

ВЛАДИМИР ПАНТЕЛЕЙМОНОВИЧ МАЛИНЕНКО
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
vmal@psu.karelia.ru

АЛЕКСАНДР ЛЕОНИДОВИЧ ПЕРГАМЕНТ
доктор физико-математических наук, профессор кафедры информационно-измерительных систем физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
aperg@psu.karelia.ru

АЛЕКСАНДР ОЛЕГОВИЧ ГОРБАКОВ
магистр техники и технологии кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
akeldema@gmail.com

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА*

Тонкие пленки оксида молибдена получены методами термического вакуумного испарения и анодного окисления. Представлены результаты рентгеноструктурного анализа, исследования оптических и электрофизических свойств. Показано, что исходный оксид, получаемый осаждением в вакууме, представляет собой аморфный MoO_3 . В структурах металл-оксид-металл (МОМ) с пленками оксидов Мо, полученных обоими способами, обнаружен эффект электрического переключения с S-образной ВАХ. Обосновывается гипотеза, согласно которой механизм переключения связан с развитием электрической неустойчивости, обусловленной переходом изолятор-металл в Mo_8O_{23} . Канал переключения, содержащий данный оксид низшей валентности, образуется в исходной пленке в процессе электрической формовки МОМ-структуры.

Ключевые слова: эффект переключения, переход металл-изолятор, оксиды молибдена

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды переходных металлов (ОПМ) представляют один из наиболее перспективных классов веществ с точки зрения их использования для конструирования элементов электронной техники [12]. Система молибден-кислород, как и большинство ОПМ, образует плеяду оксидов с переменной валентностью катиона, которая характеризуется разнообразными структурными состояниями и физико-химическими свойствами [10], [17]. Основными бинарными оксидами, которые образует молибден, являются MoO_2 и MoO_3 .

Диоксид молибдена кристаллизуется в моноклинной структуре, образованной бесконечными цепочками искаженных октаэдров MoO_6 , соединенных гранями между собой за счет сил Ван-дер-Ваальса. Триоксид молибдена MoO_3 имеет слоистый тип структуры, основным составным элементом которой является двойной октаэдр со связующим звеном MoO_6 (рис. 1) [17], [22]. Триоксид молибдена имеет несколько полиморфных модификаций, из которых наиболее термодинамически стабильной является α - MoO_3 (пространственная группа $Pnma$). При понижении отношения содержания кислорода к содер-

жанию металла ниже 2,9 может образоваться один из семи стабильных или метастабильных субоксидов: Mo_3O_{18} , Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , Mo_7O_{47} , η - Mo_4O_{11} и γ - Mo_4O_{11} [22].

Стехиометрический MoO_3 является диэлектриком с шириной запрещенной зоны ~ 3 эВ [10]. При восстановлении оксида путем создания дефицита кислорода или введением атомов донорной примеси возникают дополнительные донорные уровни у дна зоны проводимости, следовательно, восстановленный оксид ведет

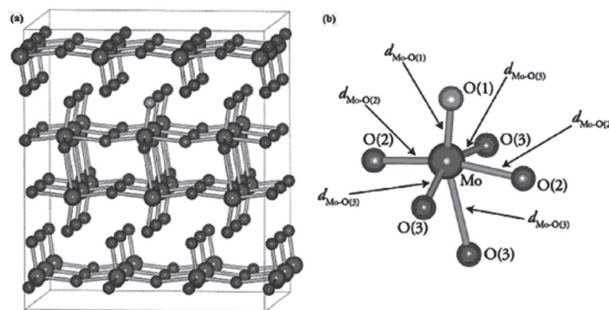


Рис. 1. а – кристаллическая структура орторомбического MoO_3 , демонстрирующая слоистость структуры вдоль направления (010); б – искаженный октаэдр MoO_6

себя как полупроводник. Поликристаллический MoO_3 , так же как и монокристалл, имеет серо-желтую окраску и наименьшую величину края поглощения при 440 нм, что соответствует наименьшему значению ширины запрещенной зоны в 2,8 эВ [25], таким образом, ширина запрещенной зоны зависит от кристаллического состояния и стехиометрии. Значение проводимости оксидов молибдена варьируется от диэлектрического у MoO_3 к полупроводниковому у $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ (удельное сопротивление $\rho = 78,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и вплоть до металлического, как у $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ($\rho = 1,66 \times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) [25]. Диоксид молибдена также проявляет металлические свойства [10], [25] (для объемных образцов $\rho = 8,8 \times 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре [17]).

