

УДК 536.539.2:548:549

## СВОЙСТВА ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ КАНАЛОВ В ПЛАНАРНЫХ МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ И $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

© 2023 г. А. Н. Россоленко<sup>1</sup>, Н. А. Тулина<sup>1, \*</sup>, И. М. Шмытько<sup>1</sup>, А. А. Иванов<sup>2</sup>,  
А. В. Зотов<sup>3</sup>, И. Ю. Борисенко<sup>3</sup>, В. В. Сироткин<sup>3</sup>, В. А. Тулин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт физики твердого тела Российской академии наук”, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования

“Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук”,  
Черноголовка, Россия

\*E-mail: [tulina@issp.ac.ru](mailto:tulina@issp.ac.ru)

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

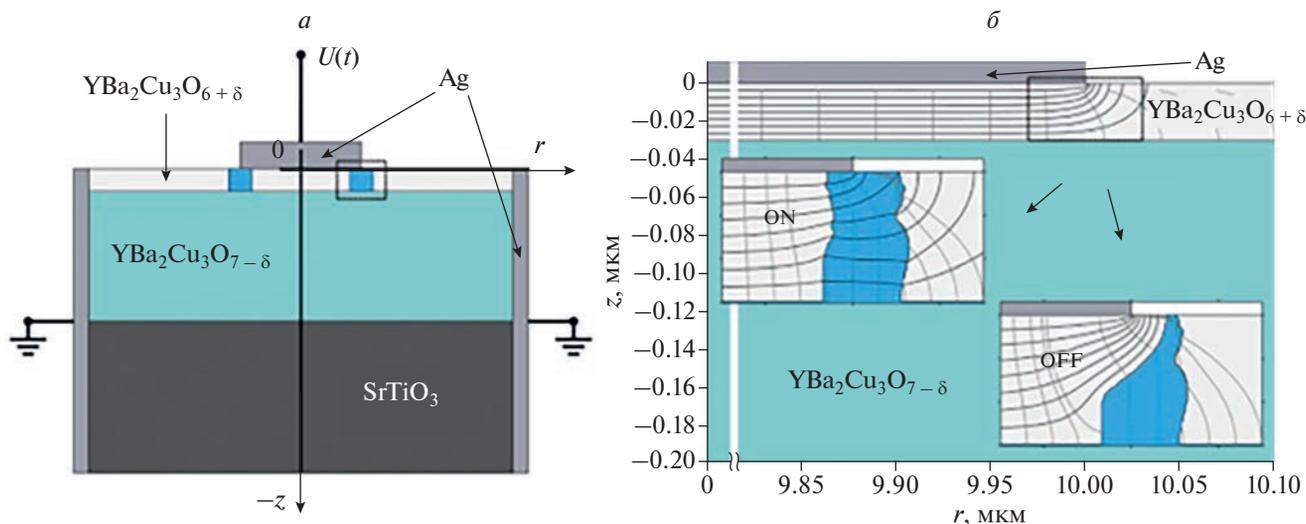
Обоснован выбор базовых материалов и изучены их функциональные свойства для разработки структуры и выяснения механизма резистивных переключений. Синтезированы мезоскопические гетероструктуры на основе эпитаксиальных ориентированных (001) пленок высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и легированного манганита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , изучены свойства каналов перколяции структур на основе этих соединений. Изучены эффекты “самоадаптирующегося электроформирования” в микроконтактных гетероструктурах на основе эпитаксиальных пленок манганита. Численные расчеты по модели критического электрического поля показали, что “самоэлектроформирование” происходит в сильных электрических полях и в зоне контакта образуется щелевая структура. Данная структура обеспечивает воспроизводимость резистивных переключений.

