

07

## Процесс электроформовки и биполярное резистивное переключение в двойной оксидной структуре Si–SiO<sub>2</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Au

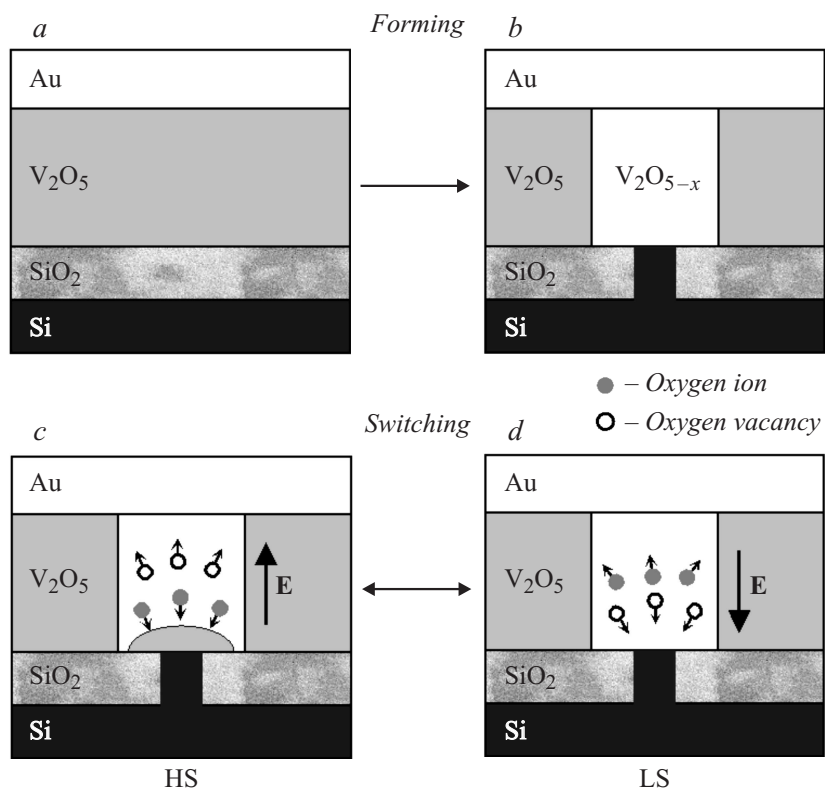
© В.В. Путролайнен, А.А. Величко, П.П. Борисков, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Н.А. Кулдин

Петрозаводский государственный университет  
E-mail: vputr@psu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2015 г.

Исследовано резистивное переключение с памятью двойной оксидной структуры Si–SiO<sub>2</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Au, полученной методом реактивного магнетронного напыления. Предложена физическая модель, объясняющая формирование переключающей структуры с образованием наноразмерного кремниевого канала в SiO<sub>2</sub> и обратимой модуляцией проводимости тонкого оксидно-ванадиевого слоя вблизи границы канала. Проведена оценка радиуса кремниевого канала из результатов расчета на основе уравнения теплопроводности и АСМ-анализа.

Среди устройств новой энергонезависимой электронной памяти устройства резистивной памяти на основе оксидов переходных металлов (ОПМ) имеют преимущества, такие как простота структур, низкая мощность управления, высокая плотность интеграции, высокая скорость управления и совместимость с CMOS-платформами. Эффект резистивной памяти биполярного типа обнаруживается во многих МОМ-структурах с ОПМ: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1], TiO<sub>2</sub> [2], VO<sub>x</sub> [3], Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [4], YSZ/GeO<sub>2</sub> [5] и т.п. Существуют модели [6], объясняющие этот эффект модификацией электрических свойств границы окисла за счет электродиффузии между электродами ионов кислорода (или кислородных вакансий). Существенным моментом данного механизма биполярного переключения является наличие оксидного слоя с переменным фазовым составом, где на катионах могут происходить процессы окисления и восстановления с локальным изменением проводимости материала. Это характерно для сложных многокомпонентных оксидов, например перовскитов [7], или простых ОПМ, в частности упомянутых оксидов ниобия, титана и ванадия. В последнем случае существует целый ряд



**Рис. 1.** Схема структуры Si-SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Au (a) после формовки (b) и переключения (c, d). Показано образование области V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вблизи канала Si в высокоомном состоянии (HS) (c) и ее разрушения в низкоомном состоянии (LS) (d).

