

Исследование температурных свойств электрического переключателя на основе диоксида ванадия

Канд. физ.-мат. наук А. А. ВЕЛИЧКО, канд. физ.-мат. наук П. П. БОРИСКОВ,
канд. физ.-мат. наук Н. А. КУЛДИН, д-р физ.-мат. наук А. Л. ПЕРГАМЕНТ
Петрозаводский государственный университет
185910, Республика Карелия, Петрозаводск, пр. Ленина, 33

The research investigates the temperature dependence of electrical switching threshold for a thin-film vanadium dioxide sandwich structure in a wide temperature range from 15 K to 340 K. The experimental data are analyzed by means of numerical simulation of the switching process. High-field effects are found to significantly influence the development of switching in vanadium dioxide in the low-temperature region.

Key words: superconductivity, diffusion, cryorefrigerator thermal conductivity, Mott's switch.

Ключевые слова: сверхпроводимость, диффузия, криорефрижератор, теплопроводность, переход Мотта.

Введение

Одно из перспективных направлений современной микроэлектроники связано с совмещением традиционных полупроводников с материалами, в которых проявляются такие яркие физические явления, как, например, сверхпроводимость, различные формы спинового упорядочения в магнитных материалах, оптические и фотозелектрические процессы в оптически активных веществах, мезоскопические явления, переходы металл–изолятор.

Перспективными материалами с этой точки зрения являются оксиды переходных металлов. Переходные металлы, проявляя переменную валентность в соединениях с кислородом, образуют, как правило, целый ряд оксидов, обладающих широким спектром физических свойств. В частности, по типу проводимости эти вещества могут быть как диэлектриками или полупроводниками, так и металлами и даже сверхпроводниками. Для многих оксидов переходных металлов характерно также явление электрического переключения, связанное с развитием токовых неустойчивостей в материале с фазовым переходом металл–изолятор (ФПМИ), которое потенциально перспективно для создания различных приборов и устройств.

В диокside ванадия при достижении температуры $T_t \approx 340$ К наблюдается резкий и обратимый скачок

проводимости (ФПМИ) с температурным гистерезисом $\Delta T \approx 5$ –40 К в зависимости от степени стехиометричности материала [1]. В ряде работ [2–4] нами было показано, что приложении достаточно сильного электрического поля к аморфной анодной пленке оксида ванадия (VO_x) под электродом формируется кристаллический канал диоксида ванадия с ФПМИ и эффектом переключения в виде вольт-амперной характеристики (ВАХ) с участком отрицательного дифференциального сопротивления. В этом случае можно говорить об электрополевой модификации материала, которая является результатом диффузии атомов металла и кислорода в пленке в условиях сильного (до температур плавления) локального джоулева разогрева протекающим током.

Важным вопросом в исследовании эффекта переключения как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения является определение температурной зависимости электрического порога переключения в широком диапазоне температур.

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований температурных характеристик переключения в тонкопленочной сэндвич-структуре на основе диоксида ванадия и численное моделирование распределения температуры, поля и концентрации электронов в канале структуры в зависимости от окружающей температуры (15–340 К) и приложенного напряжения.

Экспериментальные исследования температурных характеристик переключения

Экспериментальное получение пленок ванадия методом реактивного распыления и их последующее анодное окисление, а также электрическая формовка канала VO_2 описаны нами в ряде работ [2–4].

Блок-схема установки для четырехзондовой методики измерения ВАХ приведена на рис. 1. Образец помещался в криостат–термостат микрокриорефрижератора МСМР–110–3,2/20, принцип действия которого основан на эффекте охлаждения криогенита в цикле Гиффорда–Макмагона. Система является замкнутой по рабочему телу (газообразный гелий). Образец располагался на медном фланце охладителя криорефрижератора в вакуумном криостате. Для нагревания образцов использовался плоский резистивный нагреватель, позволяющий регулировать температуру в диапазоне от 300 К и выше, а также при необходимости охлаждать образец ниже комнатной температуры при помощи элемента Пельтье. В диапазоне 15–300 К температура измерялась входящей в комплект криорефрижератора термопарой медь–золото, а в диапазоне 77–340 К – термопарой медь–константан. В последнем случае использовались стандартные градиуровочные таблицы с поправками по градиировке в реперных точках. ТермоЭДС измерялась цифровым вольтметром Щ31 с точностью до $0,5\mu\text{V}$. Погрешность измерения температуры, связанная в основном с неоднородностью нагрева, при комнатной температуре и ниже не превышала 0,5 К.

