

УДК 537.9, 621.793

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-3-54-60

Ш.М. Рамазанов^{1,2}, Г.М. Гаджиев¹, Ф.Ф. Оруджев^{1,2}, Д.А. Селимов^{1,2},
Т.Н. Эфендиева¹, Н.С. Абакарова¹

Адаптивная слоистая фаза в гетероструктуре $\text{BiFeO}_3\text{--TiO}_2(\text{Nt})$ и механизм резистивного переключения

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН; Россия, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94; ramazanv@mail.ru;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а

Аннотация. Методом атомно-слоевого осаждения получены пленки BiFeO_3 на поверхности нанотрубок $\text{TiO}_2(\text{Nt})/\text{Ti}$. После термической обработки на границе раздела пленка-подложка самоорганизуется фаза Ауривилиуса. При фазовом превращении анатаз-рутил происходит перераспределение атомов Fe--Ti . В образце формируются локальные неоднородности, центры захвата заряда. Исследования мемристивных свойств полученных образцов показали нелинейный характер ВАХ. Полученную структуру можно использовать в качестве энергонезависимой памяти с малыми полями резистивного переключения. Как мы знаем, основные требования к энергонезависимой памяти следующего поколения начинаются с масштабируемости (< 10 нм) и уменьшения тока переключения (< 100 μA).

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, BiFeO_3 , фаза Ауривилиуса, мемристор, резистивное переключение.

Введение

Начиная с 1960-х годов неуклонно растет интерес к различным явлениям изменения электропроводности (отрицательное дифференциальное сопротивление [1], пороговое переключение [2] и переключение с памятью [3], наблюдавшиеся в ряде изоляционных и полупроводниковых материалов).

С развитием новых методов определения характеристик и технологий получения образцов, а также открытием сегнетоэлектрического и антиферромагнитного поведения в пленках BiFeO_3 (BFO) в последние два десятилетия возник интерес к применению тонких мультиферроидных пленок для устройств нового поколения, в которых сочетаются свойства, как сегнетоэлектрика, так и полупроводника [4].

Слоистые сегнетоэлектрики, часто называемые естественными сверхрешетками, обладают функциональными возможностями, превосходящими функциональные возможности классических сегнетоэлектрических перовскитных соединений, из-за их сильно анизотропной структуры. Семейство соединений висмута со слоистой структурой Ауривилиуса привлекло большое внимание из-за отсутствия свинца и высокой температуры Кюри (T_c). В ультратонком режиме пленки со структурой Ауривилиуса демонстрируют плоскую поляризацию с периодическим расположением сегнетоэлектрических доменов, что с одноосной сегнетоэлектрической анизотропией приводит к номинально заряженным доменным стенкам [5]. Слоистую фазу Ауривилиуса можно назвать бесконечно адаптивной структурой, в которой каждый состав упорядочивается

в сверхрешетку. Эти превосходные свойства делают ее потенциальным приложением в качестве энергонезависимых запоминающих устройств с произвольным доступом (RRAM). Мемристоры являются одним из наиболее перспективных элементов современной микроэлектроники, обладая такими уникальными свойствами, как квазинепрерывное изменение проводимости и длительное сохранение резистивных состояний [6]. Искусственно модулированная структура в фазе Ауривиллиуса формирует одномерный периодический потенциал, существенно влияющий на энергетический спектр электронов. Подобное квазистабильное состояние по всему объему позволит работать при низких напряжениях, что важно для снижения вклада тепловых эффектов в нанoeлектронных устройствах. В данной работе объектом исследования была мемристорная структура на основе $\text{BFO--TiO}_2(\text{Nt})\text{--Ti}$ (BFOT).

Образцы и эксперимент

В работе [7] изучались процессы образования соединений на границе фаз между Bi_2O_3 и TiO_2 в композиции «сэндвича» $\text{TiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. В результате данного исследования авторы пришли к выводу, что в первую очередь в слое Bi_2O_3 за счет диффузии титана формируется стабильное соединение $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. К тому же температура отжига 660°C близка к температуре плавления фазы на $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($T_m \approx 550\text{--}630^\circ\text{C}$), при которой резко увеличивается скорость массопереноса и инициируются химические реакции. В области $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--FeO}_x$ за счет массопереноса протекает реакция, описываемая уравнением $2\text{FeO}_x + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 2\text{BiFeO}_3$. Таким образом, при отжиге за счет самоорганизации системы $\text{BiFeO}_3\text{--Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ формируется фаза Ауривиллиуса. А присутствие в перовскитоподобном блоке BiFeO_3 , очевидно, определяет количество слоев [8].