DOI: 10.31857/S036767652270096X, EDN: NOXZNR

### ВВЕДЕНИЕ

Современная технология, мемристоры, обладают уникальным свойством нелинейной резистивной памяти ReRAM и могут служить аналоговыми системами обработки информации с нейрноподобной структурой, а также датчиком электрофизиологической активности с возможностью одновременного накопления и энергонезависимого хранения [1, 2]. Одна из главных задач в разработке электронных структур на основе мемристоров лежит в области материаловедения. Проблема мемристоров, с точки зрения определения механизма, управляющего мемристивными свойствами различных структур, “много векторная” и определяется прежде всего функциональными свойствами материалов, из которых сделана структура. Для ReRAM материал с переключаемым сопротивлением, работающий в качестве носителя информации, является наиболее важной частью для производительности памяти.

Среди многочисленных материалов, исследованных и применяемых в качестве основы для мемристоров это простые и сложные оксиды [3]. В этой работе рассматриваются последние исследования этой возникающей памяти с точки зрения материаловедения в мемристивных структурах на основе перовскитных оксидов переходных металлов (см. [4] и ссылки там) и подчеркнута важная роль вычислительного материаловедения в исследованиях ReRAM [5]. Внедрения системы численных вычислений и многомасштабного моделирования позволило построить физическую модель возникновения перколяционных путей и обратимого переключения в исследованных мемристорах. На примере исследования мемристивных структур на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) [6–8] мы покажем, что именно дефицит кислорода в основе формирования и анализа работы мемристивных структур на основе легированных оксидных перовскитов.



**Рис. 1.** Схема структуры Ag/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, область, выделенная пунктирным прямоугольником, является активной частью структуры (а). Пример расчета распределения линий тока и потенциала при формировании метастабильных состояний включения (On) и выключения (Off) (б). На рисунках показаны линии тока и равноудаленные эквипотенциальные линии электрического поля. Вставка показывает вид канала в низкорезистивном (On) и высокорезистивном (Off) состояниях.

Три основных положения легли в основу физической модели работы мемристора на основе перовскитных систем:

- изменение резистивных свойств материала от металлических до изолятора при отклонении от кислородной стехиометрии
- деградация поверхностных свойств по кислороду на размере порядка 10 нм.
- пространственная неоднородность электрического поля в планарных выше обсуждаемых структурах металл–изолятор–металл (МИМ).

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СТРУКТУР

Существующие теоретические представления связывают большинство свойств легированных перовскитных соединений типа высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и легированных манганитов (ЛМ) степенью легирования щелочноземельным атомом [9, 10] и кислородной нестехиометрией кислорода, при этом наблюдается структура типа металл–изолятор [11, 12].

### ПЛАНАРНАЯ ГЕОМЕТРИЯ

На поверхности монокристаллов и эпитаксиальных пленок исследованных структур, ориентированных (001), в результате деградации по кислороду в резервуарах заряда возникает диэлектрический слой, на глубине порядка 10 нм. Это фундаментальное свойство позволяет использовать МИМ гетеропереходы на основе ок-

сидных соединений в создании ReRAM мемристоров в планарной геометрии, когда один электрод значительно меньше другого, например микроконтакты Шарвина [13, 14], в которых общее сопротивление структуры  $R_0$  определяется параметрами материала:  $\rho_0, \rho_k, d$

$$R_0 \approx \left( \frac{\rho_0}{2d} \right) \left\{ \left( \frac{\rho_{sk}}{\rho_i} \right) - 1 \right\} \left( \frac{z_k}{d} \right), \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр верхнего электрода,  $z_k$  – толщина переходного слоя.

При  $d < z_k$ , и  $\rho_{sk} > \rho_i$  только поверхность дает вклад в общее сопротивление контакта и определяет метастабильные состояния, которые можно использовать в электронных устройствах как электронную память. На рис. 1 проиллюстрированы вышесказанные утверждения на примере расчета растекания тока и формирования перколяционных каналов в мемристивных структурах планарного типа на основе эпитаксиальной пленки YBCO [8]. Температура и электрическое поле существенно меняют характер проводимости разных областей гетеропереходов из-за проявления нескольких механизмов: влияния электрического поля на проводимость каждой фракции и явления перегрева.