Благодаря своим особым физико-химическим свойствам оксиды молибдена могут найти применение в таких устройствах электронной техники, как электрохромные индикаторы и дисплеи, обратимые катоды литиевых батарей, газовые сенсоры, элементы памяти и др. [17], [22]. Так, резистивное переключение с памятью в структурах на основе оксидов Мо наблюдалось в целом ряде работ [5], [14], а эффекты фото- и электрохромизма в MoO_3 описаны в [2], [15].

В некоторых оксидах молибдена и родственных соединениях наблюдаются также фазовые переходы металл-изолятор (ПМИ). В частности, в Mo_8O_{23} имеет место двухстадийный структурный ПМИ с образованием волн зарядовой плотности (ВЗП) при $T_{c1} = 315 \text{ К}$ и $T_{c2} = 285 \text{ К}$ [13], а в $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ – аналогичный переход при температурах соответственно 109 и 35 К [24]. Отметим также сообщения относительно ПМИ Мотта в $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (где R – редкоземельный элемент) [18], перехода Пайерлса в квазиодномерной калий-молибденовой бронзе $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ [16] и электронно-индуцированного ПМИ в квазидвумерном однослойном сульфиде молибдена MoS_2 [21]. В работе [23] обнаружен ПМИ при $T_c = 380 \text{ К}$, связанный с упорядочением водорода в бронзе $\text{H}_{0,33}\text{MoO}_3$, в отличие от бронз A_xMoO_3 (где A – щелочной металл) и низших оксидов молибдена (то есть упоминавшихся выше Mo_4O_{11} и Mo_8O_{23}), в которых низкотемпературные пайерлсовские переходы обусловлены неустойчивостью поверхности Ферми и образованием ВЗП [8].

Отметим, что электрические неустойчивости типа переключения с памятью наблюдаются во многих ОПМ [3], [14], [20]. Основные обсуждаемые в литературе модели механизма ReRAM (resistive random access memory – резистивная память с произвольной выборкой) в оксидных структурах – это модели роста и разрыва под действием электрического тока металлического шнура в оксидной матрице либо редокс-процессов с образованием высокопроводящих или низкопроводящих локальных включений, отвечающих той или иной кислородной стехиоме-

трии [20]. Таким образом, явление переключения с памятью связано, скорее всего, с ионным транспортом [20], [26]. С другой стороны, для объяснения механизма переключения в структурах на основе ОПМ иногда привлекается также идеология ПМИ [7]. Здесь уместно будет также упомянуть работы, в которых обсуждается эффект памяти в материале с ПМИ (диоксиде ванадия), связанный с наличием гистерезиса в температурной зависимости проводимости [12], [28].

Вместе с тем обусловленное переходом изолятор-металл пороговое моностабильное переключение (то есть без эффекта памяти) также характерно для целого ряда ОПМ [9], [20]. Именно поэтому исследование порогового переключения в оксиде молибдена и его возможной связи с явлением ПМИ представляет значительный научный и практический интерес. В связи с вышесказанным цель данной работы заключалась в изучении электрических свойств тонкопленочных МОМ (металл-оксид-металл) структур на основе оксида молибдена и выявлении основных закономерностей эффекта электрического переключения в них.

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследуемые образцы тонких пленок оксида молибдена получали двумя способами: анодным оксидированием [1] и термическим напылением в вакууме.

Анодирование молибдена проводили в электролите на основе ацетона, состав которого соответствовал электролиту для анодирования ванадия (22 г бензойной кислоты плюс 40 мл перенасыщенного водного раствора тетраборнокислого натрия на литр ацетона) [6]. Предварительную очистку поверхности молибденовых образцов производили химическим травлением в 5% водном растворе соляной кислоты, после чего тщательно промывали в проточной и дистиллированной воде и сушили в потоке горячего воздуха. После анодирования оксид очень чувствителен к воде и водяным парам. Кроме того, после извлечения образца из ячейки остатки электролита за счет быстрого испарения ацетона агрессивно воздействовали на оксид, формируя неоднородную поверхность. Поэтому после окисления в электролите образцы промывались в чистом ацетоне и быстро высушивались. Анодное окисление проводилось в гальваностатическом режиме, сила тока составляла $I_a = 70 \text{ мА}$ (при площади окисляемой поверхности $\sim 1 \text{ см}^2$), а время окисления – 5–10 мин. При этом напряжение V_a на электрохимической ячейке росло до значений порядка 30–35 В за первые несколько десятков секунд и выходило на насыщение. Такое необычное поведение V_a (отсутствие линейного роста) и относительно высокие значения I_a могут быть

