

На правах рукописи

КУНДОЗЕРОВА Татьяна Валерьевна

**УНИПОЛЯРНОЕ РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В
СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ НИОБИЯ, ТАНТАЛА
И ЦИРКОНИЯ**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск
2013

Работа выполнена на кафедре информационно-измерительных систем и физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет»

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор
Стефанович Генрих Болеславович, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и физической электроники, Петрозаводский государственный университет.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Ханин Самуил Давидович, заведующий кафедрой физической электроники, заведующий отделом физики неупорядоченных и низкоразмерных систем НИИ физики РГПУ им. А.И.Герцена.

Кандидат физико-математических наук, доцент
Березина Ольга Яковлевна, кафедра общей физики, Петрозаводский государственный университет

Ведущая организация:

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург.

Защита состоится 22 ноября 2013 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.190.06. в Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина 33, 221 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Петрозаводского государственного университета.
Автореферат разослан «___» октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.ф.-м.н., доцент

В.Б. Пикулев

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования: В диссертации исследуется эффект униполярного резистивного переключения в оксидах Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 . В настоящее время эффект резистивного переключения привлекает значительное внимание в связи с возможностью его применения в микросхемах электронной памяти ReRAM (Resistive Random Access Memory) [1-3].

Микросхемы памяти различной интеграции (различающиеся объемом хранимой информации) находят самое широкое применение. Разработка принципиально новых типов памяти, значительно превосходящих современные устройства по параметрам быстродействия, емкости, возможности масштабирования и устойчивости к механическим воздействиям, имеет особое значение. Современная технология энергонезависимой флэш памяти вплотную приблизились к пределу масштабирования и сталкивается с серьезными фундаментальными и инженерными трудностями при масштабах менее 22 нм [4]. Данные трудности определены самим принципом работы данного типа памяти – регистрации и переносе заряда. Вследствие этого крупнейшие электронные компании, такие как IBM, Samsung, Intel, Sharp, HP, Panasonic, Fujitsu и др. ведут активные работы в области разработки микросхем памяти с различными принципами хранения информации. Такие исследования привели к появлению нескольких перспективных (теоретически) технологий. Данные элементы памяти способны переключаться между двумя устойчивыми состояниями («0» и «1») благодаря различным физическим эффектам: изменение фазового состояния вещества от аморфного к кристаллическому (PCRAM), формирование канала проводимости в полимерной пленке (ORAM), поляризация сегнетоэлектрика (FeRAM), изменение магнитных моментов магнитоэлектрика (MRAM) [1]. Однако, несмотря на такое разнообразие разрабатываемых видов памяти, описанные технологии обладают рядом недостатков, не позволяющих отдельной технологии стать лидирующей в области электронной памяти и получить повсеместное применение.

Данная работа посвящена другому типу устройств электронной памяти – резистивной памяти (Resistive Random Access Memory - ReRAM). В настоящее время данная технология,

основанная на эффекте резистивного переключения, привлекает большой интерес и рассматривается как одно из самых перспективных направлений в области создания новой памяти [1,3]. ReRAM совмещает в себе достоинства сразу двух систем: быстрое действие DRAM (динамическая память с произвольным доступом) и энергонезависимость флэш-памяти. Структура и технология изготовления ячеек памяти на основе резистивного переключения делают возможным их использование при создании электронной памяти для гибкой и прозрачной электроники [5-7].

Несмотря на явное преимущество резистивного переключения для разработки новой памяти, отсутствие ясного понимания механизмов переключения серьезно сдерживает научно-обоснованный подход к материаловедческим и инженерным задачам разработки ReRAM [3,8]. Адекватная модель процесса резистивного переключения позволит спрогнозировать характеристики приборов на начальной стадии их разработки. Именно поэтому актуально и необходимо не только исследование и совершенствование существующих устройств ReRAM, поиск новых материалов и методов их создания, но и изучение механизмов явления лежащего в основе работы данных структур.

Цель диссертации: комплексное теоретическое и экспериментальное исследование эффекта униполярного резистивного переключения в оксидах переходных металлов. В ходе работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Создание сэндвич структур на основе оксидов переходных металлов, реализующих эффекты энергонезависимой памяти

2. Проверка работоспособности полученных структур в качестве элементов резистивной памяти (измерение длительности и надежности хранения информации, проверка работоспособности элементов памяти в широком температурном интервале, исследование работы структур в импульсном режиме).

3. Определение механизма и описание модели резистивного переключения.

4. Экспериментальное подтверждение рассматриваемой модели переключения:

4.1. Исследование структур методами импедансной спектроскопии и моделирования эквивалентных схем.

4.2. Экспериментальные исследования электропроводности МОМ структур на основе анодного оксида Nb_2O_5 в сильных

электрических полях, а так же зависимости электропроводности от температуры.

5. Создание элементов гибкой электронной памяти. Получение сэндвич структур на основе оксида ниобия Nb_2O_5 на гибких полимерных подложках и проверка их работоспособности.

Научная новизна и практическая значимость работы:

1. Впервые проведены комплексные исследования эффекта униполярного резистивного переключения в структурах на основе анодноокисленных пленок Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 .

2. Разработанная модель, основанная на образовании наноразмерного металлического проводящего канала в матрице оксида в процессе его формовки и его последующим локальным разрывом и возобновлением, адекватно описывает механизм переключения в рассматриваемых оксидах ниобия, тантала и циркония.

3. Проведено исследование резистивных состояний ячейки памяти ReRAM с помощью метода импедансной спектроскопии. В соответствие с каждым состоянием предложена эквивалентная электрическая схема.

4. Впервые получены элементы памяти ReRAM на основе анодного оксида ниобия, применимые в качестве элементов гибкой памяти.

