

05:06

Эффект электрического переключения с памятью в гидратированном аморфном диоксиде ванадия

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

Петрозаводский государственный университет,
185910 Петрозаводск, Россия
e-mail: boriskov@psu.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 1 апреля 2009 г.)

Проанализируем экспериментальные данные по эффекту электрического переключения с памятью в МОМ-структуре на основе гидратированной двуокиси ванадия, полученной методом анодно-катодной поляризации. Предложенная модель, предполагающая ключевую роль ионного тока в механизме переключения, определяет основные критические параметры материала, влияющие на формирование эффекта: концентрацию и подвижность ионов примеси. Полученная при моделировании эффекта переключения полевая зависимость подвижности ионов интерпретируется в рамках прыжкового механизма переноса по теории протекания.

Наряду с традиционными материалами, реализующими эффекты резистивной памяти, такими как халькогенидные полупроводники, аморфный кремний, проводящие полимеры, электрическое переключение с памятью может наблюдаться в самых разнообразных соединениях, в частности, в оксидах переходных металлов (ОПМ): Ta_2O_5 , TiO_2 и NiO [1–4] и т.д.

ОПМ представляют значительный интерес для научных исследований и являются перспективным материалом с точки зрения использования в различных областях техники, что связано с их подчас уникальными свойствами. Переходные металлы, проявляя переменную валентность, образуют в соединениях с кислородом, как правило, целый ряд оксидов, обладающих широким спектром физических свойств. Введение катионных и анионных примесей в ОПМ делает их свойства еще более разнообразными. Одним из интересных свойств как чистых, так и легированных ОПМ является электронная неустойчивость: в частности, фазовый переход металл–изолятор и эффект электрического переключения [5].

Как правило, элементы резистивной памяти на основе ОПМ реализуют в виде двухэлектродных (МОМ- или МОП-) структур, где механизм переключения — это либо изменение фазового и (или) структурного состава в канале ОПМ (так называемый мягкий пробой), либо перераспределение ионизованной примеси, внедренной в слой ОПМ. В обоих вариантах электрическое переключение (низкоомное (Н) состояние ↔ высокоомное (В) состояние) — это результат изменения (перераспределения) локальной электронной проводимости, а миграция ионов кислорода или примеси, являясь причиной этого изменения, фактически не вносит вклад в полный ток.

В недавней работе [6] авторами были исследованы электрические свойства гидратированного аморфного диоксида ванадия, где в МОМ-структуре $V/H_xVO_2/Au$ был обнаружен эффект бистабильного переключения с

памятью. Аморфная пленка VO_2 была получена анодированием в электролите слоя ванадия, предварительно осажденного на кремниевую или стеклянную подложку методом магнетронного распыления. Затем с помощью обратной (катодной) поляризации в том же электролите ($C_6H_5COOH + Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$) в пленку вводились ионы водорода с концентрацией в зависимости от условий катодирования (тока и времени).

На рис. 1 представлена динамическая вольт-амперная характеристика (ВАХ) данной структуры с порядком прохождения цикла (1–2–1–3–4–5–1–6–7–1–8–1), где в отрицательной полярности напряжения (минус на Au-электроде) имеются две ветви, одну из которых можно назвать В-состоянием (1–6–7–1), другую в виде большой петли — Н-состоянием (1–3–4–5–1). Переход в Н-состояние осуществляется приложением обратного смещения (плюс на Au-электроде) по ходу циклов (1–8–1),

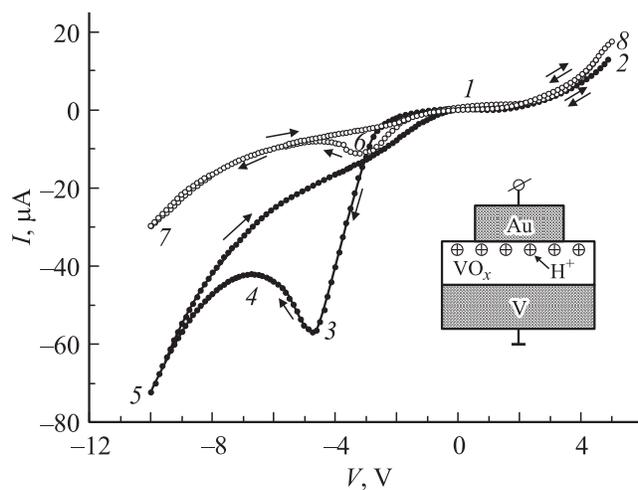


Рис. 1. Динамическая ВАХ структуры $V/H_xVO_2/Au$ (скорость развертки — 1 с). Толщина окисла $d = 150$ nm, Au — электрод площадью $S = \pi \times 50 \mu m^2$, режим катодной поляризации: $j_k = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 10$ s.