Следующие графики иллюстрируют результаты экспериментов.

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Интерфейс является деградированной по кислороду частью кристалла перовскитных соедине-

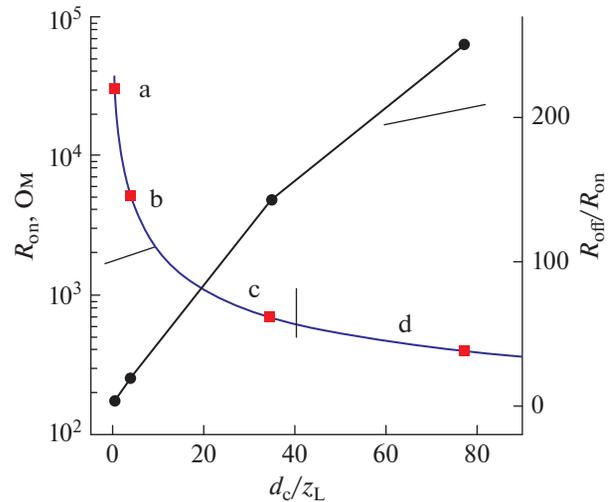
ний типа ВТСП и легированных манганитов. Наиболее вероятно, что деградацию интерфейса определяют кислородные вакансии. Влияние деградации по кислороду на свойства YBCO исследовалось методами спектроскопии и было установлено, что толщина этого слоя равна примерно  $30 \text{ \AA}$ . Из подробных структурных исследований влияния нестехиометрии кислорода на критическую температуру сверхпроводящего перехода  $T_c$ , хорошо известна связь  $T_c$  и параметра  $\delta$  [15]. Сверхпроводимость исчезает при орторомбическом-тетрагональном переходе, который происходит около  $\delta = 0.65$ . В результате поверхностный слой имеет пониженное по сравнению с объемом число носителей, то есть находится на стороне изолятора [9]. И это есть макроскопическое фазовое расслоение по терминологии работы [16]. Достижение критической напряженности электрического поля при развертке напряжения на структуре является началом двух процессов: а) на краю контакта начинает формироваться (либо распадаться при обратной полярности электрического поля) домен с повышенной плотностью носителей (диэлектрический пробой). б) параллельно, при изменении конфигурации электрического поля идет медленный процесс электродиффузии подвижных ионов, формируются туннельные каналы на барьере. От того насколько долго пройдет этот, будет зависеть отношение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ , которое характеризует память мемристинной структуры (рис. 1 и 2).

### ПЕРЕГРЕВ

Существование резистивного пика в точке Кюри и разный характер транспорта в ферромагнитной и парамагнитной области в 9-планарных структурах на основе манганитов приводит к тому, что уже небольшая поверхностная неоднородность с отличной от объема резистивностью, включенная в проводящий канал, будет приводить к локальному перегреву в этой области и переключению ВАХ с линейной зависимости тока от напряжения на нелинейную как показано на рис. 3. Особенность (отмеченная стрелкой) проявляется на ВАХ мемристоров с верхним электродом большого диаметра ( $>0.1 \text{ см}$ ). Численные расчеты показали, что такие особенности обусловлены эффектами перегрева.

### ЩЕЛЕВЫЕ СТРУКТУРЫ

Использование микроконтактов с механическим микроманипулятором позволило значительно уменьшить диаметр металлического электрода и, как следует из соотношения (1), увеличить влияние поверхности кислорода дефицитных слоев в сопротивление структуры. На рис. 4 показаны ВАХ в щелевых структурах на основе LSMO и мо-