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней исследуются эффекты резистивного переключения в структурах на основе оксидов переходных металлов перспективные для использования в современных устройствах памяти. Предложенная модель униполярного резистивного переключения, лежащего в основе работы широкого класса устройств ReRAM, может быть использована в разработке микросхем резистивной памяти на основе оксидов металлов. Использование в работе метода анодного окисления для получения диэлектрических слоев структур ReRAM, позволило, благодаря комнатной температуре процесса, получить элементы памяти на гибких полимерных подложках. Данные результаты способствуют расширению области применения элементов резистивной памяти и могут быть использованы в разработке устройств гибкой электроники.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Конденсаторные структуры на основе анодных (т.е. полученных электрохимическим анодным окислением) пленок

окислов Nb, Ta, и Zr после их электрической формовки (диэлектрический пробой оксидного слоя при условии ограничения проходящего через структуру тока) демонстрируют эффект униполярного резистивного переключения.

2. Эффект униполярного резистивного переключения с памятью в структурах металл – оксид – металл на основе анодных оксидов ниобия, тантала и циркония обусловлен образованием наноразмерного металлического (ниобий, тантал или цирконий) проводящего канала в матрице оксида в процессе его электрической формовки. Последующие переключения структур происходят вследствие локального разрыва сформированного канала и его восстановления.

3. Исследования работоспособности MOM структур на основе оксидов Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 в качестве элементов резистивной памяти ReRAM (измерение длительности и надежности хранения информации, проверка работоспособности элементов памяти в широком температурном интервале, работа структур в импульсном режиме) показывают возможность и перспективность развития элементов электронной памяти ReRAM на основе данных оксидов.

4. Конденсаторные структуры на основе анодных пленок окислов Nb, Ta, и Zr применимы в качестве элементов гибкой электронной памяти ReRAM.

Апробация результатов исследования осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях: 2013 International Conference on Microtechnology and MEMS (Пекин, 2013), 16th Semiconducting and Insulating Material Conference (Стокгольм, 2011), XII Международная конференция Физика диэлектриков (Санкт-Петербург, 2011), 53-я научная конференция МФТИ (Москва, 2010), Seventh International Conference on Inorganic Materials (Биарриц, 2010), Шестнадцатая Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых ученых (Волгоград, 2010).

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 9 статей в научных журналах и в сборниках конференций, из них 3 статьи входят в международную базу цитирования и приравнены к перечню ВАК. Основные результаты исследования вошли составной частью в работы, поддержанные грантами № П1156, № 02.740.11.5179 Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-

2013 г. Работа по созданию гибких элементов памяти была поддержана программой «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (УМНИК), НИОКР: «Разработка элемента памяти на основе эффекта резистивного переключения на гибкой подложке».

Вклад автора заключается в участии в разработке экспериментальных методов исследования и их осуществлении, в проведении численных расчетов, написании научных статей и их подготовки к публикациям.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации 133 страницы, включая 5 таблиц, 99 рисунков и схем. Список использованной литературы содержит 150 наименований.

Благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю Г.Б. Стефановичу за постановку задач, А.Б. Черемисину, А.А. Величко, С.И. Харцеву, О.В. Сидоровой за помощь в подготовке и проведении эксперимента, В.В. Путролайнену, А.М. Гришину, А. Л. Пергаменту, П.П. Борисову за помощь при анализе результатов, полезные обсуждения и ценные рекомендации.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения выносимые на защиту, приводится список публикаций и сведения об апробации работы.

Глава 1 содержит литературный обзор по теме диссертации. В данной главе представлены результаты анализа публикаций, касающихся разработки и создания устройств энергонезависимой электронной памяти. Рассмотрены как существующие виды электронной памяти, так и новые, активно развивающиеся направления, приведено их сравнение по ключевым характеристикам элементов памяти. Подробно рассмотрен эффект резистивного переключения, его свойства и этапы работы ячеек памяти на его основе. Отдельно рассмотрено применение резистивной памяти в запоминающих устройствах гибкой электроники.

Эффект резистивного переключения заключается в резком, обратимом изменении электрического сопротивления тонких диэлектрических пленок, заключенных между двумя металлическими электродами под действием приложенного между электродами электрического напряжения. При униполярном переключении скачок сопротивления зависит от амплитуды прикладываемого напряжения, полярность напряжения роли не играет. Схематический вид ячейки памяти ReRAM представлен на рисунке 1.

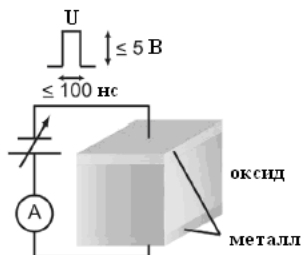


Рисунок 1 — Схематический вид ячейки ReRAM [3].

Процесс работы ReRAM ячейки памяти на основе униполярного переключения включает в себя 3 операции: формовка, переход из низкоомного состояния в высокоомное состояние (стирание), переход из высокоомного состояния в низкоомное (запись). Циклы процессов запись/стирание являются рабочими операциями ячеек памяти, в результате которых происходит запоминание «0» и «1». Формовка представляет собой диэлектрический пробой металл-оксид-металл (MOM) структур при ограничении проходящего тока. Заметим, что формовка является необратимым процессом, производится единожды и приводит к переводу структуры из исходного высокоомного состояния в низкоомное состояние (НС). ВАХ процессов формовки и переключения показаны на рисунке 2.

Результатом формовки является формирование постоянного проводящего канала, структура и химический состав которого отличаются от исходного оксида [3, 9-11].

После формовки, ячейки в НС переключаются в высокоомное состояние (ВС) при приложении порогового напряжения стирания. Отметим, что переход структуры в высокоомное состояние происходит без ограничения тока

проходящего через структуру. Обратное переключение из ВС в НС достигается применением большего порогового напряжения. Отметим, что в данном случае, как и при формовке, принципиально важно выбрать адекватный ток ограничения процесса. Без ограничения по току структура переходит в невосстанавливаемое низкоомное состояние.