если двигаться от В-состояния, или (1-2-1), если полный цикл начинается с нулевого напряжения. При переключениях в обоих направлениях (H ↔ В) наблюдаются небольшие остаточные точки (рис. 2), которые спадают по экспоненте с характерным временем спада ~ 1 s. В-состояние является устойчивым и наблюдается в статическом режиме ВАХ, а после выключения напряжения может быть восстановлено и без приложения обратного смещения. Динамическое Н-состояние существенным образом зависит от скорости прохождения ВАХ: чем медленнее сканирование Н-цикла (1-3-4-5-1), тем более узким он является и близким к В-состоянию. В квазистатическом режиме Н-состояние исчезает. Все эти особенности динамической ВАХ, очевидно, указывают на ключевую роль ионного (протонного) тока в формировании электрического переключения в данной структуре.

Можно предложить следующую картину зарядопереноса, который реализует электрическое переключение с памятью в МОМ-структуре V/H_xVO₂/Au. Устойчивое В-состояние ВАХ определяется электронной составляющей тока, поэтому оно наблюдается и в статическом режиме и для его восстановления не требуется прохождения цикла обратного смещения. Н-состояние ВАХ структуры — это фактически ионный ток смещения, который формируется, после того как подвижные ионы водорода сдвигаются обратным смещением к V-электроду и при прямом смещении начинают дрейфовое движение к Au-электроду.

Для оценки электронного (статического) механизма проводимости исследовались ВАХ МОМ-структуры на основе гидратированного и негидратированного VO₂. Было проведено спрямление ВАХ в различных координатах, отвечающих возможным механизмам. Наиболее удовлетворительное спрямление в обоих случаях было зафиксировано в координатах Пула–Френкеля (ПФ) (рис. 3).

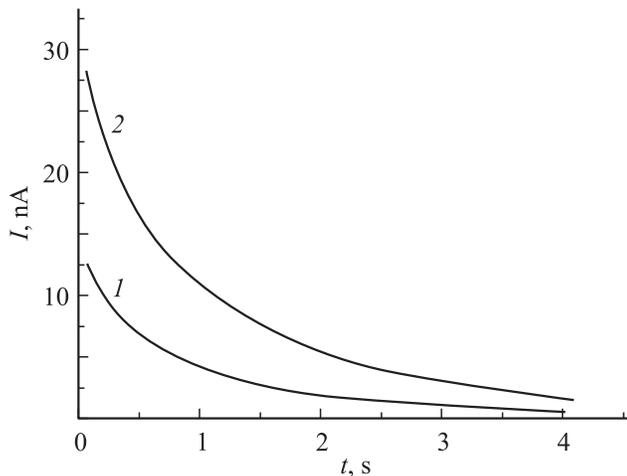


Рис. 2. Кинетика спада остаточных токов при переключении: 1 — Н → В и 2 — В → Н.

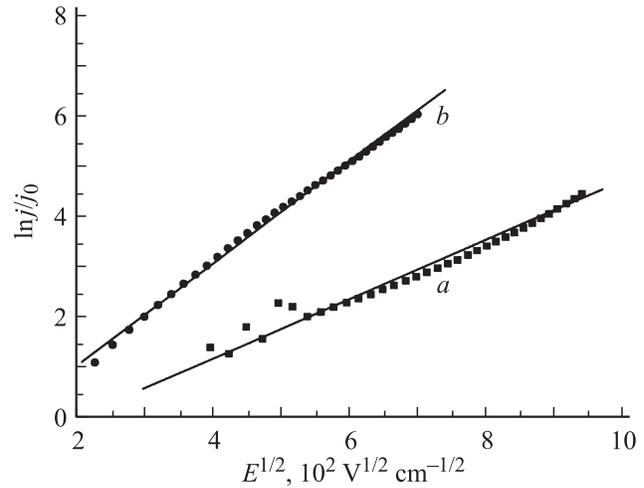


Рис. 3. ВАХ в координатах Пула–Френкеля для гидратированного (а) и негидратированного (b) аморфного VO₂.

