

Эффекты электронного увлечения золота в порах анодного оксида алюминия: обратимое резистивное переключение в цепочке точечных контактов

А. С. Веденеев^{a1)}, В. В. Рыльков^{a,b}, К. С. Напольский^{c,d}, А. П. Леонтьев^d, А. А. Клименко^d, А. М. Козлов^a,
В. А. Лузанов^a, С. Н. Николаев^b, М. П. Темиряева^a, А. С. Бугаев^{a,e}

^aФрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141190 Фрязино, Россия

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

^cХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^dФакультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^eМосковский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 10 августа 2017 г.

Исследованы вольтамперные характеристики структур Au/AO(Au)/зонд на основе анодного оксида алюминия с порами, не до конца заполненными золотом. Обнаружено, что электрическое поле инициирует перенос материала тыльного Au-электрода и последующий рост металла в незаполненной части пор оксидной матрицы в виде цепочек из островков золота. Установлено, что этот перенос, возникающий при положительном потенциале зонда, преимущественно связан с эффектами электронного увлечения металла (Au). Получены оценки эффективного радиуса Au-островков (2 нм), ширины зазора между островками (0.5 нм), высоты потенциальных барьеров (100 мэВ) и характерного сопротивления туннельных переходов ($30 \text{ кОм} \sim h/e^2$), типичного для точечных квантовых контактов. Структуры демонстрируют обратимое резистивное переключение между низкоомным ($\sim 1 \text{ МОм}$) и высокоомным ($> 100 \text{ ГОм}$) состояниями.

DOI: 10.7868/S0370274X17180126

Явления резистивного переключения (РП) между высоко- и низкоомным состояниями в структурах металл-оксид-металл (МОМ) были обнаружены более 50 лет назад [1, 2]. Повышенный интерес к их исследованию возник сравнительно недавно, после обнаружения мемристивных свойств МОМ-структур на основе нанослоев TiO_{2-x} [3]. Движение в оксиде кислородных вакансий под действием сильного электрического поля [4] позволяет непрерывно и обратимо изменять/сохранять электрическое сопротивление структур, что открывает перспективы использования МОМ-структур для создания многоуровневой энергонезависимой памяти или элементов, моделирующих функции синапса (соединения) при разработке биоподобных вычислительных систем [2, 5–14].

Наблюдаемые в МОМ-структурах эффекты РП обычно связывают с процессами электромиграции вакансий кислорода [3–11] или катионов металлов (Cu, Ag) [10–14]. Как результат, в матрице оксида образуются нитевидные каналы проводимости

(conductive filaments), либо металлические мостики (conductive bridges), соответственно формируемые кислородными вакансиями, либо катионами металла. В последнем случае массоперенос металла от активного к инертному (Pt) электроду, сопровождаемый переходом МОМ-структуры в низкоомное состояние, происходит при положительном потенциале активного электрода (анода), а металлические мостики формируются на инертном электроде структуры [13, 14].

Микроскопическая теория обратимых эффектов РП в настоящее время отсутствует, что, в частности, обусловлено трудностями описания взаимосвязанных сильно неравновесных процессов теплового, электронного и ионного транспортов на нанометровых масштабах [15, 16]. Поэтому для подтверждения тех или иных механизмов РП, изучение мемристивных свойств МОМ-структур часто сопровождается микроструктурными исследованиями [4, 9, 13, 14]. Отметим также, что выполненные к настоящему времени исследования мемристивных свойств относятся в основном к МОМ-структурам, в резистив-

¹⁾e-mail: asv335@mail.ru

ном переключении которых важную роль играет совместное действие сильного электрического поля (10^5 – 10^6 В/см) и высокой локальной температуры. Между тем, практически не изучены явления обратимого РП в условиях, когда плотность электронного тока достигает критических значений ($\sim 10^8$ А/см²) и могут проявляться эффекты электронного увлечения атомов металла (“электронный ветер” [17, 18]), вызывающие не только разрыв каналов проводимости, но и их формирование. Данное обстоятельство и стимулировало эту работу.

Далее представлены результаты исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) структур Au/AOA(Au)/зонд на основе анодного оксида алюминия (АОА, в англ. литературе Anodic Aluminum Oxide, AAO), в котором поры не до конца заполнены золотом. При этом в единичных Au-нанопроводах, формируемых в такой композитной системе, может достигаться высокая плотность электрического тока.

