

УДК 538.915

*П. С. Захаров<sup>1,2</sup>, А. Г. Итальянцев<sup>1,2</sup>*<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)<sup>2</sup>ОАО «НИИМЭ и Микрон»

## Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл–диэлектрик–металл на основе нестехиометрического оксида кремния

Исследован эффект переключения электрической проводимости в МДМ-структурах на основе нестехиометрического оксида кремния, химический состав которого контролировался посредством эллипсометрии. Показано, что такой эффект может устойчиво достигаться на атмосферном воздухе. Многократное и воспроизводимое переключение проводимости наблюдается в структурах с  $\text{SiO}_{0,66}\text{--SiO}_{0,95}$ . Отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях составляет  $10^4 - 10^5$ . Структуры с окислом слабого отклонения от стехиометрии склонны к необратимому электрическому пробоему диэлектрика. На основе изложенного делается предположение о двух возможных механизмах эффекта переключения проводимости, связанных с периодическим выстраиванием и разрушением токопроводящих каналов в окисле: с участием избыточных атомов кремния и/или кислородных вакансий.

**Ключевые слова:** структуры металл-диэлектрик-металл, нестехиометрический оксид кремния, переключение электрической проводимости, эффект памяти, кислородные вакансии, резистивная память.

*P. S. Zakharov<sup>1,2</sup>, A. G. Italyantsev<sup>1,2</sup>*<sup>1</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (State University)<sup>2</sup>Mikron

## Effect of electrical conductivity switching in metal–dielectric–metal structures based on nonstoichiometric silicon oxide

The effect of electrical conductivity switching in MIM structures based on nonstoichiometric silicon oxide is been investigated. The silicon oxide chemical composition is controlled by ellipsometry. It is shown that this effect can be achieved persistently in atmospheric environment. Repeated and reproducible switching is observed in  $\text{SiO}_{0,66}\text{--SiO}_{0,95}$  - based structures. The high and low resistance ratio is  $10^4 - 10^5$ . Samples with silicon oxide slightly deviated from stoichiometry are subject to hard dielectric breakdown. According to this dependence the hypothesis of two possible mechanisms of the conductivity switching effect caused by discontinuous filament renewal and destruction is made. One of them is based on excess silicon atoms, the other implies oxygen vacancies.

**Key words:** metal–dielectric–metal structures, nonstoichiometric silicon oxide, electrical conductivity switching, memory effect, oxygen vacancy, resistive memory.

### 1. Введение

Эффект обратимого переключения электрической проводимости структур металл-диэлектрик-металл впервые наблюдался в 60-х годах XX века. Однако в связи с интенсивным развитием электрически стираемых перепрограммируемых постоянных запоминающих устройств (ЭСПЗУ, *EEPROM*) изучение данного явления прекратилось вплоть до 2008 года, когда группе исследователей [1] удалось показать, что обратимое изменение электрической проводимости в конденсаторной структуре с  $\text{SiO}_2$ -диэлектриком [2] может

стать основой для работы перспективных запоминающих устройств. Такой конденсатор выполнен в виде мезаструктуры на кремниевой подложке методами технологии микроэлектроники. Особенностью данного эффекта являлось то, что он проявлял себя лишь при вакуумировании структуры ( $10^{-3}$  Па) и требовал, так называемой, *предварительной электроформовки*. При дальнейших исследованиях авторами [3 – 5] было показано, что механизм явления связан с возникновением проводящих каналов на торцевой поверхности мезы. Необходимость вакуумирования существенно снижала прикладной интерес к эффекту и его использованию при разработке энергонезависимой памяти на основе обратимого переключения электропроводности (*ReRAM*).

Тем не менее позже появился ряд публикаций [6 – 11], посвященных углубленному изучению механизма «эффекта переключения» в оксиде кремния. В первую очередь интерес был обусловлен исключительной совместимостью данного материала с технологией кремниевых полупроводниковых приборов. На этой стадии изучения было установлено, что обратимый переход пленки  $\text{SiO}_2$  к проводящему состоянию обусловлен нарушением ее стехиометрического состава и образованием проводящих микроканалов в поперечном направлении пленки. Это означает, что если соответствующая нестехиометрия будет получена сразу в процессе формирования окисла, то «электроформовка» и мезаструктура не понадобятся, а эффект будет реализован на воздухе. Это предположение было подтверждено в [12, 13], а также в настоящей работе, где структуры имели в своей основе оксид кремния заданного нестехиометрического состава. В [12] избыточное содержание кремния составляло 11%. Такие устройства не требовали электроформовки, потребляли малые токи ( $<1$  мкА) и функционировали при напряжениях свыше 6 В. Это следует считать важным моментом, однако относительно высокие напряжения записи и стирания явились существенным практическим недостатком, т.к. современные КМОП-структуры, выполняющие роль транзисторов доступа к ячейке памяти, функционируют при 3,3 В.

