

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРАХ

УДК 539.23,621.372

НЕОМИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВЫСОКООМНЫХ СЛОЕВ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА

© 2021 г. С. Н. Николаев^а, А. С. Веденеев^{б, *}, В. А. Лузанов^б, А. В. Емельянов^{а, с},
А. М. Козлов^б, А. С. Бугаев^{б, с}, В. В. Рыльков^{а, б}

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Российская Федерация

^бФрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского, 1, Фрязино Московской обл., 141190 Российская Федерация

^сМосковский физико-технический институт,
Институтский пер., 9, Долгопрудный Московской обл., 141700 Российская Федерация

*E-mail: asv335@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

Исследованы полевые зависимости проводимости структур Pt/DLC/Pt на базе тонких (20 нм) высокоомных слоев алмазоподобного углерода (DLC). Установлено, что зависимость электропроводности σ от электрического поля E имеет пороговый характер и подчиняется закону $\ln \sigma \propto E^{1/2}$. Обнаруженные особенности объясняются в рамках представлений о неомических свойствах неупорядоченных систем со случайным кулоновским потенциалом, который формируется в слоях DLC флуктуациями их состава, связанными с наличием низкоомных sp^2 нанокластеров в алмазоподобной sp^3 -матрице. Оцененный в рамках перколяционной модели характерный размер sp^2 -нанокластеров составляет ≈ 4 нм.

DOI: 10.31857/S0033849421100120

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается повышенный интерес к разработке резистивных элементов памяти (мемристоров) на базе различного типа углеродосодержащих структур, обладающих эффектом резистивного переключения (РП) [1–3]. Недавно нами были обнаружены проявления эффекта обратимого РП в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ) на основе алмазоподобного углерода (англ. diamond-like carbon, DLC), объясненные сменой типа гибридизации локальных углеродных областей, обуславливающей переключение из высокоомного в низкоомное состояние в сильных полях ($\sim 10^5 \dots 10^6$ В/см) за счет переходов $sp^3 \rightarrow sp^2$ и обратное переключение ($sp^2 \rightarrow sp^3$) в отсутствие поля [4]. Это наблюдение, а также и другие данные указывают на композитный характер состава DLC-слоев, т.е. эти слои в высокоомном состоянии следует рассматривать как ансамбль разбавленных низкоомных sp^2 -нановключений (“графитовых”) в диэлектрической sp^3 -матрице (“алмазной”), дефектность которой зависит от условий синтеза [4–6]. В этих условиях следует ожидать проявления иного механизма электронного переноса,

чем обычно наблюдается в аморфных однофазных диэлектриках. В частности, недавно было показано [7], что в нестехиометрическом SiO_x с включениями Si нанокластеров, поведение проводимости уже не описывается известными моделями, основанными, например (см. [7, 8] и ссылки там), на: 1) эффекте Френкеля–Пула для изолированных кулоновских центров, 2) ионизации кулоновских ловушек Хилла–Адачи с перекрывающимися потенциалами, 3) многофононной ионизации глубоких ловушек Макрама–Эбейда и Ланну, и 4) фонон-облегченном туннелировании между ловушками Насырова–Гриценко. Кроме того, в [7] не было достигнуто согласие между экспериментом и теорией при описании вольт-амперных (ВАХ) структур в рамках модели ограниченного контактом электронного переноса, определяемого эмиссией Шоттки или Фаулера–Нордгейма [8]. Оказалось [7], что ВАХ SiO_x -структур наиболее адекватно описывает модель нелинейной проводимости, развитая Шкловским [9] для случая перколяционного транспорта носителей заряда в случайном флуктуационном потенциале (ФП), модулирующем край электронной (валентной)

зоны проводимости. В легированных компенсированных полупроводниках модуляция краев зон обусловлена кулоновскими флуктуациями заряда хаотически распределенных доноров и акцепторов [10]. Между тем в нестехиометрическом диэлектрике типа SiO_x ($x < 2$) случайные искривления зон целиком могут быть связаны с флуктуациями состава, т.е. наличием, например, Si-нанокластеров в матрице SiO_2 [7]. Подобные флуктуации потенциала, связанные с флуктуациями состава, можно ожидать и в нашем случае, т.е. в слоях DLC, состоящих из изолирующей алмазоподобной sp^3 -матрицы с проводящими sp^2 -нановключениями. Соответственно, следует ожидать и проявления механизма нелинейной проводимости, описанного в [9].

