

АНОМАЛЬНОЕ РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ VO₂ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

С.И. Божко, А. А. Мазилкин, С.В. Чекмазов, Д.А. Шулятев, Н.В. Андреев, Н.Ю. Табачкова, А.М. Ионов

АННОТАЦИЯ

Вакуумный отжиг монокристалла V₂O₅(010) приводит к образованию фаз Wadsley и VO₂. Сопротивление изменяется в 20 раз при 342 К, что соответствует фазовому переходу металл-изолятор в VO₂. Предложен механизм перехода при аномально низком напряжении на основе протекания тока по перколяционным путям систем кристаллитов VO₂ и V₆O₁₃.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ, МЕМРИСТОР, ОКСИДЫ ВАНАДИЯ

ANOMALOUS RESISTIVE SWITCHING OF VO₂ IN HETEROGENEOUS STRUCTURE OF VANADIUM OXIDES

S.I. Bozhko, A.A. Mazilkin, S.V. Chekmazov, D.A. Shulyatev, N.V. Andreev, N.Yu. Tabachkova

ABSTRACT

Vacuum annealing a V₂O₅(010) single crystal results in Wadsley phases and VO₂. The resistance changes by a factor of 20 at 342 K, corresponding to the metal-to-insulator phase transition of VO₂. A mechanism of the transition at an anomalously low voltage based on the current in the percolation paths of the systems of VO₂ and V₆O₁₃ crystallites is proposed.

KEYWORDS

THIN FILMS, RESISTIVE SWITCHING, MEMRISTOR, VANADIUM OXIDES

Исследования оксидов ванадия представляют значительный интерес как с точки зрения физических процессов, протекающих в этих соединениях, так и возможности их практического применения в нейроморфных системах и устройствах памяти [1, 2]. В подавляющем большинстве оксидов ванадия наблюдается переход металл-изолятор. Одним из наиболее удобных с точки зрения практического применения является VO₂. Это связано с близкой к комнатной температуре перехода T_C и рекордным для оксидов ванадия изменением сопротивления на 9 порядков при переходе через критическую температуру [3]. Переход металл-изолятор в VO₂ может быть инициирован протеканием электрического тока и, как следствие, нагрева образца [4-8] или электрическим полем [9].

Одним из наиболее перспективных направлений исследований с точки зрения создания многофункциональных устройств является разработка методик формирования гетерогенных структур на основе оксидов ванадия и исследование их свойств. В этой работе представлены результаты по формированию гетерогенной структуры оксидов ванадия в приповерхностном слое монокристаллического V₂O₅ при отжиге в условиях вакуума.

Монокристаллы V₂O₅ были выращены методом бестигельной зонной плавки в потоке кислорода. Скорость перемещения зоны расплава составляла 8 мм/час. Методами

рентгеноструктурного анализа установлено, что поверхность полученных сколом образцов соответствует $V_2O_5(010)$. Электрическая проводимость и кристаллическая структура образцов контролировалась до и после их отжига в течение 16 часов при температуре 800 К в условиях вакуума ($P=10^{-5}$ mbar). Вольтамперные характеристики регистрировались методом четырехточки. Расстояние между контактами составляло 2 мм. На рис. 1 представлены результаты измерения удельного сопротивления образца до (черная кривая) и после (красная кривая) отжига в вакууме. Удельное сопротивление до отжига (3×10^3 Ом·см) соответствует литературным данным для V_2O_5 . Отметим, что изменение сопротивления образца после отжига происходит при переходе через критическую температуру перехода металл-изолятор VO_2 и составляет величину всего 20 раз.

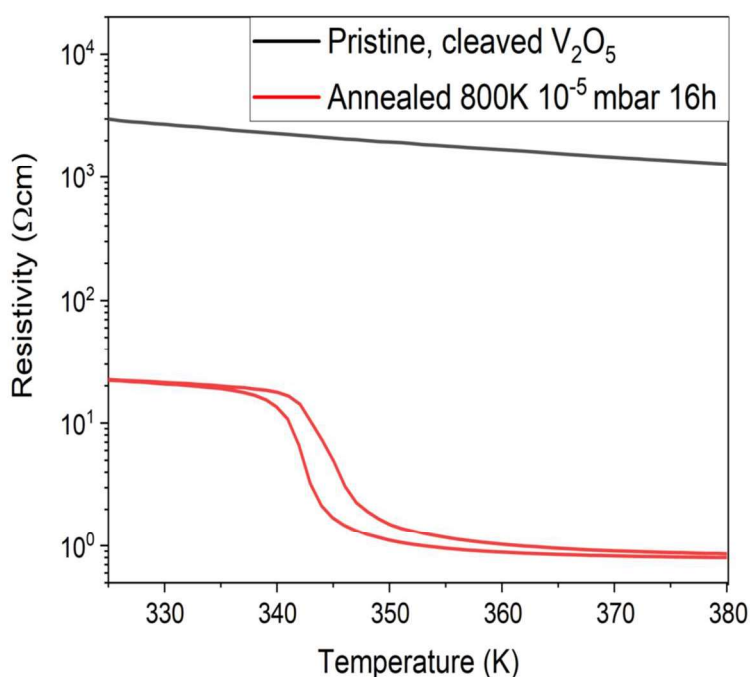


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления образца до и после отжига в течение 16 часов при температуре 800К в условиях вакуума ($P=10^{-5}$ mbar)