связаны с высокой электронной проводимостью продукта окисления (в состав которого могут входить низшие оксиды молибдена, например Mo_4O_{11} и MoO_2 , с относительно высокой электронной проводимостью) и возможным растворением пленки. Тот факт, что анодный оксид молибдена содержит низшие оксиды, подтверждается экспериментально данными работы [11], где показано, что степень окисления молибдена в анодных оксидных пленках (АОП) меньше +6, и может быть обоснован теоретически с точки зрения термодинамики процесса: образование неопределенного оксида MoO_2 является энергетически более выгодным, чем MoO_3 [19].

Напыленные образцы для исследований изготавливали методом термического испарения в вакууме (10^{-4} Торр) тонких слоев MoO_3 на подложке из тантала или стекла для соответственно электрофизических и оптических исследований, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Пленка наносилась путем испарения порошка MoO_3 (ЧДА) из специального испарителя закрытого типа, изготовленного из тантала толщиной 0,2 мм. Все подложки подвергались предварительной обработке в спирте, после чего они промывались в дистиллированной воде и сушились, окончательная термическая обработка проводилась непосредственно в рабочей камере установки ВУП-5М, где они нагревались до температуры 400 °С. Толщина напыленных слоев определялась из интерференционных спектров пропускания и отражения и составляла 300–800 нм.

Исследование электрофизических свойств методом вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось в сэндвич-геометрии структур с прижимным верхним электродом из Au проволоки, а базовым («нижним») электродом служил подслон молибдена (в случае анодного оксида) или металлический тантал. Образцы предварительно подвергались электроформовке, для чего в течение определенного времени на них подавалось переменное напряжение, близкое к пробивному. Процесс электроформовки и ВАХ после формовки исследовались осциллографическим методом в режиме динамических ВАХ с применением цифрового осциллографа OWON PDS 50226 и записью данных в ПК. Рентгенографические исследования проводились на установке ДРОН-6 при использовании FeK_α -излучения. Измерения спектральных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания – с помощью спектрофотометра СФ-56 в диапазоне длин волн 200–1100 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования фазового состава и структуры вакуумно-напыленных образцов методом рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 2. Из рентгенограммы видно,

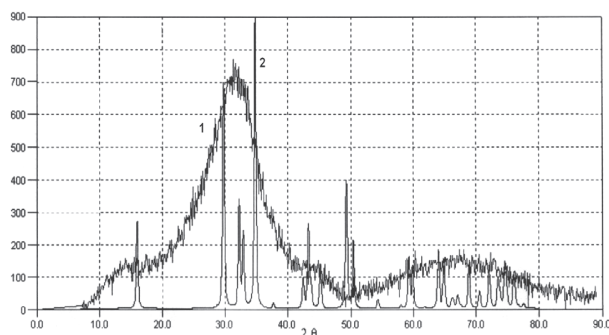


Рис. 2. Рентгенограмма пленки оксида молибдена (1) в сравнении с эталоном (2) кристаллического MoO_3

что положения группы наиболее сильных отражений, наблюдающихся на рентгенограмме кристаллического оксида MoO_3 , соответствуют диапазону углов рассеяния, в области которых наблюдается первый диффузный максимум исследуемого аморфного оксида молибдена. Таким образом, полученные образцы представляют собой аморфный MoO_3 с небольшой нестехиометрией по кислороду.

Анодные оксидные пленки на Mo, так же как и напыленные в вакууме, являются аморфными (или аморфно-микрокристаллическими – согласно литературным данным [6]), но их состав соответствует, как говорилось выше, скорее MoO_2 , а не высшему оксиду. На рис. 3 показаны спектры отражения и пропускания для одного из образцов. Обработка экспериментальных данных с помощью метода огибающих интерференционных экстремумов [27] позволила установить толщину пленки, которая оказалась равной (620 ± 50) нм, а край поглощения в области $\lambda \approx 400$ нм свидетельствует о том, что фазовый состав оксида соответствует MoO_3 с шириной запрещенной зоны ~ 3 эВ.