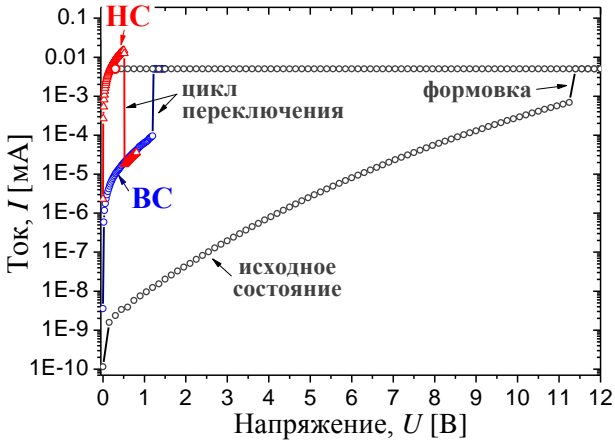


Рисунок 2 — ВАХ процессов формовки и переключений структуры $Si/Nb/Nb_2O_5$.

Отдельный раздел в данной главе посвящен моделям униполярного резистивного переключения, особое внимание уделено модели, основанной на формировании и локальном разрушении проводящего канала в оксидной структуре в процессе переключения [12]. Схематически процесс переключения показан на рисунке 3.

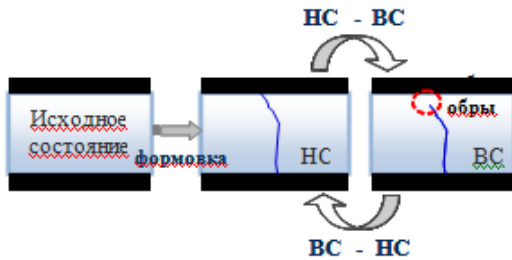


Рисунок 3 — Схематическое изображение механизма переключения.

Согласно данной модели в результате формовки происходит диэлектрический пробой окисла в условиях соответствующего ограничения тока и разряда последовательной емкости, с выделением энергии, сохраненной в тонкой пленке оксида конденсаторной структуры до пробоя. Это приводит к резкому росту локальной температуры и, как результат, к быстрому локальному восстановлению оксида. Состояние Core с сегрегацией металла в центре области высоких температур устанавливается в результате диффузии под действием градиента температуры. Наноразмерный металлический шнур подвергается закалке из-за быстрого падения температуры после окончания разряда емкости. При переключении из НС в ВС (при последующей подаче напряжения) происходит разрушение части шнура и образование локального домена с высоким сопротивлением и сильным электрическим полем вблизи катода. Разрыв происходит в результате электромиграции, благодаря электронному ветру, индуцированному электронным током высокой плотности. Часть металлического шнура превращается в оксид путем быстрого термического окисления в электрическом поле, таким образом, структура переходит в высокоомное состояние. Дальнейшее переключение из ВС в НС является повторением процесса формовки, но проходит в меньшем объеме структуры, а именно в области обрыва металлического шнура.

Результаты анализа литературных данных позволили сделать следующие выводы:

1) В целом, учитывая сложность процессов создания элементов памяти, характеристики и особенности их работы, простоту масштабирования и возможность создания многослойных структур в будущем (3D интеграция), память на основе эффекта резистивного переключения (ReRAM) является перспективным кандидатом для устройств нового типа энергонезависимой, быстродействующей электронной памяти.

2) Подробное изучение механизмов переключения, поиск новых материалов, обладающих данным эффектом, и разработка новых методов их получения является актуальной и необходимой задачей для дальнейшего прогресса данной технологии.

3) В рамках предложенной модели резистивного переключения, удалось не только дать адекватную иллюстрацию явления

униполярного резистивного переключения, но количественно описать процессы, протекающие в структуре при переключении.

4) В области гибкой электронной памяти ReRAM технология является наиболее перспективной, так как может быть построена на основе материалов обладающих механической гибкостью (аморфные оксиды) с применением низкотемпературных методов их синтеза.

Глава 2 посвящена описанию методов и технологий, которые были использованы для изготовления структур и их экспериментальных исследований. Так же в главе подробно рассмотрен механизм анодного окисления и структура анодно-окисленных пленок, способ определения их толщин и выбор материала верхних электродов, представлены результаты экспериментального создания МОМ структур на основе тонких пленок оксидов ниобия (Nb_2O_5), тантала (Ta_2O_5) и циркония (ZrO_2).

В работе использовались два способа получения оксидных пленок: анодное окисление металлических слоев ниобия, тантала или циркония и метод лазерной абляции керамической мишеней Nb_2O_5 в атмосфере кислорода. Для анодирования использовались фольга а так же тонкие металлические пленки на различных подложках: кремний, ситалл, стекло, каптон (полимерная пленка). Окисление проводилось в 0,1N (децинормальном) водном растворе ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) при комнатной температуре в гальваностатическом режиме. После окисления в электролите образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались в потоке горячего воздуха. Затем на полученные пленки оксидов напылялись верхние электроды (Au, Pt).

Глава 3 содержит экспериментальные результаты работы.

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что структура полученных плёнок являются аморфной. Дифрактограмма структуры Si/Nb/ Nb_2O_5 содержит два четких рефлекса: кремниевой подложки Si и пентоксида ниобия Nb_2O_5 . Размеры кристаллитов по рефлексу (101), рассчитанные методом Шеррера, составляют порядка 3.9 нм. Как показала диэлектрическая спектроскопия, среднее значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 34$, что соответствует литературным данным ($\epsilon = 38$) [13].

Вольт-амперные характеристики формовки структур Au/ Nb_2O_5 (80нм)/Nb, Au/ Ta_2O_5 (55нм)/Ta и Au/ ZrO_2 (40нм)/Zr

представлены на рисунке 4. В процессе поляризации образца возможный ток через структуру был ограничен заранее задаваемым значением $I_{\text{огр}} = 5 \text{ мА}$. Переход структур в новое состояние происходил при некотором пороговом напряжении. Наблюдался существенный разброс этих напряжений. Вольт-амперные характеристики резистивного переключения с двумя устойчивыми состояниями, которые соответствуют высокоомным (BC) и низкоомным (HC) ветвям ВАХ показаны на рисунках 5 – 7. Переключение происходит как при положительных, так и при отрицательных импульсах переключения, что доказывает его униполярность.