Пленки АОА толщиной 50 мкм с вертикальным расположением цилиндрических пор диаметром 40 нм (рис. 1а) были получены методом двухстадийного анодирования высокочистого (99.99 %) алюминия в 0.3 М плавиковой кислоте при температуре 3 °С [19, 20]. На нижней поверхности матрицы АОА методом магнетронного напыления формировали слой золота толщиной 100–150 нм, который использовали в качестве электрода для гальванического осаждения золота, а затем в качестве тыльного электрода при измерениях ВАХ структур. Заполнение пор АОА металлом проводили электроосаждением золота из цитратного электролита ЭКОМЕТ 04-3Г при постоянном потенциале –1 В относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Длину нанонитей золота контролировали кулонометрически, а процесс электроосаждения останавливали, когда фронт роста золота в большинстве пор приближался к верхней поверхности пленки АОА. Золото, вышедшее на поверхность АОА через единичные поры, растворяли бромом, который получали *in situ* в электрохимической ячейке при импульсной анодной поляризации электрода Au/AOA(Au) в растворе, содержащем 1 М KBr и 0.1 М HCl. Анализ сколов полученных структур методом сканирующей электронной микроскопии показал, что характерное расстояние между верхней границей слоя золота в порах и поверхностью АОА составляет около 1 мкм (рис. 1б).

Для структур Au/AOA(Au) ВАХ измеряли при комнатной температуре между заземленным тыльным Au-электродом и позолоченным зондом, при-

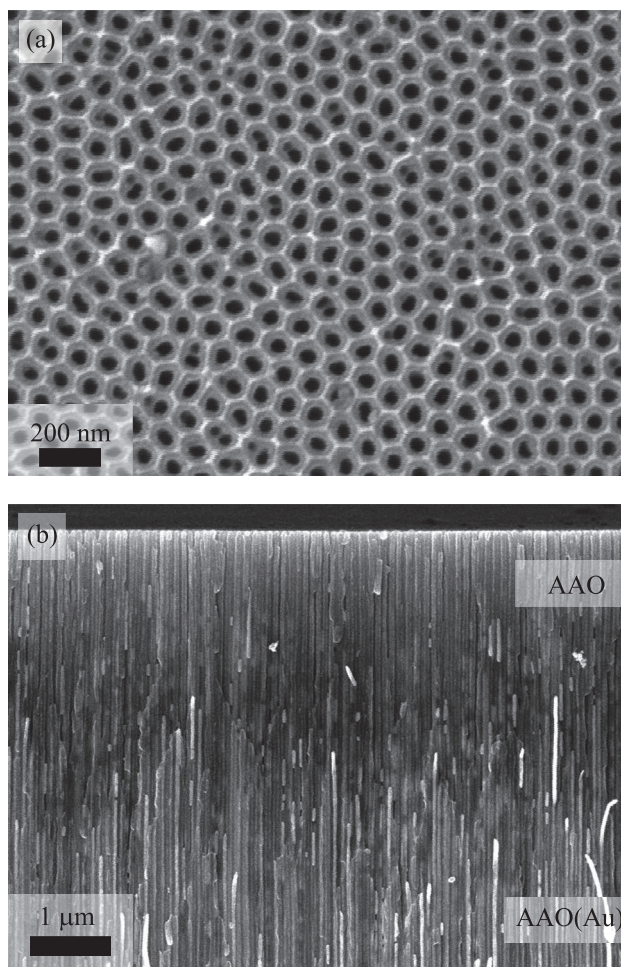


Рис. 1. Микрофотографии верхней поверхности (а) и бокового склона (б) нанокompозита AOA(Au)

жатым к верхней поверхности АОА, при положительной полярности напряжения на зонде (электрическая схема на вставке к рис. 2). Радиус закругления острия зонда 200 мкм существенно превышал масштаб неоднородности распределения длины Au-нанонитей в порах (см. рис. 1б). Во избежание лавинного пробоя напряжение на зонд подавали через ограничительный резистор R_L , соединенный последовательно с изучаемой структурой.