ВАХ исходных структур на основе как анодных, так и напыленных пленок не содержат участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением, которые появляются только в результате электрической формовки. При элек-

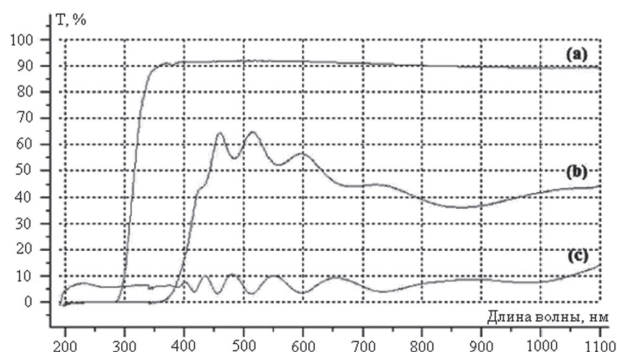


Рис. 3. Спектры образца, полученного методом вакуумного напыления: а) коэффициент пропускания подложки (стекло); б) пропускание; в) отражение пленки оксида молибдена на стекле

троформовке структуры на переменном токе динамика изменения проводимости во время формовки, переход образца в новое высокопроводящее состояние, появление отрицательной дифференциальной проводимости с характерной S-образной ВАХ и устойчивыми параметрами, а также изменение ВАХ при дальнейшем увеличении тока наблюдались на экране осциллографа. На первом этапе формовки ток обычно был ограничен выбором соответствующего последовательно включенного резистора R_n (10^4 – 10^6 Ом). Скорость развертки амплитуды переменного напряжения при формовке составляла ~ 10 В/с.

Воздействие на исходные структуры сильного электрического поля (10^6 – 10^7 В/см) приводит к значительному и необратимому росту проводимости структуры на основе оксида Мо и трансформации ВАХ к S-образному виду. Этот процесс качественно подобен электроформовке в переключателях на основе других ОПМ [20]. Первый этап электроформовки, таким образом, подобен электрическому пробую, в результате которого, однако, при соответствующем ограничении тока после пробоя образуется не обычный канал пробоя (с металлической проводимостью и без каких-либо особенностей на ВАХ), а канал переключения. Появление S-образной ВАХ наблюдается либо непосредственно после этого первого этапа, либо после повторного увеличения тока до нескольких десятков миллиампер. При еще большем увеличении тока ВАХ видоизменяется до полной стабилизации параметров, то есть когда ее форма перестает изменяться при циклическом изменении напряжения. Результатом такой «электротренировки» является стабильная переключательная структура, обладающая ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением S-типа и достаточно большим скачком сопротивления (рис. 4).

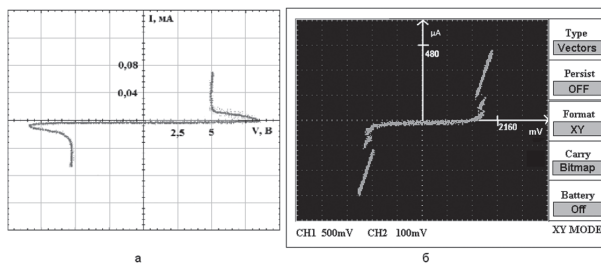


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики МОМ-структур с напыленной (а) и анодной (б) пленками оксида молибдена после их электроформовки. На рисунке (б) напряжение переключения составляет $V_{th} = 1,8$ В

Кривые ВАХ для напыленных и анодных пленок качественно подобны, однако наблюдается значительное количественное различие в их пороговых параметрах. Так, напряжение переключения V_{th} для АОП составляет ~ 2 В (рис. 4б),

тогда как для пленок, полученных методом термического испарения, $V_{th} \sim 10$ В (рис. 4а). Такое различие можно объяснить разницей в толщине пленок. Ввиду неоднородности толщины АОП (о чем можно было судить по неоднородности интерференционной окраски), их толщина не измерялась. Однако максимальную (в предположении стопроцентной эффективности реакции анодного окисления) толщину можно оценить из закона Фарадея [1]:

$$d = \frac{\mu I_a t}{4e\rho S F}, \quad (1)$$

где $\mu = 128$ г/моль и $\rho = 6,5$ г/см³ – это соответственно молярная масса и плотность MoO_2 , а e и F – элементарный заряд и число Фарадея. Для $I_a = 70$ мА и $t = 10$ мин. из (1) получаем $d \sim 20$ нм, что существенно меньше соответствующего значения для напыленных пленок, а в результате и пороговое напряжение для АОП меньше.