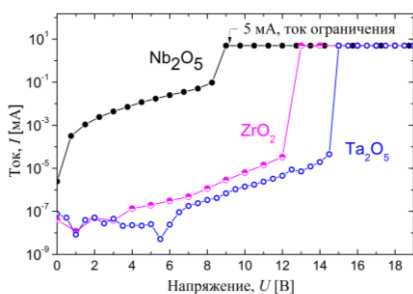


Рисунок 4 — ВАХ процесса формовки.

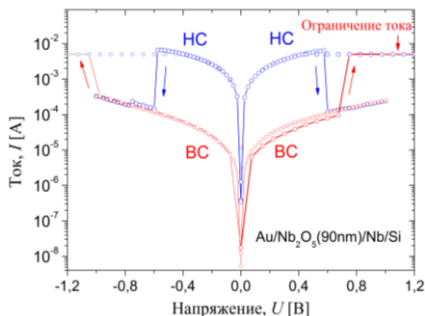


Рисунок 5 — ВАХ резистивного переключения Nb_2O_5 .

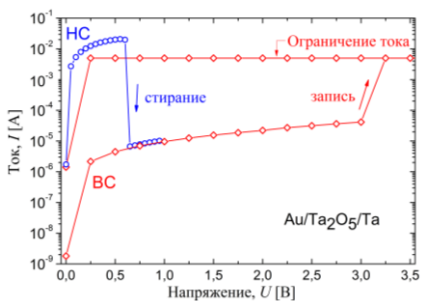


Рисунок 6 — ВАХ резистивного переключения Ta_2O_5 .

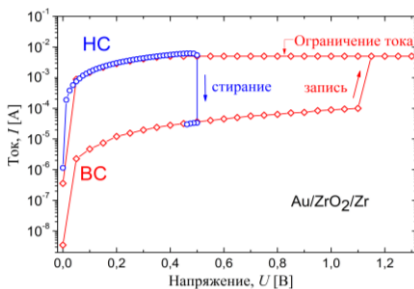


Рисунок 7 — ВАХ резистивного переключения ZrO_2 .

Надежность хранения информации характеризуется сохранением сопротивления при многократном цикле переключений (рисунок 8), несмотря на разброс значений

сопротивлений структур, отношение сопротивлений $R_{BC}/R_{HC} \sim 10^2$ в цикле сохраняется.

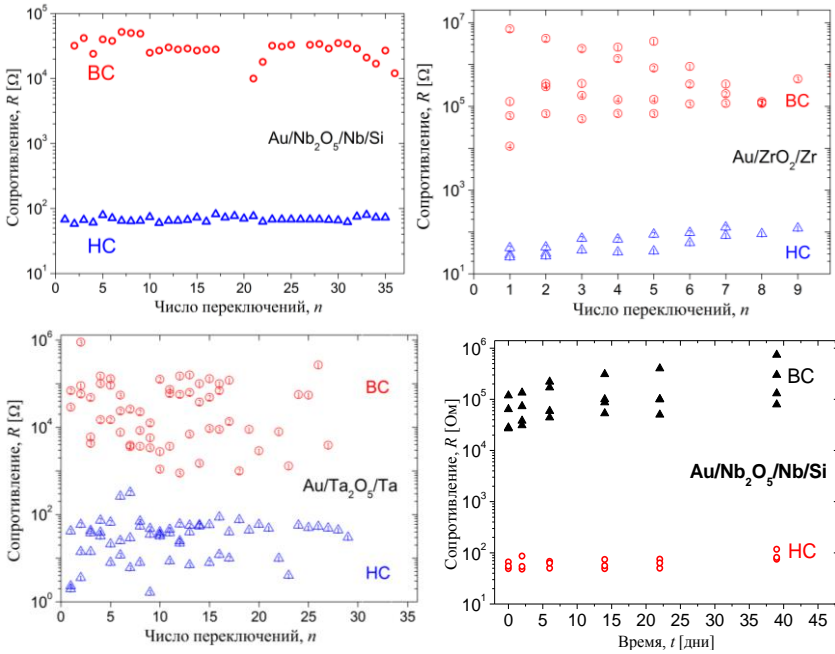


Рисунок 8 — Значения сопротивления $Si/Nb/Nb_2O_5(90\text{ нм})/Au$, $Zr/ZrO_2(40\text{ нм})/Au$, $Ta/Ta_2O_5(55\text{ нм})/Au$ структур в BC и HC. Изменение сопротивления BC и HC во времени ($Si/Nb/Nb_2O_5(90\text{ нм})/Au$).

Значения сопротивления структур в высокоомном и низкоомном состояниях измерялись в течение более 30 дней (рисунок 8). Экстраполяция зависимости позволяет прогнозировать устойчивое и надежное сохранение параметров ячеек во времени. Ячейки сохраняли свои параметры в температурном интервале $13\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$.

Для объяснения механизма резистивного переключения в исследуемых структурах авторами использовалась модель формирования и разрушения проводящего металлического канала в оксидной структуре, которая подробно представлена в литературном обзоре и опубликована в работе [12].

Изначально структуры находятся в исходном высокоомном состоянии и не демонстрируют эффект резистивного переключения. В результате процесса формовки структура переходит в низкоомное состояние вследствие образования проводящего металлического канала в матрице оксида. Полагая, что образованный проводящий канал представляет собой металлический шнур ниобия, тантала или циркония, из измеренных в ходе эксперимента значений сопротивления структуры после формовки можно оценить радиус канала:

$$a = \sqrt{\frac{\rho \cdot l}{\pi R}} \quad (1)$$

где: R-сопротивление, l – длина канала, ρ - удельное электрическое сопротивление. В первом приближении длина канала равна толщине полученных пленок $l = d = 130$ нм. Предполагая, что канал состоит из чистого ниобия ($\rho = 15,22 \cdot 10^{-8}$ Ом·м), радиус канала с сопротивлением $R = 50$ Ом составляет $r = 100 \text{ \AA}$. Для структур на основе оксида тантала ($R = 10$ Ом, $\rho = 15,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.) радиус канала $r = 170 \text{ \AA}$, на основе циркония ($R = 34$ Ом, $\rho = 44,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) $r = 128 \text{ \AA}$. Результаты проведенных расчетов находятся в хорошем соответствии с существующими литературными данными [14] по оценкам сечения канала формирующегося в результате формовки структур на основе оксидов ниобия и тантала.