Численное значение коэффициента ПФ рассчитывалось по формуле [7]:

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_\infty \epsilon_0}}, \tag{1}$$

где e — элементарный заряд, ϵ_∞ и ϵ_0 — высокочастотная диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая постоянная. Для негидратированного VO₂ $\epsilon_\infty = 8.4$ [8] и получаем значение $\beta = 4.19 \cdot 10^{-24}$ J/K. Тангенс угла наклона прямой (а) рис. 3 составил $9.86 \cdot 10^{-4}$, а коэффициент ПФ $4.08 \cdot 10^{-24}$ J/K, что хорошо соответствует численному значению (1) нормального эффекта ПФ в VO₂. Для гидратированного VO₂ (прямая b, рис. 3) тангенс угла наклона составил $6.67 \cdot 10^{-4}$, и получаем несколько меньшее значение: $\beta = 2.76 \cdot 10^{-24}$ J/K.

Таким образом, можно принять, что полевая зависимость электронной (статической) составляющей плотности тока структуры имеет вид:

$$j_e = j_0 \exp\left(\frac{\beta E^{1/2}}{kT}\right), \tag{2}$$

где j_0 подбирается исходя из величины тока В-состояния статической ВАХ структуры, $\beta = 2.76 \cdot 10^{-24}$ J/K, T и k — температура и константа Больцмана соответственно.

Ионный ток имеет диффузионную и дрейфовую составляющие, и для одномерного случая определяется как

$$j_i = D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} - e \mu E(t) n(x, t), \tag{3}$$

где $n(x, t)$, μ и D — концентрация, дрейфовая подвижность и коэффициент диффузии ионов соответственно. Предполагается, что напряженность поля $E(t)$ является однородной по толщине пленки, т.е. эффект пространственного заряда пренебрежимо мал.

Подставив выражение (3) в уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial j_i}{\partial x} = -\frac{\partial(en(x, t))}{\partial t}, \quad (4)$$

получим:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \mu E \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (5)$$

Граничные условия предполагают, что ионы не могут покинуть пределов пленки, т.е. при $x = 0$ и $x = d$ (d — толщина пленки) ионный ток равен нулю.

Движение ионов вызывает ток смещения на электродах, который можно выразить через изменение ионного электрического момента единицы объема P :

$$j_d = \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{V} \int r(en(x, t)) dV \right). \quad (6)$$

Учитывая одномерность движения ионов ($r = x$), окончательно получим:

$$j_d = \frac{e}{d} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^d xn(x, t) dx \right). \quad (7)$$

Решив численно уравнение (5) и подставив найденную концентрацию $n(x, t)$ в (7), смоделируем процесс переключения и вид динамической ВАХ для суммарной плотности тока $j = j_e + j_d$. Подбираемыми параметрами являются подвижность и коэффициент диффузии ионов, плотность электронного тока j_0 в (2), а также скорость развертки и величина приложенного напряжения.

Начальная концентрация ионов оценивалась исходя из условий катодирования пленки:

$$n_0 = \frac{1}{d} \int_0^d n(x, 0) dx = \frac{j_k t}{ed}. \quad (8)$$

При плотности тока $j_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ и времени катодирования 10 s концентрация ионов в пленке толщиной $d = 150 \text{ nm}$ составляет $4.16 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Для оценки значений подвижности и коэффициента диффузии в пленке гидратированного оксида ванадия подбирались значения, при которых время релаксации остаточного тока оптимально соответствовало экспериментальным измерениям (рис. 3, $\mu_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Коэффициент диффузии при этом оценивался исходя из соотношения Нернста–Эйнштейна ($\mu_0/D_0 = e/kT$, $D_0 = 5.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Время релаксации τ , определяемое как падение остаточного тока в e^{-1} раз, в отсутствие внешнего поля через структуру было определено после подачи отрицательного смещения к Au электроду 5 V и составило 0.85 s при моделировании и 0.94 s — измеренное экспериментально. Это указывает на то, что подвижность и соответственно коэффициент диффузии, представленные в модели, удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