Отметим, что в отличие от большинства других ОПМ процесс электроформовки в структурах на основе Мо был затруднен, так же как, например, и в структурах на основе оксида марганца [4], то есть зачастую происходил обычный электрический пробой, а не формирование канала переключения. При этом для пленок, полученных методом вакуумного напыления, процесс электроформовки и переключение отличались большей стабильностью, что позволило в этом случае проследить динамику трансформации ВАХ при изменении температуры. Оказалось, что с ростом T пороговое напряжение уменьшается, происходит вырождение участка отрицательного сопротивления в области $T = T_0 \sim 300$ – 320 К, и при еще более высоких температурах переключение исчезает (рис. 5).

Известно [9], что при формовке происходит образование под электродом канала переключения за счет кристаллизации и частичного вос-

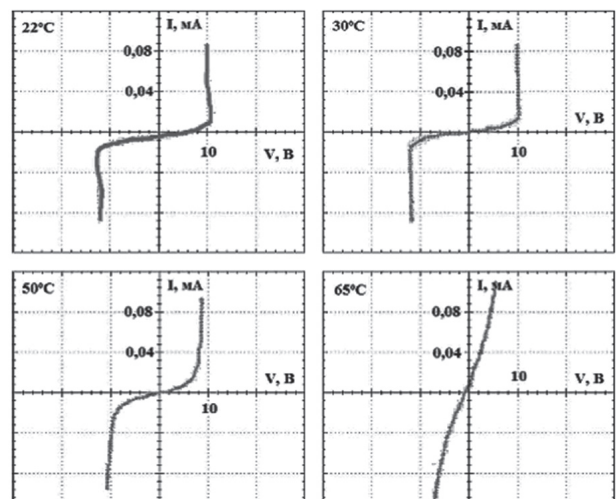


Рис. 5. ВАХ структур Ta– MoO_x –Au при различных температурах

становления исходного оксида. В случае электроформовки структур на основе оксидов V, Nb, Ti и Fe наиболее энергетически выгодным (с точки зрения минимума энергии Гиббса ΔG_r в соответствующих реакциях восстановления высших оксидов) является образование каналов переключения, состоящих из $VO_{2.2}$, Ti_2O_3 , $NbO_{2.2}$, Fe_3O_4 [9], а общим для всех указанных соединений является наличие в них ПМИ. При этом пороговое напряжение уменьшается с ростом температуры и стремится к нулю при T_c , соответствующей температуре ПМИ T_c для каждого из указанных соединений. Можно предположить, что в случае Mo также происходит образование канала, состоящего из материала с ПМИ, что и является причиной переключения с S-образной ВАХ (см. рис. 4).

Краткий обзор материалов с ПМИ в семействе соединений молибдена, представленный выше, показывает, что наиболее подходящим кандидатом на роль такого «каналообразующего» соединения является оксид Mo_8O_{23} , так как в этом случае T_{cl} практически совпадает с T_0 . Образование же при формовке других соединений молибдена (например, пироксенов, бронз, сульфидов или халькогенидных стекол), проявляющих ПМИ с близкими по порядку величины температурами перехода, невозможно ввиду отсутствия необходимых для этого химических элементов (то есть редких земель, водорода или щелочных металлов, серы и теллура) в составе как самой оксидной пленки, так и электродов (Au, Ta, Mo).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты по переключению из высокоомного в низкоомное состояние с отрицательной дифференциальной проводимостью S-образного типа в оксидах молибдена, полученных как термическим напылением в вакууме, так и электрохимическим анодным окислением, связано, по-видимому, с фазовым переходом металл-изолятор в канале переключения, состоящим полностью или частично из низшего оксида Mo_8O_{23} , образующимся в исходной пленке в процессе электроформовки. При протекании тока происходит нагрев канала переключения до температуры ПМИ $T_{cl} = 315$ K [13] и переключение структуры в металлическое низкоомное состояние. При электроформовке происходят изменения стехиометрии оксида по кислороду в канале проводимости, обусловленные ионными процессами в сильных электрических полях, близких к полям электрического пробоя МОМ-структуры. Картина процесса аналогична той, что наблюдается в материалах с переходом металл-изолятор, и характерна для большинства оксидов переходных металлов [4], [9], [16], [20]. Полученные результаты относительно порогового переключения в тонкопленочных МОМ-структурах на основе оксидов молибдена указывают на возможность использования данного материала в микро- и наноструктурах элементов переключения и памяти приборов оксидной электроники.