Образованный канал проводимости становится доминантным участком для протекания тока и, в результате, нагревается за счет Джоулева тепла. Плотность мощности прямого нагрева протекающим током:

$$P_{DC} = \frac{I_c \cdot V_c}{v} \quad (2)$$

где v – это объем домена (сформированный канал проводимости), I_c, V_c – ток и напряжение на структуре. Считая токовый шнур цилиндром с радиусом $a = 10$ нм и высотой $d = 130$ нм (толщина пленки), напряжение формовки $V_c = 0,7$ В. и $I_c = 5 \cdot 10^{-3}$ А., получим $P_{DC} = 1,7 \cdot 10^{13}$ Вт·см⁻³.

До пробоя структура является конденсатором с емкостью С, который заряжен до напряжения V_F . В ходе второго этапа пробоя энергия, накопленная в конденсаторе, высвобождается в результате его разряда

$$E_c = \frac{C \cdot (V_F - V_C)^2}{2} \quad (3)$$

и равна для исследуемых структур $E_c = 954 \cdot 10^{-12}$ Дж. Разрядка емкости происходит с постоянной скоростью за время $\tau_0 = C \cdot R \sim 2$ нс, соответствующая плотность мощности равна $P_C = E_c / (v \cdot \tau_0) \approx 1,16 \cdot 10^{16}$ Вт·см⁻³, т.е. $P_C > P_{DC}$. Отметим, что $\tau \sim 10^{-9}$ с, что соответствует типичному времени развития второй стадии пробоя для многих тонкопленочных диэлектриков [15].

Для оценки пространственно-временного распределения температуры будем считать, что тепловыделение ограничено проводящим цилиндром. Значение температуры может быть оценено с помощью уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах с линейным источником $Q_C = E_c / \tau_0$ - вдоль оси цилиндра, с $T = 0$ при $r = d$ и $dT/dr = 0$ при $r = 0$ [16]:

$$Q_C = \frac{2\pi \cdot d \cdot K_{Nb2O5} \cdot \Delta T_C}{\ln\left(\frac{d}{r}\right)} \quad (4)$$

Взяв для расчетов $K_{Nb2O5} = 0,04$ Вт/(см⁰С) [17], получим увеличение температуры на границе шнура (r) $\Delta T_C \approx 7400$ °С, что выше температуры плавления оксида $T_{mNb2O5} = 1490$ °С.

Рассчитанная тепловая постоянная времени системы $\tau_T \approx 8 \cdot 10^{-10}$ с. Таким образом, за время разряда емкости достигаются стационарные условия.

На основе решения задачи Стефана можно оценить время, за которое происходит плавление оксида в области проводящего шнура:

$$t_m = \frac{\pi \cdot a^2 \gamma_{Nb2O5} L_{fNb2O5}}{Q_C} \quad (5)$$

где $\gamma_{Nb2O5} = 4.6$ г/см³ - плотность оксида, $L_{fNb2O5} = 117$ КДж/моль - скрытая теплота плавления оксида ниобия [18]. Время плавления составило $t_m \approx 10^{-10}$ с. Таким образом, за время формовки канал проводимости и некоторая прилегающая к нему область успевает перейти в расплавленное состояние. Такое повышение температуры способствует протеканию реакций в направлении диссоциации оксида. Далее происходит миграция более легкого элемента (О) к периферии, а более тяжелого (Nb) – к центру. При установлении равновесия из-за обмена кислородом с внешней средой образуется

так называемое состояние Соре [19], с областью обогащенной ниобием в центре расплава. Возможность установления состояния Соре подтверждается результатами исследования структур методом масс-спектропии вторичных ионов [11].

На последней стадии формовки, когда заканчивается разряд емкости, температура нагретой части оксида должна за время $\tau_T \sim 10^{-10}$ с скачком измениться до величины, определяемой тепловыделением за счет протекания тока I_c . Температура в данном случае не превышает 100 градусов. Рассчитанное время затвердевания расплава при решении соответствующей задачи Стефана для данной системы $t_s \approx 10^{-11}$ с, т.е. происходит быстрая закалка шнура Nb в матрице оксида. Таким образом, образуется стабильное металлическое низкоомное резистивное состояние оксидной структуры после снятия напряжения.

При переходе из НС в ВС происходит локальное разрушение канала и образование непроводящего слоя из оксида металла в месте его разрыва. Вследствие малого размера канала плотность тока протекающего через структуры при переключении велика и составляет $j = 2 \cdot 10^9$ А/см² (ток $I = 6$ мА). При таких значениях плотностей тока особую роль при протекании тока в металле играет процесс электродиффузии (электронный ветер) [20]. Вследствие взаимодействия электронов движущихся в проводнике с ионами металла (передача импульса от потока электронов ионам), возможна миграция атомов металла в сторону одного из электродов (анода). В месте образования разрыва возникает электрическое поле, которое облегчает диффузию ионов кислорода из объема оксида в область разрыва канала, происходит реакция окисления и образования слоя оксида. Таким образом, происходит переход структуры в высокоомное состояние. Другие процессы: высокотемпературное окисление, концентрационная диффузия, термическая миграция играют незначительную роль, вследствие низких температур и медленной скорости их протекания.

Переключение из высокоомного состояния в низкоомное является повторением процесса формовки, но проходит в меньшем объеме структуры, а именно в области обрыва металлического шнура. Данная модель подтверждается рядом проведенных экспериментальных исследований, результаты которых также представлены в данной главе. На рисунке 9 показаны результаты исследования частотной зависимости импеданса структуры

Au/Nb₂O₅(90nm)/Nb/Si в различных резистивных состояниях: исходном (до формовки), низкоомном и высокоомном. Как видно из рисунка, частотные зависимости существенно отличаются. НС характеризуется частотнезависимым поведением импеданса, в то время как зависимости для ВС (до и после формовки) проявляют емкостной характер.

