

Модель эффекта переключения электрической проводимости в структурах резистивной памяти на основе нестехиометрического оксида кремния

П.С. Захаров, А.Г. Итальянцев

АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники» (г. Москва)

Electrical Conductivity Switching Model for Resistive Memory Devices Based on Silicon Oxide

P.S. Zakharov, A.G. Italyantsev

JSC «Molecular Electronics Research Institute», Moscow

На основе сравнительного анализа экспериментальных данных показано, что существуют два различных эффекта переключения проводимости в оксиде кремния. Различия состоят в структуре каналов проводимости, а также в механизме их образования и разрушения. Эффект переключения электрической проводимости в структурах резистивной памяти (ReRAM) на основе SiO_2 успешно объясняется с позиций рассмотрения SiO_x как пересыщенного твердого раствора кремния в SiO_2 . Модель переключения ReRAM SiO_x базируется на процессах разрыва кремниевых связей под действием электрического поля и их восстановления вследствие термического отжига.

Ключевые слова: оксид кремния; переключение проводимости; пересыщенный твердый раствор.

Two different effects of silicon oxide electrical conductivity switching have been considered. The differences are both, in the structure of the conductivity channels, and in the mechanisms of their creation and destruction. The effect of switching ReRAM based on SiO_2 has been explained from point of view of SiO_2 consideration as a supersaturated solid silicon solution in SiO_2 . SiO_x ReRAM switching model is based on the field driven silicon bond breakage and their recovery due to thermal annealing.

Keywords: silicon oxide; electrical conductivity switching; supersaturated solution.

Введение. В основе принципа работы резистивной памяти (Resistive Random Access Memory, ReRAM) лежит эффект обратимого переключения электрической проводимости. ReRAM является перспективным объектом исследований, так как характеризуется высокими функциональными характеристиками, такими как быстродействие и срок хранения информации. Наибольший интерес представляет резистивная память на основе оксида кремния [1], так как она полностью совместима с технологическим процессом кремниевой микроэлектроники и имеет большой «разнос» логических уровней («окно памяти»).

Изучение эффекта переключения проводимости началось на структурах с активным слоем в виде стехиометрического оксида кремния SiO_2 [2]. Однако для успешной работы таких структур необходима предварительная процедура – электроформовка в вакууме, что существенно снижает прикладной интерес к ReRAM SiO_2 . Тем не менее экспериментально установлено, что в результате электроформовки вблизи вакуумированной поверхности активного слоя, предположительно имеющей нарушенную стехиометрию [2], появляются кластеры кремния в виде нанокристаллитов [3].

Таким образом, логическим продолжением стало исследование структур ReRAM на основе нестехиометрического оксида кремния (SiO_x , где $x < 2$). Электроформовка и эффект переключения проводимости таких структур достигаются уже в условиях атмосферного кислорода [4, 5].

В настоящей работе проводится анализ эффекта переключения проводимости в ReRAM SiO_2 и ReRAM SiO_x на основе экспериментальных данных как собственных, так и других авторов.

Электрофизические характеристики ReRAM SiO_2 и ReRAM SiO_x . Сравнение эффектов переключения элементов ReRAM на основе стехиометрического и нестехиометрического оксида кремния проведем по экспериментальным фактам, представленным в таблице.

Характеристики эффектов переключения

Экспериментальные факты	ReRAM SiO_2	ReRAM SiO_x
Структура активного слоя: - в логической «1» - в логическом «0»	Крупнодисперсная [3] Мелкодисперсная [3]	Нет данных
Удельное сопротивление канала в логической «1»	$\rho \approx \rho_{\text{Si}}$	$\rho \ll \rho_{\text{Si}}$
Зависимость сопротивления логической «1» от температуры	Полупроводниковая [6]	Металлическая
Влияние заднего фронта импульса стирания и электроформовки	Есть [2]	Нет
Влияние роста температуры на переключение проводимости: - «окно памяти» - проводимость «0»	Сужается [7] Растет [7]	Расширяется Падает

