

07

Резистивное переключение в мемристивных структурах Au/SiO_x/TiN/Ti с различными геометрическими параметрами и стехиометрией диэлектрической пленки

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

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

Поступило в Редакцию 26 декабря 2015 г.

Для мемристивных структур Au/SiO_x/TiN/Ti, полученных методом магнетронного распыления и проявляющих воспроизводимый эффект резистивного переключения, проанализировано влияние толщины и стехиометрии пленки SiO_x, а также площади верхнего золотого электрода на параметры резистивного переключения. Полученные результаты свидетельствуют в пользу филаментной модели резистивного переключения в пленках SiO_x.

В последнее время активно растет интерес к тонкопленочным структурам металл–диэлектрик–металл, проявляющим резистивное переключение, с целью создания нового вида элементов энергонезависимой резистивной памяти (ReRAM) и мемристивных устройств [1,2]. Принцип действия ReRAM основан на использовании двух устойчивых состояний материала: состояния с высоким сопротивлением (СВС) и состояния с низким сопротивлением (СНС), многократное переключение между которыми осуществляется путем подачи напряжения определенной полярности. Эффект резистивного переключения обнаружен во многих оксидных материалах, в частности TiO_x, NiO_x, TaO_x, CuO_x, HfO_x, SiO_x как стехиометрического, так и нестехиометрического состава. В структурах металл–диэлектрик–металл на основе SiO₂, ZrO₂ после электроформовки обнаружено биполярное переключение из СВС в СНС и обратно [3,4]. Предполагается, что механизм переключения связан с образованием локальных проводящих нитевидных

областей (филаментов) в диэлектрике при формовке, переключение из СНС в СВС обусловлено разрывом филаментов (образованием диэлектрических зазоров), а обратное переключение — восстановлением непрерывности филаментов [3].

Оксид кремния, как материал диэлектрика в структуре мемристоров, привлекает особое внимание в связи с наилучшей его совместимостью с традиционной технологией создания интегральных схем. Для практических применений важно знать, каким образом состав и толщина пленки SiO_x , а также площадь электродов влияют на параметры мемристора — напряжение переключения из СВС в СНС (U_{set}) и из СНС в СВС (U_{reset}), а также на величину тока в состояниях СВС (I_{HRS}) и СНС (I_{LRS}). Исследованию такого влияния посвящена данная работа.

Тонкопленочные мемристивные структуры на основе оксидов кремния с разной стехиометрией формировались на подложках термически окисленного кремния с металлизацией TiN (25 nm)/ Ti (25 nm)/ SiO_2 (30 nm)/ Si . Пленки стехиометрического диоксида (SiO_2) осаждались методом высокочастотного магнетронного распыления мишени плавленного кварца на установке MagSputt 3G-2 (Torr Int.) в смеси газов $\text{Ar}-\text{O}_2$ в соотношении 70 и 30%, соответственно. Толщины пленок SiO_2 варьировались и составляли 20, 40 и 60 nm. В случае нестехиометрического оксида мишенью служил кремний, а содержание O_2 в смеси составляло 0.5%. Показатель преломления полученных пленок по данным спектроскопической эллипсометрии составлял 1.46 и 1.9, что соответствовало значениям показателя для стехиометрического SiO_2 и нестехиометрического оксида SiO_x с $x \approx 1$ (SiO), соответственно. Верхние электроды Au с толщиной 40 nm и различной площадью ($1 \cdot 10^{-3}$, $8.4 \cdot 10^{-3}$ и $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$) наносились через маску методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере Ar при температуре подложки 200°C .

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A в режиме развертки напряжения. Шаг по напряжению составлял 40 mV, время интегрирования в одной точке — $2 \mu\text{s}$. Полярность напряжения соответствует знаку потенциала на верхнем электроде (Au).

На рис. 1 приведены ВАХ для нескольких циклов развертки напряжения для структур на основе пленок SiO_2 с толщиной 60 nm и площадью контакта $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$. В исходном состоянии структура имела характеристики, типичные для конденсатора с диоксидом кремния в качестве диэлектрика и золотым верхним электродом [3]. После