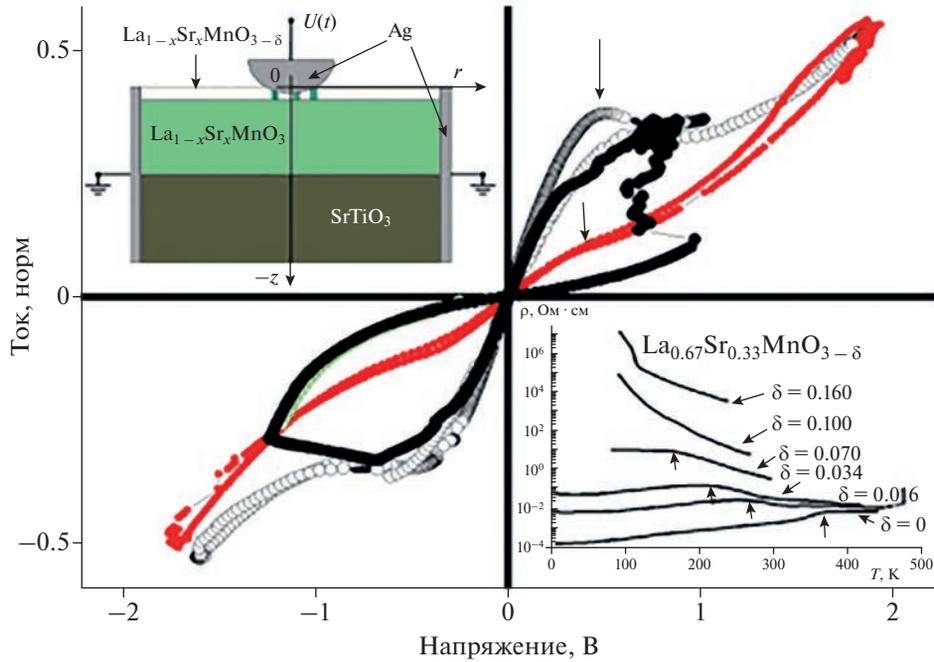


**Рис. 2.** Зависимость сопротивления перколяционного канала  $R_{\text{on}}$  от толщины проводящего канала ( $d_c$ ) в пленочных гетероструктурах на основе YBCO [9].  $R_{\text{off}}$ ,  $R_{\text{on}}$  – сопротивления метастабильных состояний,  $d_c$  – толщина проводящего канала,  $z_L = 30 \text{ нм}$ , толщина диэлектрической части.

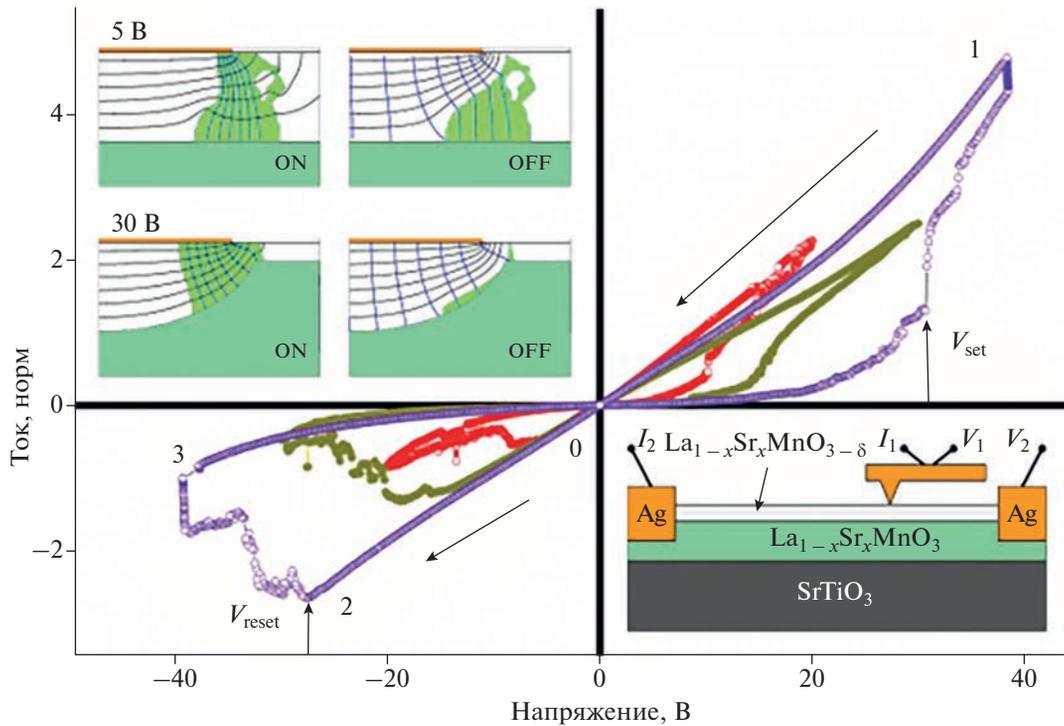
дельной расчет картины растекания тока в таких структурах. Как видно из рисунков, по мере увеличения напряжения формирование низкорезистивного состояния (перколяционного канала) происходит при более высоких напряжениях сканирования и воспроизводится. Таким образом, происходит электроформовка и самонастраивающееся переключение. Из этих исследований следует выделить несколько нетривиальных результатов. Во-первых, высокоомная ветвь ВАХ (выключенное состояние, ветвь 3–1) имеет диодный характер. Во-вторых, эффект переключения напрямую зависит от максимального тока, прошедшего через структуру, и, в-третьих, при высоких напряжениях при сканировании происходит непрерывное изменение резистивного состояния: “самоадаптирующегося электроформирования”.

