

ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА СЫСУН

преподаватель кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
irina.sysun@gmail.com

ВАЛЕРИЙ ИВАНОВИЧ СЫСУН

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой электроники и электроэнергетики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
vsysun@psu.karelia.ru

ПЕТР ПЕТРОВИЧ БОРИСКОВ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники и электроэнергетики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
boriskov@psu.karelia.ru

ДИФфуЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ПРОВОДЯЩЕМ КАНАЛЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ Pt/NiO/Pt*

Эффект резистивного переключения на основе простых бинарных оксидов металлов привлекает значительное внимание в связи с возможностью его применения в микросхемах новой электронной памяти. В работе исследуется диффузионный механизм окисления проводящего канала никеля в резистивной переключательной структуре с памятью Pt/NiO/Pt. Построена модель этого механизма в цилиндрической геометрии канала, которая идентична известной задаче замерзания (или оттаивания) полого цилиндра изнутри с постоянной температурой на внутренней поверхности. Численное решение в квазистационарном приближении, где учитывается зависимость от времени только движения границы окисления, хорошо согласуется с экспериментом. Проведенный анализ показывает, что диффузионное окисление может быть решающим фактором исчезновения металлической проводимости канала в переключательных структурах на основе оксида никеля и ряда других оксидов переходных металлов.

Ключевые слова: резистивная память, канальная проводимость, оксид никеля, диффузионное окисление

Ячейка резистивной памяти (ReRAM) Pt/NiO/Pt представляет собой обычную металл – оксид – металл (MOM) конденсаторную структуру, характеризующуюся свойствами переключения (рис. 1) из высокоомного состояния «OFF» в низкоомное «ON» (SET) и наоборот (RESET) (рис. 2). Для реализации этого эффекта необходимо провести процесс предварительной электрической формовки (forming), который представляет собой диэлектрический пробой (резкое, скачкообразное изменение проводимости оксидного слоя) MOM-структур при ограничении проходящего тока. Результатом формовки является формирование наноразмерного канала, структура и химический состав которого отличаются от исходного оксида [7], [12]. Отметим, что образование такого канала подтверждается исследованием переключения в многочисленных экспериментах как в оксидных планарных [3], так и сэндвич-структурах [4], [6], [7], [10], [11], [12], [13], [16].

Несмотря на то что накоплено большое количество экспериментальных данных по изучению эффекта переключения в различных оксидных сис-

темах со шнурованием тока, его механизм до сих пор остается не ясным. Для структуры с оксидом никеля, где состояние «ON» характеризуется наличием тонкого проводящего канала с избытком металла в виде множества фрагментов [13], наиболее устоявшимся предположением о механизме перехода RESET является окисление никеля за счет избытка кислорода в окружающем NiO при высокой температуре, обусловленной джоулевым нагревом [6], [10], [16].

Однако оценка этого нагрева и процесса окисления делается по упрощенным моделям передачи тепла и зависящей только от температуры скорости уменьшения радиуса канала (линейный рост слоя окисления) [10].

В то же время при плотном слое оксида может осуществляться диффузионный механизм окисления, когда в плоской геометрии скорость роста окисного слоя обратно пропорциональна его толщине [8]. В нашем случае этот процесс осложняется цилиндрической геометрией канала и диффузионным механизмом переноса кислорода в окружающем NiO. Возможны три варианта

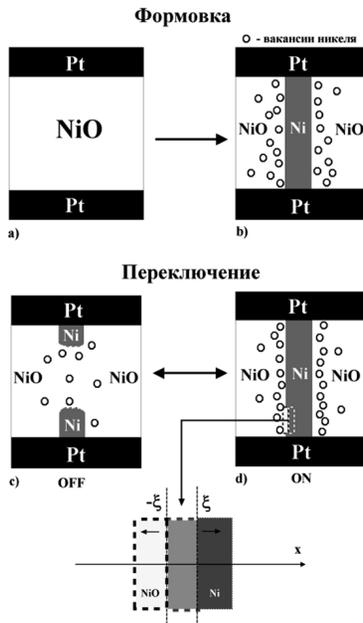


Рис. 1. Схема процессов электрической формовки и переключения MOM-структуры Pt/NiO/Pt. Внизу показаны границы окисления (ξ) и ухода никелевых вакансий ($-\xi$) в плоском случае геометрии канала