фаз (типа  $VO_x$ ), не отвечающий формально какому-то целочисленному значению валентности металла и имеющий значительные отклонения от стехиометрического состава в пределах достаточно широкой области гомогенности [8].

В данной работе синтезировалась и исследовалась сэндвич-структура Si-SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Au (рис. 1, a) с целью реализации эффекта биполярного электрического переключения с памятью в двойном

оксидном слое, а также анализировался процесс электроформовки канала переключения. Аморфный оксид ванадия ( $\sim 100$  nm,  $\epsilon = 4.28$ ) напылялся методом реактивного магнетронного напыления в атмосфере кислорода и аргона на оксид кремния ( $100$  nm,  $\epsilon = 3.9$ ) на кремниевой подложке (удельное сопротивление  $4\Omega \cdot \text{cm}$ ). Условия напыления (скорость напуска газов  $10$  и  $5$  sccm для  $\text{Ar}$  и  $\text{O}_2$  соответственно, давление газов  $5$  mTorr и мощность DC  $200$  W, комнатная температура) подбирались под максимальное сопротивление структуры (десятки  $\text{M}\Omega$ ), что должно соответствовать высшему оксиду  $\text{V}_2\text{O}_5$ , имеющему наибольшее сопротивление из оксидно-ванадиевых фаз [8].

Как показали данные по вольт-фарадным характеристикам, нанесение пленки  $\text{V}_2\text{O}_5$  практически не влияет на диэлектрические свойства  $\text{SiO}_2$  и плотность поверхностных состояний. ВАХ структур измерялись с помощью источника-измерителя Keithley 2400 в режиме медленной развертки ( $10$  V/s).

При первичной подаче на Au-контакт положительного напряжения  $70$ – $80$  V структура резко (скачкообразно) переходит в состояние с низким сопротивлением, что соответствует процессу электрической формовки (ЭФ). Максимальное значение тока при ЭФ определялось токовым ограничением, задаваемым последовательным сопротивлением ( $1$   $\text{M}\Omega$ ), его отсутствие приводило к необратимому электрическому пробую и разрушению области формовки.

После ЭФ в структуре наблюдается бистабильное переключение (рис. 2). При достижении достаточно большого положительного напряжения на Au-контакте структура переходит  $1, 2$  в низкоомное состояние (НС)  $3$ . При подаче отрицательного напряжения структура из НС возвращается  $4, 5$  в высокоомное состояние (ВС)  $6$ . Отметим, что сопротивление в ВС на несколько порядков меньше, чем сопротивление исходного (до ЭФ) состояния, но в то же время на  $2$  порядка превышает сопротивление НС. Процесс переключения  $\text{НС} \leftrightarrow \text{ВС}$  может повторяться многократно (до  $10^4$  циклов).

Исходная структура  $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Au}$  (рис. 1, *a*) может рассматриваться как МОП-структура с неоднородной диэлектрической проницаемостью, где относительно однородная часть оксида кремния переходит в многофазный слой аморфного оксида ванадия с варьируемым составом, по стехиометрии близким к высшему оксиду ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

Как известно, пробой диэлектрических пленок протекает в  $2$  этапа [9]. На первом этапе за счет электронного или электротермического

