

08

Изменение иммитанса при электроформовке и резистивном переключении в мемристивных структурах „металл—диэлектрик—металл“ на основе SiO_x

© С.В. Тихов, О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин, Д.С. Королев,
А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 17 марта 2015 г.)

Для мемристивных структур „металл—диэлектрик—металл“ на основе SiO_x установлены изменения иммитанса при электроформовке и резистивном переключении, которые подтверждают образование проводящих каналов (филаментов) в диэлектрике при формовке и их прерывание при переходе структуры в состояние с высоким сопротивлением. Обнаружено переключение дифференциальной емкости и проводимости, синхронное с переключением тока (сопротивления), которое может существенно расширить функциональные применения мемристивных устройств данного типа.

Введение

Понятие о мемристоре, как о четвертом пассивном элементе электрической цепи (memory + resistor, memristor), было введено в 1971 г. [1], а его физическая модель была экспериментально продемонстрирована в 2008 г. [2]. Эффект резистивного переключения или мемристивный (memristive) эффект в пленочных конденсаторах нанометровых размеров предполагается использовать в запоминающих устройствах и логических элементах нового поколения [3,4], а также при создании нейроморфных вычислительных систем, имитирующих принципы работы головного мозга человека [5,6]. Особенностью мемристивного эффекта является возможность запоминания разных состояний (с разными значениями сопротивления) после воздействия сигналов тока или напряжения разной величины. Мемристоры потребляют малую мощность, обладают высоким быстродействием и позволяют получать рекордную плотность упаковки элементов памяти на чипе. Особый интерес вызывают мемристоры на базе диоксида кремния в связи с наилучшей совместимостью этого материала с традиционной кремниевой технологией. В связи со сказанным большое значение приобретает исследование механизмов электроформовки и резистивного переключения в соответствующих мемристивных тонкопленочных структурах.

В обзоре [7] (1974 г.) были подробно рассмотрены различные физические модели, лежащие в основе явления электроформовки и резистивного переключения в конденсаторных структурах. Однако авторы не сделали заключения в пользу какой-либо конкретной модели. В последние годы предпринимались многочисленные попытки исследования механизмов резистивного переключения в оксидных материалах [8–11]. В большинстве работ, в которых исследовалось резистивное пере-

ключение в объеме тонкой пленки субоксида кремния (SiO_x), делается вывод в пользу механизмов, основанных на образовании проводящих каналов (филаментов) при электроформовке [12–14]. Важно отметить, что механизмы резистивного переключения могут зависеть от многих факторов (в частности, от состава оксида кремния [15]) и требуют специальных исследований для структур, изготавливаемых с применением конкретных технологических приемов.

В большинстве работ по мемристорам выводы о механизмах электроформовки и резистивного переключения базируются, главным образом, на измерениях вольтамперных характеристик (ВАХ). Между тем дополнительную информацию о механизмах формовки и переключения могут дать измерения частотной зависимости иммитанса (полного сопротивления и полной проводимости) [16]. В настоящей работе в конденсаторах на основе SiO_x ($\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{TiN}/\text{Ti}$), обладающих мемристивным эффектом, исследовано влияние электроформовки и переключения как на ВАХ, так и на параметры иммитанса в зависимости от частоты.

Методика эксперимента

Конденсаторные тонкопленочные структуры с эффектом резистивного переключения формировались на окисленной подложке кремния с металлизацией (TiN (25 nm)/ Ti (20 nm)/ SiO_2 (30 nm)/ Si), полученной методом магнетронного распыления [17,18]. Пленки SiO_x с толщинами 20, 40, 60 nm осаждались методом ВЧ-магнетронного распыления кварца на установке MagSputt 3G-2 (Torr International) в газовой смеси аргона-кислорода (содержание кислорода 30%) при давлении $5.6 \cdot 10^{-3}$ Torr и температуре подложки 400°C . Верхние электроды Au (40 nm) с площадью $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ или $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ осаждались также методом магнетронно-

го распыления в режиме постоянного тока в атмосфере чистого аргона при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Torr и температуре подложки 200°C . Показатель преломления пленки SiO_x , измеренный методом эллипсометрии, был равен 1.46, что свидетельствует о близком к стехиометрическому ($x \approx 2$) составе пленки. Измерения электрических характеристик структур проводились на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A в интервале температур $77\text{--}500\text{ K}$. Подключение структур к измерительной цепи прибора осуществлялось с помощью прижимных зондов из фосфористой бронзы.