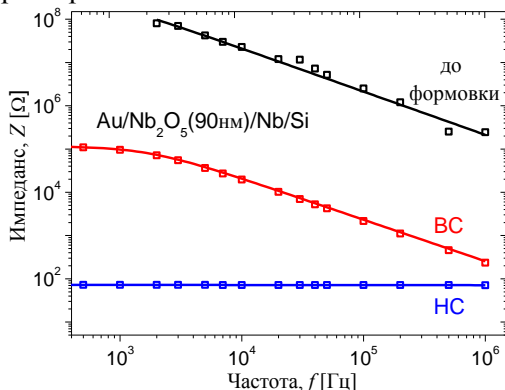


Рисунок 9 – Частотная зависимость импеданса структуры Au/Nb₂O₅(90nm)/Nb/Si в ВС (до формовки), НС и ВС состояниях.

Экспериментально полученные данные (значение импеданса и сдвига фаз) анализировались с помощью специализированной программы EIS — Spectrum Analyzer. Данная программа позволяет моделировать частотные зависимости Z' и Z'' различных эквивалентных схем и сравнивать их с экспериментально полученными результатами, таким образом, позволяет подобрать эквивалентную схему, которая максимально точно будет описывать частотное поведение исследуемой системы. Результаты моделирования представлены на рисунках 9-12 (маркер — экспериментальные данные, линия — эквивалентная схема).

Для моделирования частотных характеристик структур до формовки была выбрана стандартная эквивалентная схема для конденсатора (рисунок 10): параллельно соединенные конденсатор C и резистор R. С точки зрения рассматриваемой модели, частотная зависимость низкоомного состояния должна определяться индуктивностью и активным сопротивлением металлического канала проводимости, что и иллюстрирует эквивалентная схема: параллельное соединение последовательности конденсатора L – R2 и C – R1 (рисунок 11).

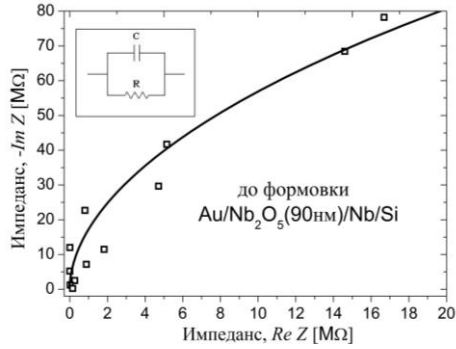


Рисунок 10 – ImZ - ReZ диаграмма структуры в BC (до формовки) состоянии и эквивалентная схема ($C = 0.98$ пФ, $R = 810$ МОм.)

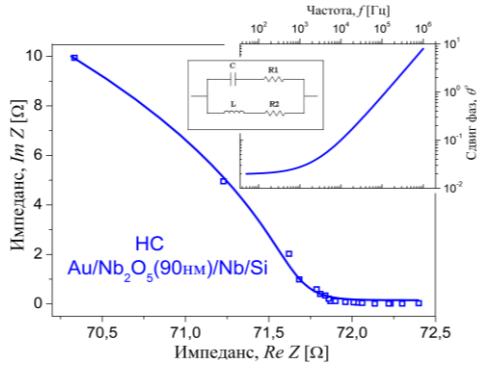


Рисунок 11 – ImZ - ReZ диаграмма структуры в HC, эквивалентная схема ($C=525$ пФ, $L=1.1$ мкГн, $R1=7$ Ом, $R2=73$ Ом)

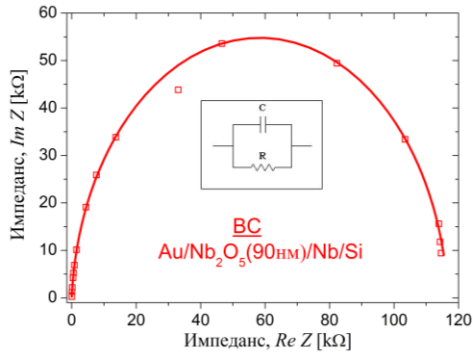


Рисунок 12 – ImZ - ReZ диаграмма структуры в BC, эквивалентная схема ($C = 1200$ пФ, $R=120$ кОм)

Эквивалентная схема структуры в высокоомном состоянии (рисунок 12) после переключения повторяет схему структуры до формовки, отличие заключается в величине емкости и сопротивлении.

Таким образом, результаты проведенной импедансной спектроскопии подтверждают механизм переключения, основанный на образовании металлического проводящего канала.

Аппроксимация ВАХ и исследование температурных зависимостей сопротивления резистивных состояний так же подтверждают данную модель (рисунок 13).

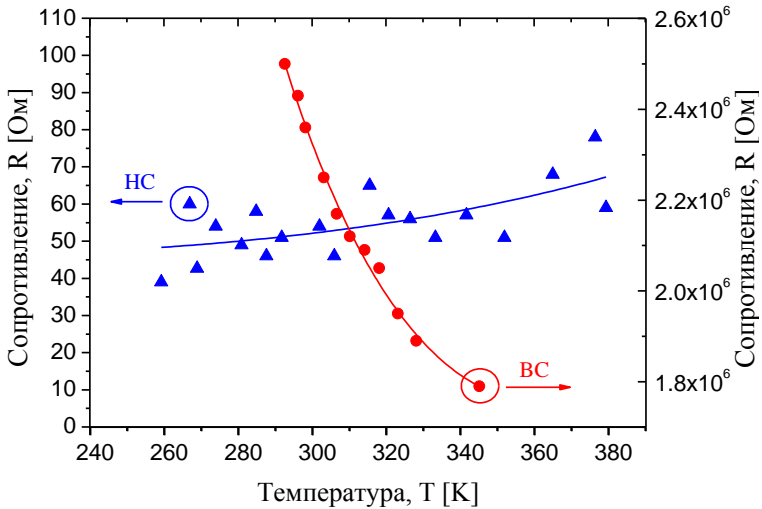


Рисунок 13 — Температурные зависимости сопротивления структур в HS и VC.