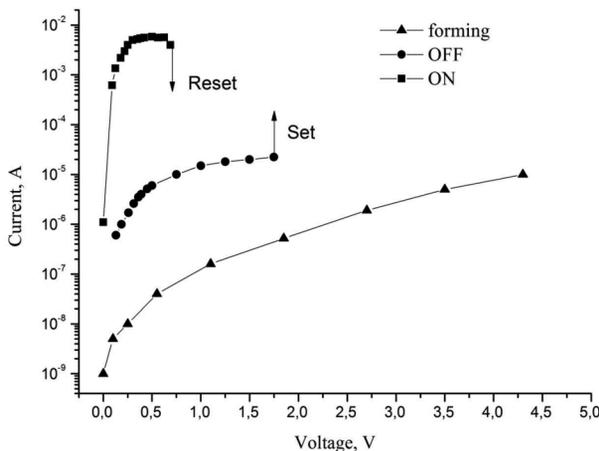


Рис. 2. ВАХ процессов электрической формовки и переключения MOM-структуры Pt/NiO/Pt

диффузии, приводящие к исчезновению металлической проводимости канала: непосредственная диффузия кислорода в канал, диффузия никелевых вакансий в канал и обратная диффузия атомов никеля из канала.

По данным [5], [9], наибольший коэффициент диффузии в монокристалле NiO (на 2–3 порядка) при характерных температурах разогрева канала ~ 1000 К [11] имеет диффузия никелевых вакансий:

$$D_{Ni}^{vac} = 1,9 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{34540}{RT}\right),$$

$$D_{Ni} = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{58000}{RT}\right),$$

$$D_o = 6,2 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{57500}{RT}\right),$$

где D_{Ni}^{vac} , D_{Ni} и D_o – коэффициенты диффузии (cm^2/s) никелевых вакансий, никеля и кислорода соответственно, R – универсальная газовая постоянная ($\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$).

Еще выше диффузия никелевых вакансий осуществляется по границам поликристалла [5]:

$$D_{NiGB}^{vac} = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{28200}{RT}\right) = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{14200}{T}\right), \quad (1)$$

где $D_{NiGB}^{vac} \equiv D$ – коэффициент диффузии по границам (cm^2/s).

Сильная экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры в (1) обуславливает пороговый характер окисления (растворения) канала от уровня тока.

Рассмотрим диффузионный механизм окисления при тонком (плоском) слое окисла. В данном процессе имеются две движущиеся границы: граница окисления,двигающаяся вглубь канала, и граница ухода никелевых вакансий из NiO. Так как процесс окисления лимитируется процессом ухода кислорода из прилегающей к каналу области NiO, то концентрация избытка кислорода в этой области соответствует концентрации его недостатка в канале. Тогда можно считать, что скорости обеих подвижных границ близки, но противоположны по знаку.

Диффузионный поток вакансий nv (n и v – концентрация и скорость никелевых вакансий) описывается выражением:

$$nv = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (2)$$

где координату будем отсчитывать от первоначальной границы канала. Уравнение непрерывности при отсутствии химических реакций внутри NiO есть:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(nv) = 0. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3), получим диффузионное уравнение:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Пусть ξ – координата границы окисления, ($-\xi$) – координата границы ухода вакансий из NiO (см. рис. 1). Тогда граничные условия уравнения (4) есть $n(x > \xi) = 0$, $n(x \leq -\xi) = n_0$, то есть вакансии отсутствуют внутри канала, а их концентрация равна равновесному значению n_0 в глубине NiO до их границы ухода в канал. Аналитическим решением уравнения (4) является [14]:

$$n = n_0 - C \cdot F\left(\frac{x + \xi}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (5)$$

где

$$F(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-z^2} dz - \text{функция ошибок.}$$

Решение (5) показывает, что концентрация не меняется при пропорциональности координат корню от времени.

Положим $\xi = \alpha\sqrt{t}$, тогда

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\alpha^2}{2\xi}, \quad (6)$$

где α – коэффициент пропорциональности, а постоянная C в (5), определяемая условием $n(\xi) = 0$, есть

$$C = \frac{n_o}{F(\alpha/\sqrt{D})}.$$

Для определения α используем условие на границе окисления:

$$n_o \frac{d\xi}{dt} = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (7)$$

которое является следствием (2) при учете того, что недостаток кислорода в канале равен его избытку в окружающем NiO.

