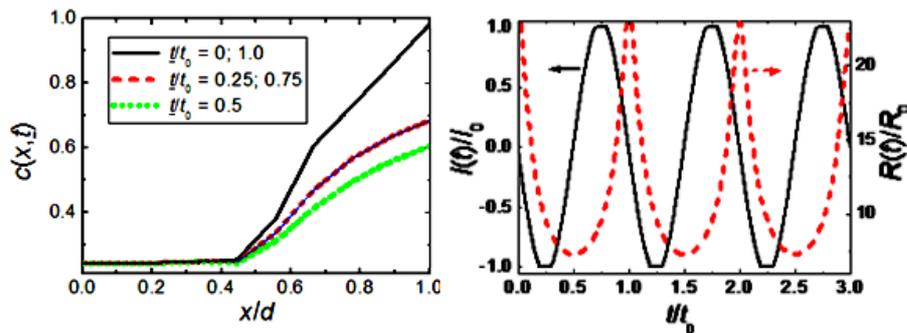


Рис. 1. Пространственная зависимость концентрации вакансий  $c(x,t)$  в разные моменты времени,  $c(x,t=0) = c_{in}(x)$  (слева) и изменение во времени тока  $I(t)$  через контакт Ag с купратом, и полного сопротивления  $R(t)$  данной структуры (справа)

Возникновение внутреннего электрического поля  $E(x,t)$  в металл-оксидных соединениях приводит к перемещению внутри них заряженных дефектов, из которых наиболее подвижными являются кислородные вакансии [6]. Этот эффект, который обычно называют электромиграцией [7], связан с наличием в материале двух потоков – дрейфового  $J_{drift}(x,t)$  (прямое воздействие электрического поля на дефект) и диффузионного  $J_{dif}(x,t)$  (наличие градиента концентрации вакансий). В теории электромиграции [7], действующую на дефект силу записывают в виде  $F(x,t) = q^* E(x,t)$ , где  $q^*$  – эффективный заряд дефекта, который заведомо меньше произведения номинальной валентно-

сти дефекта на элементарный электрический заряд  $e$ , чаще всего, является подгоночным параметром. Под действием силы  $F(x,t)$  возникает дрейфовый поток вакансий  $J_{drift}(x,t) = c(x,t)v_E(x,t)$ , где дрейфовая скорость  $v_E(x,t) = \mu F(x,t)$ ,  $\mu = D/(k_B T)$  – подвижность вакансий,  $D$  – коэффициент диффузии,  $T$  – температура. Помимо этого, существует еще и диффузионный поток, пропорциональный градиенту концентрации вакансий  $J_{dif}(x,t) = -D(dc(x,t)/dx)$ . Условие сохранения числа вакансий в объеме образца может быть представлено в виде уравнения непрерывности

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} + S(x,t), \quad (1)$$

где  $S > 0$  соответствует источнику вакансий, а  $S < 0$  – их стоку. Внутри однородного образца в равновесии  $S \equiv 0$ , однако выведенная из него вакансионная подсистема будет стремиться вернуться в состояние с распределением  $c_{in}(x)$ , тогда  $S(x,t) = -(c(x,t) - c_{in}(x))/\tau$ , где  $\tau$  – время релаксации. При температуре эксперимента  $T \sim 100$  К [3]. Этот процесс в объеме пленки YBCO будет идти крайне медленно, так как вероятность образования там новых (или исчезновения имеющихся) вакансий близка к нулю. Однако на поверхности купрата вакансии в состоянии преодолеть сравнительно небольшой потенциальный барьер порядка  $\varphi_0 = 0,2$ В [5], и эффект может иметь заметную величину. При этом конкретное значение  $S(x,t)$  будет определяться условиями окружения – давлением газовой среды и насыщенностью ее кислородом. Объединив уравнение (1) с выражением для полного потока  $J(x) = J_{drift}(x) + J_{dif}(x)$ , получим в рамках одномерного приближения следующее нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных для распределения вакансий  $c(x,t)$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} - D \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} + \frac{q^*}{k_B T} c(x,t) E(x,t) \right) = S(x,t). \quad (2)$$