С ростом температуры сопротивление низкоомного состояния увеличивается, что указывает на металлический характер проводимости, рассчитанный температурный коэффициент незначительно отличается от табличного значения для ниобия. Ток в низкоомном состоянии линейно зависит от напряжения. Сопротивление VC с ростом температуры уменьшается. ВАХ описывается экспоненциальной зависимостью характерной для эффекта Пула-Френкеля.

В заключительном разделе 3 главы представлены результаты по созданию элемента гибкой памяти ReRAM. С помощью метода анодного окисления были получены слои пентоксида ниобия Nb_2O_5

на гибкой полимерной подложке (каптон). Фотография полученных структур и схема ячеек представлена на рисунке 14.

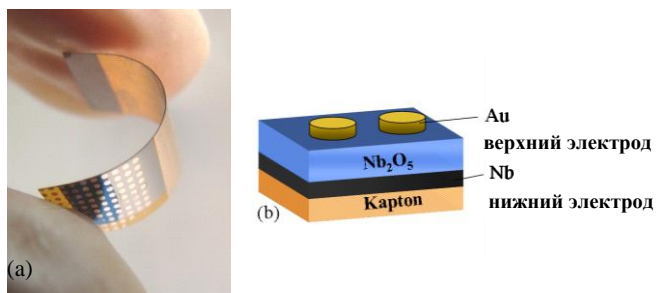


Рисунок 14 — Фотография и схема структуры экспериментальных образцов Kapton/Nb/Nb₂O₅/Au.

Полученные структуры так же демонстрировали эффект униполярного резистивного переключения (рисунок 15,16).

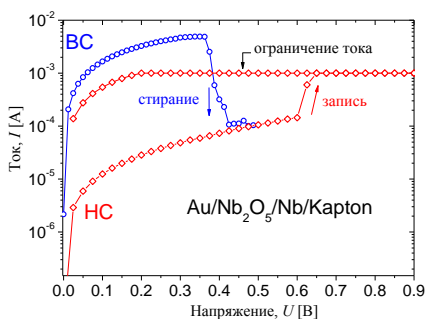


Рисунок 15 — ВАХ резистивного переключения Nb₂O₅.

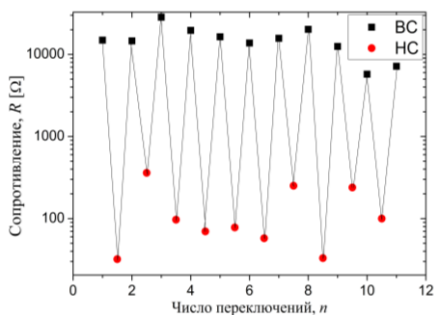


Рисунок 16 — последовательный цикл переключений.

Для проверки работоспособности структуры в качестве гибкого элемента памяти образец подвергался многочисленным (до 100000) механическим сгибаниям, после которых проводились измерения сопротивления высокоомного и низкоомного состояний структур. Результаты испытаний представлены на рисунке 17.

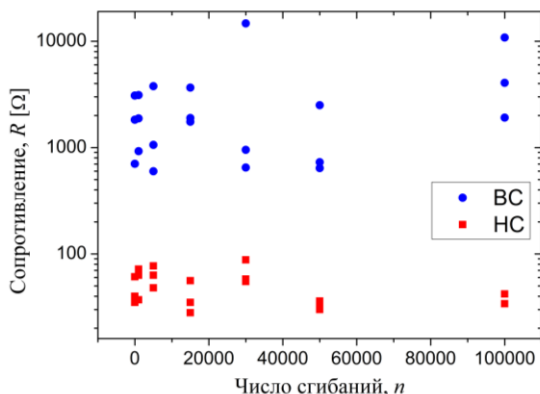


Рисунок 17 — Значение сопротивления структуры при многочисленных механических деформациях.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показали, что полученные структуры могут быть использованы как элементы памяти для устройств гибкой электроники.

В заключении подводятся итоги диссертационного исследования, излагаются его основные результаты:

1) На основе оксидов переходных металлов Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 полученных методом анодного окисления, созданы сэндвич структуры реализующие эффект энергонезависимой памяти.

2) Измерены следующие характеристики устройств: рабочие напряжения и токи, отношение сопротивлений структур в высокоомном и низкоомном состояниях, скорость переключения. Проведены исследования длительности и надежности хранения информации в полученных структурах, их работы в импульсном режиме записи/стирания информации и работоспособности в широком температурном интервале. Результаты проведенных исследований доказывают возможность и перспективность использования данных материалов (анодно-окисленные оксиды) в разработке энергонезависимой памяти.

3) Определена модель механизма униполярного резистивного переключения с памятью. Процесс переключения структур из высокоомного в низкоомное состояние происходит в результате локального разрыва и возобновления наноразмерного металлического канала проводимости существующего в оксидной

матрице и образовавшегося в результате формовки исходной MOM структуры.

4) Результаты экспериментальных исследований электропроводности MOM структур на основе анодного оксида Nb_2O_5 в сильных электрических полях и зависимости электропроводности от температуры, а также исследование структур методами импедансной спектроскопии подтверждают предложенную модель переключения.

5) На основе анодного оксида ниобия созданы элементы памяти ReRAM, применимые в качестве элементов гибкой электронной памяти.