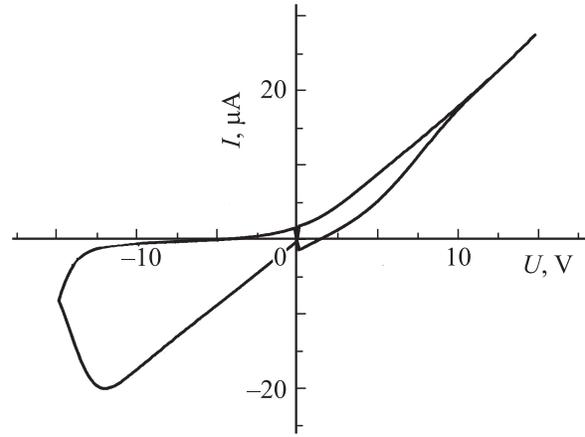


Рис. 4. Моделированная динамическая ВАХ структуры за один цикл при скорости развертки напряжения 0.83 V/s . Подвижность и коэффициент диффузии ионов: $\mu_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и $D_0 = 5.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Моделированная ВАХ за один цикл при постоянных значениях подвижности и диффузии ионов показана на рис. 4. Отличие от экспериментальной ВАХ (рис. 1) проявляется, прежде всего, в восходящей ветви H-цикла (I–3), где в эксперименте наблюдается нелинейная зависимость тока от напряжения, а в численном моделировании эта зависимость — омиическая.

С учетом нелинейной зависимости ионного тока, полученной из экспериментальных данных, была проведена оценка влияния температуры и электрического поля на подвижность и коэффициент диффузии ионов в пленке.

Для оценки температурного эффекта было принято, что на пленку в течение 5 s воздействуют пиковые значения тока и напряжения ($I = 73 \text{ μA}$, $U = 10 \text{ V}$), что дает максимальную оценку плотности мощности $P = 3.5 \text{ kW/cm}^3$. Решение задачи теплопроводности в неограниченном теле (VO_2) при условии, что при $t > 0$ в цилиндрической области (в канале структуры) имеется постоянный источник тепла [9], дает изменение температуры ΔT в центре канала не более 1 K :

$$\Delta T = \frac{2P}{\sqrt{\pi} \rho_v c_v} \int_0^t \left[\left[1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4\chi u}\right) \right] \int_0^{\frac{d}{\sqrt{4\chi u}}} e^{-\xi^2} d\xi \right] du, \quad (9)$$

где ρ_v , c_v и χ — плотность, удельная теплоемкость и температуропроводность VO_2 [10]; $a = 50 \text{ μm}$ — радиус Au-контакта; $d = 150 \text{ nm}$ — толщина пленки. Таким образом, активационный характер подвижности и диффузии ионов в нашем эксперименте несущественно зависит от температуры.

Оценка возможной полевой зависимости подвижности ионов и ее влияние на развитие переключения была проведена при подборе общей зависимости вида $\exp(\alpha(E)^p)$, где α и p — подгоночные параметры. Оказалось, что наиболее точное совпадение экспериментальной и моделированной ВАХ структуры (рис. 5)

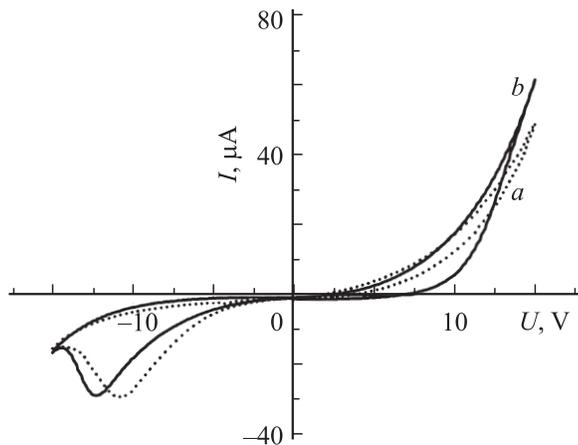


Рис. 5. Моделированная динамическая ВАХ структуры (кривая (a)), совмещенная с экспериментальной кривой (кривая (b)) при полевой зависимости (10) подвижности ионов.