Пленки BFO выращивались методом атомно-слоевого осаждения (АСО) ALD-CERAM ML-200 [9]. В качестве подложки использовалась титановая пластина, на которой предварительно была получена электрохимическим методом пленка $\text{TiO}_2(\text{Nt})$ в виде вертикальных нанотрубок. Метод АСО позволяет получать пленки со 100%-ной конформностью, что актуально для выбранной системы. Толщина слоя $\text{TiO}_2(\text{Nt})$ составляла ~ 2.5 мкм. В качестве источников прекурсоров использовали $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ (трис(1-метокси-2-метил-2-пропоксивисмут) и ферроцен $\text{Fe}(\text{cp})_2$. В методе АСО прекурсоры доставлялись в камеру с помощью газа-носителя N_2 чистотой 5.0. Температурный интервал испарения $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ составлял $135\text{--}145^\circ\text{C}$, температура испарения ферроцена составляла 90°C . АСО BiO_x состоял из импульса прекурсора $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ длительностью 1.2 сек, далее продувка N_2 , напуск импульса O_3 – 5 сек, в промежутке между циклами проводили продувку азотом в течение 15 сек. Затем были применены циклы АСО FeO_x . Длительность импульса прекурсора $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – 2 сек. Количество подциклов напуска каждого прекурсора составляло 90. На всем этапе эксперимента входные и выходные газопроводы поддерживались при температуре 150°C . Подложка располагалась на расстоянии 4–5 см от входа потока прекурсоров. Реактор равномерно нагревался до 250°C , после чего проводили термическую обработку образцов на воздухе при температуре 660°C в течение 1 часа. Для проведения электрических измерений контакты на поверхности наносили методом магнетронного распыления.

Электрические измерения выполнялись с использованием цифрового осциллографа Rigol MSO4034 и генератора сигналов Agilent 81150A-001. Развертка напряжения при измерении ВАХ осуществлялась в виде двунаправленного сигнала треугольной формы.

Обсуждение результатов

После термической обработки полученной структуры $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x/\text{TiO}_2(\text{Nt})$ в системе самоорганизуются основные фазы Ауривиллиуса 5–6 слоями и BFO, это происходит из-за перераспределения атомов Fe-Ti в пленке BFO. Как видно из рисунка 1, на границе раздела пленка-подложка формируется слоистая фаза Ауривиллиуса.

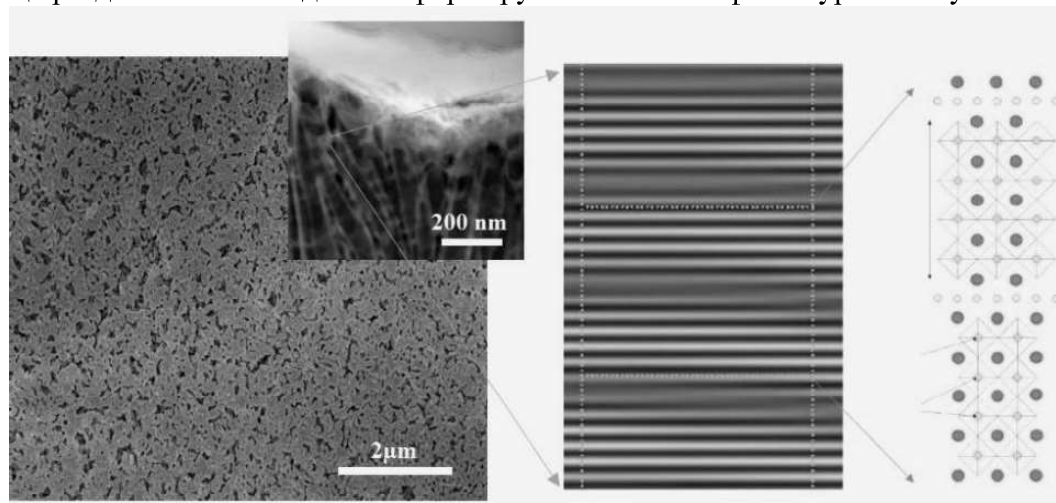


Рис. 1. СЭМ-изображение и скел структуры (на вкладке), выделенная область на вкладке – структура Ауривиллиуса

Анализ характера зависимости средней толщины перовскитоподобного слоя от числа слоев в блоке показывает, что, начиная с $n = 5$, значения промежуточного перовскитоподобного слоя становятся приблизительно равными соответствующему структурному параметру BFO, при $n > 5$ наблюдается резкое уменьшение термической устойчивости соединений и приближение системы к состоянию, близкому к безразличному равновесию.