Исследование эффекта переключения ReRAM SiO_x выполнено на структурах конденсаторного типа с алюминиевыми электродами (рис.1). На кремниевой подложке с изолирующим слоем диоксида кремния толщиной 0,2 мкм последовательно формировались слои: алюминия толщиной 470 нм в качестве нижнего электрода, активного слоя SiO_x толщиной 20–40 нм, алюминия толщиной 470 нм в качестве верхнего электрода. Методами фотолитографии и плазмохимического травления изготовлены «островки» из верхнего электрода и активного слоя с планарными размерами от $0,6 \times 0,6$ до 100×100 мкм. Полученные конденсаторные структуры пассивировались слоем диоксида кремния толщиной примерно 0,8 мкм, на котором располагались контактные площадки к верхнему и нижнему электродам.

Металлические слои получены магнетронным распылением алюминиевой мишени в плазме аргона. Активный слой сформирован плазмохимическим осаждением с использованием смеси газов моносилана и закиси азота. Полученная пленка имеет показатель преломления $n = 1,95$ и пик поглощения ИК-излучения на уровне 1000 см^{-1} , что соответствует $\text{SiO}_{0,65-0,98}$ [8, 9].

Охарактеризуем каналы проводимости в SiO_2 и SiO_x . Методами электронной микроскопии установлено, что активный слой ReRAM SiO_2 после электроформовки содержит систему кремниевых нанокристаллитов в матрице оксида [3]. Причем в состоянии логической «1» эта система имеет крупнодисперсный характер, а в состоянии логического «0» – мелкодисперсный.

Оценим сверху удельное сопротивление канала в состоянии логической «1». В случае ReRAM SiO_2 на основе данных, представленных в работе [2], имеем значение $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что соизмеримо с удельным сопротивлением собственного объемного кремния. Полученный результат согласуется с тем фактом, что после электроформовки активный слой содержит кремниевые нанокристаллиты.

Структуры ReRAM SiO_x с планарным размером верхнего электрода $0,6 \times 0,6 \text{ мкм}$ и толщиной активного слоя 20 нм в состоянии логической «1» имеют сопротивление $10\text{--}33 \text{ Ом}$. Учитывая, что площадь поперечного сечения канала проводимости не превышает площадь электродов, а его длина совпадает с толщиной активного слоя, получаем верхний предел удельного сопротивления канала проводимости на уровне $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что более чем на 6 порядков меньше удельного сопротивления собственного кремния. Это может свидетельствовать о том, что канал проводимости в ReRAM SiO_x обусловлен атомами алюминия, проникшими из электродов в активный слой. Однако такая гипотеза исключается, так как эффект обратимого переключения наблюдается в структурах с электродами из вольфрама (W), платины (Pt) [4] и нитрида титана (TiN) [5].

Отличия каналов проводимости ReRAM SiO_2 и ReRAM SiO_x проявляются также в характере температурной зависимости их сопротивления. В работе [6] показано, что с ростом температуры в диапазоне $300\text{--}375 \text{ К}$ сопротивление логической «1» падает. Иная картина наблюдается в ReRAM SiO_x , где эта зависимость имеет металлический характер, т.е. с ростом температуры в диапазоне $273\text{--}413 \text{ К}$ сопротивление возрастает (рис. 2).

Таким образом, каналы проводимости в ReRAM SiO_2 и ReRAM SiO_x обусловлены различными центрами проводимости.

Рассмотрим механизмы образования и разрушения каналов проводимости в активном слое. В работе [2] показано, что логиче-