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В работе [9] показано, что влияние электрического поля на перенос носителей заряда по уровню протекания в условиях ФП сводится к уменьшению энергии активации, которое можно интерпретировать как понижение порога протекания, не зависящее от длины свободного пробега носителей заряда. Зависимость силы тока от напряжения $I(U)$ в этом случае определяется формулой

$$J = J_0 \exp \frac{(CeEaV_0^v)^{\frac{1}{1+v}}}{k_B T}, \quad (1)$$

при условии, что выполняется неравенство

$$eEa \gg k_B T \left(\frac{k_B T}{V_0} \right)^v. \quad (2)$$

Здесь $J = I/S$ — плотность тока, $E = U/d$ — напряженность электрического поля, S — площадь МДМ-структуры, d — толщина изолирующего слоя DLC, V_0 — амплитуда ФП, a — его характерный пространственный масштаб, v — критический индекс теории протекания (в 3D случае $v \approx 0.9$), $C \sim 0.25$ — численный коэффициент, e — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Пренебрегая отличием индекса v от единицы, из (1) получим [9]:

$$J = J_0 \exp \left(\alpha \frac{E^{1/2}}{k_B T} \right), \quad (3)$$

где $\alpha = (CeaV_0)^{1/2}$, т.е. имеем закон, подобный закону Френкеля—Пула [11], в котором фигурирует величина α вместо коэффициента

$$\beta = 2(e^3/\kappa)^{1/2}, \quad (4)$$

κ — диэлектрическая проницаемость материала.

Другое важное отличие нелинейной перколяционной проводимости от закона Френкеля—Пула за-

ключается в ее пороговом характере, т.е. наличии напряжения U_t , выше которого зависимость $I(U)$ становится экспоненциальной (1), а ниже — линейной, омической:

$$I = S\sigma_0(U/d),$$

где σ_0 — проводимость в слабом поле, связанная с активацией носителей заряда на уровень протекания, а также их возможным туннелированием между ямами ФП [9].

Из (2) следует, что в качестве “порогового” напряжения следует принять величину

$$U_t \approx A \left(\frac{d}{a} \right) \frac{(k_B T)^2}{eV_0},$$

связанную с наклоном B линейной области зависимости $\ln I$ от $U^{1/2}$ соотношением

$$U_t^{1/2} \approx \frac{(AC)^{1/2}}{B}, \quad \text{где } B = \frac{[CeV_0(a/d)]^{1/2}}{k_B T}, \quad (5)$$

$A \sim 10$ — численный коэффициент. Пороговый характер ВАХ нетрудно выявить путем анализа зависимости $\ln(\sigma/\sigma_0)$ от $U^{1/2}$, график которой в условиях выполнения закона Френкеля—Пула пересекает начало координат, а в противном случае, когда нелинейность ВАХ определяется перколяционной проводимостью [12, 13], график пересекает ось абсцисс при $U^{1/2} \approx U_t^{1/2}$.

2. СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе изучены полевые эффекты в проводимости МДМ-структур на основе тонких ($d = 20$ нм) высокоомных слоев DLC, в которых соотношение фаз с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией можно контролировать условиями роста [14].

Слои DLC были синтезированы на стеклянной подложке, покрытой Pt (100 нм), путем высокочастотного диодного распыления С-мишени при повышенной (до 2 кэВ) энергии ионов Ag [14]. Верхние Pt-электроды диаметром 1 мм были нанесены на поверхность DLC методом магнетронного распыления.

Структурные исследования слоев DLC были выполнены методами рентгеновской дифрактометрии с использованием модернизированного двухкристального рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, работающего по схеме Брега—Брентано на длине волны излучения 0.15405 нм. Особенности структуры слоев DLC были также изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра EnSpectrRamMicsM532 с длиной волны лазера 532 нм. Эти исследования показали, что слои сильно аморфизированы (размер областей коге-