Данные рентгено-дифракционного анализа после отжига образца представлены на рис. 2. Наряду с мощными пиками, обусловленными дифракцией на кристаллической решетке V_2O_5 , рентгенограмма (рис. 2а) содержит значительное количество пиков, соответствующих другим оксидным фазам. С точки зрения резистивных переключений и интерпретации полученных экспериментальных данных, для нас является важным наличие кристаллитов VO_2 . Резистивное переключение именно в фазе VO_2 представлено на рис.1. Существенное влияние на электропроводность образца могут оказывать проводящие оксиды, например V_6O_{13} , которые обнаружены в сформированной в результате отжига гетерогенной структуре (рис. 2а). Участки обратного пространства вблизи узлов $V_2O_5(010)$ и $VO_2(011)$ представлены на рис. 2(b) и (c). Два пика узла $V_2O_5(010)$, сечения которых представлены на рис. 2(d) и (e) соответствуют не деформированной и деформированной кристаллическим структурам V_2O_5 с параметрами решетки 4.415\AA и 4.409\AA соответственно. Узел обратной решетки $VO_2(011)$ сильно анизотропен, что свидетельствует о мелкокристаллической структуре фазы VO_2 со случайной ориентацией зерен. Характерный размер зерен может

быть определен из ширины пика сечения 3 (рис. 2f) и составляет 34 нм. Структура фазы V_6O_{13} схожа со структурой фазы VO_2 . Исследования образца просвечивающей электронной микроскопией подтверждают мелкозернистую структуру фаз V_6O_{13} и VO_2 , при этом зерна расположены в приповерхностном слое случайным образом.

На рис. 3а представлены вольтамперные характеристики, измеренные при разных температурах вблизи T_C . I-V кривые демонстрируют гистерезис. При температурах ниже T_C , при малых напряжениях структура находится в изолирующем состоянии. При достижении порогового напряжения V_{th} происходит переключение в металлическое состояние. Обратное переключение при понижении напряжения происходит при напряжении существенно ниже V_{th} . Заметим, что переключение происходит при anomalously низких электрических полях (425 V/m) и V_{th} (0.85 V). В ранних работах [6-8] указанные величины были как минимум на порядок больше, а переход изолятор-металл инициированный электрическим полем происходил и вовсе при электрическом поле 10^7 V/m.

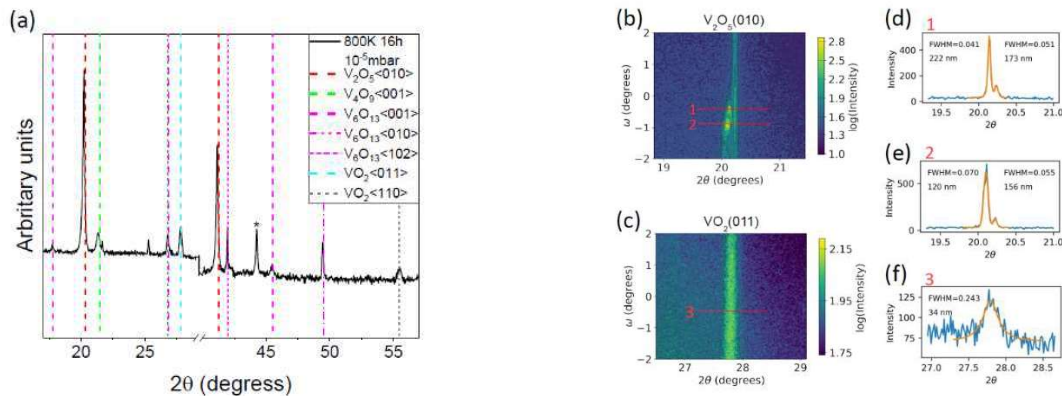


Рис. 2. (a) Θ - 2Θ рентгенограмма для отожженного кристалла. На рентгенограмме проиндексированы пики фаз V_2O_5 , V_6O_{13} , V_4O_9 and VO_2 . (b) и (c) участки обратного пространства вблизи узлов $V_2O_5(010)$ и $VO_2(011)$. Сечения обратного пространства вдоль линий 1-3 представлены на (d)-(f). Размеры кристаллитов определены из соотношений Ширера

Полагая, что переход обусловлен нагревом приповерхностного слоя протекающим электрическим током, запишем уравнение теплового баланса:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{V^2}{R} - k(T_C - T_S),$$

где k – теплопроводность, T_S – температура образца. В стационарном режиме при $V=V_{th}$ поток тепла не изменяется, т.е. уравнение можно переписать в виде:

$$V^2 = Rk(T_C - T_S).$$

На рис.3b представлена экспериментально полученная линейная зависимость квадрата напряжения от температуры образца T_S подтверждающая справедливость предположения о резистивном нагреве приповерхностного слоя протекающим электрическим током.