Измерялись ВАХ в режиме линейной развертки напряжения V , зависимости дифференциальной емкости C и проводимости G от напряжения. Определялись малосигнальные величины действительной и мнимой частей иммитанса в диапазоне частот $10^3\text{--}2 \cdot 10^6\text{ Hz}$ для параллельной и последовательной схем замещения конденсатора [19,20]. При измерениях ВАХ скорость развертки по напряжению $u = dV/dt$ варьировалась в диапазоне $0.04\text{--}0.4\text{ V/s}$, шаг по напряжению составлял $0.01\text{--}0.02\text{ V}$. Знак напряжения везде соответствует знаку потенциала верхнего электрода (Au) относительно нижнего электрода (TiN/Ti).

Измерения проводились в следующем порядке. Сначала напряжение на структуре, находящейся в исходном состоянии (ИС) (initial state — IS), изменялось от 0 до -8 V . При этом происходила электроформовка, и структура переходила в низкоомное состояние (НС) (low resistance state — LRS). После снижения напряжения до нуля осуществлялась развертка в положительную область до 6 V . При некотором положительном напряжении происходило переключение в высокоомное состояние (ВС) (high resistance state — HRS), которое сохранялось при обратном ходе напряжения. Затем развертка снова осуществлялась в отрицательную область, структура при этом переходила из ВС в НС (уже при меньших напряжениях, чем напряжение формовки). Далее циклы измерений повторялись.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ВАХ структуры с пленкой SiO_x толщиной 40 nm с двумя указанными значениями площади верхнего электрода. Видны результаты электроформовки, происходящей при $V \approx -7\text{ V}$, переключение из НС в ВС при $V \approx 6\text{ V}$ и последующее переключение из ВС в НС при $V \approx -2\text{ V}$.

Вид ВАХ типичен для структур с биполярным переключением и может быть объяснен следующим образом (см., например, [13]). До электроформовки пленка диэлектрика SiO_2 обладает высоким удельным сопротивлением. При подаче отрицательного напряжения в результате разрыва связей Si—O и локальной электромиграции ионов кислорода и (или) кислородных вакансий в локальных областях пленки (в местах концентрации

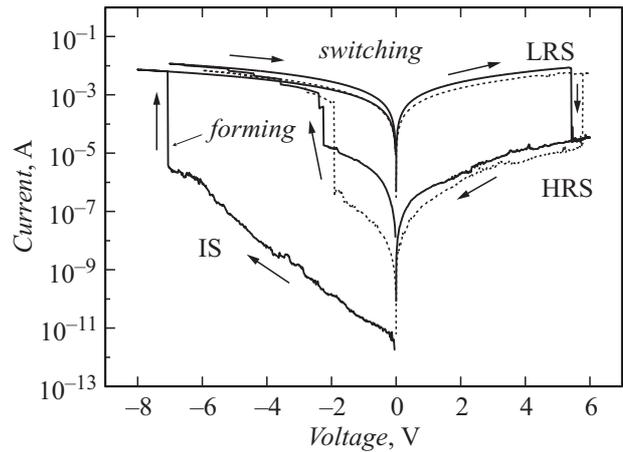


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики структуры с пленкой SiO_x толщиной 40 nm , измеренные при скорости развертки по напряжению 0.1 V/s . Нижняя ветвь при $V < 0$, соответствующая формовке, получена при первом измерении, остальные ветви — при повторных измерениях после формовки. Стрелки указывают направления изменения V . Сплошная линия — для структуры с площадью $8.4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2$, пунктирная — для структур с площадью $1.2 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2$.