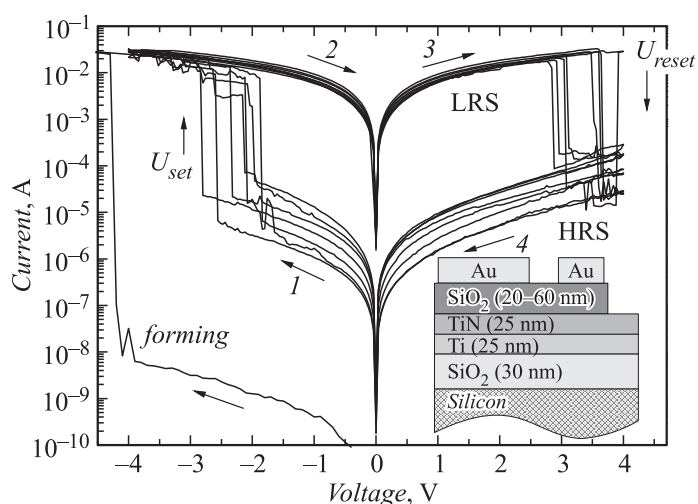


Рис. 1. ВАХ структуры Au/SiO₂/TiN/Ti с толщиной SiO₂ 60 nm. На вставке приведено схематическое изображение поперечного сечения структуры. Цифры указывают на последовательность изменения напряжения при развертке.

электроформовки ток увеличивался на несколько порядков величины, и структуры проявляли резистивное переключение. При положительной развертке и достижении величины напряжения ~ 3.5 V (U_{reset}) происходит переключение и переход в СВС; при отрицательной развертке и достижении напряжения ~ -2.5 V (U_{set}) структура переходит в ШС. При повторении циклов характеристики воспроизводятся, хотя и обладают некоторым разбросом. Аналогичными ВАХ обладала структура на основе пленки SiO. Таким образом, в структурах на основе как SiO₂, так и SiO наблюдается биполярное резистивное переключение.

Процессы переключения в структуре мы связываем с образованием внутри диэлектрика при формовке проводящих филаментов, которые закорачивают электроды [3]. В большинстве случаев филаменты в SiO_x представляют собой цепочки либо из нанокристаллов элементарного кремния [5,6], либо из сильно обогащенного кислородными вакансиями оксида кремния [7], либо из близко расположенных друг к другу оборванных связей [8]. При положительном напряжении происходит окисление прилегающих к верхнему электроду участков филаментов

за счет миграции под действием поля отрицательных ионов кислорода (или миграции кислородных вакансий в обратном направлении), а также за счет притока кислорода из атмосферы. Это приводит при некотором значении напряжения к разрыву филаментов и переходу структуры в СВС. Кроме действия электрического поля, миграция вакансий кислорода от филамента в объем диэлектрика обусловлена градиентом их концентрации (вблизи филамента концентрация вакансий много выше, чем в объеме диэлектрика). Процесс ускоряется за счет джоулева разогрева филамента в СНС при протекании через него большого тока. Однако, с другой стороны, этот процесс конкурирует с процессом диффузии ионов кислорода за счет повышения температуры. При отрицательном напряжении отрицательные ионы кислорода из области разрыва уходят (либо эта область обогащается кислородными вакансиями), и филамент возвращается в прежнее состояние, что вызывает рост тока и переход структуры в СНС.

С целью набора статистики и получения усредненных значений параметров для разных структур измерение ВАХ проводилось для каждого образца на двух верхних электродах по пять циклов развертки, т. е. усреднение проводилось по десяти значениям.

Из анализа ВАХ структур на основе SiO_2 и SiO с толщиной 40 nm и площадью электрода $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ были получены усредненные значения напряжений переключения (U_{set} , U_{reset}) и токов в состояниях СНС (I_{LRS}) и СВС (I_{HRS}) при напряжении 0.5 V. Для структур на основе SiO_2 : $U_{set} = -(2.7 \pm 0.2) \text{ V}$, $U_{reset} = (3.6 \pm 0.1) \text{ V}$, $I_{LRS} = (2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ A}$, $I_{HRS} = (2 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ A}$; для структур на основе SiO : $U_{set} = -(2.7 \pm 0.3) \text{ V}$, $U_{reset} = (3.5 \pm 0.1) \text{ V}$, $I_{LRS} = (3.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} \text{ A}$, $I_{HRS} = (1.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5} \text{ A}$. Как видно, для SiO_2 и SiO значения напряжений переключения U_{set} и U_{reset} в пределах разброса одинаковы. Практически одинаковы и токи в СНС (I_{LRS}). Величина I_{LRS} определяется проводимостью филамента, которая зависит от конечного состояния, а не от начальной стехиометрии диэлектрика. СВС также характеризуется практически одинаковыми токами I_{HRS} . Величина тока в СВС определяется концентрацией дефектов (кислорододефицитных центров) в тонком зазоре между той частью филамента, проводимость которой в процессе reset не подвергалась существенному изменению, и верхним электродом. Переходы из СНС в СВС и обратно обусловлены изменением проводимости этой примыкающей к верхнему электроду области. Практически одинаковые значения токов в СВС в случаях использования диэлектриков SiO_2 и SiO свидетельствуют о том,

