

07

Резистивное переключение в структурах „металл—диэлектрик—металл“ на основе оксида германия и стабилизированного диоксида циркония

© О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, А.И. Белов, А.П. Касаткин,
А.Н. Михайлов

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail: gorshkov@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 28 августа 2013 г.

Исследовано биполярное резистивное переключение в структурах „металл—диэлектрик—металл“ на основе двухслойного диэлектрика, состоящего из слоя стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (YSZ — yttria-stabilized zirconia) с содержанием Y_2O_3 12 mol.% и слоя GeO_x . Показано, что встраивание в структуру дополнительного слоя GeO_x приводит к существенному уменьшению разброса параметров резистивного переключения как при отрицательном, так и при положительном напряжениях. Структуры Au/Zr/ GeO_x /YSZ/TiN демонстрируют высокую стабильность отношения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях в процессе циклического переключения. Исследованные структуры могут быть использованы для создания элементов энергонезависимой памяти нового поколения.

В последнее время значительное внимание уделяется созданию устройств энергонезависимой резистивной памяти на основе структур „металл—диэлектрик—металл“ (МДМ), в том числе с использованием в качестве диэлектрика оксидов с высокой подвижностью кислородных вакансий [1]. В этих исследованиях, как правило, в качестве диэлектрика применялись однослойные нестехиометрические либо двухслойные оксидные структуры с ионным типом связи. Эксперименты показали, что проводимость в низкоомном состоянии определяется одномерными проводящими каналами, которые возникают в процессе электроформовки [1,2]. Для описания процессов электроформовки и резистивного переключения в ячейках памяти было предложено несколько физических

моделей. Среди них следует отметить образование проводящих каналов в оксидных матрицах, обусловленное атомами металлов, наличием кислородных вакансий и подвижных ионов кислорода в нестехиометрических оксидах [1–3], а также их электрополевой миграцией в матрице диэлектрика [4]. Показано [2,5,6], что концентрация кислородных вакансий в оксиде и состояние границы раздела диэлектрик/электрод могут являться наиболее существенными факторами, контролирующими резистивное переключение в оксидах под действием приложенного электрического поля. Переключение связано с образованием и разрушением проводящих каналов в процессе реакций восстановления-окисления (redox — reduction-oxidation) и зависит от материала электродов [3,6,7].

Таким образом, вопросы, связанные с выбором материалов, наиболее перспективных для создания устройств энергонезависимой резистивной памяти, остаются актуальными. Особый интерес представляют МДМ-структуры, в которых материалы и технология формирования структур совместимы с кремниевой технологией. В таких структурах в качестве диэлектрика могут быть использованы оксиды с ковалентным типом связи (GeO_x , SiO_x), в которых протекание электронного тока реализуется по дефектам (кислорододефицитные центры [8,9]). В работе [10] исследовано резистивное переключение в элементах памяти с двухслойным диэлектриком, состоящим из материала с ионной связью (SrTiO_x) и материала с ковалентной связью (GeO_x). Показано, что такие элементы обладают низкими значениями мощности переключений и демонстрируют большое число циклов переключения.

В данной работе изучено биполярное резистивное переключение в структурах МДМ на основе двухслойного диэлектрика, состоящего из слоя YSZ с содержанием Y_2O_3 12 mol.% и слоя GeO_x . Концентрация стабилизирующего оксида в YSZ определяет ионную проводимость материала и скорость redox-процессов в нем. Последние, в свою очередь, определяют характеристики резистивного переключения в МДМ-структурах.

Тонкопленочные структуры типа Au/Zr/ GeO_x /YSZ были сформированы методом магнетронного осаждения на установке MagSputt-3G2 (Torr International) на промышленных подложках TiN/Ti/SiO₂/Si. Пленки YSZ формировались при температуре 300°C. Толщина пленок YSZ составляла 12 nm, а пленок GeO_x — 5 nm. Слой TiN служил базовым (нижним) электродом в МДМ-структуре, а в качестве верхнего электрода использовался слой Au с подслоем Zr толщиной 3 nm