электрического поля на неровностях или краях электродов) происходит образование и рост филаментов (проводящих нитей), что приводит к резкому снижению сопротивления структуры (переход в НС) вследствие „закорачивания“ конденсатора филаментами. Филамент представляет собой либо сплошную нить из элементарного кремния (возможно, его „металлической“ модификации [21]), либо цепочку из близко расположенных образовавшихся при формовке нановключений Si [12,22], промежутки между которыми состоят из оксида кремния с очень высокой концентрацией ловушек — точечных дефектов (вакансий кислорода или ионов O^{2-} [13]). При высокой концентрации ловушек волновые функции электронов перекрываются и обеспечивают практически безактивационную проводимость по локализованным состояниям — по „примесной“ (точнее, дефектной) зоне. При снижении напряжения после формовки до нуля и последующей подаче относительно небольшого положительного смещения НС сохраняется. При увеличении положительного напряжения перемещение ионов кислорода или вакансий кислорода под действием поля, а также приток кислорода из атмосферы приводят к окислению прилегающих к верхнему электроду участков филаментов, и при некотором значении V происходит разрыв филаментов, что вызывает переход конденсатора в ВС. При последующем изменении знака V на отрицательный имеет место восстановление (обратный переход в проводящее состояние) окисленных участков филаментов, и структура возвращается в НС. В следующих циклах измерений процессы окисления-восстановления повторяются, что обеспечивает воспроизведение вида ВАХ. Установлено, что при неизменных амплитуде и

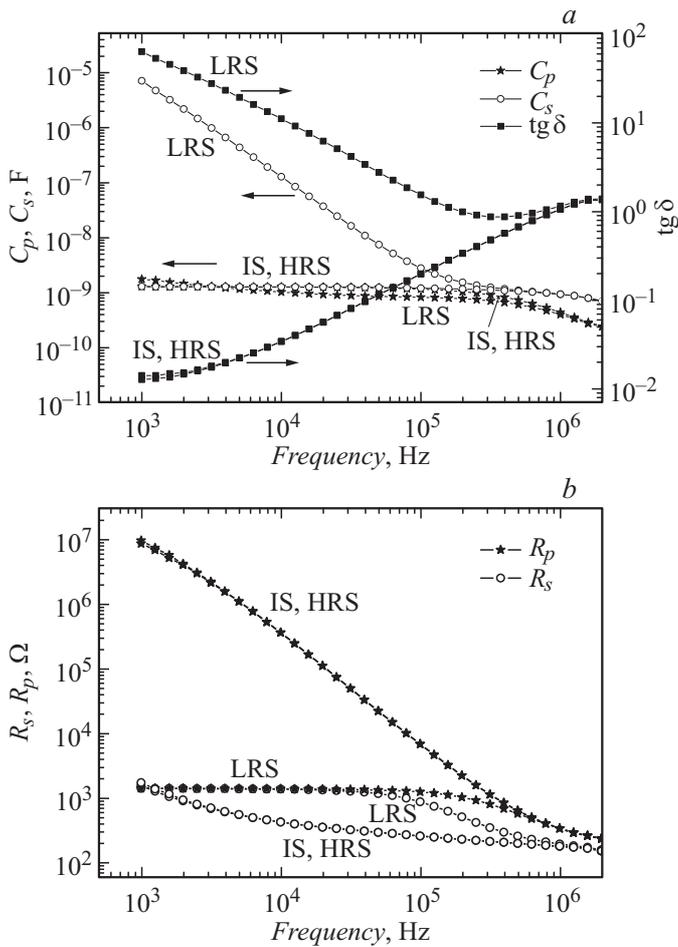


Рис. 2. Типичные частотные зависимости параметров иммитанса структуры с пленкой SiO_x толщиной 40 nm и площадью $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

скорости развертки переключение между ВС и НС может повторяться более 1000 раз практически без изменения вида ВАХ. Количественные характеристики ВАХ зависят от режима развертки — скорости и амплитуды. Это свойство весьма важно — оно дает возможность осуществления адаптивного поведения мемристоров, что необходимо при их использовании для моделирования функций синапсов нейронов головного мозга [5,6].