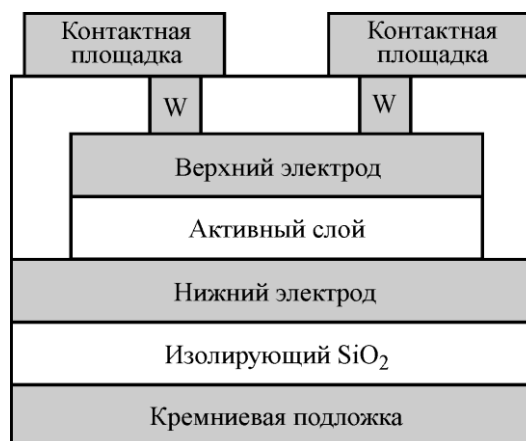


Рис. 1. Поперечное сечение тестовой структуры ReRAM SiO_x

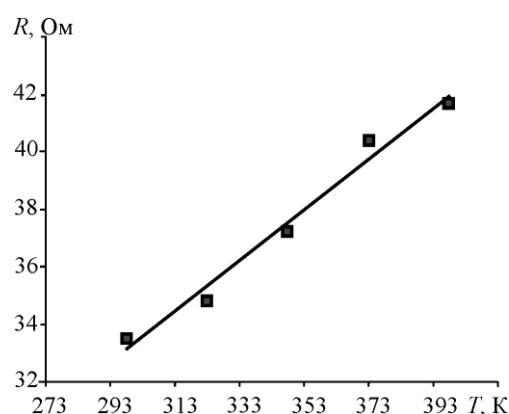


Рис. 2. Зависимость сопротивления структур ReRAM SiO_x в состоянии логической «1» от температуры

ское состояние ReRAM SiO_2 в режиме электроформовки и стирания (переключение из «1» в «0») зависит не только от амплитуды электрического импульса, но и от длительности его заднего фронта. Электроформовка будет успешной в случае достаточно длительного заднего фронта, а стирание – в случае достаточно короткого заднего фронта импульса. В ReRAM SiO_x таких зависимостей нет. Результатом электроформовки здесь всегда будет логическая «1», а результатом стирания – логический «0».

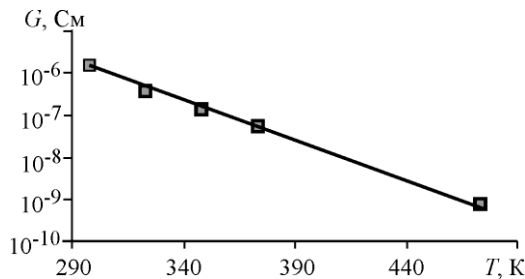


Рис.3. Зависимость проводимости структур ReRAM SiO_x в состоянии логического «0» от температуры стирания

Среди других отличий эффектов переключения отметим следующие. С ростом температуры «окно памяти» ReRAM SiO_2 сужается за счет возрастания проводимости логического «0» [7]. В структурах ReRAM SiO_x «окно памяти» расширяется за счет падения проводимости логического «0» (рис. 3), при этом проводимость логической «1» меняется слабо. Иными словами, с ростом температуры стирание в структурах на основе стехиометрического оксида кремния становится менее полным, а на основе не-

стехиометрического оксида кремния – более полным.

Анализ экспериментальных данных показал, что переключение проводимости в ReRAM на основе SiO_2 и SiO_x отличается не только природой каналов в активном слое, но и механизмами их образования и разрушения. В связи с этим рассматривать данные эффекты необходимо с позиции различных модельных представлений.

Модель переключения проводимости в структурах ReRAM SiO_2 . В результате электроформовки в активном слое образуются кремниевые включения [3]. Состояние

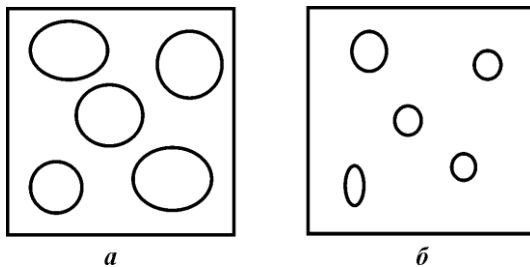


Рис.4. Условное графическое изображение крупнодисперсной (а) и мелкодисперсной (б) систем кремниевых нанокристаллитов в активном слое

логической «1» характеризуется крупнодисперсной системой кремниевых нанокристаллитов, а состояние логического «0» – мелкодисперсной системой (рис. 4). Данные факты составляют основу феноменологической модели переключения проводимости ReRAM SiO_2 , в рамках которой система кремниевых нанокристаллитов – это термодинамически оправданный результат распада пересыщенного твердого раствора SiO_x , образованного в локальном объеме SiO_2 при электроформовке.