Выражаем благодарность Л. А. Алешиной за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг., Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013)», государственные контракты № 16.740.11.0562, № 14.В37.21.0747, № 14.В37.21.1066, № 14.В37.21.0755, а также в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России и заказом Департамента научных и научно-педагогических кадров университету на оказание услуг № 2.3282.2011 и № 2.2774.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С. А., Белов А. Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. М.: Высшее образование, 2009. 272 с.
2. Гаврилюк А. И., Секушин Н. А. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Л.: Наука, 1990. 100 с.
3. Пергамент А. Л., Болдин П. А., Колчигин В. В., Стефанович Т. Г. Бистабильное переключение и эффекты памяти в оксидах переходных металлов // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2011. № 8 (121). С. 118–120.
4. Пергамент А. Л., Малиненко В. П., Алёшина Л. А., Колчигин В. В. Фазовый переход металл-изолятор и электрическое переключение в диоксиде марганца // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 12. С. 2354–2358.
5. Arita M., Kaji H., Fujii T., Takahashi Y. Resistance switching properties of molybdenum oxide films // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520. P. 4762–4767.
6. Arora M. R., Kelly R. The structure and stoichiometry of anodic films on V, Nb, Ta, Mo and W // J. Mater. Sci. 1977. Vol. 12. P. 1673–1684.
7. Balatti S., Larentis S., Gilmer D. C., Ielmini D. Multiple Memory States in Resistive Switching Devices Through Controlled Size and Orientation of the Conductive Filament // Adv. Materials. 2013. Vol. 25. Issue 10. P. 1474–1478.
8. Canadell E., Whangbo M. H. Band electronic structure study of the structural modulation in the Magneli phase Mo_8O_{23} // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. P. 2256–2260.
9. Chudnovskii F. A., Odyets L. L., Pergament A. L., Stefanovich G. B. Electroforming and switching in oxides of transition metals: The role of metal-insulator transition in the switching mechanism // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 122. P. 95–99.
10. Cox P. A. Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties. Oxford: Clarendon Press, 1992. 284 p.
11. Daly C. M., Keil R. G. On the Anodic Oxidation of Molybdenum // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122. Issue 3. P. 350–353.