В работе [13] тестовые образцы имеют *PECVD-SiO<sub>x</sub>* с чрезмерным избытком кремния ( $x < 0,75$ ). При этом рабочие напряжения снижены до 2 В, но переключение сопровождается высоким энергопотреблением. Кроме того, вновь возникает необходимость в электроформовке.

Таким образом, в едином элементе памяти на основе  $\text{SiO}_x$  до сих пор не достигнут комплекс основных характеристик, удовлетворяющих требованиям, которые предъявляются к *ReRAM*: функционирование без вакуумирования, напряжения записи и считывания не более 3 В, энергопотребление менее 100 пДж и др.

В связи с этим данная работа посвящена исследованию эффекта переключения электрической проводимости, разработке конструкции и технологических аспектов структуры с нестехиометрическим оксидом кремния, обладающей комплексом практически значимых характеристик.

## 2. Экспериментальная часть

Получены и исследованы два типа структур с *PECVD*-оксидом кремния. В первом случае отклонение от стехиометрии было существенным  $\text{SiO}_{0,66}$ – $\text{SiO}_{0,95}$ . Во втором — содержание избыточного кремния составляло всего 2 ат.%. Химический состав задавался соотношением расходов реагентов ( $\text{SiH}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$ ) и контролировался путем измерения показателя преломления  $\text{SiO}_x$ . Для первого типа структур эта величина составила  $n = 1,52$ . Для второго —  $n = 1,95$ . Процесс осаждения проводили при температуре подложки 400 °С. В обоих случаях толщина диэлектрика была равна 40 нм. Верхний и нижний электроды выполнены на основе Al или Pt с помощью магнетронного напыления. Кроме того, с точки зрения профилирования использованы мезаструктуры с «открытым» торцом  $\text{SiO}_x$  (рис. 1а), а также структуры со сплошным слоем окисла (рис. 1б). Размер верхнего электрода составлял  $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>. Измерения выполнены с помощью измерителя ВАХ «Agilent B1500» и зондовой станции «Cascade Summit 12000 AP».

Для электроформовки образцов с «открытым» торцом и сильным отклонением от стехиометрии на структуру подавалось напряжение 14–16 В, при этом наблюдалось резкое увеличение тока, который искусственно ограничивался на уровне 0,3–1 мА. После этого диэлектрик переходил в обратимое проводящее состояние. Типичная ВАХ таких структур после электроформовки представлена на рис. 2.

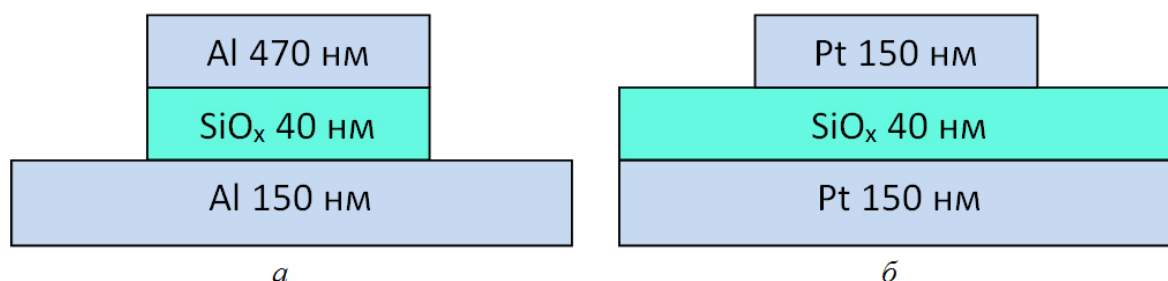


Рис. 1. Исследованные структуры с «открытым» торцом (а) и со сплошным слоем (б)  $\text{SiO}_x$

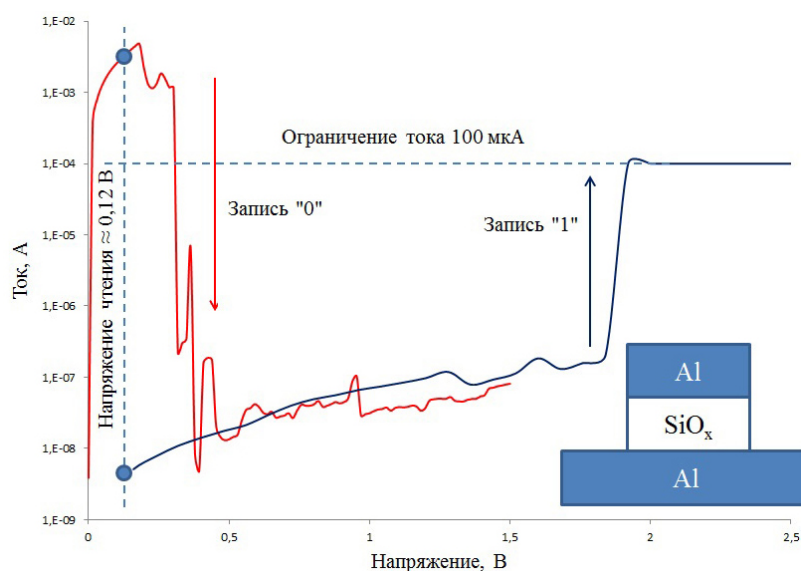


Рис. 2. Типичная ВАХ структуры с сильно нестехиометрическим окислом и «открытым» торцом