Для описания наблюдаемого эффекта “самоадаптирующегося электроформирования” была разработана модифицированная модель критического поля (оригинальная модель была ранее описана в [5–8]). Предполагается, что при переходе к высоким напряжениям, приложенным к структуре, во время предварительной электроформирования происходит утолщение дефектного слоя в зоне контакта (см. рис. 4). Важно отметить, что состояния On и Off воспроизводятся при моделировании дальнейших циклических переключений

Следует подчеркнуть, что в приведенной выше модели важен выбор критического электрического поля  $E_{th}$ . Предполагается, что наиболее вероятным механизмом образования перколяционный канала является пробой диэлектрика в областях, где электрическое поле достигает критического



**Рис. 3.** Пример ВАХ мемристивной структуры Ag/LSMO<sub>δ</sub>/LSMO/SrTO с резистивными переключениями.  $d = 0.5$  см – полые кружки,  $d = 0.1$  см – красные точки,  $d = 0.01$  см – черные точки. Особенность (отмеченная стрелкой) проявляется на ВАХ мемристоров с верхним электродом большого диаметра ( $>0.1$  см). Численные расчеты показали, что такие особенности обусловлены эффектами перегрева. В левом верхнем углу схема планарной гетероструктуры с верхним электродом (распыленная пленка серебра либо механический микроконтакт). В правом нижнем углу температурная зависимость сопротивления кислород дефицитного манганита с разными кислородными индексами. Стрелками обозначена температура Кюри ферромагнитного перехода.



**Рис. 4.** Пример ВАХ мемристоров на основе щелевых структур пленок LSMO с микроконтактом механического типа в непрерывной развертке. В верхнем левом углу показан результат моделирования. Показано начальное состояние структуры (фон), а также состояния On и Off. Канал перколяции окрашен в светло-зеленый цвет. Серые кривые – это эквипотенциали, синие – линии тока.

порогового значения  $E_{th}$ . Для полупроводников существует закон, связывающий  $E_{th}$  со значением диэлектрической щели  $\Delta_g$  [17]:

$$E_{th} = 173(\Delta_g)^{2.5}. \quad (2)$$

На основе этого соотношения было выбрано  $E_{th} = 3 \cdot 10^6$  В/см. Кроме того, численные расчеты показывают, что в случае “самоадаптирующегося электроформирования” проводящий канал формируется не только на краю контакта, но и глубоко под контактом. Это приводит к образованию структуры зазора, которая сохранилась после предыдущего переключения с On на Off состояния (рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ и численный расчет полученных результатов показал, что в планарных мемристных структурах на основе монокристаллов и пленок LSMO особенности ВАХ определяются как перегревами, так и формированием перколяционного канала в кислород дефицитной области интерфейса Ag/LSMO<sub>δ</sub>. Высокомные структуры на основе эпитаксиальных пленок LSMO<sub>δ</sub> демонстрируют процессы формирования проводящего канала в области только интерфейса Ag/LSMO<sub>δ</sub>. Исследования переключений по протоколам выявило, что: высокорезистивное состояние определяет исходное состояние, переключения носят пороговый характер, низкорезистивное состояние формируется через домены тока. Наблюдены эффекты самоадаптирующегося электроформирования в микроконтактных гетероструктурах на основе эпитаксиальных пленок манганита. Численные расчеты показали, что самоэлектроформирование происходит в сильных электрических полях и в зоне контакта образуется щелевая структура. Такая структура с зазором показывает стабильные воспроизводимые переключения.

Работа выполнена в рамках темы государственных заданий Института Физики твердого тела РАН, Института проблем микроэлектроники и особочистых материалов РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Y., Wang Z., Midya R. et al.* // J. Phys. D. 2018. V. 51. Art. No. 503002.
2. *Wang C., Wu H., Gao B., Zhang et al.* // Microelectron. Engin. 2018. V. 187–188. P. 121.
3. *Perez-Tomas A.* // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. Art. No. 1970096.
4. *Tulina N.A., Ivanov A.A.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 2279.
5. *Тулина Н.А., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Иванов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 3. С. 297; *Tulina N.A., Sirotkin V.V., Borisenko I.Yu., Ivanov A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 3. P. 265.
6. *Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M. et al.* // J. Supercond. Sci. Technol. 2019. V. 32. P. 5003.
7. *Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М. и др.* // Наноиндустрия. 2019. Т. 89. С. 237.
8. *Tulina N.A., Borisenko I.Yu., Shmytko I.M. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 3695.
9. *Pickett W. E., Singh D.J., Krakauer H., Cohen R.E.* // Science. 1992. V. 255. No. 5040. P. 46.
10. *Dagotto E., Hotta N., Moreo A.* // Phys. Reports. 2001. V. 344. P. 1.
11. *Байков Ю.М., Никулин Е.И., Мелех Б.Т., Егоров В.М.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 11. С. 2018.
12. *Chaika A.N., Ionov A.M., Tulina N.A. et al.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2005. V. 148. P. 101.
13. *Yanson I.K.* // Low Temp. Phys. 1983. V. 6. P. 676.
14. *Sano Y.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 2651.
15. *Jorgensen J.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 1863.
16. *Dagotto E.* // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. P. 763.
17. *Hudgins J.* // J. Electron. Mater. 2003. V. 33. P. 471.

## Properties of percolation channels in planar memristive structures base on epitaxial films of oxide perovskite compounds $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

A. N. Rossolenko<sup>a</sup>, N. A. Tulina<sup>a, \*</sup>, I. M. Shmytko<sup>a</sup>, A. A. Ivanov<sup>b</sup>, A. V. Zotov<sup>c</sup>,  
I. Y. Borisenko<sup>c</sup>, V. V. Sirotkin<sup>c</sup>, V. A. Tulin<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Osipyan Institute of Solid-State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>b</sup> *National Research Nuclear University Moscow Engineering Physics Institute (MEPhI), Moscow, 115409 Russia*

<sup>c</sup> *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: [tulina@issp.ac.ru](mailto:tulina@issp.ac.ru)

The choice of base materials and the use of their functional properties in the development of the structure and elucidation of the mechanism of resistive switching has been analyzed. Mesoscopic heterostructures based on epitaxial oriented (001) films of high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and doped manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , were obtained, and the properties of percolation channels of structures based on these compounds were studied. The effects of “self-adapting electroforming” in microcontact heterostructures based on epitaxial films of manganite are observed. Numerical calculations using the critical electric field model have shown that “self-electroforming” occurs in strong electric fields and a gap structure is formed in the contact zone. This structure provides reproducibility of resistive switching.