12. Driscoll T., Kim H.-T., Chae B.-G., Di Ventra M., Basov D. N. Phase-transition driven memristive system // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 043503.
13. Fujishita H., Sato M., Shapiro S. M., Hoshino S. Inelastic neutron scattering of the low-dimensional conductors $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ and Mo_8O_{23} // *Physica B+C*. 1986. Vol. 143. Issues 1–3. P. 201–203.
14. Hasan M. A materials approach to resistive switching memory oxides // *Journal of semiconductor technology and science*. 2008. Vol. 8. № 1. P. 66–79.
15. Lin S.-Y., Wang C.-M., Kao K.-S., Chen Y.-C., Liu C.-C. Electrochromic properties of MoO_3 thin films derived by a sol-gel process // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. Vol. 53. P. 51–58.
16. Maeda A., Furuyama T., Tanaka S. Threshold-field behavior and switching in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ // *Solid State Communications*. 1985. Vol. 55 (11). P. 951–955.
17. Mai L., Yang F., Zhao Y., Xu X., Xu L., Hu B., Luo Y., Liu H. Molybdenum Oxide Nanowires: Synthesis and Properties // *Materials Today*. 2011. Vol. 14. № 7–8. P. 346–353.
18. Motome Y., Furukawa N. Orbital degeneracy and Mott transition in Mo pyrochlore oxides // *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. Vol. 320. P. 012060.
19. Pergament A. L., Stefanovich G. B. Phase composition of anodic oxide films on transition metals: a thermodynamic approach // *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 322. № 1–2. P. 33–36.
20. Pergament A., Stefanovich G., Velichko A., Putrolainen V., Kundozerova T., Stefanovich T. Novel Hypostasis of Old Materials in Oxide Electronics: Metal Oxides for Resistive Random Access Memory Applications // *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. 2011. Vol. 4. Issue 2. P. 83–110.
21. Radisavljevic B., Kis A. Mobility engineering and a metal-insulator transition in monolayer MoS_2 // *Nature Materials*. 2013. Doi:10.1038/nmat3687.
22. Rao M. C., Ravindranadh K., Kasturi A., Shekhawat M. S. Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO_3 Thin Films for Solid State Microbatteries // *Research Journal of Recent Sciences*. 2013. Vol. 2 (4). P. 67–73.
23. Rousseau R., Canadell E., Alemany P., Galva D. H., Hoffmann R. Origin of the Metal-to-Insulator Transition in $\text{H}_{0.33}\text{MoO}_3$ // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. P. 4627–4632.
24. Sato T., Dobashi T., Komatsu H., Takahashi T., Koyano M. Electronic structure of $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2005. Vol. 144–147. P. 549–552.
25. Scanlon D. O., Watson G. W., Payne D. J., Atkinson G. R., Egdel R. G., Law D. S. L. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 4636–4645.
26. Strukov D. B., Williams R. S. An ionic bottle for high-speed, long-retention memristive devices // *Appl. Phys. A*. 2011. Vol. 102. P. 1033–1036.
27. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983. Vol. 16. P. 1214–1221.
28. Xie R., Bui C. T., Varghese B., Zhang Q., Sow C. H., Li B., Thong J. T. L. An Electrically Tuned Solid-State Thermal Memory Based on Metal-Insulator Transition of Single-Crystalline VO_2 Nanobeams // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21. P. 1602–1607.

Malinenko V. P., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation),
Pergament A. L., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Gorbakov A. O., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

ELECTRICAL INSTABILITIES IN THIN FILM STRUCTURES BASED ON MOLYBDENUM OXIDES

Thin films of molybdenum oxide are obtained by thermal vacuum evaporation and anodic oxidation. The results of X-ray structural analysis, investigation of optical and electrical properties are presented. It is shown that the initial vacuum-deposited oxide represents amorphous MoO_3 . In the MOM (metal-oxide-metal) structures with Mo oxide films are obtained by the two methods. The effect of electrical switching with an S-shaped current-voltage characteristic is found. We put forward a hypothesis according to which the switching mechanism is associated with the development of electrical instability caused by the insulator-to-metal transition in Mo_8O_{23} . The switching channel, comprising this lower valence oxide, emerges in the initial film during the process of electrical forming of the MOM structure.

Key words: switching effect, metal-insulator transition, molybdenum oxides

REFERENCES

1. Gavrilov S. A., Belov A. N. *Elektrokhimicheskie protsessy v tekhnologii mikro- i nanoelektroniki* [Electrochemical processes in technology of micro- and nanoelectronics]. Moscow, Vysshee obrazovanie Publ., 2009. 272 p.
2. Gavriluk A. I., Sekushin N. A. *Elektrokromizm i fotokromizm v oksidakh vol'frama i molibdena* [Electrochromism and photochromism in oxides of tungsten and molybdenum]. Leningrad, Nauka Publ., 1990. 100 p.
3. Pergament A. L., Boldin P. F., Kolchigin V. V., Stefanovich T. G. Bistable switching and memory effects in transition metal oxides [Bistabil'noe pereklyuchenie i efekty pamyati v oksidakh perekhodnykh metallov]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennye i tekhnicheskie nauki"* [Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural & Engineering Sciences]. 2011. № 8 (121). P. 118–120.
4. Pergament A. L., Malinenko V. P., Aleshina L. A., Kolchin V. V. Metal-Insulator Phase Transition and Electrical Switching in Manganese Dioxide [Fazovyy perekhod metall-izolyator i elektricheskoe pereklyuchenie v diokside margantsa]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2012. Vol. 54. № 12. P. 2498–2502.
5. Arita M., Kaji H., Fujii T., Takahashi Y. Resistance switching properties of molybdenum oxide films // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520. P. 4762–4767.
6. Arora M. R., Kelly R. The structure and stoichiometry of anodic films on V, Nb, Ta, Mo and W // *J. Mater. Sci.* 1977. Vol. 12. P. 1673–1684.