Подставляя (5) и (6) в (7), получим трансцендентное уравнение α от D :

$$\frac{\alpha}{\sqrt{D}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\alpha^2}{D}\right)}{\Phi\left(\frac{\alpha}{\sqrt{D}}\right)}. \quad (8)$$

Решением (8) является значение $\alpha = 0,80 \cdot \sqrt{D}$, тогда $\xi = 0,80\sqrt{Dt}$ и

$$\frac{d\xi}{dt} = 0,32 \cdot \frac{D}{\xi},$$

а для времени перекрытия окислом заданной толщины r_o имеем

$$t_o = 1,56 \frac{r_o^2}{D}.$$

Отметим, что при фиксированном значении концентрации на начальной границе $n(0,t) = n_o$ аналогичное рассмотрение дает

$$\xi = 1,24 \cdot \sqrt{Dt}, \quad \frac{d\xi}{dt} = 0,769 \cdot \frac{D}{\xi} = 0,62 \cdot \sqrt{\frac{D}{t}}, \quad (9)$$

$$t_o = 0,65 \cdot \frac{r_o^2}{D}.$$

Последние значения совпадают с решениями задачи замерзания воды при постоянной температуре на поверхности [2].

В цилиндрической геометрии аналитические решения уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial n}{\partial r} \right) \quad (10)$$

с граничными условиями, соответствующими окислению цилиндра с наружной поверхности,

отсутствуют даже при постоянной концентрации на поверхности. В задачах теплопроводности имеется приближенное решение для замерзания (или оттаивания) полого цилиндра изнутри с постоянной температурой на внутренней поверхности [1], [2]. В качестве аппроксимации предлагаются квазистационарные решения, когда для распределения по координате используется стационарное решение, а зависимость от времени определяется движением границы замерзания.

Применим этот метод для задачи окисления цилиндрического канала. Пусть r_o – начальный радиус канала, ξ – радиус поверхности окисления, r_{vac} – радиус границы ухода вакансий из NiO, а $n(\xi) = 0$ и $n(r_{vac}) = n_o$. Отметим, что для сохранения потока должно выполняться условие [1]

$$r_{vac}^2 = 2r_o^2 - \xi^2. \quad (11)$$

Решением стационарного уравнения

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial n}{\partial r} = 0 \quad (12)$$

будет функция

$$n(r) = n_o \cdot \frac{\ln\left(\frac{r}{\xi}\right)}{\ln\left(\frac{r_{vac}}{\xi}\right)}, \quad (13)$$

а движение внутренней границы определяется условием окисления:

$$n_o \frac{d\xi}{dt} = -D \cdot \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=\xi}. \quad (14)$$

Тогда для скорости окисления с учетом (11) получим:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{D}{\xi \cdot \ln\left(\frac{r_{vac}}{\xi}\right)} = -\frac{2D}{\xi \cdot \ln\left(\frac{2r_o^2}{\xi^2} - 1\right)}. \quad (15)$$

Интегрируя (15) по ξ от r_o до 0, получим время полного окисления канала:

$$t_o = \frac{\ln 2}{2D} \cdot r_o^2 = 0,347 \cdot \frac{r_o^2}{D}. \quad (16)$$

Можно ожидать, что квазистационарное приближение дает завышенное значение (16), так как для установления стационарного состояния (13) требуется дополнительное время.

Подтверждение этому можно получить, переходя в (15) к предельному значению $\xi \rightarrow r_o$:

$$\xi \ln\left(\frac{r_{vac}}{\xi}\right) \rightarrow (r_{vac} - \xi) = 2 \cdot (r_o - \xi),$$

что соответствует плоской геометрии. В этом случае

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{0,5 \cdot D}{(r - \xi)},$$

в то время как точное решение (10) для плоского слоя равно

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{0,32 \cdot D}{\xi},$$

где ξ соответствует в цилиндре значению $(r_0 - \xi)$.

Для уточнения значений (15) и (16) нами произведено численное решение нестационарного уравнения (10). Введем безразмерные переменные:

$$n' = \frac{n}{n_0}, \quad r' = \frac{r}{r_0}, \quad \xi' = \frac{\xi}{r_0}, \quad \tau = \frac{D}{r_0^2} t.$$

Тогда уравнение (10) и условие (14) запишутся в виде

$$\frac{\partial n'}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 n'}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \cdot \frac{\partial n'}{\partial r'}, \quad (10')$$

$$\frac{d\xi'}{d\tau} = -\frac{\partial n'}{\partial r'} \Big|_{r'=\xi'}. \quad (14')$$

Начальные условия задаются как $n' = 0$ при $0 \leq r' < 1$ и $n' = 1$ при $r' \geq 1$. Расчет производился методом конечных разностей на счетной области $0 \leq r' \leq \sqrt{2}$ с выполнением условия устойчивости $\Delta\tau < (\Delta r')^2/2$. На границе окисления концентрация обнулялась, а избыток накапливался до значения $\Delta n' = 1$. После этого концентрация начинала рост в этой точке, а граница окисления переносилась в соседнюю точку. Рассчитывались скорость границы окисления и время полного окисления канала.