Далее уравнение (2) должно быть решено вместе с соответствующими начальным условием  $c(x,t=0) = c_{in}(x)$  и граничными условиями. При  $t > 0$  нас будут интересовать, главным образом, напряжения  $V = \tilde{V} \geq 1$  В, которые на порядок больше величины равновесного значения потенциала  $\varphi_0$ . Кроме того, они соответствуют температурам около  $10^4$  К, что на два порядка выше экспериментальной температуры  $T = 100$  К. В этом случае отношение второго слагаемого к первому в круглых скобках в (2) будет порядка  $q^* \tilde{V} / k_B T \gg 1$ , а это значит, что первым слагаемым можно пренебречь. Физически это означает, что при столь высоких напряжениях доминирующим является дрейф кислородных вакансий во внешнем поле, в то время как температурная диффузия не играет существенной роли. Тогда при  $V \geq \tilde{V}$ , соотношение (2) сводится к дифференциальному уравнению первого порядка:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} - \frac{Dq^*}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} (c(x,t) E(x,t)) = \frac{c(x,t) - c_{in}(x)}{\tau}. \quad (3)$$

При этом локальную напряженность внешнего электрического поля  $E(x,t)$  мы будем рассчитывать по формуле  $E(x,t) = \rho(x,t) I(t)$ , где  $\rho(x,t)$  – локальное сопротивление образца в пересчете на единицу длины, которое зависит от локальной концентрации кислородных вакансий  $c(x,t)$ . Далее предполагается, что эта зависимость имеет ту же эмпирическую форму, что и для ориентированных вдоль оси  $C$  однородных объемных слоев иттрий-бариевого купрата с различным содержанием кислорода, а именно:

$$\rho(r,t) = \rho_0 \exp[c(r,t)/\bar{c}], \quad (4)$$

где  $\bar{c} = 0,2$ , а  $\rho_0$  – удельное электросопротивление образца [8]. Именно эта нелинейная зависимость локальной напряженности действующего на вакансии электрического поля от их концентрации в данной точке и приводит к появлению двузначной кривой вольтамперной характеристики мемристора.

Введем безразмерную величину  $\beta = q^* D t_0 \rho_0 I_0 / (d k_B T)$ , где  $I_0$  и  $t_0$  – амплитуда и период переменного тока, который проходит через контакт металла с купратом. Проведем масштабирование всех переменных. Все длины будут измеряться в единицах  $d$ , времена – в единицах  $t_0$ , удельные сопротивления – в единицах  $\rho_0$ , а токи – в единицах  $I_0$ . В результате получим следующее уравнение с двумя подгруппированными параметрами  $\beta$  и  $\tau$ :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} - \beta \frac{\partial}{\partial x} (c(x,t) \rho(x,t) I(x,t)) = \frac{c(x,t) - c_{in}(x)}{\tau}. \quad (5)$$

## 2. Сравнение с экспериментом

Наилучшее согласие с нашими экспериментальными кривыми (рис. 2) [3] было получено для значений параметров  $\beta = 0,012$  и  $\tau = 10^5$ . Соответствующие расчетные вольтамперные характеристики приведены на рис. 2, справа. На рис. 2 показаны изменения во времени тока  $I(t)$  в единицах  $I_0$ , полного сопротивления контакта  $R(t) = \int_0^d \rho(x,t) dx$  в единицах  $R_0 = \rho_0 d$ , а также пространственная зависимость концентрации вакансий  $c(x,t)$  в определенные моменты времени.