Исходное сопротивление структур R превышало 100 ГОм, поэтому была проведена их формовка [1, 2]. При последовательном уменьшении R_L от 85 до 10 МОм на зонд подавали напряжение, увеличивающееся от 0 до 200 В со скоростью 0.15 В/с. При напряжении, близком к 200 В, в зазоре ~ 1 мкм между поверхностью зонда и торцами Au-нанонитей, находящихся в порах матрицы АОА, появлялся электрический ток, видимо вследствие автоэлектронной эмиссии и ударной ионизации воздуха. С увеличением тока формовки сопротивление структур посте-

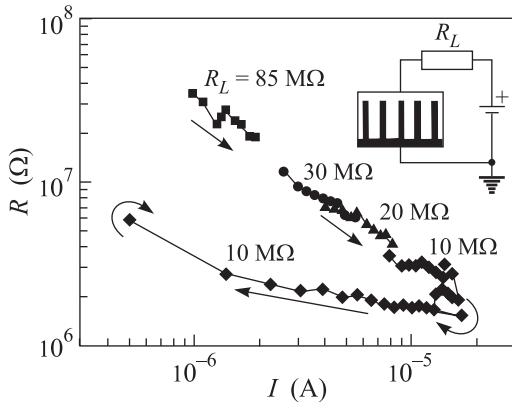


Рис. 2. Эволюция сопротивления структуры Au/AOA(Au)/зонд в процессе формовки при различных значениях сопротивления ограничительного резистора $R_L = 80$ МОм (квадраты), 30 МОм (круги), 20 МОм (треугольники), 10 МОм (ромбы). Стрелки указывают последовательность проведения измерений. На вставке – схема включения образца

ленно спадало до $R \approx R_L/4$ для каждого номинала ограничительного резистора (см. рис. 2). В процессе формовки ВАХ структур имеют вид, типичный для “медленного” пробоя (см. [1, 10, 11]), проявляющегося в нашем случае при падении напряжения на структуре $U \approx 30\text{--}40$ В (правая часть рис. 3). На завер-

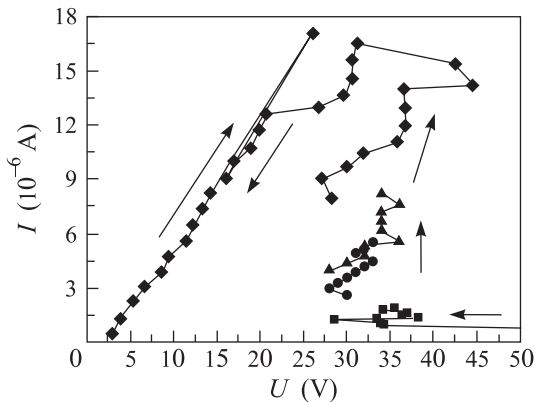


Рис. 3. Вольтамперная характеристика структуры Au/AOA(Au)/зонд в процессе формовки при различных значениях сопротивления ограничительного резистора R_L (правая часть) и на завершающем этапе (левая часть) при $R_L = 10$ МОм. $R_L = 80$ МОм (квадраты), 30 МОм (круги), 20 МОм (треугольники), 10 МОм (ромбы)

шающем этапе формовки ($R_L = 10$ МОм) ВАХ линеаризуется (левая часть рис. 3), пороговое напряжение снижается до $U_t \approx 3.5$ В, а сопротивление структур стабилизируется на уровне $R \approx 1.3$ МОм. При силе тока $I \geq 16$ мкА проводящее состояние разрушается. Отметим, что отношение напряжения “про-

боя” $U \approx 30\text{--}40$ В, обеспечивающего формирование каналов проводимости, к силе тока $I \approx 16$ мкА, при котором эти каналы разрушаются, дает оценку минимально достижимого при формовке сопротивления структур, ≤ 2 МОм, значение которого близко к $R \approx 1.3$ МОм, зарегистрированному в эксперименте.

Полученное в результате формовки низкоомное ($R \sim 1$ МОм) состояние сохраняется при малом напряжении на структуре ($U = 0.1$ В) в течение нескольких минут (рис. 4), а затем структура пе-

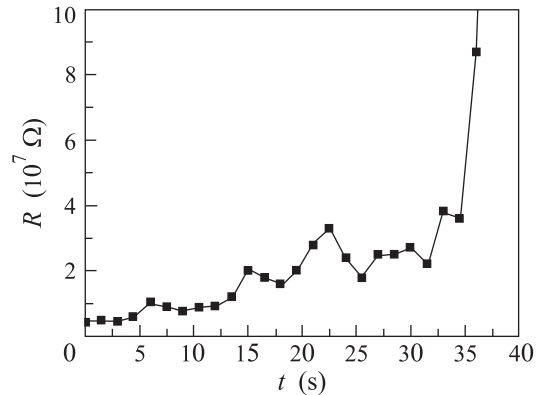


Рис. 4. Зависимость сопротивления структуры от времени, измеренная при $U = 0.1$ В после формовки

реключается в высокоомное (> 100 ГОм) состояние. Структура возвращается в низкоомное состояние после подачи на зонд импульса напряжения ≥ 50 В. При более высоком напряжении время сохранения низкоомного состояния возрастает и при $U > U_t$ (при $I > 0.1$ мкА) оно превышает часы. Иными словами, низкоомное состояние, образующееся в относительно сильном поле, поддерживается током электронов.