Экспериментальные данные по кинетике образования слоистых перовскитоподобных соединений в системе BFTO показали, что фаза Ауривиллиуса начинает формироваться уже при 600 °C [10]. Из рисунка 1 видно, что после отжига при 660 °C на границе раздела нанотрубка-пленка сформирована сложная слоистая структура, характерная для фаз Ауривиллиуса. Кристаллическая решетка всех фаз Ауривиллиуса построена из перовскитоподобных слоев $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, которые чередуются с висмут-кислородными слоями $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$. Фурье-анализ области с большим увеличением позволил визуализировать одномерные (1D) фазово-модулированные структуры.

О модуляции границы раздела в периодически уложенных структурах сообщалось ранее, однако обычно она осуществлялась за счет легирования различных позиций структуры ионами щелочноземельных или редкоземельных металлов [11; 12]. Переход между слоями с разным количеством блоков сопровождается дефектами укладки в слое $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$. Такие границы раздела между 5- и 6-слойными блоками могут привести к сложным деформациям и искажениям. Однако структура перовскита при этом сохраняется, причем закономерные искажения решетки формируются в определенных областях, не меняя общую компоновку, образуя области с морфотропными фазовыми переходами [13]. Подобные области, вероятно, связаны с замещением ионов Fe^{3+} в узком диапазоне 0.58–0.65 на ионы Ti^{4+} в октаэдрических ячейках [14]. Также формирование

подобных областей авторы работы [15] объясняют разницей в ионных радиусах железа и титана в 6 %, что приводит к смещению этих ионов относительно $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ слоев.

В гетероструктуре BFOT изменение сопротивления происходит при приложении напряжения с образованием фазовых границ и перераспределением кислородных вакансий. Возникают структурные области порядок–беспорядок. При приложении смещения резистивное переключение сопровождается образованием проводящих каналов за счет окислительно-восстановительных реакций и перераспределения кислородных вакансий. Расчеты показали, что соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в структуре составляет 10.6/1. При наличии в структуре ионов Fe^{2+} будут индуцироваться кислородные вакансии, необходимые для поддержания электронной нейтральности системы согласно механизму Крегера–Винка: $2\text{Fe}^{3+} + 1/2\text{O}_\text{o} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{V}_\text{o}$.

Кислородные вакансии уменьшают собственные дефекты на поверхностях частиц, которые являются хорошо известными центрами захвата для рекомбинации носителей. Этот эффект способствует электронно-дырочному разделению. Появление Ti^{3+} вызвано тем, что атомы Fe частично замещают атомы титана в TiO_6 октаэдрах. Аналогично переходу $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, как было описано выше, при переходе $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ замена приводит к усилению сегнетоэлектрической остаточной поляризации. А также происходит усиление гибридизации Bi 6s электронов с 2p орбиталью кислорода, что способствует генерации и усилению подвижности дырок и сдвигу края валентной зоны.

Управляя возникающими электрическими неустойчивостями в метастабильном состоянии, можно понять механизмы переключения. Известно, что возникновение S-образной ВАХ связано с появлением металлических каналов области отрицательного дифференциального сопротивления $dV/dI < 0$, где возможна модуляция диэлектрической фазы, способствующей пробоем [16]. Вследствие наличия домена сильного поля возникает N-образная ВАХ, область отрицательной дифференциальной проводимости. В этой области возникают механизмы резонансного туннелирования между проводящими прослойками кластеров сквозь тонкие слои диэлектрика [17]. Происходит формирование локальных структурных неоднородностей (зарядовые ловушки), опустошение ловушек способствует скачку тока и резкому возрастанию концентрации свободных носителей, происходит термический выброс захваченных электронов в зону проводимости, т. е. внутренний эффект Шоттки.

Управление мемристорной структурой осуществлялось подачей напряжения в соответствии $V(t) = M(q(t))I$, где M – мемристанс с единицей измерения Ом. Защемление петли гистерезиса имеет тенденцию перехода к прямой линии и зависит от амплитуды, частоты и длительности подачи периодического сигнала. Сопротивление образца в высокоомном состоянии (high resistance state (HRS)) постепенно переходит в низкоомное состояние (LRS). Изменение тока от частоты при подаче двунаправленного треугольного импульса показано на рисунке 2.