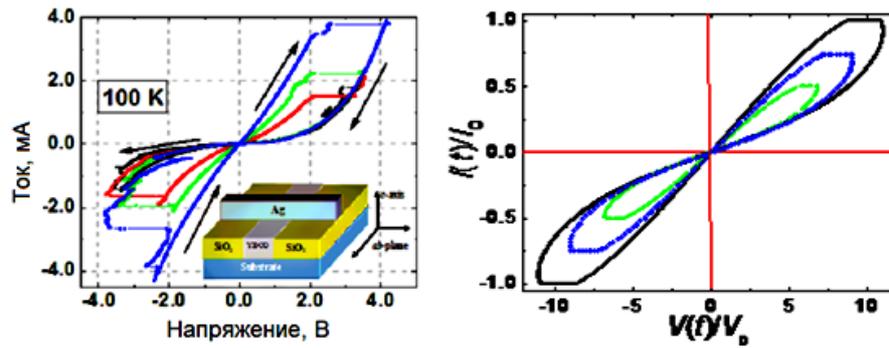


Рис. 2. Вольтамперные характеристики контакта Ag/YBCO, схематически изображенного на вставке, измеренные при температуре 100 K, которые отличаются амплитудой  $I_0$  переменного тока, пропускаемого сквозь контакт металла с купратом (эксперимент – а, теория – б). Направление изменения  $I(t)$  указано стрелками, знак напряжения соответствует знаку электрического потенциала, приложенного к купрату. Расчетные параметры:  $\beta = 0,012$ , время релаксации  $\tau = 10^5 t_0$ ,  $t_0$  – период переменного тока,  $V_0 = I_0 \rho_0 d$

Найденное значение параметра  $\beta = 0,012$ , позволяет оценить величину коэффициента диффузии  $D$ . Из сравнения с экспериментом находим, что  $\epsilon \rho_0 d I_0 / (k_B T) \approx 10^2$ , тогда  $D = 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с, что неплохо согласуется с оценками этой величины  $10^{-17}..10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с для пленок YBCO в работе [8]. Заметим, что диффузия кислородных ионов в тонких монокристаллических пленках сложных оксидов переходных металлов является существенной и при довольно низких температурах и происходит, в основном, в направлении, перпендикулярном поверхности образца [9].

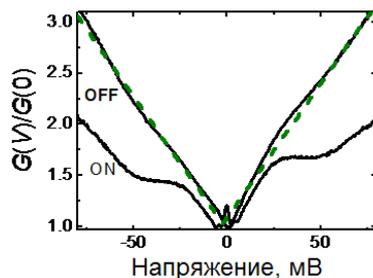


Рис. 3. Зависимости дифференциальной проводимости контакта Ag/YBCO от напряжения в состоянии с низкой (OFF) и высокой (ON) проводимостью, измеренные при температуре 4,2 K. Штриховая линия, соответствующая зависимости  $G(V) = G(0)(1,03 + 0,026|V + 2,3|)$ , где напряжение  $V$  измеряется в милливольтгах, получена путем подгонки к экспериментальным данным с помощью метода наименьших квадратов

В заключение приведем результаты низкотемпературных измерений дифференциальной проводимости  $G(V) = dI(V)/dV$  того же Ag/YBCO контакта в двух состояниях с низкой (OFF) и высокой (ON) проводимостью. В первом случае с высокой достоверностью имеет место линейное поведение  $G(V) : |V|$ , а во втором отчетливо наблюдается энергетическая щель сверхпроводящего иттрий-бариевого купрата (рис. 3). Согласно выводам работы [10] наблюдение зависимости  $G(V) : |V|$  означает, что туннелирование электронов из металлического инжектора в купрат через потенциальный барьер на его поверхности является, в основном, неупругим с испусканием бозонных возбуждений. Это утверждение согласуется с нашими выводами относительно сравнительно большой приповерхностной области с пониженной концентрацией кислорода и, соответственно, высоким сопротивлением в состоянии OFF (кривая  $c(x,t)$  для  $t = 0$  и  $t_0$  на рис. 1). Напротив, в состоянии с высокой проводимостью переход электрона из одной обкладки контакта в другую происходит без потери энергии [11], поскольку толщина изолирующего слоя в данном случае мала (кривая  $c(x,t)$  для  $t = 0,5t_0$  на рис. 1).