На рис. 2 приведены некоторые характеристики из семейства ВАХ, полученные при различных окружающих температурах T_o . Как видно, с ростом окружающей температуры падает пороговое напряжение переключения.

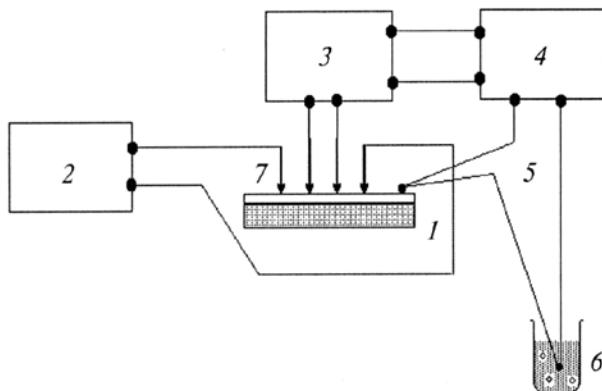


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения удельной проводимости: 1 – образец; 2 – источник тока; 3 – измеритель напряжения (Щ31); 4 – двухкоординатный самописец; 5 – дифференциальная термопара (медь–константан); 6 – дьюар с жидким азотом; 7 – система электродов

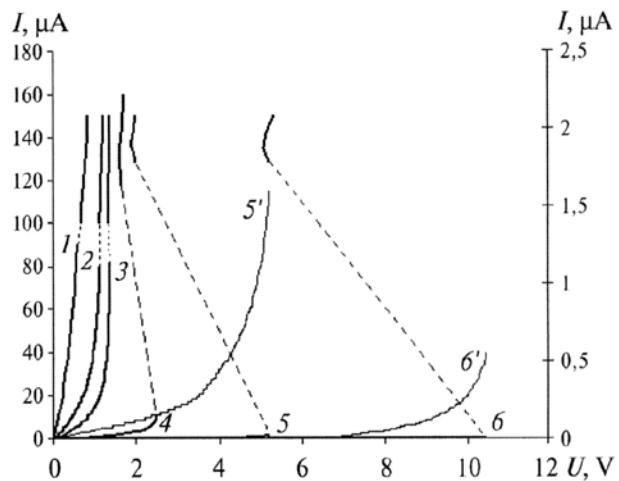


Рис. 2. Экспериментальные ВАХ переключателя при различной температуре окружающей среды T_o :
1 – 293 K; 2 – 241 K; 3 – 211 K; 4 – 144 K; 5 – 91 K; 6 – 15 K;
5', 6' – низкопроводящие участки, соответствующие ВАХ 5, 6
в увеличенном масштабе (правая шкала). Пунктиром
обозначены неустойчивые участки ВАХ

Отметим, что при температурах выше комнатных эффект переключения отсутствует. Выбор правильной модели переключения в рассматриваемой структуре может быть обоснован реальными оценками величины температуры и поля в момент достижения порогового напряжения.

Численное моделирование переключения

Модельная схема переключателя в виде сэндвич-структуры показана на рис. 3. Канал, образованный в пленке в ходе формовки, представляет собой цилиндр радиуса R_k и высоты L (L – толщина пленки), значения которых были экспериментально измерены с помощью эллипсометра (L) и оптического микроскопа (R_k). Кроме того, R_k можно оценить из величины сопротивления высокомоменного состояния с учетом удельного сопротивления VO_2 [4]. Торцы цилиндра контактировали с ванадиевым и алюминиевым электродами, а его боковая

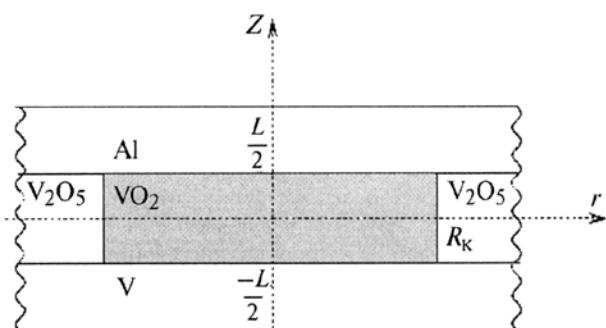


Рис. 3. Модельная схема переключателя
($R_k = 0,65\mu\text{m}$; $L = 0,18\mu\text{m}$)

поверхность — с высокоомным аморфным слоем высшего оксида ванадия (V_2O_5). Предполагалось, что канал переключателя однороден по составу и состоит из VO_2 .