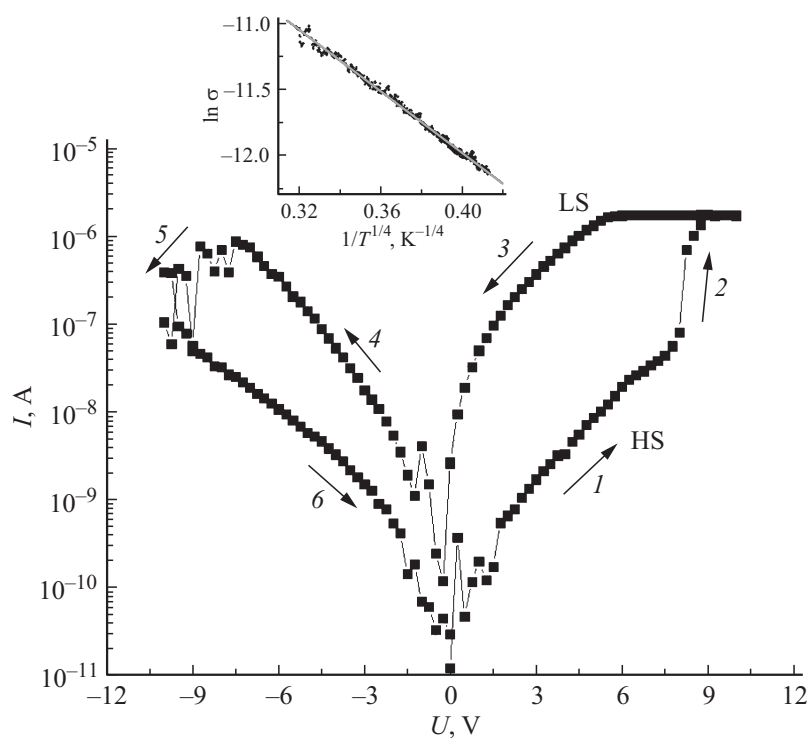


Рис. 2. ВАХ структуры  $\text{Si-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Au}$  в логарифмических координатах.

процесса с положительной обратной связью наблюдается локальный рост проводимости диэлектрика, в результате чего он утрачивает электрическую прочность. Электрический ток начинает протекать в малой области диаметром порядка размера дефектов неоднородности в пленке оксида кремния  $\sim 10$  nm [10], что означает начало процесса шнуrowания. Далее, на втором этапе происходит выделение энергии в этой области (подобно пробое конденсатора) с ростом температуры и, как следствие, локальная модификация  $\text{SiO}_2$ , которая заканчивается формированием высокопроводящего кремниевого шнура (канала). Отметим, что образование локальных шнуров (hard breakdown) преимущественно кремниевого состава при пробое  $\text{SiO}_2$  отмечалось во многих работах, например в [11].

Рассмотрим более подробно процесс образования шнура на второй стадии ЭФ (пробоя) структуры. Будем считать, что к ее началу структура продолжает иметь электрическую емкость двойного оксидного слоя  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $C \sim 4.5 \cdot 10^{-13}$  F для площади контактов  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ). Тогда область пробоя в виде цилиндра с радиусом основания  $\sim 5$  nm и высотой  $h \sim 100$  nm (равной толщине  $\text{SiO}_2$  пленки, рис. 1, *b*) даст при скачке напряжения 75 V энергию разряда  $E_c \sim 1.27 \cdot 10^{-9}$  J. Как нами показано в [12,13], в приближении квазистационарного уравнения теплопроводности соответствующая плотность мощности энергии разряда  $3.6 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>3</sup> (время разряда  $\tau_0 = RC = 4.5 \cdot 10^{-7}$  s) даст оценку температуры канала ( $3 \cdot 10^3$  K), намного превышающую температуру плавления оксида кремния (1880–1990 K [14]). Таким образом, часть энергии разряда неизбежно идет на расширение канала и декомпозицию оксида кремния.

Размеры области модификации при термическом воздействии в результате пробоя пленки  $\text{SiO}_2$  можно оценить при помощи АСМ-участков пробоя, последовательно сглаживая пленки аморфного оксида ванадия в воде и оксида кремния в 2%-м растворе HF (рис. 3). Как видно, области модификации представляют собой пики с радиусом  $\sim 250$  nm.

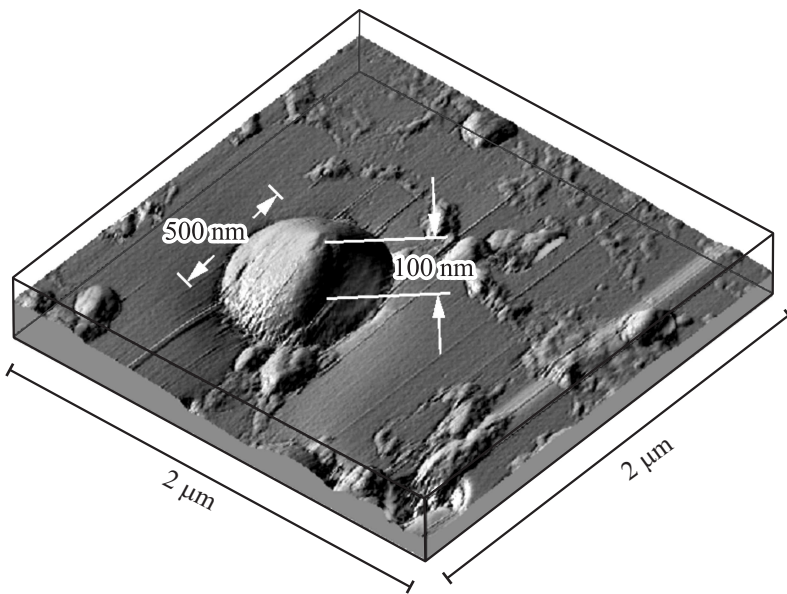
Исходя из оценки этой величины и стационарного решения уравнения теплопроводности, найдем радиальный уход тепловой энергии  $Q_{\Delta T}$  между двумя цилиндрическими поверхностями начального  $r_1$  (5 nm) и конечного  $r_2$  (250 nm) на интервале  $\Delta T \sim 1700$  K (от температуры плавления  $\text{SiO}_2$  до комнатной