7. Balatti S., Larentis S., Gilmer D. C., Ielmini D. Multiple Memory States in Resistive Switching Devices Through Controlled Size and Orientation of the Conductive Filament // *Adv. Materials*. 2013. Vol. 25. Issue 10. P. 1474–1478.
8. Canadell E., Whangbo M. H. Band electronic structure study of the structural modulation in the Magneli phase Mo_8O_{23} // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29. P. 2256–2260.
9. Chudnovskii F. A., Odyneys L. L., Pergament A. L., Stefanovich G. B. Electroforming and switching in oxides of transition metals: The role of metal-insulator transition in the switching mechanism // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 122. P. 95–99.
10. Cox P. A. *Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties*. Oxford: Clarendon Press, 1992. 284 p.
11. Daly C. M., Keil R. G. On the Anodic Oxidation of Molybdenum // *J. Electrochem. Soc.* 1975. Vol. 122. Issue 3. P. 350–353.
12. Driscoll T., Kim H.-T., Chae B.-G., Di Ventura M., Basov D. N. Phase-transition driven memristive system // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 043503.
13. Fujishita H., Sato M., Shapiro S. M., Hoshino S. Inelastic neutron scattering of the low-dimensional conductors $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ and Mo_8O_{23} // *Physica B+C*. 1896. Vol. 143. Issues 1–3. P. 201–203.
14. Hasan M. A materials approach to resistive switching memory oxides // *Journal of semiconductor technology and science*. 2008. Vol. 8. № 1. P. 66–79.
15. Lin S.-Y., Wang C.-M., Kao K.-S., Chen Y.-C., Liu C.-C. Electrochromic properties of MoO_3 thin films derived by a sol-gel process // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. Vol. 53. P. 51–58.
16. Maeda A., Furuyama T., Tanaka S. Threshold-field behavior and switching in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ // *Solid State Communications*. 1985. Vol. 55 (11). P. 951–955.
17. Mai L., Yang F., Zhao Y., Xu X., Xu L., Hu B., Luo Y., Liu H. Molybdenum Oxide Nanowires: Synthesis and Properties // *Materials Today*. 2011. Vol. 14. № 7–8. P. 346–353.
18. Motome Y., Furukawa N. Orbital degeneracy and Mott transition in Mo pyrochlore oxides // *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. Vol. 320. P. 012060.
19. Pergament A. L., Stefanovich G. B. Phase composition of anodic oxide films on transition metals: a thermodynamic approach // *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 322. № 1–2. P. 33–36.
20. Pergament A., Stefanovich G., Velichko A., Putrolainen V., Kundozerova T., Stefanovich T. Novel Hypostasis of Old Materials in Oxide Electronics: Metal Oxides for Resistive Random Access Memory Applications // *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. 2011. Vol. 4. Issue 2. P. 83–110.
21. Radisavljevic B., Kis A. Mobility engineering and a metal-insulator transition in monolayer MoS_2 // *Nature Materials*. 2013. Doi:10.1038/nmat3687.
22. Rao M. C., Ravindranadh K., Kasturi A., Shekhawat M. S. Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO_3 Thin Films for Solid State Microbatteries // *Research Journal of Recent Sciences*. 2013. Vol. 2 (4). P. 67–73.
23. Rousseau R., Canadell E., Alemany P., Galva D. H., Hoffmann R. Origin of the Metal-to-Insulator Transition in $\text{H}_{0.33}\text{MoO}_3$ // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. P. 4627–4632.
24. Sato T., Dobashi T., Komatsu H., Takahashi T., Koyano M. Electronic structure of $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2005. Vol. 144–147. P. 549–552.
25. Scanlon D. O., Watson G. W., Payne D. J., Atkinson G. R., Egdeell R. G., Law D. S. L. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 4636–4645.
26. Strukov D. B., Williams R. S. An ionic bottle for high-speed, long-retention memristive devices // *Appl. Phys. A*. 2011. Vol. 102. P. 1033–1036.
27. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983. Vol. 16. P. 1214–1221.
28. Xie R., Bui C. T., Varghese B., Zhang Q., Sow C. H., Li B., Thong J. T. L. An Electrically Tuned Solid-State Thermal Memory Based on Metal-Insulator Transition of Single-Crystalline VO_2 Nanobeams // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21. P. 1602–1607.

Поступила в редакцию 06.08.2013