

ВАДИМ АНДРЕЕВИЧ КУРОПТЕВ

аспирант кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
kuroptev@petrsu.ru

ВАДИМ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ ПУТРОЛАЙНЕН

кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры электроники и электроэнергетики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
vrutr@petrsu.ru

ГЕНРИХ БОЛЕСЛАВОВИЧ СТЕФАНОВИЧ

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
gstef@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОТИПА ЭЛЕМЕНТА RERAM НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НИОБИЯ*

Статья посвящена результатам разработки и экспериментального исследования прототипа элемента ReRAM (resistive random access memory) на основе биполярного резистивного переключения в нестехиометрических анодных оксидных пленках ниobia. Показана высокая практическая значимость и перспективность данного эффекта для разработки ReRAM.

Ключевые слова: элементы ReRAM, биполярное резистивное переключение, анодные оксиды ниobia

Эффект резистивного переключения, заключающийся в обратимом переходе между высоко- и низкоомным состояниями с резко различающимся (от одного порядка) сопротивлением в целом ряде оксидов переходных металлов [3], [14], считается одним из наиболее перспективных для разработки энергонезависимой памяти с новыми качественными свойствами [9]. По виду вольт-амперных характеристик резистивное переключение феноменологически разделяется на два больших класса: униполярное (УРП) и биполярное (БРП). При УРП скачок сопротивления зависит от амплитуды прикладываемого напряжения, полярность напряжения роли не играет, обязательным изначальным условием является так называемая «формовка» – подача значительного по величине напряжения импульса, переводящего структуру из высокоомного состояния в низкоомное. При БРП изменение сопротивления структуры контролируется полярностью прикладываемого напряжения, осуществление «формовки» не обязательно, величины напряжения по сравнению с УРП значительно снижены. Исследование эффекта БРП проводилось в структурах на основе оксидов NiO [11], TiO_2 [7], [8], [9], [13], BiFeO_3 [6], [15], Cr_2O_3 [5] и др. Ранее нами было показано [10], что такой эффект может быть реализован в том числе и в его униполярной разновидности в анодных оксидах ниobia, включенных в состав простой конденсаторной структуры.

Перспективной, но фактически нераскрытоей темой является изучение БРП в нестехиометрических оксидах ниobia, полученных окислением металла при высоких плотностях тока анодирования. Проведение такого исследования позволило бы разработать научную и технологическую базу создания электронной памяти (энергонезависимой, перезаписываемой) на основе оксидов переходных металлов, получаемых низкотемпературными способами, допускающих ее включение в состав электронных компонентов на прозрачных, гибких подложках (стекло, пластик, бумага и т. п.).

Таким образом, ключевыми задачами работы являются разработка и экспериментальное исследование прототипа элемента ReRAM (resistive random access memory, резистивная память с произвольным доступом) на основе БРП в пленках нестехиометрических анодных оксидов ниobia.

Исходными требованиями к разрабатываемому прототипу являются следующие положения:

а) функциональный материал – нестехиометрический оксид ниobia $\text{Nb}_{x,y}\text{O}$ (требование нестехиометричности обусловлено необходимостью неравновесного содержания кислородных анионов и соответствующих им кислородных вакансий, движение которых под воздействием поля определяет механизм БРП);

б) способ получения – анодное окисление с величинами плотности тока анодирования бо-

лее высокими, чем в случае получения высших анодных оксидов, что является одним из методов достижения нестехиометричности получающегося оксида [2];

в) вид переключения – БРП без процесса «формовки»;

г) критерий выбора конкретных значений технологических параметров – максимальное отношение сопротивлений в высоко- и низкоомном состояниях.

Для проведения анодирования ниобия использовался специализированный электроизмерительный стенд, состоящий из прецизионного источника-измерителя Keithley-2410, представляющего собой комбинацию прецизионного, малошумящего, высокостабильного источника питания постоянного тока с малошумящим, высокоимпедансным мультиметром, компьютера для управления процессом анодного окисления и непосредственно самой электрохимической ячейки.

Анодируемый металл обезжиривался в ацетоне, затем подвергался очистке в изопропиоловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 90 сек., далее помещался в качестве анода в электрохимическую ячейку с раствором электролита (использовались 0,01 N; 0,1 N и 1 N растворы H_3PO_4 , NaOH) в деионизованной воде, не растворяющим окисел и металл, при комнатной температуре. При пропускании тока через ячейку происходил перенос ионов кислорода из электролита в металл и образование на его поверхности анодной окисной пленки. Анодирование осуществлялось в гальваностатическом режиме при разных параметрах процесса (химического состава и концентрации электролита, плотности тока анодирования, длительности). После окисления в электролите образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались в потоке горячего воздуха.