соответствует зависимости подвижности от поля все в тех же координатах ПФ типа (2):

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\alpha\sqrt{E}). \quad (10)$$

Известно, что водород, инжектированный в ОПМ, действует как донорная примесь [11,12]. Исходя из условий катодирования пленки двуокиси ванадия для концентрации водорода $n_0 = 4.16 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ имеем для H_xVO_2 $x \sim 1\%$. Гидратированный кристаллический оксид ванадия должен проявлять в этих условиях металлическую проводимость. С другой стороны, в анодном VO_2 появлению дополнительных свободных электронов препятствует высокая плотность локализованных электронных состояний, играя роль ловушечных центров в аморфном материале. Таким образом, в нашем случае анодный H_xVO_2 остается аморфным полупроводником с низкой электронной проводимостью и, что неудивительно, как и аморфный нелегированный диоксид ванадия, имеет термическую ионизацию доноров в присутствии высокого электрического поля (эффект ПФ). Коэффициент ПФ H_xVO_2 при этом несколько занижен, так как его проводимость все же выше аморфного VO_2 и, следовательно, в выражении (1) ϵ_∞ будет больше. Очень высокая степень катодирования ($x > 20\%$) приводит, в конце концов, к металлизации пленки и к отсутствию переключения.

Ниже порога металлизации ключевую роль в реализации эффекта переключения играет подвижность ионов, которая зависит от их концентрации. При концентрации ионов ($x < 0.5\%$), т.е. в условиях слабого катодирования, их подвижность столь высока, что регистрация динамического Н-состояния ВАХ при экспериментальных значениях времени сканирования ($\sim 1 \text{ s}$) невозможна. При высокой степени катодирования ($x > 2\%$), наоборот, малая подвижность ионов не обеспечивает достаточного для регистрации тока смещения.

Зависимость подвижности ионов от их концентрации, а также полученная при моделировании полевая зависимость типа ПФ (10), указывают на перколяционный

характер из движения в условиях протекания. Подобные зависимости ПФ проводимости имеют место в прыжковом механизме зарядопереноса в нелинейной перколяционной системе со случайным потенциалом [13,14]. Роль поля сводится к снижению энергии активации, которое можно интерпретировать как понижение порога протекания. Как отмечено в [13], эти результаты могут быть распространены, в частности, на случай ионной проводимости стекол.

На основании проведенного анализа можно сделать следующие выводы. МОМ-структура на основе гидратированного аморфного диоксида ванадия при определенных условиях катодирования демонстрирует электрическое переключение с двумя состояниями, которые соответствуют низкоомной статической и высокоомной динамической ветвям ВАХ. Механизм переключения, где ключевую роль играет перенос заряда ионизированной примеси, имеет достаточно универсальный характер и может быть вполне реализован и на других полупроводниковых материалах. Основными контролируемыми параметрами в процессе реализации подобной электрохимической ячейки памяти являются концентрация и подвижность имплантированных ионов примеси.

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования России по ведомственной целевой программе „Развитие научного потенциала высшей школы“, проекты № 4978 и 8051, а также Американского фонда гражданских исследований и развитие (CRDF), проект № RUXO-013-PZ-06.

Список литературы

- [1] Chopra K.L. // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. P. 184.
- [2] Tsunoda K., Jameson J.R., Wang Z., Griffin P.B., Nishi Y. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 112 501.
- [3] Seo S., Lee M.J., Seo D.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 5655.
- [4] Kinoshita K., Tamura T., Aoki M., Sugiyama Y., Tanaka H. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 103 509.
- [5] Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Чудновский Ф.А. // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 2988.
- [6] Pergament A., Velichko A., Putrolaynen V., Stefanovich G., Kuldin N., Cheremisin A., Feklistov I., and Khomlyuk N.J. // Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 225 306.
- [7] Момм Н.Ф., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. С. 663.
- [8] Корзо В.Ф., Черняев В.Н. Диэлектрические пленки в микроэлектронике. М.: Энергия, 1977. 368 с.
- [9] Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
- [10] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- [11] Zuli L., Guojia F., Youqing W., Yandong B., and Kai-Lun Y. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33. P. 2327.
- [12] Ord J.L., Bishop S.D., and De Smet D.J. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. P. 208.
- [13] Шкловский Б.И. // ФТП. 1979. Т. 13. С. 93.
- [14] Аронзон Б.А., Ковалев Д.Ю., Рыльков В.В. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 844.