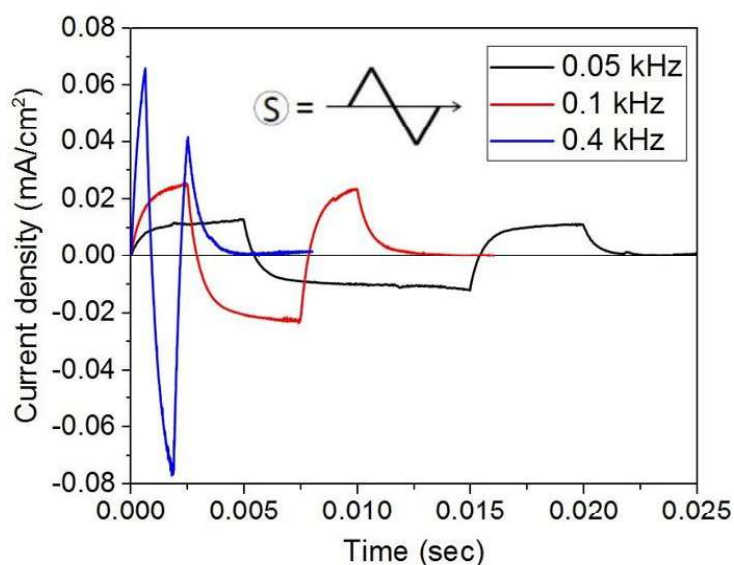


Рис. 2. Изменение тока от частоты при подаче двунаправленного треугольного импульса

На рисунке 2 видно, как уменьшение частоты сигнала способствует росту нелинейности. Частотные измерения в HRS-состоянии показали переход в низкоомное состояние (low resistance state (LRS)) при частотах менее 0.5 кГц. На рисунке 3 показана ВАХ с заземлением при 0 в, измененная при частоте сигнала 1 Гц.

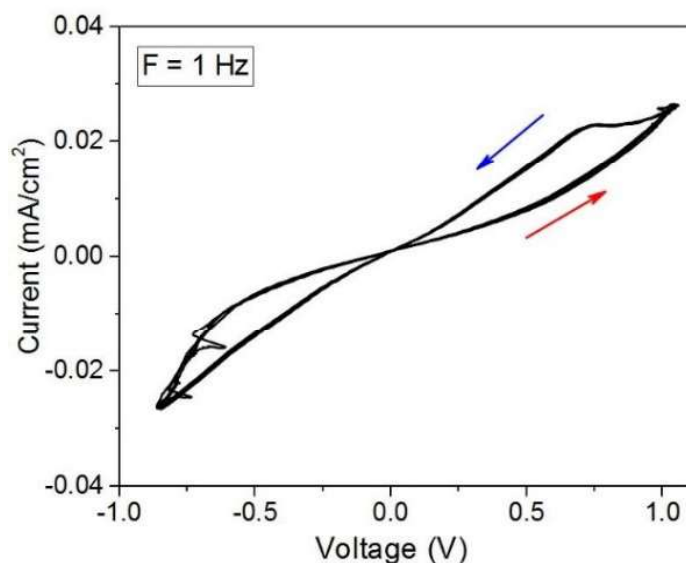


Рис. 3. ВАХ полученной структуры VFOT при частоте сигнала 1 Гц

Рост проводимости через проводящие каналы способствует мягкому пробою через изолирующие области, приводя к возрастанию тока. Было обнаружено, что ток увеличивался, а напряжение на образце снижалось, что исключало жесткий пробой в микроструктуре диэлектрика. Увеличение и уменьшение проводимости внутри слоя диэлектрика во время восходящей и нисходящей фазы ВАХ возникает в результате высвобождения электронов на дефектных уровнях, описываемых механизмом проводимости Пула–Френкеля.

Заключение

Методом АСО получена гетероструктура $\text{BFO/TiO}_2(\text{Nt})\text{Ti}$, обладающая свойством резистивного переключения. После термической обработки при температуре 660°C при фазовом превращении анатаз/рутил происходит перераспределение атомов Fe/Ti . В образце формируются локальные неоднородности, центры захвата заряда. В состоянии HRS механизм проводимости связан с пространственным объемным зарядом. В состоянии LRS механизм проводимости проявляет туннельный характер, вероятно, связанный в основном с эффектом Пула–Френкеля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00421.