Причины пересыщения по кремнию в стехиометрическом SiO_2 могут быть следующие: либо это раствор внедрения атомов кремния в SiO_2 , либо это раствор замещения атомов кислорода атомами кремния, либо, что более вероятно, это раствор замещения атомов кислорода кислородными вакансиями, так как атомы кремния имеют относительно большой радиус.

С позиции изложенных модельных представлений рассмотрим процессы электроформовки, стирания и записи.

В исходном состоянии активный слой нанокристаллитов не содержит. Под действием импульса электроформовки относительно высокого напряжения на вакуумированной поверхности SiO_2 происходит электрический пробой. В области протекания тока стехиометрия активного слоя нарушается, а дальнейший разогрев стимулирует

выделение кремниевых нанокристаллитов. При высокой температуре для снятия избыточной свободной энергии пересыщенного раствора достаточно формирования системы кластеров с мелкодисперсным состоянием. С понижением температуры энергетически выгоден переход в крупнодисперсное состояние. Таким образом, при плавном выключении импульса электроформовки система успевает «подстроиться» под текущую снижающуюся температуру и переходит в крупнодисперсное состояние с повышенной проводимостью. При резком выключении должен наблюдаться эффект «заковки» мелкодисперсного состояния (рис. 5). Данные рассуждения объясняют картину, наблюдаемую во время электроформовки, приводящей или не приводящей к «рабочему» состоянию.

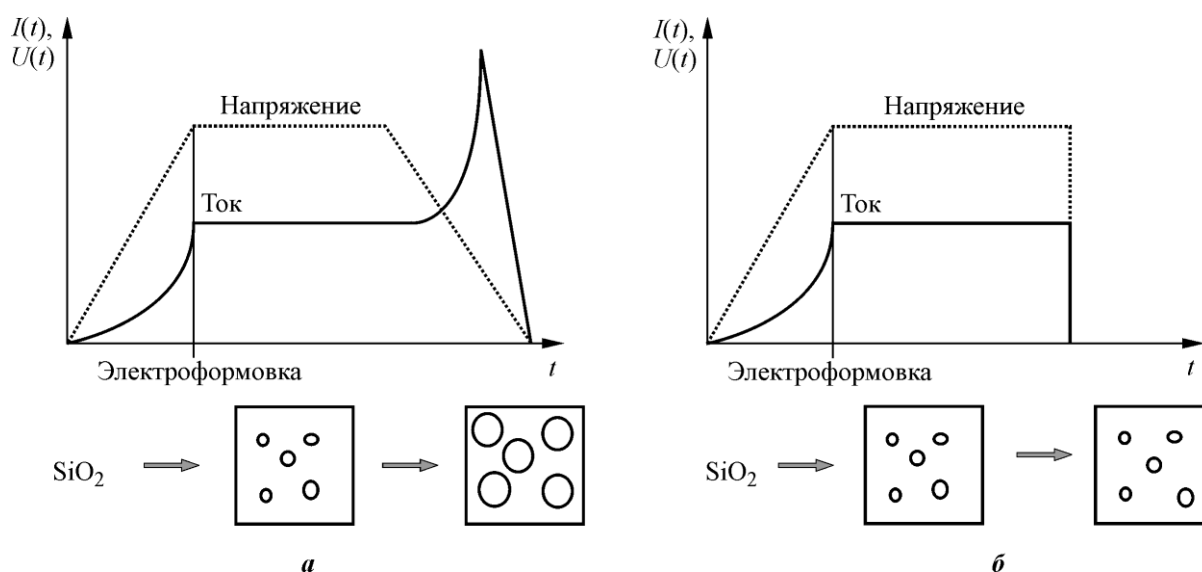


Рис.5. Временные зависимости тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ и схемы структурных превращений в активном слое ReRAM SiO_2 в случае плавного (а) и резкого (б) выключения импульса электроформовки

Процесс стирания происходит аналогичным образом. Отличие от электроформовки состоит лишь в том, что система кристаллитов в активном слое уже сформирована. На «полке» импульса стирания температура проводящего канала достигает столь больших значений, что устойчивым становится мелкодисперсное состояние, а структура переключается в логический «0». Сохранится ли такое состояние или нет после снятия импульса, определяется длительностью его заднего фронта. Именно такая зависимость наблюдается экспериментально [2].