Результаты вычислений дают значения

$$t_0 = 0,64 \cdot \frac{r_0^2}{D}. \quad (17)$$

Скорость границы окисления при $\xi \leq r_0$ равна $\frac{d\xi}{dt} \approx 0,32 \cdot \frac{D}{\xi}$, а при $\xi \rightarrow 0$ она немного уменьшается. В то же время аналогичное численное ре-

шение уравнения (4), соответствующее плоской геометрии, дает значения, совпадающие с аналитическим решением (8), (9).

Для сравнения с экспериментом рассмотрим результаты работы [11], где измерялось время переключения из «ON» в «OFF» состояние NiO переключателя с толщиной пленки 60 nm. Сопротивление канала составляло 54 Ω , что при удельном сопротивлении $\rho \approx 1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ дает исходный радиус канала $r_0 = 20 \text{ nm}$. По оценке авторов статьи, температура канала равнялась $\sim 900 \text{ K}$, а время переключения $t_0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-3} \text{ s}$. Расчет времени полного окисления канала по формуле (17) с коэффициентом диффузии (1) ($D \approx 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ при $T = 900 \text{ K}$) дает $t_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, что близко к экспериментально измеренному значению [11].

Таким образом, проведенный анализ показывает, что теплоиндуцированное диффузионное окисление никеля может быть решающим фактором исчезновения металлической проводимости канала и перехода из состояния «ON» в «OFF». Обратный переход (SET) является уже результатом «самозалечивания» канала переключения по схеме мягкого пробоя («soft breakdown») [15] в условиях резкого увеличения напряженности поля и сопротивления структуры. По своей сути механизм этого перехода аналогичен электрической формовке (но происходит при меньших напряжениях) и включает другие, отличные от диффузии эффекты (полевая и ударная ионизация, прыжковая проводимость и т. п.), что требует дальнейших исследований.

В заключение отметим, что диффузионный механизм окисления проводящего канала может быть достаточно универсальным и определять переход RESET в других переключающих структурах, особенно в оксидах на основе переходных металлов (V, Ti, Nb, Ta и др.).

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1952. 392 с.
2. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. 2nd ed. Oxford University Press, 1959. 485 p.
3. Fujiwara K., Nemoto T. Resistance switching and formation of a conductive bridge in metal/binary oxide/metal structure for memory devices. *Jap. Journal of applied physics*. 2008. Vol. 47. P. 8.
4. Jung K., Kim Y., Hyunsik W. J., Baeho I., Hong P. J., Lee J., Park J., Lee J. K. Electrically induced conducting nanochannels in an amorphous resistive switching niobium oxide film. *Applied physics letters*. 2010. Vol. 97. P. 233509-1, 233509-3.
5. Karakasidis T., Meyer M. Grain-boundary diffusion of cation vacancies in nickel oxide: mA molecular-dynamics study. *Physics Review B*. 1997 Vol. 55. № 20. P. 13853–13864.
6. Kim C. H., Moon H. B., Min S. S., Jang Y. H., Cho J. H. Nanoscale formation mechanism of conducting filaments in NiO thin films. *Solid State Communication*. 2009. Vol. 149. P. 1611–1615.
7. Klein N. Electrical Breakdown in Solids. *Advances in Electronics and Electron Physics*. New York: Academic Press, 1969. Vol. 26. P. 309–424.
8. Kofstad P. Non-Stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxide. New York: Wiley, 1972. 404 p.
9. O'Keefe M., Moore W. J. Diffusion of oxygen in single crystals of nickel oxide. *Journal Physic Chemistry*. 1961. Vol. 65. P. 1438.
10. Russo U., Ielmini D., Cagli C. F., Lacaita A. Self-Accelerated Thermal Dissolution Model for Reset Programming in Unipolar Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices. *IEEE Transaction on electron devices*. 2009. Vol. 56. № 2. P. 193–200.