Температурные зависимости теплопроводности ванадия и алюминия, взятые из справочника [5], для проведения численного расчета были аппроксимированы непрерывными функциями. Предполагалось, что боковая поверхность (V_2O_5) и канал переключателя имели одинаковую теплопроводность $\chi(T)$, которая оценивалась по температурной зависимости теплоемкости $c(T)$ для VO_2 [6] из соотношения $\chi(T) \sim c(T)$. Коэффициент пропорциональности подбирался из условия совпадения расчетной и экспериментальной ВАХ при $T_o = 293$ К.

Система уравнений (в цилиндрической системе координат), описывающая изменение температуры в образце при протекании тока, включала уравнение теплопроводности, которое можно записать как

$$\chi(T)\Delta T = -\frac{\partial\chi(T)}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] - Q_j, \quad (1)$$

где $Q_j = \sigma(T, E)E^2$ — теплота джоулева нагрева,

$$E^2 = E_r^2 + E_z^2 = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z} \right)^2 \quad (2)$$

и уравнение непрерывности тока

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{j} &= \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r\sigma(T, E) \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) \right] + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left[\sigma(T, E) \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right] = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Методом разностной аппроксимации в сочетании с итерационной прогонкой находилось численное решение уравнений (1–3), удовлетворяющее условиям сшивки потока тепла и линий тока на границах областей и равенства температуры на границе сетки температуре окружения. При этом использовалась сетка с переменным шагом и достаточно удаленной от центра канала границей. Алгоритм расчета был проверен на моделях, для которых имеются аналитические решения.

Полученные расчетные решения существенным образом зависели от проводимости канала. В качестве первого приближения проводимость моделировалась экспериментальной зависимостью от температуры $\sigma_0(T)$, измеренной для слабых электрических полей. Было получено, что в области высоких температур экспериментальные ВАХ можно аппроксимировать модельными кривыми, а температура канала стремится к T_t при напряжении, стремящемся к порогу переключения. Однако в области низких температур решения, удовлетворяющие экспериментальным ВАХ, были невозможны. Это говорит о том,

что простая термисторная модель неустойчивости, учитывающая наличие в системе положительной обратной связи, обусловленной увеличением проводимости с ростом температуры при джоулевом разогреве материала, не может объяснить всю совокупность полученных результатов.

Мы предположили, что в области сильных полей (низких температур) основной вклад дает сильнополевое увеличение концентрации носителей и проводимость определяется зависимостью вида

$$\sigma(T, E) = \sigma_0(T)f(E, T). \quad (4)$$

Исследовались различные механизмы сильнополевого увеличения концентрации: эффекты Шоттки, Пула и Пула–Френкеля, тунNELНЫЙ эффект. Наилучшее согласие с экспериментом было получено для зависимости (4), где $f(E, T) = \exp \left\{ \alpha(\sqrt{E} - \sqrt{E_p})/k_B T \right\}$ при $E \geq E_p$ и $f(E, T) = 1$ при $E < E_p$, где E_p — пороговое поле, начиная с которого наблюдалось заметное отклонение ВАХ от закона Ома; α — эмпирическая константа, подбираемая из условия совпадения экспериментальных и расчетных ВАХ; k_B — постоянная Больцмана. На наш взгляд, она ближе всего соответствует эффекту Пула–Френкеля. При этом роль донорных центров в подобной структуре могут играть дефекты нестехиометрии типа кислородных вакансий.

Влияние неравновесных носителей заряда на ФПМИ обычно трактуется в рамках перехода Мотта [1], в котором снижение T_t обусловлено усилением эффекта экранирования кулоновского потенциала дополнительными свободными электронами. Подобное рассмотрение предполагает, что необходимым и достаточным условием ФПМИ является достижение определенной критической концентрации n_c . В рамках механизма ФПМИ, основанного на межэлектронных корреляциях, величину n_c можно оценить из моттовского критерия [1]: $n_c \sim 10^{18}–10^{19} \text{ см}^{-3}$ для VO_2 [4]. Отметим, что данное значение n_c практически совпадает с концентрацией носителей в полупроводниковой фазе двуокиси ванадия при $T \rightarrow T_t$: $n_s \sim 10^{18}–10^{19} \text{ см}^{-3}$ [1].