Продолжение формовки при сильном токе (~ 10 мкА) сопровождается выходом золота, заглубленным в порах, на поверхность и разрушением тыльного Au-электрода в местах, над которыми к поверхности АОА прижат зонд, т.е. в процессе формовки проявляются эффекты электронного увлечения [17, 18], сопровождаемые массопереносом металла (Au) в направлении от катода к аноду и формированием каналов проводимости в порах АОА, обеспечивающих переключение структуры в низкоомное состояние. Соответственно, разрушение низкоомного состояния при сильном токе естественно связать с эффектами электромиграции в проводящих каналах при высоких плотностях тока [20], а при уменьшении тока до нуля – с эффектами поверхностной диффузии [21].

Процесс переноса материала тыльного Au-электрода в сторону поверхности АОА лимитирован

толщиной этого электрода (100–150 нм), недостаточной для заполнения всего промежутка (≈ 1 мкм) между исходным фронтом металла (Au) в порах и поверхностью АОА (на одну пору приходится площадь электрода $\sqrt{3}D^2/2$, где $D \approx 100$ нм – расстояние между центрами пор). В остающемся промежутке (длиной $L \sim 200$ нм) на внутренней поверхности пор и формируются каналы проводимости.

Отношение силы тока (≈ 16 мкА), при которой разрушается низкоомное состояние структуры, к плотности тока ($\sim 10^8$ А/см²), при которой разрываются Au-нанопроволоки [22], дает оценку эффективной площади поперечного сечения проводящих каналов $S \sim 16$ нм². Сопротивление сплошной нанопроволоки золота с таким сечением и длиной 200 нм на 3–4 порядка ниже минимального сопротивления структуры $R \approx 1.3$ МОм, достигнутого в эксперименте (см. рис. 2). Следовательно, на завершающем этапе формовки в порах АОА образуются не сплошные, а гранулированные (островковые) каналы, имеющие прыжковую проводимость. При электронном увлечении атомов золота эти каналы разрастаются и при достижении одним из них верхнего контактного зонда рост других каналов должен прекращаться из-за шунтирования. В результате электронный перенос после формовки структуры должен преимущественно осуществляться по одиночной цепочке Au-островков с эффективным радиусом $r = (S/\pi)^{1/2} \sim 2$ нм.

При комнатных температурах проводимость гранулированных систем обеспечивается туннелированием электронов между соседними островками через потенциальные барьеры высотой φ . Увеличение коэффициента прохождения барьеров при падении напряжения между соседними островками $U_\delta \geq \varphi$ сопровождается резким уменьшением сопротивления туннельных переходов R_δ . В приближении треугольного барьера $R_\delta/R_0 \sim \exp(U_0/U_\delta)$ [23], где R_0 – характерное сопротивление туннельного перехода, $U_0 = [4(2m)^{1/2}/3\hbar]\varphi^{3/2}\delta$, m – масса электрона, δ – ширина зазора между островками. Вольтамперная характеристика перехода имеет линейный вид при $U_\delta \geq U_0$. Связывая напряжение U_0 с экспериментальным напряжением порога $U_t \approx 3.5$ В, выше которого ВАХ структур после формовки тоже линейны (см. левую часть рис. 3), получаем $U_t/N \approx U_0$, где $U_0 \geq \varphi$, а $N \approx L/(2r + \delta) \sim L/2r$ – число туннельных переходов в цепочке длиной $L \sim 200$ нм.

Из приведенных соотношений нетрудно оценить параметры канала проводимости, образующегося после формовки: число туннельных переходов в цепоч-

ке $N \sim 50$, ширину зазора между соседними островками $\delta \sim 0.5$ нм $\ll r$, эффективную высоту потенциальных барьеров $\varphi \sim 100$ мэВ $\gg kT$ и характерное сопротивление переходов $R_0 \approx R/N \sim 30$ кОм, где $R \approx 1.3$ МОм – достигнутое сопротивление структуры. Невысокие значения эффективной высоты барьеров φ могут быть обусловлены более низкой работой выхода электронов из металла в диэлектрик по сравнению с работой выхода в вакуум [24] (≈ 1 эВ для выхода электронов из Au в Al₂O₃ вместо 4.8 эВ [25]) и эффектами перекрытия сил электронного изображения [26].