Существенную информацию о роли филаментов удалось получить из измерений иммитанса на переменном токе, обычно используемых при исследованиях МОП-структур и тонкопленочных конденсаторов. Приведенные ниже результаты измерений малосигнальных параметров для параллельной и последовательной эквивалентных схем замещения [19,20] подтверждают „филаментную модель“ (filamentary model).

На рис. 2 приведены зависимости от частоты эффективных (измеряемых) емкостей и сопротивлений в параллельной (C_p , R_p) и в последовательной (C_s , R_s) схемах замещения, а также тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для различных состояний (ИС, НС

и ВС). Видно, что НС характеризуется очень большими диэлектрическими потерями, уменьшающимися с ростом частоты, и низкими (совпадающими при малых частотах) значениями последовательного и параллельного сопротивлений. Эффективные емкости C_p и C_s связаны между собой и с $\text{tg } \delta$ соотношением [20]

$$C_p = C_s / (1 + \text{tg}^2 \delta), \quad (1)$$

а эффективные сопротивления R_s и R_p — соотношением

$$R_p = R_s (1 + 1/\text{tg}^2 \delta). \quad (2)$$

Аномально большие значения $\text{tg } \delta$ в НС при низких частотах в этом случае можно объяснить тем, что при таких частотах практически весь ток протекает по филаментам, не обладающим диэлектрическими свойствами. С ростом частоты начинает оказывать влияние протекание переменного тока через диэлектрик, и эффективная величина $\text{tg } \delta$ постепенно снижается до его значения в исходной пленке. В ВС протекание тока по филаментам не вносит существенного вклада в поведение параметров во всем исследуемом диапазоне частот ввиду того, что полное сечение филаментов составляет весьма малую долю общей площади конденсатора, и филаменты в этом состоянии имеют диэлектрические разрывы. Поэтому параметры C_p , C_s , R_p , R_s в ВС характеризуют свойства самого диэлектрика, причем значения этих параметров в ИС и ВС практически одинаковы. В противоположность этому в НС при самых низких частотах C_s и R_p отличаются от соответствующих значений в ИС на четыре порядка. Это связано с тем, что в НС филаменты не имеют разрывов и, как сказано выше, оказывают при низких частотах сильное шунтирующее действие. Отношение значений C_s для ВС и НС существенно выше, чем отношение токов по ВАХ (ср. рис. 1 и 2). Это может иметь важное практическое значение.

Возвращаясь к сравнению параметров для ИС и ВС, отметим, что, несмотря на большую разницу токов в ВС по отношению с ИС по ВАХ (рис. 1), на переменном токе диэлектрические свойства конденсатора в исследованном диапазоне частот практически одинаковы. Это возможно только в том случае, когда филаменты занимают пренебрежимо малую часть площади конденсатора. Оценим концентрацию филаментов на единицу площади и их эффективный поперечный размер, пользуясь полученными результатами измерений. В НС для ВАХ практически выполняется закон Ома, а сопротивление структуры на переменном токе в области низких частот при этом составляет $\sim 10^3 \Omega$ (для структуры с площадью $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ и толщиной оксида 40 nm). В предположении однородного распределения носителей заряда по объему оксида это соответствует удельному сопротивлению $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Предположим, что в НС на постоянном токе практически весь ток протекает через филаменты. Об этом свидетельствует, в частности, практически безактивационный характер

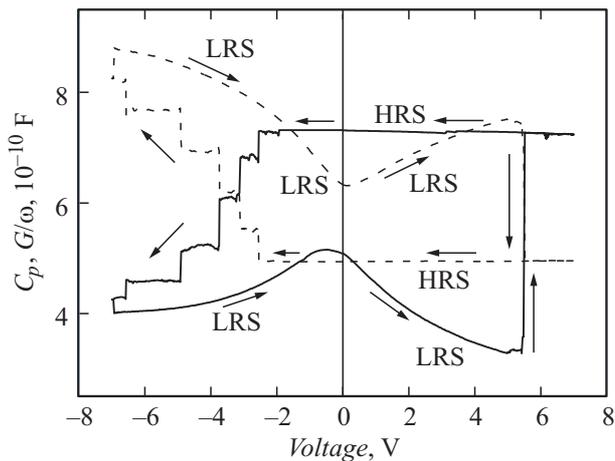


Рис. 3. Зависимости от напряжения емкости C_p (сплошные линии) и приведенной к круговой частоте проводимости G/ω (штриховые линии) в параллельной схеме замещения для конденсатора с пленкой SiO_x толщиной 60 nm. Скорость развертки по напряжению — 0.1 V/c, частота тестирующего сигнала — 500 kHz.