$$Q_{\Delta T} = \frac{2\pi h K \Delta T \tau_0}{\ln(r_2/r_1)}, \quad (1)$$

где  $K = 7.8$  W/(cm · K) — коэффициент теплопроводности  $\text{SiO}_2$ , который берется из интерполяции ближайших значений, приведенных в [14], для температуры (1100 K), усредненной исходя из предположительно экспоненциального характера роста температуры от комнатной до плавления [12]. С другой стороны, исходя из уравнения теплового баланса

$$Q_{\Delta T} = E_c - (Q_1 + Q_{melt} + Q_{red}), \quad (2)$$

где  $Q_t = mc\Delta T/M_{mol}$  — энергия, затрачиваемая на нагрев материала до температуры плавления ( $\Delta T = 1700$  K),  $Q_{mel} = mL_m/M_{mol}$  и



**Рис. 3.** АСМ-снимок (3D-реконструкция) участка пробоя на кремнии после травливания  $\text{SiO}_2$  (a), SEM-снимок модифицированной области пленки  $\text{V}_2\text{O}_5$  структуры  $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Au}$  с использованием прижимного Au-электрода (b). Пунктирной окружностью показана область модификации  $\text{V}_2\text{O}_5$  пленки.

$Q_{red} = mE_r/M_{mol}$  — энергии, затрачиваемые на плавление и декомпозицию оксида кремния соответственно,  $m$  — масса кремниевого канала,  $M_{mol} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol}$ ,  $c = 44.61 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$  и  $L_m = 8.541 \text{ kJ/mol}$  — молярная масса, теплоемкость и теплота плавления  $\text{SiO}_2$  [14],  $E_r = 1267 \text{ kJ/mol}$  — энергия разрыва химических связей оксида, соответствующая уравнению диссоциации:  $\text{SiO}_2 = \text{Si} + 2\text{O}$  [14]. Используя (1) и (2), для полученной оценки энергии разряда (пробоя) структуры  $E_c \sim 1.27 \cdot 10^{-9} \text{ J}$  и цилиндрической формы канала ( $m = \pi r_{ch}^2 h \rho$ , где  $\rho = 2561 \text{ kg/m}^3$  — плотность кремния) имеем  $r_{ch} \sim 130 \text{ nm}$ .

По нашему мнению, отличие полученной оценки  $r_{ch}$  почти в 2 раза по сравнению с  $r_2$  (250 nm) может быть связано с тем, что АСМ показывает всю модифицированную область  $\text{SiO}_2$ , где собственно пробой (проводящий кремниевый канал) занимает только центральную

часть. Кроме того, следует принять во внимание упрощенность модели расчета.

Таким образом, можно заключить, что в результате пробоя пленки диоксида кремния происходит расплавление и восстановление оксида с образованием кремниевого канала. Кроме того, этот пробой частично модифицирует область пленки  $V_2O_5$  над кремниевым каналом. Но в отличие от пленки  $SiO_2$ , эта модификация не кардинальная, проводящий ванадиевый канал не образуется, а аморфная пленка  $V_2O_{5-x}$ , насыщаясь кислородными вакансиями и теряя диэлектрическую прочность, сохраняет все же достаточное сопротивление.

Анализ зарядопереноса структуры после ЭФ проводился методом построения ВАХ в координатах, соответствующих различным механизмам проводимости. Наилучшее спрямление ВАХ, наблюдающееся в координатах  $\ln I \sim U^{1/2}$  для обоих состояний, характерно для механизма зарядопереноса Пула–Френкеля. Также для обоих состояний измерения  $RT$ -зависимостей после ЭФ дали спрямление по закону  $\ln R \sim (1/7)^{1/4}$  (рис. 2, вставка).