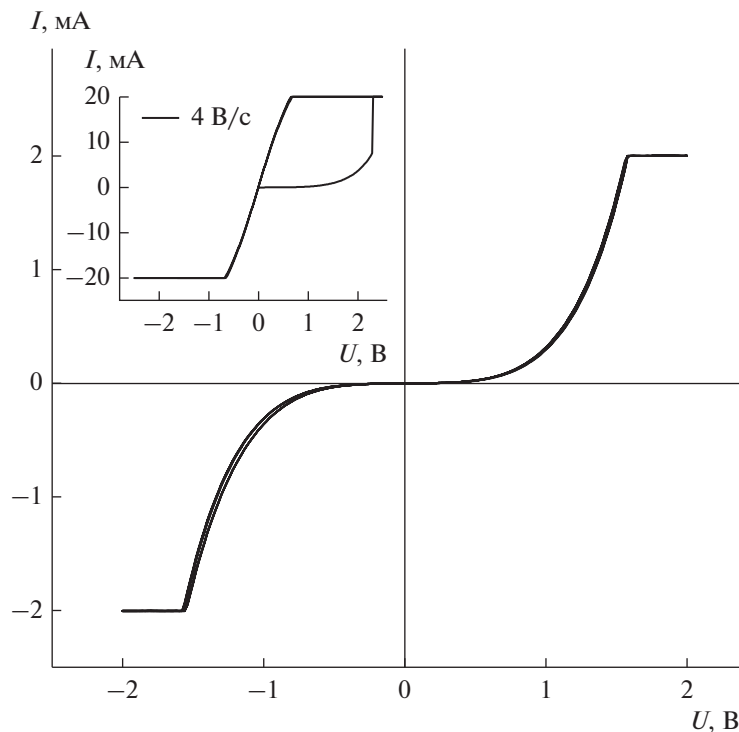


Рис. 1. Типичные вольт-амперные характеристики структуры Pt/DLC/Pt, полученные при скорости развертки по напряжению 2 и 4 В/с (графики совпадают) при ограничении по току на уровне $I_c = 2$ мА; на вставке — ВАХ структуры в режиме резистивного переключения в низкоомное состояние, полученная при ограничении по току $I_c = 20$ мА.

рентного рассеяния ~ 1 нм соизмерим с размером элементарных ячеек углеродных материалов) и содержат области с sp^2 и sp^3 типом гибридизации [14]. Увеличение энергии ионов Ag вызывало увеличение сопротивления структур (от единиц Ом до >10 МОм), что, как мы полагаем, связано с увеличением доли диэлектрической фазы с sp^3 -гибридизацией. Выбор материала Pt для электродов структур М/DLC/М обусловлен тем, что этот материал, будучи инертным, не создает подвижные ионы в DLC, т.е. изучаемые особенности ВАХ не должны быть связаны с электромиграцией ионов.

Исследования ВАХ структур и эффектов РП выполнены при комнатной температуре с использованием многофункционального источника-измерителя NI PXI-4140 и аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech), снабженной специализированной системой PSM-100 (Motic) с оптическим микроскопом, позволяющей осуществлять микрометрическое перемещение зондов (размер зонда 5 мкм, точность перемещения 3 мкм) (подробнее см. в [15]). ВАХ измеряли в режиме ограничения по току при заземленном нижнем электроде структур и развертке напряжения смещения U верхнего электрода по линейно-ступенчатому закону в последовательности $0 \rightarrow +U_0 \rightarrow 0 \rightarrow -U_0 \rightarrow 0$ с максимальным значением $U_0 = 3$ В, амплитудой ступеньки 0.02 В и ее различной

длительностью $dt = 5$ и 10 мс, что отвечает скоростям развертки 4 и 2 В/с. Исследования ВАХ выполнены при комнатной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные зависимости силы тока I от напряжения U для Pt/DLC/Pt-структуры, полученные в режиме ограничения по току $I_c = 2$ мА и различной скорости развертки в диапазоне напряжений $|U| < 2$ В. ВАХ не зависят от направления и скорости развертки напряжения, что свидетельствует об их стационарном характере. Увеличение I_c до 20 мА и $|U| > 2$ В приводит к РП структуры в низкоомное состояние (см. вставку к рис. 1), которое может сохраняться длительное время (до суток). Ниже рассмотрим возможный механизм транспорта носителей заряда в высокоомном состоянии структуры. Для этого проанализируем зависимости $I(U)$, следуя изложенной выше процедуре.

На рис. 2 представлена зависимость нормированного кондактанса структуры $G = I/U$ от напряжения U в координатах $\ln(G/G_0)$ от $U^{1/2}$, которая является линейной и имеет ярко выраженный пороговый характер. Найденное с использованием данной зависимости пороговое напряжение составляет $U_t \approx 0.13$ В ($U_t^{1/2} \approx 0.36$ В $^{1/2}$). Вместе с тем,