проводимости в НС, найденный по температурной зависимости ВАХ [18]. Для оценки количества филаментов нужно знать их удельное сопротивление. Если филаменты состоят из обычного кремния, то их удельное сопротивление можно положить равным $100 \Omega \cdot \text{cm}$, а в случае „металлической фазы“ [21] положим его равным $10^{-4} \Omega \text{cm}$. Тогда получаем, что относительная доля суммарной площади сечения филаментов составляет $10^{-9} - 10^{-4}$, а их концентрация на единицу площади (при типичном диаметре филамента $\sim 1 \text{ nm}$ [7] — $10^4 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Конечно, это лишь грубая оценка: в общем случае филаменты не являются цилиндрами, скорее всего, они имеют вблизи электрода конусообразную форму. Интересно, что в состоянии НС токи оказались практически одинаковыми для структур с разными площадями (рис. 1). Эта особенность характерна для случая формирования филаментов, хотя в литературе детально не обсуждалась. В пользу филаментного механизма свидетельствует и то, что напряжения переключения практически не зависят от толщины оксида SiO_x (такая особенность отмечалась и в работе [7]).

Измерения иммитанса позволяют проследить за особенностями перехода мемристора из одного состояния в другое. Это иллюстрируется данными, приведенными на рис. 3, где даны кривые переключения емкости и приведенной к круговой частоте проводимости G/ω в параллельной схеме замещения для структуры с пленкой SiO_x толщиной 60 nm. Измерения проводились в той же последовательности, что и ВАХ, при скорости развертки напряжения 0.1 V/s и частоте тестирующего сигнала 500 kHz. Отметим, что, хотя частотные зависимости параметров иммитанса для данной структуры качественно подобны показанным на рис. 2, количественно они различаются. В то время как для ранее

описанной структуры с толщиной 40 nm переменный ток при высокой частоте ($5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$) практически полностью протекает помимо филаментов как в ВС, так и в НС, в случае структуры с толщиной 60 nm это в полной мере относится только к ВС.

Измерения для данной структуры показали (рис. 3), что при переключении из ВС в НС на отрицательной ветви наблюдается многоступенчатое, скачкообразное уменьшение емкости и синхронное ему увеличение приведенной проводимости. Отчетливо видны 6 ступенек, при этом положение ступенек емкости на шкале напряжений совпадает с положением ступенек G/ω . Снижение емкости конденсатора при увеличении его параллельной проводимости свидетельствуют о меньшей эффективности накопления заряда. Ступенчатое изменение проводимости филаментов известно и из других работ [7,23], но еще не нашло однозначного объяснения. В соответствии с моделью [23] ступеньки могут быть связаны с квантово-размерными явлениями при прохождении тока через узкие перетяжки (constriction), в качестве которых выступают филаменты либо отдельные их участки. Но эта модель вряд ли применима в случае наличия большого количества филаментов, так как трудно предположить их идентичность. Другой причиной может являться различная длина разрывов для разных филаментов, расположенных под одним и тем же контактом: филаменты с более длинными участками разрыва требуют (при одной и той же скорости развертки) более высоких напряжений для ликвидации разрывов (восстановления). Ступенчатое изменение тока также характерно для явления кулоновской блокады [24]. Заметим, что обратное переключение — из НС в ВС (при $V > 0$) происходит без промежуточных ступенек. Вопрос о механизме скачков требует отдельного рассмотрения.