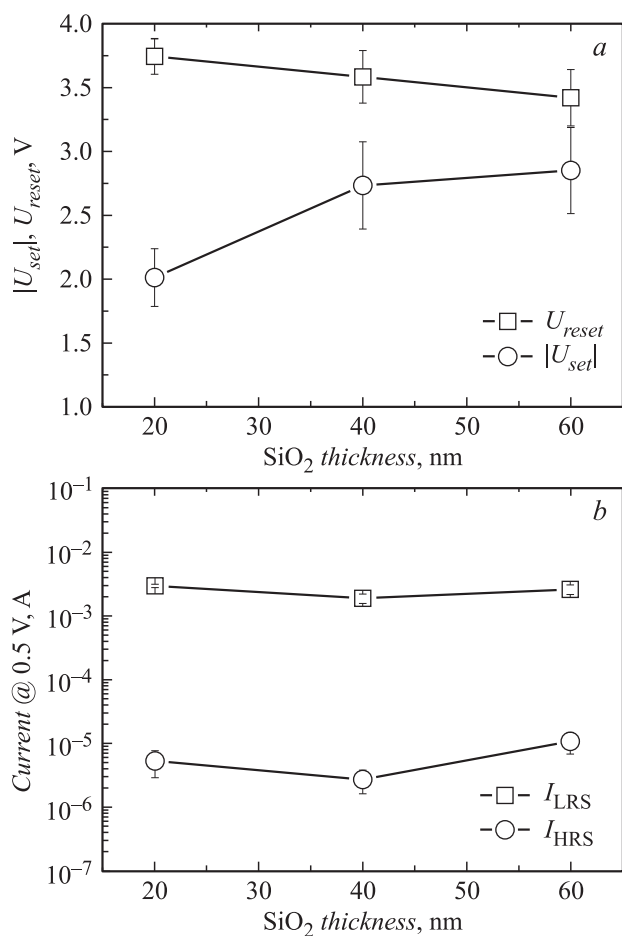


Рис. 2. Зависимость напряжения переключения (а) и величины тока в СВС и СНС (b) от толщины SiO₂ в мемристивной структуре Au/SiO₂/TiN/Ti.

что конечный состав и конфигурация зазора в обоих случаях совпадают. Процесс перехода в СВС заканчивается окислением области зазора, степень которого определяется не исходной стехиометрией оксида, а значениями тока и напряжения.

Для изучения влияния толщины пленки SiO_2 на параметры резистивного переключения были изготовлены образцы с толщинами диэлектрика 20, 40 и 60 nm и одинаковой площадью верхнего золотого электрода ($8.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$). Для каждого образца ВАХ измерялись на двух верхних электродах в диапазоне напряжений $\pm 4 \text{ V}$. На рис. 2 приведены зависимости усредненных значений величин напряжения переключения и токов в СВС и СНС от толщины слоя SiO_2 . Видно, что с ростом толщины наблюдается некоторая тенденция к уменьшению напряжения переключения из СНС в СВС (U_{reset}), но практически в пределах разброса. Поэтому можно считать, что параметр U_{reset} слабо зависит от толщин, используемых в работе. Напряжение переключения U_{set} растет с увеличением толщины от 20 до 40 nm и слабо изменяется при ее дальнейшем росте.

Состояние с низким сопротивлением характеризуется независимостью тока I_{LRS} от толщины. В этом состоянии удельное сопротивление филамента, связывающего верхний и нижний электроды, зависит от состава и дефектности филамента, а также от его степени однородности и геометрии. Если бы эти факторы не зависели от толщины пленки SiO_2 и филамент был бы полностью однородным по всей длине, то с ростом толщины сопротивление филамента должно было возрастать, а I_{LRS} уменьшаться. Можно предположить, что в действительности филамент неоднороден по длине, и его полное сопротивление в обоих состояниях определяется в основном верхним участком, примыкающим к золотому электроду. Тогда полное сопротивление филамента должно зависеть от состояния этого участка, которое, как оказывается, не зависит от толщины диэлектрика в состоянии СНС. В СВС ток ведет себя немонотонно в зависимости от толщины диэлектрика (рис. 2, *b*), но в целом изменения I_{HRS} не существенны. Проведенное предварительное моделирование показало, что поведение U_{set} , U_{reset} и I_{HRS} как функций толщины может быть обусловлено изменениями распределения латерального поля в структуре, но конкретное объяснение требует более детальных расчетов.