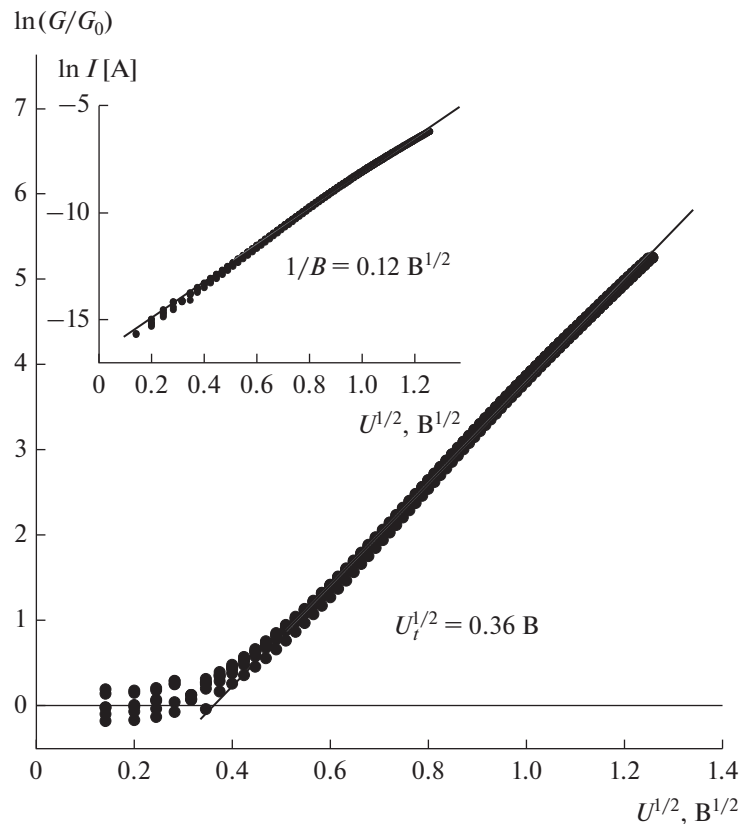


Рис. 2. Зависимость кондактанса Pt/DLC/Pt-структуры G от напряжения U в координатах $\ln[G(U)/G_0]$ от $U^{1/2}$; на вставке — зависимость тока от напряжения в координатах: $\ln I$ от $U^{1/2}$; G_0 — кондактанс структуры в пределе слабого поля.

обратная величина наклона, найденная по зависимости $\ln I$ от $U^{1/2}$, равна $1/B \approx 0.12 \text{ B}^{1/2}$ (см. вставку к рис. 2). Отсюда, полагая $C \approx 0.3$, с использованием (5) получим $A \sim 30$. Представляется, что этот коэффициент завышен, однако, как отмечено в [9], в условиях проявления туннельного транспорта между ямами ФП, напряжение перехода к нелинейности типа (1) может заметно изменяться.

Оценим теперь характерный размер “графитовых” sp^2 -нанокластеров. Разрыв зоны проводимости алмаза на границе с графитом должен определяться разностью между работой выхода графита $W \approx 4.7 \text{ эВ}$ и энергий сродства электрона в алмазе, величина которой достаточно мала ($\sim 0.1 \text{ эВ}$) и даже может быть отрицательной [16]. Поскольку ширина запрещенной зоны алмаза $E_g \approx 5.5 \text{ эВ}$ [16] незначительно превышает работу выхода графита, то наименьшие барьеры в этих условиях реализуются для транспорта дырок. При этом характерная глубина потенциальных ям (амплитуда ФП) для дырок в пренебрежении эффектами размерного квантования составляет $V_0 \sim (E_g - W) \approx 0.8 \text{ эВ}$. Используя (5) и экспериментально най-

денное значение $B \approx 8 \text{ B}^{-1/2}$, получим $a \approx 4 \text{ нм}$, что представляется разумной величиной [14].

Другой сценарий нелинейного поведения ВАХ в МДМ-структурах может реализовываться при проявлении токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [17]. С ростом напряжения область омического (линейного) поведения ВАХ в этом случае трансформируется в квадратичный закон Мотта–Герни: $I \propto U^2$. При наличии ловушек этот закон при дальнейшем увеличении U сменяется областью резкого роста тока, а в условиях их предельного заполнения снова квадратичным законом [18–20]. В нашем случае (рис. 3) наблюдается омическая область ВАХ и затем плавный переход к сильно нелинейному поведению с показателем степени n , заметно превышающим 2. Если отождествить переход к нелинейному поведению ВАХ при $U_2 \approx 0.2 \text{ В}$ с проявлением ТОПЗ, можно оценить концентрацию инжектированных в DLC носителей заряда, которая в условиях ТОПЗ должна сравниваться с концентрацией равновесных носителей $n_0 \sim n_i \approx kU/2\pi ed^2$ [17]. Полагая диэлектрическую проницаемость DLC $\kappa \approx 6$, получим $n_0 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Столь высокая