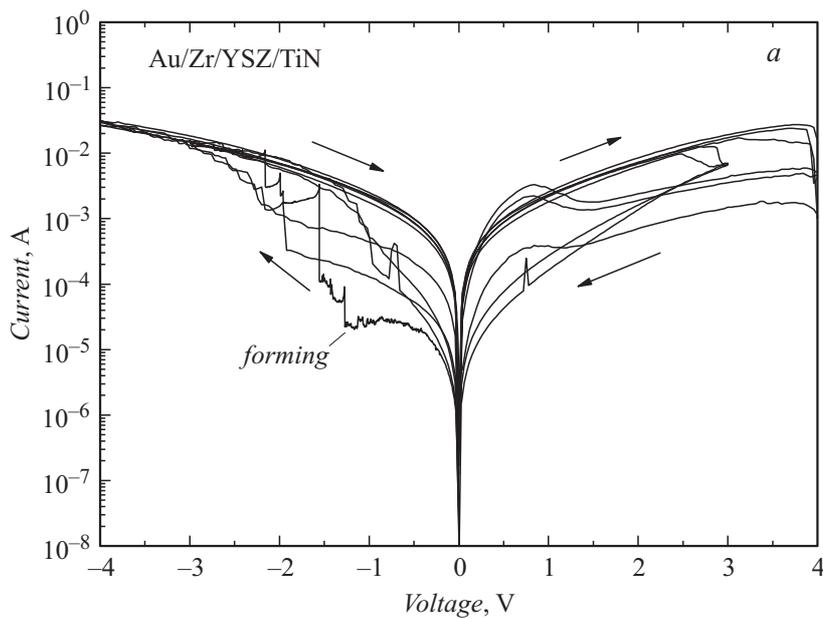


Рис. 1. ВАХ структур Au/Zr/YSZ/TiN (a) и Au/YSZ/TiN (b) в режимах формовки и последующих резистивных переключений.

(последний введен в структуру для улучшения адгезии). Площадь конденсаторов определялась площадью верхнего электрода овальной формы и составляла $1.14 \cdot 10^6 \mu\text{m}^2$. Для установления влияния слоя GeO_x и подслоя металлического Zr на характеристики резистивного переключения были также сформированы аналогичные МДМ-структуры Au/Zr/YSZ/TiN и Au/YSZ/TiN. Характеристики резистивного переключения измерялись на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A. При измерениях знак напряжения на структуре соответствовал потенциалу верхнего электрода.

Прежде всего рассмотрим вольт-амперные характеристики (ВАХ) контрольных структур с одиночным слоем YSZ. На рис. 1 представлены ВАХ структур Au/Zr/YSZ/TiN и Au/YSZ/TiN, демонстрирующие биполярное резистивное переключение после электроформовки при отрицательном напряжении (forming). Формирование проводящих каналов

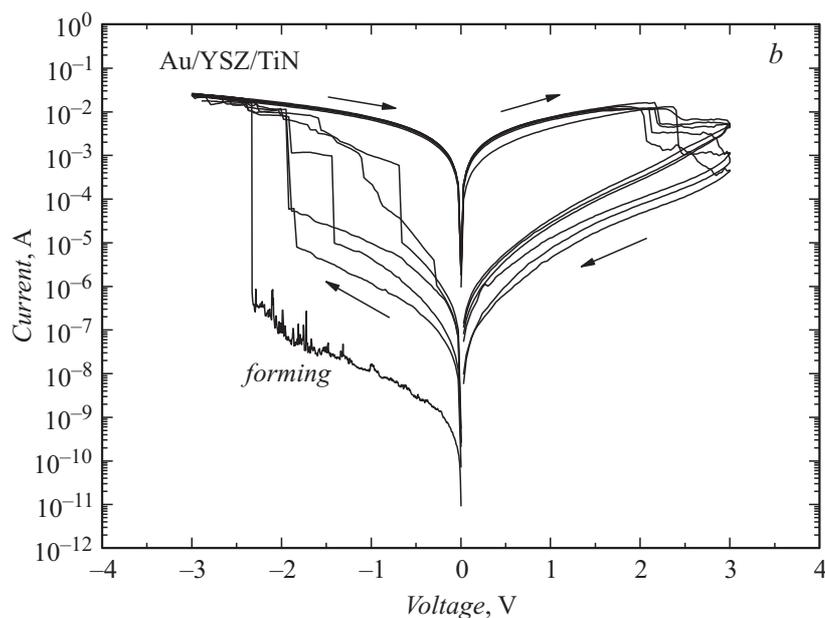


Рис. 1 (продолжение).

в YSZ и последующие переключения проводимости структуры связаны с образованием и изменением свойств переходного слоя $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ на границе раздела YSZ/TiN. В работах [3,7,11] было показано, что электрод TiN эффективно окисляется в процессе диффузии ионов кислорода из оксида под действием электрического поля, а формирование и разрушение проводящих каналов обусловлено redox-реакциями на интерфейсе. Видно (рис. 1, a), что для структуры Au/Zr/YSZ/TiN параметры переключений (напряжение переключения, величина тока в высокоомном и низкоомном состояниях) имеют значительный разброс как при отрицательном, так и при положительном напряжениях на структуре. Кроме того, при положительной полярности переключения в высокоомное состояние происходят при больших напряжениях (~ 4 V).