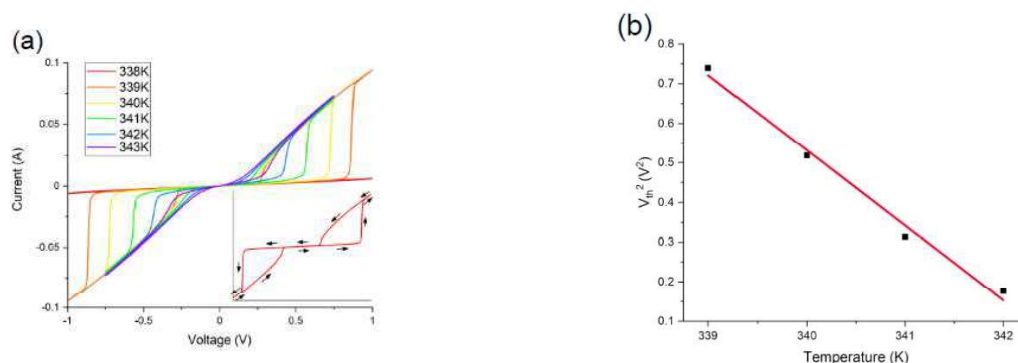


Рис. 3. (a) вольт-амперные характеристики образца после отжига измеренные при разных температурах вблизи T_C ; (b) зависимость квадрата напряжения переключения в металлическое состояние от температуры образца

Наиболее вероятным механизмом переключения в металлическое состояние является следующий. При температурах ниже T_C и напряжениях меньших V_{th} ток протекает через систему перколяционных путей, проводимость которых определяется низким сопротивлением нанозерен V_6O_{13} хаотически расположенных в приповерхностном слое образца. Протекание тока сопровождается тепловыделением, что приводит к разогреву приповерхностного слоя. Этому способствует низкая теплопроводность изолирующей кристаллической матрицы V_2O_5 . При повышении напряжения до V_{th} температура приповерхностного слоя достигает T_C и происходит переход изолятор-металл в нанозернах VO_2 . По этой причине сопротивление перколяционных путей, проводимость которых определяется низким сопротивлением нанозерен VO_2 , резко уменьшается и ток большей частью протекает по этим перколяционным путям. В силу параллельного соединения перколяционных путей сопротивление образца изменяется всего в 20 раз при переходе через T_C , несмотря на то, что изменение сопротивления нанозерен VO_2 может быть существенно большим (до 10^9).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-29-03021 и Российского научного фонда (проект № 22-12-00193).

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, Annual Review of Materials Research 41, 337 (2011).
2. Y. Zhou and S. Ramanathan, Proceedings of the IEEE 103, 1289 (2015).
3. L. A. Ladd and W. Paul, Solid State Communications 7, 425 (1969).
4. G. Guzman, F. Beteille, R. Morineau, and J. Livage, J.Mater. Chem. 6, 505 (1996).
5. J. Yoon, G. Lee, C. Park, B. S. Mun, and H. Ju, Applied Physics Letters 105, 083503 (2014).
6. B. S. Mun, J. Yoon, S.-K. Mo, K. Chen, N. Tamura, C. Dejoie, M. Kunz, Z. Liu, C. Park, K. Moon, and H. Ju, Applied Physics Letters 103, 061902 (2013).
7. G. M. Liao, S. Chen, L. L. Fan, Y. L. Chen, X. Q. Wang, H. Ren, Z. M. Zhang, and C. W. Zou, AIP Advances 6, 045014 (2016).
8. D. Li, A. A. Sharma, D. K. Gala, N. Shukla, H. Paik, S. Datta, D. G. Schlom, J. A. Bain, and M. Skowronski, ACS Applied Materials & Interfaces 8, 12908 (2016).
9. B. Wu, A. Zimmers, H. Aubin, R. Ghosh, Y. Liu, and R. Lopez, Physical Review B 84, 241410 (2011).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

С.И. Божко – старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук, ИФТТ РАН

А.А. Мазилкин – старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук, ИФТТ РАН

С.В. Чекмазов – инженер исследователь, кандидат физ.-мат. наук, ИФТТ РАН

Д.А. Шулятев – заведующий лабораторией, технических наук, НИТУ «МИСиС»

Н.В. Андреев – старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС»

Н.Ю. Табачкова – старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС»

А.М. Ионов – ведущий научный сотрудник, доктор физ.-мат. наук, профессор, ИФТТ РАН