Импульс записи также вызывает локальный разогрев активного слоя. Однако температуры при этом существенно ниже тех, что возникают при электроформовке и стирании. Поэтому, если исходное состояние канала проводимости мелкодисперсное, импульс записи стимулирует переход в термодинамически устойчивое крупнодисперсное состояние. Полнота такого перехода будет зависеть от длительности импульса. И снова модель совпадает с экспериментом [10].

В ReRAM SiO_2 наблюдается еще один эффект. В работе [2] сообщается, что импульсы стирания различной амплитуды с резким задним фронтом дают состояния логического «0» с разным сопротивлением. Чем больше амплитуда импульса, тем полнее стирание. В рамках представленной модели данный эффект объясняется следующим образом. В режиме стирания на «полке» импульса стирания степень

дисперсности системы нанокристаллитов определяется температурой канала проводимости. Чем выше амплитуда импульса, тем больше температура и тем более мелкодисперсное состояние приобретает система. После резкого выключения импульса структура ReRAM SiO₂ сохраняет логическое состояние, соответствующее данной степени дисперсности системы.

Модель переключения проводимости в структурах ReRAM SiO_x. Переключение проводимости в структурах на основе нестехиометрического оксида кремния имеет особенности, которые не укладываются в модель распада пересыщенного твердого раствора SiO_x. В связи с этим необходима разработка специальной модели.

Переключение проводимости ReRAM SiO_x можно рассмотреть с точки зрения возникновения и исчезновения локальных энергетических уровней в запрещенной зоне оксида кремния, образующих подзону и дающих вклад в проводимость активного слоя. С позиций структурных дефектов образование и разрушение каналов проводимости в ReRAM SiO_x может быть обусловлено разрывом и восстановлением химических связей Si–Si, которыми обогащен нестехиометрический оксид кремния. Во время электрического пробоя оксида кремния связь Si–Si [11] под действием электрического поля разрушается. Если решеточная релаксация при этом недостаточно высока, связь Si–Si и, соответственно, изоляция диэлектрика могут восстановиться вследствие термического отжига [12].

Для протекания рассмотренных процессов в ReRAM SiO_x необходимо выполнение следующих условий: для переключения из логического «0» в «1» амплитуда импульса записи должна быть выше амплитуды импульса стирания; тепловая мощность, выделяемая в импульсе стирания, должна быть выше мощности импульса записи. Корректность данных условий подтверждается тем фактом, что именно они соблюдаются в структурах ReRAM SiO_x.

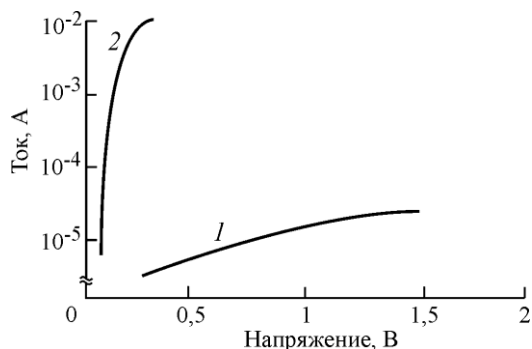


Рис.6. ВАХ ReRAM SiO_x в состоянии логического «0» (кривая 1) и логической «1» (кривая 2)

Структура, находящаяся в состоянии логического «0» (рис.6, кривая 1), переключается в логическую «1» (рис.6, кривая 2) при напряжении 1,5 В. Мощность записи составляет 22 мкВт. Стирание, т.е. переход из «1» в «0», происходит при напряжении ≈0,2 В, при этом мощность равна 2 мВт.

В рамках изложенного очевидно, что логическое состояние ReRAM SiO_x не должно зависеть от длительности заднего фронта импульса электроформовки и стирания. Кроме того, становится понятно, что чем выше температура активного слоя, тем больше связей Si–Si восстанавливается и тем полнее происходит стирание.

Заключение. На основе сравнительного анализа экспериментальных данных как собственных, так и других авторов показано, что существуют два различных эффекта переключения электрической проводимости оксида кремния. С одной стороны, различие заключается в составе и структуре каналов проводимости, с другой – в механизме их образования и разрушения.