Таким образом, эффекты электронного увлечения, сопровождающиеся переносом материала тыльного Au-электрода (катода) структуры в направлении прижимного зонда (анода), инициируют обратимое переключение структуры между высокоомным и низкоомным состояниями за счет формирования в порах АОА каналов проводимости в виде цепочки из островков золота и разрушения этих каналов при высокой плотности тока. Примечательно, что полученная оценка характерного сопротивления туннельных переходов между соседними островками $R_0 \sim 30$ кОм близка к величине h/e^2 , типичной для точечных квантовых контактов [27, 28].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (# 15-07-01160, 15-07-04618, 16-02-00815, 16-07-00800, 16-07-00657, 17-47-500273) и Программы фундаментальных исследований РАН П # 14 (проект I.14П27).

1. В. Б. Сандомирский, А. А. Суханов, Зарубеж. радиоэлектрон. **9**, 68 (1976).
2. J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, Appl. Phys. Rev. **2**, 031303 (2015).
3. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, Nature **453**, 80 (2008).
4. 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).
5. J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, Nat. Nanotechnol. **8**, 13 (2013).
6. M. Prezioso, F. Merrih-Bayat, B. D. Hoskins, G. C. Adam, K. K. Likharev, and D. B. Strukov, Nature **521**, 61 (2015).
7. M. Prezioso, F. M. Bayat, B. Hoskins, K. Likharev, and D. Strukov, Sci. Rep. **6**, 21331 (2016).
8. C.-C. Hsieh, A. Roy, Y.-F. Chang, D. Shahrjerdi, and S. K. Banerjee, Appl. Phys. Lett. **109**, 223501 (2016).
9. J.-Y. Chen, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang, and W.-W. Wu, Adv. Mater. **27**, 5028 (2015).
10. D. Ielmini, Semicond. Sci. Technol. **31**, 063002 (2016).

11. Ed. by D. Ielmini and R. Waser, *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany (2016), 755 p.
12. C. Schindler, M. Weides, M.N. Kozicki, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 122910 (2008).
13. Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, *Nat. Commun.* **3**, 732 (2012).
14. Y. Yang, P. Gao, L. Li, X. Pan, S. Tappertzhofen, S. Choi, R. Waser, I. Valov, and W.D. Lu, *Nat. Commun.* **5**, 4232 (2014).
15. S.E. Savel'ev, F. Marchesoni, and A.M. Bratkovsky, *Eur. Phys. J. B* **86**, 501 (2013).
16. S. Tang, F. Tesler, F.G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljevic, and M. Rozenberg, *Phys. Rev. X* **6**, 011028 (2016).
17. J.R. Lloyd, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 1177 (1997).
18. S. Kilgore, *Electromigration in Gold Interconnects*, Arizona St. Univer. (2013), 187 p.
19. А.П. Леонтьев, И.В. Росляков, А.С. Веденеев, К.С. Напольский, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **5**, 88 (2016).
20. А.С. Бугаев, А.С. Веденеев, К.С. Напольский, В.В. Рьльков, *Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов*, Техносфера, М. (2016), с.345–369.
21. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, *Введение в физику поверхности*, Под ред. В.И. Сергиенко, Наука, М. (2006).
22. F.O. Hadeed and C. Durkan, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123120 (2007).
23. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Краткий курс теоретической физики. 2 книга. Квантовая механика*, Наука, М. (1972).
24. P.R. Emtage and W. Tantraport, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 267 (1962).
25. Q.Q. Shu and W.G. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2542 (1992).
26. Л.И. Трусов, В.А. Холмянский, *Островковые металлические пленки*, Металлургия, М. (1973), 321 с.
27. Л.И. Глазман, А.В. Хаецкий, *Письма ЖЭТФ* **48**, 546 (1988).
28. W. Yi, S.E. Savel'ev, G. Medeiros-Ribeiro, F. Miao, M.-X. Zhang, J.J. Yang, A.M. Bratkovsky, and R.S. Williams, *Nat. Commun.* **7**, 11142 (2016).