Для проверки возможности объяснения полученных результатов в рамках перехода Мотта проводилось численное моделирование распределения концентрации электронов проводимости ($n = \sigma/e\mu$, где μ — подвижность) в канале переключателя. Подвижность в кристаллической двуокиси ванадия, полученной различными методами, меняется в пределах $1–10 \text{ см}^2/\text{Vs}$ и практически не зависит от температуры [4]. Для расчетов было выбрано значение $\mu = 1 \text{ см}^2/\text{Vs}$. Результаты расчетов приведены на рис. 4 в виде зависимости максимально го значения n в канале переключателя от окружающей температуры. Видно, что для $T_o \geq 200$ К $n \approx n_c$, тогда как для низких температур концентрация электронов существенно ниже критического значения.

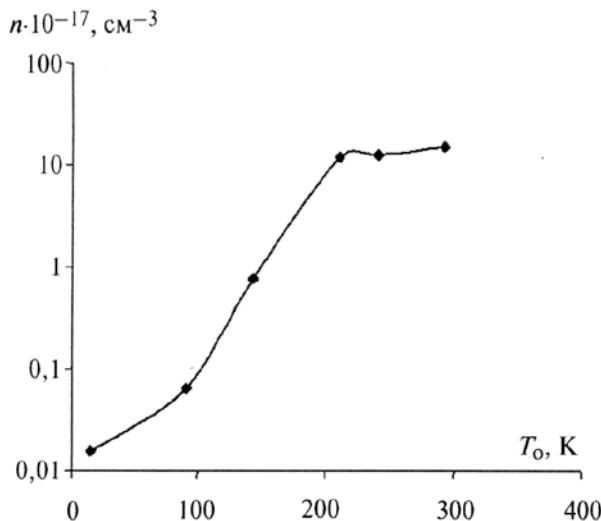


Рис. 4. Зависимость максимальной концентрации электронов n в канале в момент переключения от окружающей температуры T_0

Выводы

На основании представленного исследования можно сделать вывод, что процесс переключения в сандвич-структурах на основе VO_2 описывается в рамках единого механизма, который представляет собой развитие ФПМИ в момент переключения. Однако переход в металлическое состояние определяется совокупностью факторов: температурой, полем и концентрацией носителей, относительный вклад которых определяется температурой окружения.

Высокотемпературные ВАХ хорошо согласуются с простой термисторной моделью. В этом случае переключение происходит при температурах, близких к T_t , а концентрация свободных носителей по порядку величины совпадает с критической концентрацией перехода Мотта. В области средних полей ($T_0 \sim 200 \text{ K}$) температура перехода меньше равновесной T_t , а $n = n_c$. Для низкотемпературных ВАХ на фоне джоулева разогрева существенно влияние сильнополевых эффектов, при которых температура материала при переключении значительно меньше T_t , а концентрация не удовлетворяет моттовскому критерию. Последнее условие позволяет предполо-

жить, что в предпороговой области при низких температурах и высоких электрических полях в процесс полевого увеличения концентрации носителей по механизму Пула–Френкеля включается параллельный механизм, который предполагает прямое полевое воздействие на электронный энергетический спектр и в конечном итоге на температуру ФПМИ [7].

Представленные результаты показывают возможное влияние поля на ФПМИ в различных экспериментальных ситуациях, что позволяет рассматривать пленочные структуры на основе диоксида ванадия потенциальными базовыми элементами для быстродействующих устройств микро- и оптоэлектроники.

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования России по ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы» проектов № 4978, 8051, по конкурсу № НК-140П «Создание электронной компонентной базы» по проблеме «Оптимизация свойств оксидных пленок для применения в 3D энергонезависимой памяти», по конкурсу № НК-206П «Нанотехнологии и наноматериалы» по проблеме «Исследование модификации структуры, состава и физико-химических свойств оксидов ванадия в тонкопленочных микро- иnanoструктурах», а также при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) № RUX0-013-PZ-06.

Список литературы

1. Mott H. F. Переходы металл–изолятор. — М.: Наука, 1979.
2. Chudnovskii F. A., Stefanovich G. B. // J. Solid State Chem. 1992. V. 98.
3. Pergament A. L., Stefanovich G. B. // Thin Solid Films. 1998. V. 322.
4. Пергамент А. Л. Эффект переключения в оксидах переходных металлов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Санкт-Петербург, 1994.
5. Теплопроводность твердых тел: Справ. / Под ред. А. С. Охтина. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
6. Березовский Г. А., Лукашук Е. И. Термодинамические свойства диоксида ванадия в интервале 6–360 К / Препринт АН ССР. Сиб. отд-ние. — Новосибирск: Ин-т неорганической химии, 1990.
7. Борисков П. П., Величко А. А., Стефанович Г. Б. // ФТГ. 2004. Т. 46. № 5.