Проследим далее за влиянием площади верхнего золотого контакта на параметры резистивного переключения структуры с толщиной пленки SiO_2 60 nm (рис. 3). Видно, что увеличение площади контакта почти на порядок величины не приводит в пределах погрешности к изменению напряжений переключения U_{set} и U_{reset} и существенному изменению токов I_{LRS} и I_{HRS} . Это означает, что свойства филаментов, их геометрия и количество слабо зависят от площади электрода в

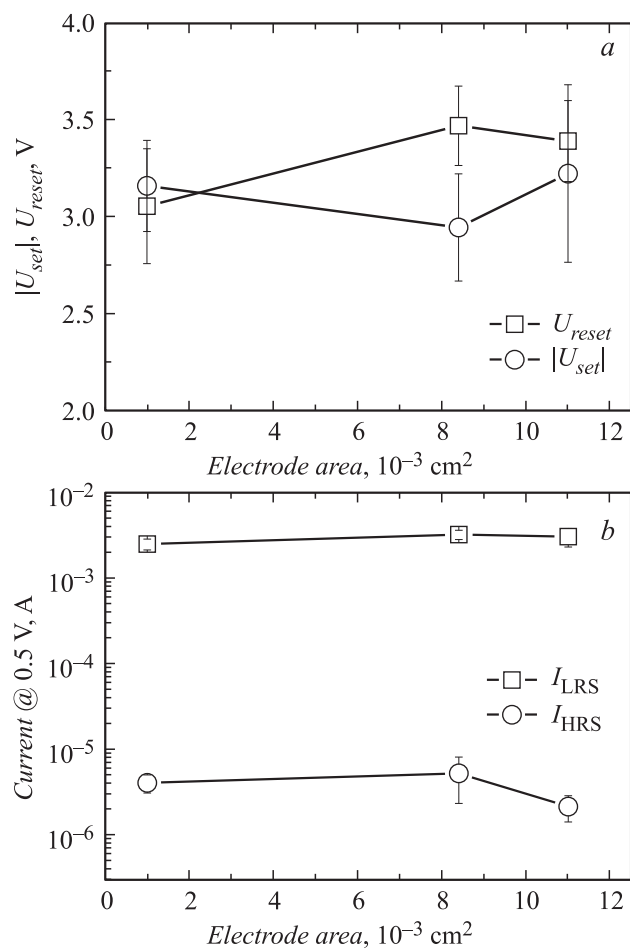


Рис. 3. Зависимость напряжения переключения (a) и величины тока в СВС и СНС (b) от площади верхнего электрода Au в мемристивной структуре на основе SiO_2 (60 nm).

рассматриваемых пределах. Возможно, что независимо от площади протекание тока после формовки происходит через один филамент или группу филаментов, которые сформировались первыми и повлияли на

условия роста остальных филаментов. В любом случае независимость параметров от площади структуры служит признаком локального характера протекания тока, т. е. доминирующего влияния филаментов.

Таким образом, результаты данной работы демонстрируют, что в исследуемых мемристивных структурах на основе оксида кремния значения напряжения переключения практически не зависят от стехиометрии SiO_x , а также от площади верхнего электрода и слабо зависят от толщины диэлектрика. Низкоомное состояние структуры с SiO_2 характеризуется независимостью тока от толщины в интервале 20–60 nm; в высокоомном состоянии ток от толщины зависит немонотонно, но в целом не существенно. Результаты показывают, что увеличение толщины пленки SiO_2 выше 40 nm нецелесообразно. Полученные результаты объясняются с точки зрения филаментной модели и преобладающего влияния сопротивления тонкого слоя диэлектрика, примыкающего к верхнему электроду.

Работа поддержана грантом президента Российской Федерации (МК-3714.2015.2), грантом УМНИК (№ 6095ГУ2/2015) и частично поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания (№ 3.285.2014/К).

Список литературы

- [1] Chua L. // IEEE Trans. Circuit Theory. 1971. V. 18. P. 507.
- [2] Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. // Nature. 2008. V. 453. P. 80.
- [3] Mikhaylov A.N., Belov A.I., Guseinov D.V. et al. // Mat. Sci. Eng. B. 2015. V. 194. P. 48.
- [4] Горшков О.Н., Антонов И.Н., Белов А.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 3. С. 12.
- [5] Liu C.-Y., Shih Y.-R., Huang S.-J. // Sol. State Commun. 2013. V. 159. P. 13.
- [6] Xia G., Ma Z., Jiang X. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 2012. V. 358. P. 2348.
- [7] Mehonic A., Cueff S., Wojdak M. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 074 507.
- [8] Wang Y., Qian X., Chen K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 042 103.