В качестве основы для изготовления прототипов элементов ReRAM использовались аморфные структуры (подтверждено анализом на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М) на основе оксидов $Nb_2O_5 \div Nb_xO_y$ с толщиной окисла $\approx 1\text{ мкм}$. Изучаемые структуры были получены анодным окислением как ниобиевой фольги, так и тонких пленок ниобия, нанесенных магнетронным методом на установке ВУП-5М на кремниевые подложки (КДБ, КЭФ). Далее посредством термического напыления с помощью ВУП-5М на оксидную пленку наносились электроды (толщина $\approx 1\text{ мкм}$) из различных металлов (Al, Nb); в ряде случаев также использовался прижимной металлический контакт (W, Pt).

Для исследования влияния геометрии применяемого электрода, в частности его площади и периметра, на характер БРП и с целью прояснения механизмов переключения и выявления оптимальных технологических параметров

прототипа были использованы контакты разных размеров (от 0,04 до $3,14\text{ мм}^2$). Для решения задач по исследованию влияния кристалличности функционального материала структуры на ее рабочие характеристики были проведены вакуумный отжиг образцов и их рентгенографическое исследование. Отжиг образцов осуществлялся лампой OSRAM HaloStar UV-Stop 24 V в установке ВУП-5М, при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме, при давлении остаточных паров $5 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$. Для измерения толщины анодных пленок применялись методы анодной спектроскопии [1] и спектрофотометрии (использовался спектрофотометр СФ-56 с рабочим диапазоном длин волн 190–1100 нм) [4].

В качестве основных методов анализа электрофизических свойств исследуемых сэндвич-структур использовались методики измерения вольт-амперных характеристик на основе Keithley-2410 и оптического микроскопа Лабомет-2, для чего образец помещался на зондовый стенд, позволяющий устанавливать измерительный зонд на контактную площадку размером порядка 15 мкм.

На верхний электрод структуры подавалось медленно изменяющееся линейно-нарастающее напряжение разной полярности в последовательности $0\text{ В} \rightarrow 5\text{ В} \rightarrow 0\text{ В} \rightarrow -5\text{ В} \rightarrow 0\text{ В}$. Скорость нарастания напряжения выбиралась такой, чтобы все релаксационные процессы в структуре успевали завершиться. Время окончания данных процессов было определено в ходе исследования токовой релаксации в прототипах после подачи одиночных микросекундных импульсов. Для предотвращения необратимого пробоя структур ограничивалась величина пропускаемого через них тока (в зависимости от конкретной реализации структуры от 1 мА до 1 А).

Результатом разработки прототипа элемента ReRAM (рис. 1) на основе нестехиометрических анодных оксидных пленок ниобия и БРП без процесса «формовки» (рис. 2) стало сочетание следующих оптимальных технологических параметров, удовлетворивших исходным требованиям и реализовавших элемент энергонезависимой памяти:

- 1) основа прототипа – ниобиевая фольга;
- 2) технологический процесс получения функционального материала – анодное окисление в 0,1 N растворе NaOH при плотности тока анодирования $13,3\text{ mA/cm}^2$ в течение 150 сек. без последующего отжига; характеристики процесса анодирования, зафиксированные в ходе создания прототипа, указаны в табл. 1;
- 3) верхние электроды прототипа – алюминиевые минимальных линейных размеров (в случае проведенных исследований с площадью $0,2\text{ mm}^2$);
- 4) величины рабочих напряжений (записи, стирания, чтения): 5 В, -5 В , 3 В.

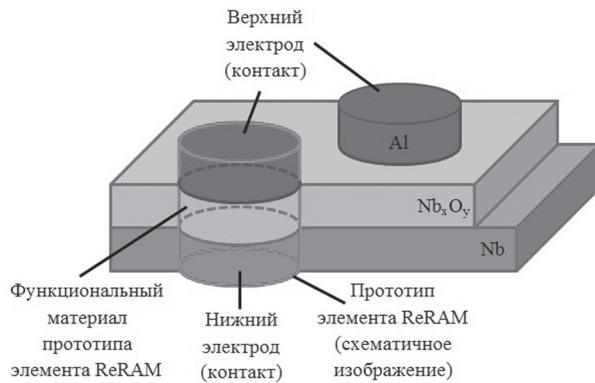


Рис. 1. Прототип элемента ReRAM в виде сэндвич-структуры $\text{Nb}/\text{Nb}_x\text{O}_y/\text{Al}$