## Выводы

На примере иттрий-бариевого купрата показано, что электромиграция ионов кислорода под действием переменного электрического поля является источником возникновения двузначной

зависимости тока от напряжения в наноразмерных гетероконтактах на основе сложных оксидов переходных металлов. Сравнение с экспериментальными данными для контакта серебра с купратом указывает на то, что результатом воздействия внешних электрических полей на проводимость сравнительно толстых купратных слоев являются изменения в кислородной подсистеме. Предложенная замена традиционной модели трехслойной структуры металл-наноразмерная пленка бинарного оксида-металл на двухслойный контакт пленки сложного оксида переходного металла с металлическим инжектором не только позволит упростить топологическую структуру мемристора, нового базового элемента нанoeлектроники, но и существенно расширит его функциональные возможности.

### Литература

1. *Pershin Yu, di Ventra M.* Memory effects in complex materials and nanoscale systems // *Advances in Physics*. – 2011. – V. 60, № 2. – P. 145-227.
2. *Sawa A.* Resistive switching in transition metal oxides / *Materials Today*. – 2008. – V. 11, № 6. – P. 28-36.
3. *Larkin S.Yu., Boylo I.V., Belogolovskii M.A., Plecenik T., Tomasek M.* Resistance switching mechanism in yttrium-based cuprate films // *Proceedings of the 17th International Symposium. "Nanostructures: Physics and Technology"*. – Minsk, Ioffe Physical-Technical Institute, 2009. – P. 272-273.
4. *Chandrasekhar N., Valls O.T., Goldman A.M.* Mechanism for electric field effects observed in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films // *Physical Review Letters*. – 1993. – V. 71, № 7. – P. 1079-1082.
5. *Белоголовский М.А.* Кинетика кислородных вакансий вблизи поверхности сложных оксидов переходных металлов // *Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика. Сб. докл.* – Донецк: Донецька політехніка, 2011. – С. 12-13
6. *Zhang H.J., Zhang X.P., Shi J.P., Tian H.F., Zhao Y.G.* Effect of oxygen content and superconductivity on the nonvolatile resistive switching in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}/\text{Nb-doped SrTiO}_3$  heterojunctions // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 94, № 9. – P. 092111-1 – 092111-3.
7. *Валиев К.А., Гольдштейн Р.В., Житников Ю.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Теория и моделирование нано- и микропроцессов разрушения тонкопленочных проводников и долговечность металлизации интегральных микросхем. Часть I // *Микроэлектроника*. – 2009. – Т. 38. № 6. – С. 363-384.
8. *Yamamoto K., Lairson B.M., Bravman J.C., Geballe T.H.* Oxidation kinetics of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films in the presence of atomic oxygen and molecular oxygen by in-situ resistivity measurements // *Journal of Applied Physics*, – 1991. – V. 69, № 10. – P. 7189-7201.
9. *Inoue S., Kawai M., Ichikawa N., Kageyama H., Paulus W., Shimakawa Y.* Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskite-structure iron oxides // *Nature Chemistry*. – 2010. – V. 2, № 3. – P. 213-217.
10. *Belogolovskii M.A.* Interface resistive switching effects in bulk manganites // *Central European Journal of Physics*. – 2009. – V. 7, № 2. – P. 304-309.
11. *Шриффер Д.Р.* Одночастичное туннелирование в сверхпроводниках // *В кн.: Туннельные явления в твердых телах. Под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста.* – Москва: Мир, 1973. – С. 274-290.

УДК 621.382: 539.292

## Наноелектронні пристрої з пам'яттю на основі ефекту електроміграції кисневих вакансій у складних оксидах перехідних металів

**М.А. Білоголовський<sup>1</sup>**, канд. фіз.-мат. наук, **С.Ю. Ларкін<sup>2</sup>**, канд. техн. наук

<sup>1</sup>Державне підприємство «Державний науково-дослідний центр «Фонон»,  
вул. Довнар-Запольського, 2/20, Київ-16, 04116, Україна.

<sup>2</sup>Публічне акціонерне товариство «Науково-виробничий концерн «Наука»,  
вул. Довнар-Запольського, 2/20, Київ-16, 04116, Україна.

Показано, що електроміграція іонів кисню під дією перемінних електричних полів є основною причиною виникнення двозначної залежності струму від напруги в контактах металевого електрода зі складним оксидом перехідних металів. Цей ефект пропонується використовувати для істотного розширення функціональних можливостей мемристора, нового базового елемента наноелектроніки. Бібл. 11, рис. 3.