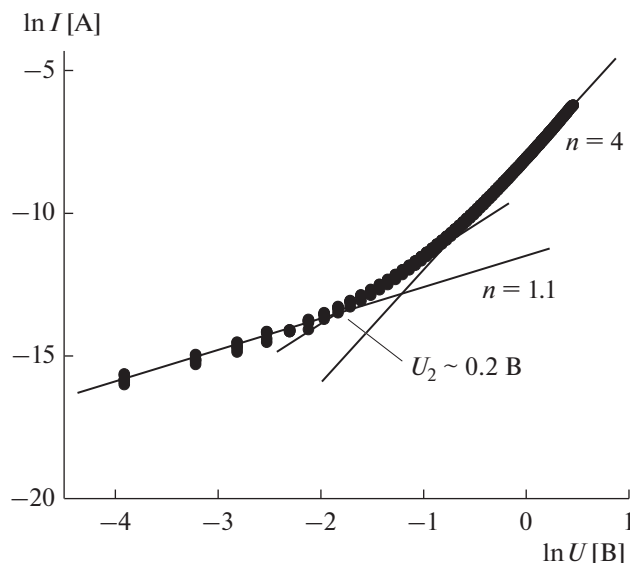


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика Pt/DLC/Pt-структуры в двойном логарифмическом масштабе.

концентрация равновесных носителей заряда при сопротивлении структур $\sim 10^5$ Ом означает, что нелинейный механизм проводимости слоя DLC в высокоомном состоянии (*англ.* high resistive state — HRS) скорее всего имеет иную природу, связанную, вероятнее всего, с эффектами перколяции в сильных электрических полях [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нелинейное поведение проводимости Pt/DLC/Pt-структур в режиме HRS обусловлено, на наш взгляд, полевыми эффектами в условиях перколяционного транспорта носителей заряда во флуктуационном потенциале, инициированным флуктуациями состава слоев DLC при наличии низкоомных sp^2 -нанокластеров в алмазоподобной sp^3 -матрице. Оцененный в рамках перколяционной модели характерный размер sp^2 -нанокластеров ~ 4 нм согласуется с результатами рентгенодифракционного анализа пленок DLC [14].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (синтез DLC-структур и характеристика их элек-

трофизических свойств), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (изучение эффектов резистивного переключения и вольт-амперных характеристик структур, проекты № 18-29-19047, 18-07-00729, 18-07-00756, 19-07-00432, 19-07-00471).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Z., Zhao C., Qi Y., Mitrovic I.Z. et al. // *Micromachines*. 2020. V. 11. P. 341.
2. Pei Y., Zhou Z., Chen A.P. et al. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 25. P. 13531.
3. Jantayod A., Doonyapisut D., Eknapakul T. et al. // *Sci. Reports*. 2020. V. 10. № 19009.
4. Веденеев А.С., Лузанов В.А., Рыльков В.В. // *Письма в ЖЭТФ*. 2019. Т. 109. № 3–4. С. 170.
5. Liao X., Zhang X., Takai K., Enoki T. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. № 1. P. 013709.
6. Takabayasi S., Yang M., Ogawa Sh. et al. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 9. P. 093507.
7. Gismatulin A.A., Kruchinin V.N., Gritsenko V.A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. № 3. P. 033503.
8. Насыров К.А., Гриценко В.А. // *Успехи физ. наук*. 2013. Т. 183. № 10. С. 1099.
9. Шкловский Б.И. // *ФТП*. 1979. № 13. № 1. С. 93.
10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М.: Наука, 1979.
11. Frenkel J. // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. № 8. P. 647.
12. Жданова Н.Г., Каган М.С., Ландсберг Е.Г. et al. // *Письма в ЖЭТФ*. 1995. Т. 62. № 2. С. 108.
13. Аронзон Б.А., Ковалев Д.Ю., Рыльков В.В. // *ФТП*. 2005. V. 39. № 7. С. 844.
14. Лузанов В.А., Веденеев А.С. // *РЭ*. 2018. V. 63. № 9. С. 1007.
15. Леванов В.А., Емельянов А.В., Демин В.А. и др. // *РЭ*. 2018. Т. 63. № 5. С. 489.
16. Eimori N., Mori Y., Hattai A. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1994. V. 33. P. 6312.
17. Lampert A., Mark P. *Current Injection in Solids*. N.Y.: Acad. Press, 1970.
18. Peng P., Xie D., Yang Y. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. № 8. P. 084501.
19. Sharma Y., Misra P., Katiyar R.S. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 8. P. 084505.
20. Andreeva N., Ivanov A., Petrov A. // *AIP Advances*. 2018. V. 8. № 2. P. 025208.