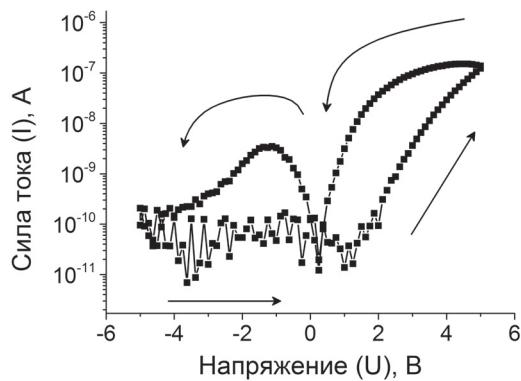


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика БРП в анодных пленках ниобия (шум в нижней части графика обусловлен пределом точности Keythley-2410)

Характеристики процесса анодирования ниобия, зафиксированные при создании прототипа элемента ReRAM

Скорость изменения напряжения, В/с	0,75
Напряжение искрения, В	100
Толщина оксидной пленки по методу анодной спектроскопии, нм	1080 ± 50
Толщина оксидной пленки по методу спектрофотометрии, нм	1000 ± 100
Отношение сопротивлений прототипа в высоком и низком состояниях, отн. ед.	~ 100

Одними из наиболее информативных характеристик в области разработки прототипов новых элементов памяти (не только ReRAM) являются их динамическое устаревание (endurance performance) и время сохранения состояния (retention characteristics).

Для оценки динамического устаревания была проведена экспериментальная эксплуатация структуры $\text{Nb}/\text{Nb}_x\text{O}_y/\text{Al}$ в 100 циклов (рис. 3). Результаты данного исследования свидетельствуют о том, что в течение повторяющихся циклов БРП низкомомное состояние более интенсивно претерпевает изменения, что связано, скорее всего, с уменьшением количества кислородных анионов, принимающих участие в организации/разрушении проводящих нитей в толще окси-

да, что соответствует современным взглядам на механизмы протекания БРП [5], [11], [12]. Одна часть ионов может растворяться в верхнем электроде, другая – уходить под воздействием поля вглубь оксида, снижая степень нестехиометричности последнего, третья – попадать в потенциальные ямы с высокими энергиями высвобождения и т. д.

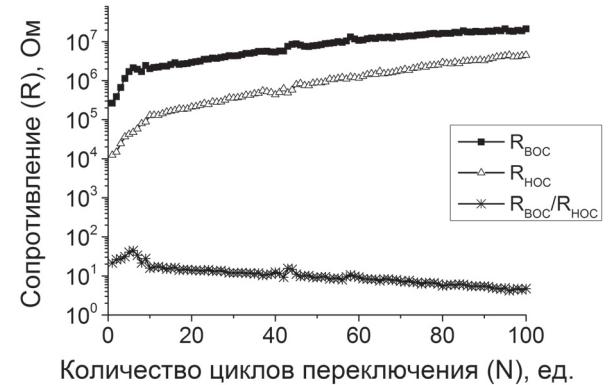


Рис. 3. Динамика величины сопротивления в высокомомном (R_{BOC}) и низкомомном состояниях (R_{HOC}) структуры $\text{Nb}/\text{Nb}_x\text{O}_y/\text{Al}$ и их отношения в безразмерных единицах ($R_{\text{BOC}}/R_{\text{HOC}}$) в течение 100 циклов БРП

Для оценки времени сохранения состояния прототипа элемента ReRAM в виде структуры $\text{Nb}/\text{Nb}_x\text{O}_y/\text{Al}$ также был проведен отдельный эксперимент, в котором 50 прототипов были переведены в низкомомное состояние, другие 50 – в высокомомное, величина сопротивления которых проверялась каждый день на протяжении месяца (рис. 4). Полученный результат эксперимента хорошо коррелирует с результатами исследования динамического устаревания по величинам сопротивлений в разных состояниях и может быть интерпретирован как термодиффузия кислородных анионов в основную толщу оксида из области, близкой к верхнему электроду, протекающая без внешнего воздействия и снижающая степень нестехиометричности оксида.