В отрицательной области разброс напряжений, переключающих структуру в низкоомное состояние, связан с флуктуацией концентрации кислорода в слое YSZ на границе YSZ/TiN, что влияет на эффектив-

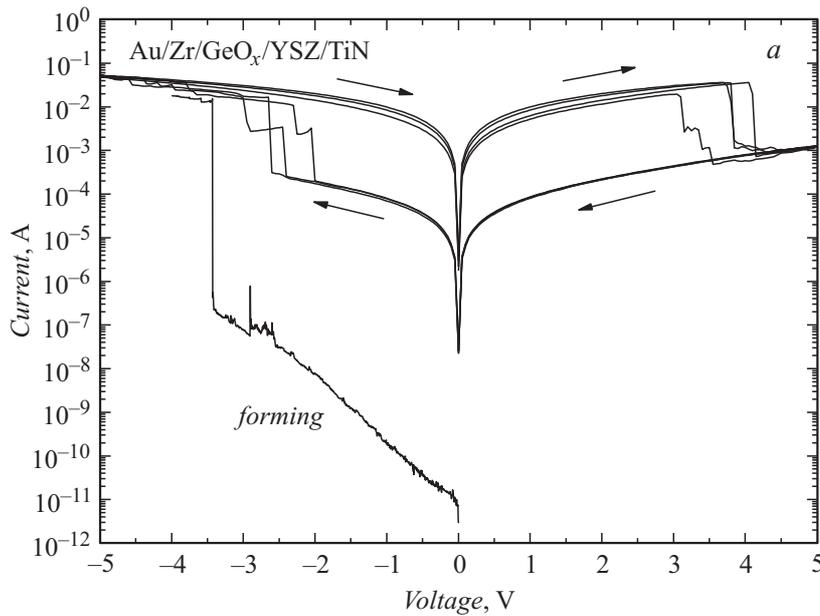


Рис. 2. ВАХ структуры Au/Zr/GeO_x/YSZ/TiN в режимах формовки и последующих резистивных переключений (a); значения тока через структуру в высокоомном и низкоомном состояниях при импульсных переключениях (b).

ность формирования и разрушения проводящих каналов [3] в процессе переключений. При положительном потенциале на верхнем электроде в переключении принимает участие и интерфейс YSZ/Zr. Ионы кислорода из YSZ диффундируют под действием поля в Zr, окисляют его и создают слой ZrO_x, на котором падает часть напряжения, приложенного к структуре. Изменение напряжения переключения в положительной области может быть связано с разбросом сопротивления слоя ZrO_x, возникающего при повторных переключениях. Это предположение подтверждается результатами, представленными на рис. 1, b, где показаны ВАХ для структуры Au/YSZ/TiN.

Для структуры Au/YSZ/TiN разброс параметров переключений при положительном напряжении на структуре оказался существенно меньше. В случае границы YSZ/Au процессы окисления Au отсутствуют, а

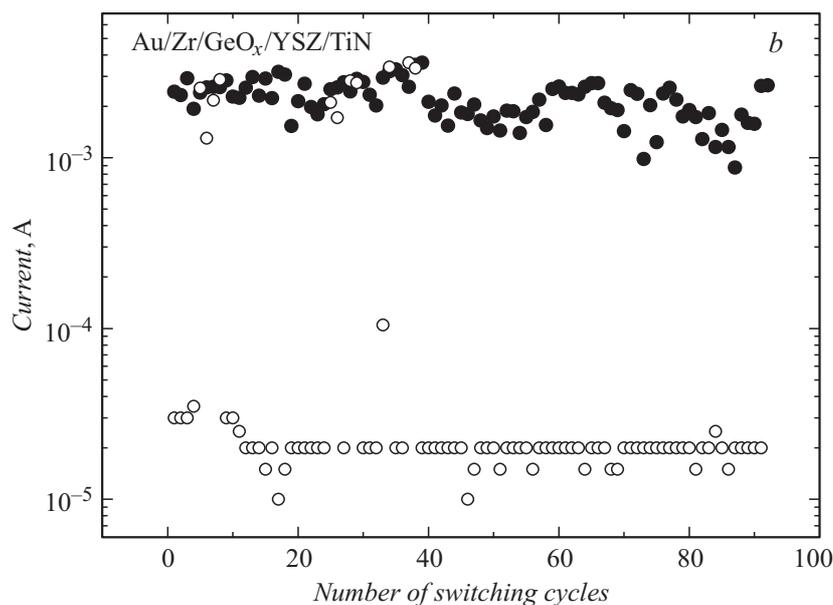


Рис. 2 (продолжение).