Список опубликованных работ:

1. Kundozerova T. Resistance Switching in Metal Oxide thin Films and its Memory Application / T. Kundozerova, G. Stefanovich // Applied Mechanics and Materials. — 2013. — V.346. — pp. 29-34.
2. Kundozerova T. V. Anodic Nb_2O_5 Nonvolatile RRAM / T.V. Kundozerova, A. M. Grishin, G. B. Stefanovich, A. A. Velichko // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2012. — V.59. — №4. — pp. 1144 – 1148.
3. Pergament A. Novel hypostasis of old materials in oxide electronics: metal oxides for Resistive Random Access memory applications / A. Pergament, G. Stefanovich, A. Velichko, V. Putrolainen, T. Kundozerova, T. Stefanovich // Journal of Characterization and Development of Novel Materials.— 2012.—V.4.—№2— pp. 83-110.
4. Kundozerova T.V. Binary anodic oxides for memristor-type nonvolatile memory / T.V. Kundozerova, G.B. Stefanovich, A.M. Grishin. // Phys. Status Solidi C.—2012.—V.9.—№7.—pp.1699–1701.
5. Kundozerova T.V. Binary Anodic Oxides for memristor-type nonvolatile memory / T.V.Kundozerova, G.B. Stefanovich, A.M. Grishin. // Abstracts of 16th Semiconducting and Insulating Material Conference. — Stockholm KTH, 2012.— pp. 25 - 27.
6. Кундозерова Т.В. Эффект резистивного переключения в оксиде ниобия / Т.В. Кундозерова, Г.Б. Стефанович. // Материалы 53-й научной конференции МФТИ. Современные проблемы фундаментальной и прикладной физики. Физическая и квантовая электроника. — Москва, 2010 г.— с. 179-180.
7. Кундозерова Т.В. Резистивное переключение в оксиде Nb / Т.В. Кундозерова, Д.К. Параничев, П.А. Болдин. // Сборник трудов.

- ХII Международная конференция "Физика диэлектриков (Диэлектрики 2011)".— Санкт Петербург, 2011г. — Т.1. — с. 355-356.
8. Кундозерова Т.В. «Эффект резистивного переключения в оксиде ниобия» / Т.В.Кундозерова // Материалы конференции. Шестнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ 16.—Волг, 2010г. —с. 119-120.
 9. Величко А.А. Разработка методов микро- и нанолитографии по оксидным пленкам переходных металлов / А.А.Величко, Дутиков Д.А., Кудлин Н.А., Кундозерова Т.В. // Ученые записки Петрозаводского Государственного Университета.—2009. — №11(105). — с. 82-94.

Цитируемая литература

1. Overview of candidate device technologies for storage-class memory / G.W. Burr, B. N. Kurdi, J. C. Scott [et al.] // IBM J. Res. Develop.— 2008. — V.52. — pp. 449-464.
2. Highly scalable non-volatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses / I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. [et al.] // IEDM Tech. Dig. — 2004. — pp. 587–590.
3. Sawa A. Resistive Switching in Transition Metal-Oxide / A. Sawa // Materials Today. — 2008. — V.11. — pp. 28-36.
4. Huang R. Challenges of 22 nm and beyond CMOS technology / R. Huang, W.U Hanming, K.J. [et al.] // Sci. China Ser F – Inf. Sci. — 2009. — V. 52 (9). — pp.1491 – 1533.
5. Huang J.J. Flexible One Diode–One Resistor Crossbar Resistive-Switching Memory / J.J. Huang, T.H. Hou, C.W. Hsu [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics.—2012.—V.51.— pp.09-1 - 09-5
6. Kim S. Resistive switching of aluminum oxide for flexible memory / S. Kim, Y. K. Choi. // Applied physics letters. — 2008. — V. 92. — pp. 223508-1 – 223508-3.
7. Kim Y.H. Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol–gel films / Y.H.Kim, J. S. Heo // Nature. 2012. — V.489.— pp.128–132.
8. Wong H.S. Metall-Oxide RRAM / H.S. Wong, H.Y. Lee, S. Yu [et al.] // Proceedings of the IEEE. —2012. —V.100. — N.6. — pp. 1951 – 1970.
9. Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiOx films / G.S. Park, X.S.Li, D.C. Kim [et al.] // Appl. Phys. Lett. —2007. —V.91. — pp. 222103-1 – 222103-222103-3.

10. Fujiwara K. Resistance switching and formation of a conductive bridge in metal/binary oxide/ metal structure for memory devices / K. Fujiwara, T. Nemoto // *Jap. Journal of applied physics*. — 2008. — V.44. — pp. 8.
11. Electrically induced conducting nanochannels in an amorphous resistive switching niobium oxide film / K. Jung, Y. Kim, W.J., Hyunsik, [et al.] // *Applied physics letters*. — 2010. — V.97. — pp. 233509-1 233509-3.
12. Novel hypostasis of old materials in oxide electronics: metal oxides resistive random access memory application / A. Pergament A, G. Stefanovich, A. Velichko, V. Putrolainen, T. Kundozeroва, T. Stefanovich // *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. — 2012. — V.4. — №2. — pp. 83 – 110.
13. Dielectric Response of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and NbTaO₅ from First-Principles Investigations / S. Clima, G. Pourtois, A. Hardy, [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2010. — V.157. — №1. — pp. 20 – 25.
14. Pinto R. Filamentary switching and memory action in thin anodic films / R. Pinto // *Physics letters A*. — 1971. — V.35. — pp. 155-156.
15. Ridley B.K. Mechanism of electrical breakdown in SiO₂ films // B.K. Ridley // *J. Appl. Phys.* — 1975. — V.46. — I.3. — pp. 998 – 108.
16. Исаченко В.П. Теплопередача Изд.3 .Учебник для вузов / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел —М. Энергия, 1975. —488с.
17. Sputtering target MOCVD precursor. Catalog 2010. — Toshiba Manufacturing Co., LTD. Japan .2010, —p.14.
18. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова, Т.Н. Знатокова, Ю.П. Калошина, А.Ф.Кисилева. —М. Металлургия, 1978. — 472с.
19. Морозов К.И. Термодиффузия в дисперсных системах / К. И. Морозов // *ЖЭТФ*. — 1999. —Т.115. —В.5. — С. 1721 – 1726.
20. Смирнов В.И. Физико – химические основы технологии электронных средств Учебное пособие / В.И.Смирнов. — Ульяновск, 200. — 145с.

Подписано в печать 00.00.13. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. № 74.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего профессионального образования
 ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