**Ключові слова:** нанотехнології, мемристор, резистивні перемикавання, складні оксиди, кисневі вакансії.

UDC 621.382: 539.292

## Nanoelectronic devices with memory-effect of electromigration of oxygen vacancies in complex oxides of transition metals

**M.A. Belogolovskii<sup>1</sup>**, Ph.D., **S.Y. Larkin<sup>2</sup>**, Ph.D.

<sup>1</sup>State Enterprise «State Research Center «Fonon»,  
str. Dovnar-Zapolskogo, 2/20, Kyiv-16, 04116, Ukraine.

<sup>2</sup>Public Joint Stock Company «Scientific and Production Concern «Nauka»,  
str. Dovnar-Zapolskogo, 2/20, Kyiv-16, 04116, Ukraine.

It is shown that the electromigration of oxygen ions caused by ac electric fields is the main origin of a two-valued current-voltage characteristic in contacts of a metallic electrode with a complex transition-metal oxide. The effect is proposed to apply for a significant enhancement of functionalities of a memristor, a novel basic element in nanoelectronics. Reference 11, figures 3.

**Keywords:** nanotechnology, memristor, resistive switching, complex oxides, oxygen vacancies.

### References

1. Pershin Yu, di Ventra M. (2011), [Memory effects in complex materials and nanoscale systems]. Advances in Physics. Vol. 60, no 2, pp. 145-227.
2. Sawa A. (2008), [Resistive switching in transition metal oxides]. Materials Today. Vol. 11, no 6. pp. 28-36.
3. Larkin S.Yu., Boylo I.V., Belogolovskii M.A., Plecenik T., Tomasek M. (2009), [Resistance switching mechanism in yttrium-based cuprate films]. Proceedings of the 17th International Symposium. "Nanostructures: Physics and Technology". Minsk, Ioffe Physical-Technical Institute, pp. 272-273.
4. Chandrasekhar N., Valls O.T., Goldman A.M. (1993), [Mechanism for electric field effects observed in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films]. Physical Review Letters. Vol. 71, no 7. pp. 1079-1082.
5. Belogolovskiy M.A. (2011), [The kinetics of oxygen vacancies near the surface of complex transition metal oxides]. Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya «Himicheskaya termodinamika i kinetika. Sb. dokl. Donetsk: Donetska politehnika, pp. 12-13. (Rus.)

6. Zhang H.J., Zhang X.P., Shi J.P., Tian H.F., Zhao Y.G. (2009), [Effect of oxygen content and superconductivity on the nonvolatile resistive switching in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>/Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> heterojunctions]. Applied Physics Letters. Vol. 94, no 9. pp. 092111-1 – 092111-3.
7. Valiev K.A., Goldshteyn R.V., Zhitnikov Yu.V., Mahviladze T.M., Saryichev M.E. (2009), [Theory and modeling of nano- and micro fracture of thin film conductors and durability of metallization of integrated circuits. Chast I]. Mikroelektronika. Vol. 38. no 6. pp. 363-384. (Rus.)
8. Yamamoto K., Lairson B.M., Bravman J.C., Geballe T.H. (1991), [Oxidation kinetics of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films in the presence of atomic oxygen and molecular oxygen by in-situ resistivity measurements]. Journal of Applied Physics, Vol. 69, no 10. pp. 7189-7201.
9. Inoue S., Kawai M., Ichikawa N., Kageyama H., Paulus W., Shimakawa Y. (2010), [Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskite-structure iron oxides]. Nature Chemistry. Vol. 2, no. 3. pp. 213-217.
10. Belogolovskii M.A. (2009), [Interface resistive switching effects in bulk manganites]. Central European Journal of Physics. Vol. 7, no 2. pp. 304-309.
11. Shriffer D.R. (1973), [Single-particle tunneling in superconductor]. V kn.: Tunnelnyie yavleniya v tverdyh telah. Pod red. E. Burshteyna i S. Lundkvista. Moskva: Mir, pp. 274-290. (Rus)

Поступила в редакцию 18 января 2013 г.