11. Sato Y. K., Kinoshita M., Aoki Y. Sugiyama. Consideration of switching mechanism of binary metal oxide resistive junctions using a thermal reaction model. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. P. 033503.
12. Sawa A. Resistive Switching in Transition Metal-Oxide. *Materials Today*. 2008. Vol. 11. P. 28–36.
13. Son J. Y., Shin Y.-H. Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. P. 222106.
14. Tichonov A. N., Samarskii A. A. Equations of mathematical physics. Pergamon Press, 1963. 735 p.
15. Toriumi A., Satake H. The boundary between hard- and soft-break-down in ultra-thin silicon dioxide films. *Structure and Electronic Properties of Ultrathin Dielectric Films on Silicon and Related Structures. Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2000. Vol. 592. P. 323–329.
16. Yia Zc. L., Wang N., Zhang T., Ren J., Lion J. Effects of anode materials on resistive characteristics of NiO thin films. *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 102. P. 042901.

Sysun I. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Sysun V. I., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Boriskov P. P., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

DIFFUSION MECHANISM OF NICKEL OXIDATION IN CONDUCTING CHANNEL OF Pt/NiO/Pt SWITCHING STRUCTURE

A resistive switching effect based on the simple binary metal oxides has attracted considerable attention due to the possibility of its application in new electronic memory chips. A diffusion mechanism of nickel oxidation in the conductive channel of resistive switching memory structure Pt/NiO/Pt is studied. The developed model of this mechanism, built in the cylindrical geometry of the channel, is identical to the familiar model of freezing (or thawing) inside a hollow cylinder with a constant temperature on the inner surface. Numerical solution of a quasi-stationary approximation, which takes into account only the time dependence upon the movement of oxidation boundary, is consistent with the experiment. The analysis shows that the diffusion oxidation may be critical for the extinction of the channel's metallic conductivity in switching structures based on nickel oxide and oxides of other transition metals.

Key words: resistive memory, channel conductance, nickel oxide, diffusion oxidation

REFERENCES

1. Lykov A. V. *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of Heat Conduction]. Moscow, 1952. 392 p.
2. Carslaw H. S., Jaeger J. C. *Conduction of Heat in Solids*. 2nd ed. Oxford University Press, 1959. 485 p.
3. Fujiwara K., Nemoto T. Resistance switching and formation of a conductive bridge in metal/binary oxide/metal structure for memory devices. *Jap. Journal of applied physics*. 2008. Vol. 47. P. 8.
4. Jung K., Kim Y., Hyunsik W. J., Baeho I., Hong P. J., Lee J., Park J., Lee J. K. Electrically induced conducting nanochannels in an amorphous resistive switching niobium oxide film. *Applied physics letters*. 2010. Vol. 97. P. 233509-1, 233509-3.
5. Karakasidis T., Meyer M. Grain-boundary diffusion of cation vacancies in nickel oxide: mA molecular-dynamics study. *Physics Review B*. 1997 Vol. 55. № 20. P. 13853–13864.
6. Kim C. H., Moon H. B., Min S. S., Jang Y. H., Cho J. H. Nanoscale formation mechanism of conducting filaments in NiO thin films. *Solid State Communication*. 2009. Vol. 149. P. 1611–1615.
7. Klein N. Electrical Breakdown in Solids. *Advances in Electronics and Electron Physics*. New York: Academic Press, 1969. Vol. 26. P. 309–424.
8. Kofstad P. Non-Stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxide. New York: Wiley, 1972. 404 p.
9. O'Keefe M., Moore W. J. Diffusion of oxygen in single crystals of nickel oxide. *Journal Physic Chemistry*. 1961. Vol. 65. P. 1438.
10. Russo U., Ielmini D., Cagli C. F., Lacaita A. Self-Accelerated Thermal Dissolution Model for Reset Programming in Unipolar Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices. *IEEE Transaction on electron devices*. 2009. Vol. 56. № 2. P. 193–200.
11. Sato Y. K., Kinoshita M., Aoki Y. Sugiyama. Consideration of switching mechanism of binary metal oxide resistive junctions using a thermal reaction model. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. P. 033503.
12. Sawa A. Resistive Switching in Transition Metal-Oxide. *Materials Today*. 2008. Vol. 11. P. 28–36.
13. Son J. Y., Shin Y.-H. Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. P. 222106.
14. Tichonov A. N., Samarskii A. A. Equations of mathematical physics. Pergamon Press, 1963. 735 p.
15. Toriumi A., Satake H. The boundary between hard- and soft-break-down in ultra-thin silicon dioxide films. *Structure and Electronic Properties of Ultrathin Dielectric Films on Silicon and Related Structures. Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2000. Vol. 592. P. 323–329.
16. Yia Zc. L., Wang N., Zhang T., Ren J., Lion J. Effects of anode materials on resistive characteristics of NiO thin films. *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 102. P. 042901.

Поступила в редакцию 26.03.2015