Пентаоксид ванадия характеризуется как полупроводник с низкой подвижностью зарядов ( $\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) и проводимостью преимущественно  $n$ -типа [8,15]. Электронная проводимость обеспечивается донорным типом кислородных вакансий, которые всегда присутствуют в решетке [8]. Кислородные вакансии образуют низковалентные катионы  $V^{4+}$ , а зарядоперенос осуществляется перескоком электронов с иона  $V^{4+}$  к смежному  $V^{5+}$ . Этот прыжковый механизм проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, объясняет моттовский характер температурной зависимости  $\ln R \sim (1/T)^{1/4}$  для ВС и НС нашей структуры.

В нашей модели биполярное резистивное переключение в структуре инициируется изменением концентрации кислородных вакансий в слое оксида ванадия на границе с кремниевым каналом. При подаче отрицательного напряжения на Au-контакт анионы кислорода движутся в нестехиометричном оксиде ванадия по направлению к кремниевой подложке (рис. 1, *c*). Коэффициент диффузии кислорода в кремнии, а соответственно и подвижность, на несколько порядков меньше, чем в оксиде ванадия, вследствие чего кислород накапливается в оксиде ванадия на границе с кремнием, увеличивая степень окисления оксида. При достижении максимальной степени окисления начинает расти

слой высшего оксида  $V_2O_5$ , сопротивление которого на несколько порядков выше, чем сопротивление удаленного от границы с кремнием нестехиометричного  $V_2O_{5-x}$ . Данный слой и определяет сопротивление структуры в ВС. При подаче положительного напряжения отрицательные ионы кислорода начинают движение от кремниевой границы к Au-контакту (рис. 1, *d*), увеличивается концентрация кислородных вакансий в этой области и тем самым растет общая проводимость канала  $V_2O_{5-x}$ .

Таким образом, на примере структуры Si–SiO<sub>2</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Au показана возможность реализации резистивного переключения с памятью в структурах с двойным оксидным слоем [16]. Аморфный оксид ванадия играет роль ионного кислородного проводника, обладающего относительно высокой по отношению к SiO<sub>2</sub> проводимостью, а в процессе ЭФ SiO<sub>2</sub> образуется наноразмерный кремниевый канал, на границе которого создаются условия для ионного токопереноса.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы и Минобрнауки РФ по заданиям № 2014/154 (НИР № 1426) и 3.757.2014/К.

## Список литературы

- [1] Grishin A.M., Velichko A.A., Jalalian A. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 053 111.
- [2] Salaoru I., Prodromakis T., Khat A., Toumazou C. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 013 506.
- [3] Velichko A., Pergament A., Putrolaynen V., Berezina O., Stefanovich G. // Mat. Sci. Semicon. Proc. 2014. DOI: 10.1016/j. mssp.2014.05.042  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136980011400300X>
- [4] Chen C., Song C., Yang J., Zeng F., Pan F. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 253 509.
- [5] Горшков О.Н., Антонов И.Н., Белов А.И., Касаткин А.П., Михайлов А.Н. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 3. С. 12–19.
- [6] Rozenberg M.J., Sanchez M.J., Weht R., Acha C., Gomez-Marlasca F., Levy P. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 115 101.
- [7] Liu X., Kim I., Siddik M., Md S., Kuyyadi S., Biju P., Park S., Hwang H. // J. Korean Phys. Society. 2011. V. 59. P. 497.



- [8] *Ария С.М., Семёнов И.Н.* // Краткое пособие по химии переходных элементов. Л.: Изд. ЛГУ, 1972. 141 с.
- [9] *Klein N.* // *Advances in Electronic and Electron Physics.* 1969. V. 26. P. 309.
- [10] *Ridley B.K.* // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 998.
- [11] *Hong-Chin L., Da-Yuan L., Tao-Yuan H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. P. 5957.
- [12] *Путролайнен В.В.* Бистабильное электрическое переключение в структурах на основе оксидов ванадия: Дис. канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2009. 126 с.
- [13] *Путролайнен В.В., Стефанович Г.Б., Величко А.А., Кулдин Н.А.* // *Вестник ВГТУ.* 2009. Т. 5. № 11. С. 99–102.
- [14] *Физико-химические свойства окислов.* Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- [15] *Кобстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
- [16] *Способ получения* энергонезависимого элемента памяти: Пат. 2468471 РФ. МПК H01L21/8239 / Путролайнен В.В.; заявитель и патентообладатель ПетрГУ. 2011113573; заявл. 07.04.2011; опубл. 27.11.2012.