ионы кислорода адсорбируют на границе раздела. Переход в высокоомное состояние связан с формированием блокирующего слоя в YSZ (окислением проводящих каналов) на границе с Au, что приводит к уменьшению разброса параметров переключений при положительном напряжении в такой структуре.

На рис. 2, *a* приведены ВАХ структуры Au/Zr/GeO_x/YSZ/TiN, демонстрирующие биполярное резистивное переключение. Встраивание дополнительного слоя GeO_x привело к существенному уменьшению разброса параметров резистивного переключения как при отрицательном, так и при положительном напряжениях на структуре. Улучшение характеристик переключений в области положительных напряжений можно связать с наличием слоя GeO_x, подавляющего redox-реакцию с металлическим электродом (Zr). Слой GeO_x служит диффузионным барьером для подвижных ионов кислорода в YSZ. С другой стороны, перенос электронов, инжектированных из металлического электрода в GeO_x, осуществляется по дефектам [8,9] в ковалентных связях.

Уменьшение разброса напряжений переключения в области отрицательных напряжений мы объясняем тем, что напряжение в диэлектрике делится на слоях YSZ и GeO_x . Диэлектрик YSZ имеет существенно более высокое значение диэлектрической проницаемости по сравнению с GeO_x . Это приводит к существенному понижению электрического поля на границе раздела YSZ/TiN и, как следствие, к ослаблению диффузии ионов кислорода в слой TiN по сравнению со структурами Au/Zr/YSZ/TiN и Au/YSZ/TiN.

На рис. 2, *b* показана зависимость величин тока в высокоомном и низкоомном состояниях от количества импульсных переключений в структуре Au/Zr/ GeO_x /YSZ/TiN (амплитуда импульса переключения $\pm 3\text{ V}$, длительность импульса переключения $500\ \mu\text{s}$, амплитуда импульса считывания 0.5 V). Видно, что структуры с двухслойным диэлектриком GeO_x /YSZ демонстрируют высокую стабильность отношения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях в процессе циклических резистивных переключений.

Таким образом, показано, что структуры Au/Zr/ GeO_x /YSZ/TiN проявляют биполярное резистивное переключение, причем параметры переключений имеют малый разброс по сравнению со структурами, в которых дополнительный слой GeO_x отсутствует. Предполагается, что наличие в структуре оксида GeO_x с ковалентной связью и связанное с этим перераспределение электрического поля подавляет физико-химические процессы на границах раздела диэлектрика с электродами, ответственные за нестабильность характеристик. Влияние на резистивное переключение процессов, происходящих на границе раздела YSZ/ GeO_x , подлежит отдельному изучению.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“).

Список литературы

- [1] Waser R., Aono M. // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 833.
- [2] Fujiwara K., Nemoto T., Rozenberg M.J., Nakamura Y., Takagi H. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 6266.
- [3] Kwak J.S., Do Y.H., Bae Y.C., Im H.S., Yoo J.H., Sung M.G., Hwang Y.T., Hong J.P. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 223 502.

- [4] Rozenberg M.J., Sánchez M.J., Weht R., Acha C., Gomez-Marlasca F., Levy P. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 115 101.
- [5] Nian Y.B., Strozier J., Wu N.J., Chen X., Ignatiev A. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 146 403.
- [6] Do Y.H., Kwak J.S., Bae Y.C., Jung K.H., Im H.S., Hong J.P. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 093 507.
- [7] Lin C.-Y., Wu C.-Y., Wu C.-Y., Tseng T.-Y., Hu C. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 094 101.
- [8] Sulimov V.B., Sokolov V.O. // J. Non-Cryst. Sol. 1995. V. 191. P. 260–280.
- [9] Горшков О.Н., Антонов И.Н., Михайлов А.Н., Камин В.А., Касаткин А.П. // Вестник Нижегородского университета. 2008. № 1. С. 30–34.
- [10] Cheng C.H., Chin A., Yeh F.S. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 52 905–52 907.
- [11] Tseng H.-C., Chang T.-C., Huang J.-J., Chen Y.-T., Yang P.-C., Huang H.-C., Gan D.-S., Ho N.-J., Sze S.M., Tsai M.-J. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. P. 1656–1659.