Эффект переключения проводимости ReRAM SiO₂ успешно объясняется с позиций рассмотрения SiO_x как пересыщенного твердого раствора кремния в SiO₂. При этом кремниевые нанокристаллиты, дающие вклад в проводимость активного слоя, являются термодинамически оправданным результатом распада SiO_x. Построенная модель совпа-

дает с экспериментальными фактами, а именно: зависимость логического состояния от заднего фронта импульса стирания и электроформовки, а также от длительности импульса записи и амплитуды импульса стирания.

Механизм переключения ReRAM SiO_x объясняется с точки зрения возникновения центров проводимости под действием электрического поля и их исчезновения вследствие термического отжига. Такими центрами в SiO_x может быть оборванная кремниевая связь. В рамках данной концепции логическое состояние ReRAM SiO_x не должно зависеть от длительности заднего фронта импульса электроформовки и стирания. Кроме того, с ростом температуры стирание должно быть более полным. Именно такая картина и наблюдается на практике.

Литература

1. Красников Г.Я., Зайцев Н.А., Матюшкин И.В. Структурно-примесные комплексы в системе кремний–диоксид кремния // Изв. вузов. Электроника. – 2000. – № 3. – С. 39–47.
2. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Etching-dependent reproducible memory switching in vertical SiO_2 structures // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93. – P. 253101.
3. Tunable electroluminescence in planar graphene/ SiO_2 memristors / C. He, J. Li, X. Wu et al. // Advanced Materials. – 2013. – Vol. 25. – Iss. 39. – P. 5593–5598.
4. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл–диэлектрик–металл на основе нестехиометрического оксида кремния // Тр. МФТИ. – 2015. – Т.7. – № 2. – С. 113–118.
5. Structural changes and conductance thresholds in metal-free intrinsic SiO_x resistive random access memory / A. Mehonic, M. Buckwell, L. Montesi et al. // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 117. – P. 124505.
6. Intrinsic SiO_x -based unipolar resistive switching memory. II. Thermal effects on transport and characterization of multilevel programming / Y.-F. Chang, B. Fowler, Y.-C. Chen et al. // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 043709.
7. Multilevel resistive switching in planar graphene/ SiO_2 nanogap structures / C. He, Z. Shi, L. Zhang et al. // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6. – No. 5. – P. 4214–4221.
8. Tomozeiu N. Silicon oxide (SiO_x , $0 < x < 2$): a challenging material for optoelectronics // Optoelectronics. – Materials and Techniques. – 2011. – URL: <http://www.intechopen.com/books/optoelectronics-materials-and-techniques/silicon-oxide-siox-0-x-2-a-challenging-material-for-optoelectronics> (дата обращения: 30.03.2016).
9. Pavesi L., Turan R. Silicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications. – Published Online: 29 Apr. 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527629954;jsessionid=F33C00F050C4AC0B7390F779F9ED3C7F.f02t04> (дата обращения: 30.03.2016).
10. Highly transparent nonvolatile resistive memory devices from silicon oxide and graphene / J. Yao, J. Lin, Y. Dai, J.M. Tour et al. // Nature Communications. – 2012. – Vol. 3. – P. 1–8.
11. McPherson J.W. Time dependent dielectric breakdown physics – models revisited // Microelectronics Reliability. – 2012. – No.52. – P. 1753–1760.
12. Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO_x ($x < 0,75$) films based on silicon dangling bonds percolation mode / Y. Wang, X. Qian, K. Chen et al. // Appl. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 102. – P. 042103.

Статья поступила
после доработки 30 марта 2016 г.

Захаров Павел Сергеевич – ведущий инженер АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники» (г. Москва). Область научных интересов: микроэлектроника, физика твердого тела. **E-mail: pzakharov@mikron.ru**

Итальянцев Александр Георгиевич – доктор физико-математических наук, профессор, начальник отдела АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники» (г. Москва). Область научных интересов: физика полупроводников, дефекты в кристаллах, физика технологических процессов кремниевой микроэлектроники, радиофотоника, пьезоэлектроника.