Заключение

Измерение характеристик иммитанса наряду с ВАХ позволяет судить о механизмах электроформовки и переключения в тонкопленочных структурах резистивной памяти. Обнаруженные переключения величин параметров иммитанса могут существенно расширить функциональное применение мемристоров по сравнению с использованием переключения только сопротивления. Существенно, что отношение параметров потерь и емкости для НС и ВС в определенной области частот значительно превышает отношение сопротивлений по ВАХ. Это представляет практический интерес, в частности, с точки зрения увеличения отношения полезного сигнала к шуму.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57514X0029).

Список литературы

- [1] *Chua L.O.* // IEEE Trans. Circuit Theory. 1971. Vol. 18. P. 507–519.
- [2] *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.* // Nature. 2008. Vol. 453. P. 80–83.
- [3] *Chua L.* // Appl. Phys. A. 2011. Vol. 102. P. 765–783.
- [4] *Елизеев Н.* // Электроника: НТБ. 2010. Т. 8. С. 84–89.
- [5] *Kuzum D., Yu S., PhilipWong H.-S.* // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 382001.
- [6] *Thomas A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46. P. 093001.
- [7] *Дирнлей Дж., Стоунхэм А., Морган Д.* // УФН. 1974. Т. 112. Вып. 1. С. 83–128.
- [8] *Mickel P.R., Lohn A.J., Marinella M.J.* // Mod. Phys. Lett. B. 2014. Vol. 28. № 10. P. 1430003.
- [9] *Yang J.J., Pickett M.D., Li X., Ohlberg D.A.A., Stewart D.R., Williams R.S.* // Nature Nanotechnology. 2008. Vol. 3. P. 429–433.
- [10] *Strachan J.P., Yang J.J., Munstermann R., Scholl A., Medeiros-Ribeiro G., Stewart D.R., Williams R.S.* // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 485701.
- [11] *Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D., Kirsch P., Vandelli L., Padovani A., Larcher L., McKenna K., Shluger A., Iglesias V., Porti M., Nafria M.* // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. P. 124518.
- [12] *Mehonic A., Cueff S., Wojdak M., Hudziak S., Jambois O., Labbe C., Garrido B., Rizk R., Kenyon A.J.* // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. P. 074507.
- [13] *Liu C.-Y., Shih Y.-R., Huang S.-J.* // Sol. State Commun. 2013. Vol. 159. P. 13–17.
- [14] *Wang Y., Qian X., Chen K., Fang Z., Li W., Xu J.* // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. P. 042103.
- [15] *Wang Y., Chen K., Qian X., Fang Z., Li W., Xu J.* // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. P. 012112.
- [16] *Kärkkäinen I., Shkabko A., Heikkilä M., Vehkamäki M., Niinistö J., Aslam N., Meuffels P., Ritala M., Leskelä M., Waser R., Hoffmann-Eifert S.* // Phys. Stat. Sol. A. 2015. Vol. 212. P. 751–766.
- [17] *Gorshkov O.N., Antonov I.N., Belov A.I., Kasatkin A.P., Mikhaylov A.N.* // Technical Phys. Lett. 2014. Vol. 40. № 2. P. 101–103.
- [18] *Mikhaylov A.N., Belov A.I., Guseinov D.V., Korolev D.S., Antonov I.N., Efimovych D.V., Tikhov S.V., Kasatkin A.P., Gorshkov O.N., Tetelbaum D.I., Gryaznov E.G., Yatmanov A.P.* // Mat. Sci. Eng. B. 2015. Vol. 194. P. 48–54.
- [19] *Энштейн С.Л.* Измерение характеристик конденсаторов. М.-Л.: Энергия, 1965. 235 с.
- [20] *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
- [21] *Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M.* // Scientific Reports. 2012. Vol. 2:242. P. 1–5.
- [22] *Xia G., Ma Z., Jiang X., Yang H., Xu J., Xu L., Li W., Chen K., Feng D.* // J. Non-Cryst. Sol. 2012. Vol. 358. P. 2348–2352.
- [23] *Mehonic A., Vrajitoarea A., Cueff S., Hudziak S., Howe H., Labbe C., Rizk R., Pepper M., Kenyon A.J.* // Scientific Reports. 2013. Vol. 3. P. 2708.
- [24] *Glazman L.I.* // J. Low Temp. Phys. 2000. Vol. 118. № 5/6. P. 247–269.