Литература

1. Hickmott T.W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33, no. 9.
2. Ovshinsky S.R. Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. 1968. Vol. 21, no. 20. – P. 1450.
3. Dearnaley G., Stoneham A.M., Morgan D.V. Electrical phenomena in amorphous oxide films // Reports on Progress in Physics. IOP Publishing, 1970. Vol. 33, no. 3. – P. 1129.
4. Wang J. et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures // American Association for the Advancement of Science. 2003. Vol. 299, no. 5613. – Pp. 1719–1722.
5. Gradauskaite E. et al. Defeating depolarizing fields with artificial flux closure in ultrathin ferroelectrics // Nature Materials. Nature Publishing Group. 02 October 2023. – Pp. 1–7.
6. Strukov D.B. et al. The missing memristor found // Nature. 2008. Vol. 453, no. 7191. – Pp. 80–83.
7. Lu C.D. et al. The growth of interfacial compounds between titanium dioxide and bismuth oxide // Ceram Int. Elsevier. 2009. Vol. 35, no. 7. – Pp. 2699–2704.
8. Lomanova N.A. et al. Properties of Aurivillius phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$ system // Inorganic Materials. 2006. Vol. 42, no. 2. – Pp. 189–195.
9. Orudzhev F. et al. Atomic Layer Deposition of Mixed-Layered Aurivillius Phase on TiO_2 Nanotubes: Synthesis, Characterization and Photoelectrocatalytic Properties // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. – P. 2183.
10. Morozov M.I., Gusarov V.V. Synthesis of $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ Compounds in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$ System // Inorganic Materials. 2002. Vol. 38, no. 7. – Pp. 723–729.
11. Sun S. et al. Structural transformation and multiferroic properties in Gd-doped $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ceramics // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry. 2014. Vol. 4, no. 57. – Pp. 30440–30446.
12. Sun S. et al. Nanoscale Structural Modulation and Low-temperature Magnetic Response in Mixed-layer Aurivillius-type Oxides // Scientific Reports. 2018. Vol. 8, no. 1. – Pp. 1–10.
13. Sun S. et al. Room-temperature multiferroic responses arising from 1D phase modulation in correlated Aurivillius-type layer structures // J. Phys. D Appl. Phys. 2016. Vol. 49, no. 12. – P. 125005.
14. Armstrong R.A., Newnham R.E. Bismuth titanate solid solutions // Mater. Res. Bull. 1972. Vol. 7, no. 10. – Pp. 1025–1034.

15. Kikuchi T. Stability of layered bismuth compounds in relation to the structural mismatch // Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14, no. 12. – Pp. 1561–1569.

16. Jiawei W., Dongyang L., Lishuai Y., Feilong L., Jiebin N., Guanhua Y., Congyan L., Nianduan L., Ling L., and Ming L. Collective transport for nonlinear current-voltage characteristics of doped conducting polymers // Phys. Rev. Lett. 2023. Vol. 130, no. 17. – P. 177001.

17. Grishakov K.; Katin K.; Maslov M. Characteristics of Resonant Tunneling in Nanostructures with Spacer Layers // Appl. Sci. 2023. Vol. 13. – P. 3007.

Поступила в редакцию 3 августа 2023 г.

Принята 23 августа 2023 г.

UDC: 537.9, 621.793

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-3-54-60

Adaptive Layered Phase in BiFeO₃/TiO₂(Nt) Heterostructure and the Mechanism of Resistive Switching

**Sh.M. Ramazanov^{1, 2}, G.M. Gajiev¹, F.F. Orudzhev^{1, 2}, D.A. Selimov^{1, 2}, T.N. Efendieva¹,
N.S. Abakarova¹**

¹ Amirkhanov Institute of Physics of Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences; Russia, 367015, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94; ramazanv@mail.ru

² Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a.

Abstract. BiFeO₃ films were obtained using the atomic layer deposition method on the surface of TiO₂(Nt)/Ti nanotubes. After thermal treatment, the Aurivillius phase self-organizes at the film-substrate interface. During the anatase-rutile phase transformation, a redistribution of Fe-Ti atoms occurs. Local inhomogeneities and charge capture centers are formed in the sample. Studies of the memristive properties of the obtained samples showed the nonlinear nature of the current-voltage characteristic. The resulting structure can be used as a non-volatile memory with low resistive switching fields. As is known, the main requirements for the next generation of non-volatile memory begin with scalability (<10 nm) and reduced switching current (<100 μA).

Keywords: atomic layer deposition, BiFeO₃, Aurivillius phase, memristor, resistive switching.

Received 3 August, 2023

Accepted 23 August, 2023.