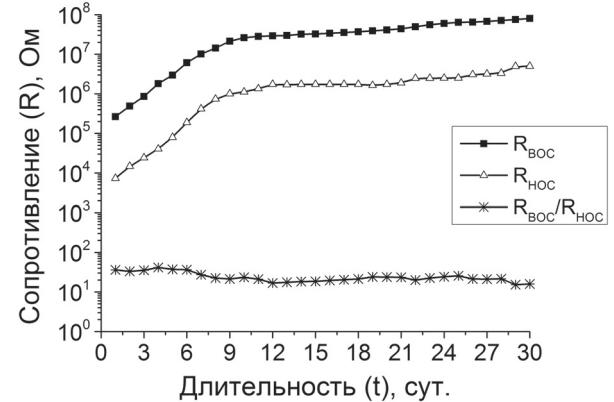


Рис. 4. Динамика величины сопротивления в высокомомном (R_{BOC}) и низкомомном состояниях (R_{HOC}) структуры $\text{Nb}/\text{Nb}_x\text{O}_y/\text{Al}$ и их отношения в безразмерных единицах ($R_{\text{BOC}}/R_{\text{HOC}}$) в течение месяца без проведения БРП

Таким образом, в работе представлены результаты разработки и исследования прототипа элемента ReRAM на основе нестехиометрических анодных оксидных пленок ниобия. Полученные сведения, включающие технологические параметры изготовления прототипов и их ключевые характеристики, такие как динамическое устаревание в ходе эксплуатации и время сохранения состояния прототипа после однократной записи, служат доказательством перспективности про-

веденных работ по данному направлению. Кроме того, достигнутые результаты указывают на необходимость продолжения исследований, в частности, в области дальнейшей оптимизации рабочих характеристик разрабатываемых прототипов элементов ReRAM. Также отдельного рассмотрения заслуживает факт значительного (по сравнению с классическими представлениями [2]) утолщения полученных анодных пленок, вызванного, вероятно, увеличенной плотностью тока анодирования.

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы, Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013)» (государственные контракты № 14.740.11.0895, № 14.740.11.0137, № 16.740.11.0562, № 14.740.11.1157, № 14. B37.21.0755, № 14.B37.21.0747, № 14.B37.21.1066), АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (государственные контракты № 2.3282.2011, № 2.2774.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лебедева Т. С., Шпилева П. В., Войтovich И. Д. Применение контролируемого анодного окисления для экспресс-контроля в технологии пленок и тонкопленочных структур // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2003. № 5. С. 42–45.
- Одненец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
- Пергамент А. Л., Ханин С. Д. Электронное переключение в тонких слоях оксидов переходных металлов // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2007. Т. 7. № 26. С. 69–85.
- Раков А. В. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М.: Сов. радио, 1975. 175 с.
- Chen S.-C., Chang T.-C. et al. Bipolar resistive switching of chromium oxide for resistive random access memory // Solid-State Electronics. 2011. Vol. 62. Is. 1. P. 40–43.
- Chen S., Wu J. Unipolar resistive switching behavior of BiFeO_3 thin films prepared by chemical solution deposition // Thin Solid Films. 2010. Vol. 519. P. 499–504.
- Ho Do Y., Sik Kwak J. et al. Oxygen ion drifted bipolar resistive switching behaviors in TiO_2 –Al electrode interfaces // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 4408–4411.
- Ho Do Y., Sik Kwak J. et al. TiN electrode-induced bipolar resistive switching of TiO_2 thin films // Current Applied Physics. 2010. Vol. 10. P. 71–74.
- Freitas R. F., Wilcke W. W. Storage-class memory: The next storage system technology // IBM J. Res. & Dev. 2008. Vol. 52. № 4–5. P. 439–447.
- Kundozerova T. V., Grishin A. M., Stepanovich G. B., Veliichko A. A. Anodic Nb_2O_5 Nonvolatile RRAM // IEEE Transactions on electron devices. 2012. Vol. 59. № 4. P. 1144–1148.
- Lee S. R., Kim H. M. et al. Role of oxygen vacancies formed between top electrodes and epitaxial NiO films in bipolar resistance switching // Current Applied Physics. 2012. Vol. 12. Is. 2. P. 369–372.
- Lian W., Long S. et al. Approaches for improving the performance of filament-type resistive switching memory // Chinese Sci. Bull. 2011. Vol. 56. № 4–5. P. 461–464.
- Mähne H., Slezacek S. et al. The influence of crystallinity on the resistive switching behavior of TiO_2 // Microelectronic Engineering. 2011. Vol. 88. P. 1148–1151.
- Sawa A. Resistive Switching in Transition Metal-Oxide // Materials Today. 2008. Vol. 11. P. 28–36.
- Shuai Y., Zhou S. et al. Nonvolatile bipolar resistive switching in Au/ BiFeO_3 /Pt // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. 124117.