Переход из начального состояния структуры с низким электрическим сопротивлением (логическая «1») в состояние логического «0» осуществлялось путем подачи на электроды треугольного импульса напряжения амплитудой 0,6 В. Передний фронт импульса составлял 500 мс, задний — 10 нс. В результате перехода типа «1» → «0» проводимость падала в  $10^4$ – $10^5$  раз. Для перехода типа «0» → «1», т.е. переключения в проводящее состояние, подавался аналогичный по форме импульс, но с амплитудой 2 В и ограничением тока 100 мкА. Измерения с использованием импульсного генератора (*SPGU*) показали, что данная операция осуществляется менее чем за 100 нс. Ограничение по времени в этом случае определялось аппаратными возможностями эксперимента.

Установленное состояние логического «0» или «1» сохраняется длительное время после снятия напряжения и может быть впоследствии считано при 0,12 В. Количество циклов запись/стирание, исследованное в эксперименте, превышает 300.

Далее были исследованы образцы аналогичной конструкции — мезаструктуры на основе  $\text{SiO}_x$ , но со слабым отклонением от стехиометрии (2 ат.% избыточного кремния). В отличие от предыдущего случая режимы электроформовки и перезаписи достигаются лишь

при высоких напряжениях порядка 25 В. Считывание происходило при 0,12 В. Переход в состояние логического «0» или «1» сопровождается протеканием тока менее 1 мкА. Однако добиться многократного переключения здесь не удалось вследствие необратимого пробоя диэлектрика.

Для структур со сплошным диэлектриком  $\text{SiO}_{0,66}\text{--SiO}_{0,95}$  и Pt-электродами (рис. 16) также наблюдается воспроизводимый эффект переключения проводимости. Напряжения электроформовки и записи логической «1» составляют 10–14 В. Запись логического «0» осуществляется при 2–8 В (рис. 3).

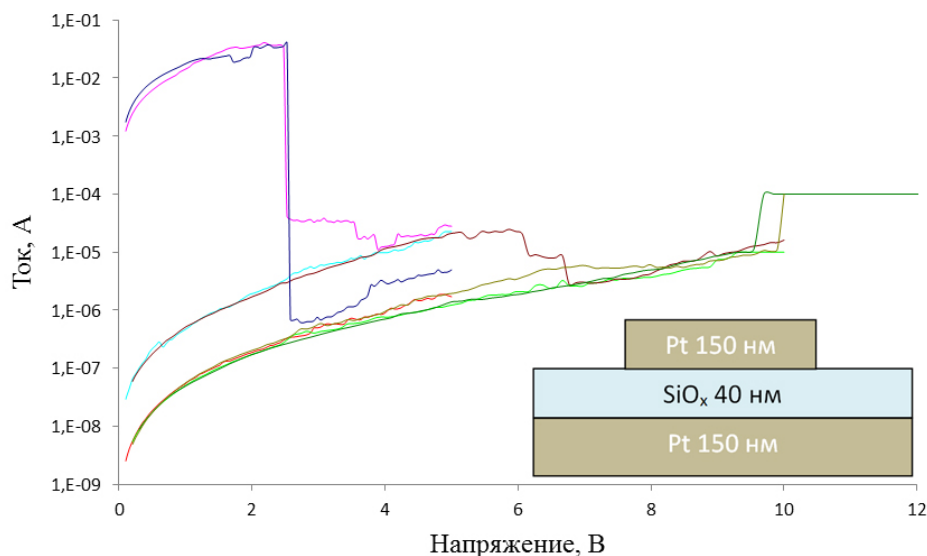


Рис. 3. Типичные ВАХ структуры со сплошной пленкой  $\text{SiO}_{0,66}\text{--SiO}_{0,95}$

Таким образом, устойчивый эффект переключения электрической проводимости достигается как в мезаструктурах, так и в структурах со сплошным окислом. В обоих случаях требуется сильное отклонение от стехиометрии ( $\text{SiO}_{0,66}\text{--SiO}_{0,95}$ ). Однако низкие рабочие напряжения получены лишь в образцах с «открытым» торцом.

Что касается механизма исследованного эффекта переключения проводимости в слоях  $\text{SiO}_x$ , то, по всей вероятности, он связан с последовательным и воспроизводимым образованием и разрушением электропроводящих каналов в пленке диэлектрика. Существуют различные мнения по поводу количества этих каналов [3, 8]. Однако, в любом случае, представляется, что эффект обусловлен не единственным каналом проводимости, т.к. он достаточно устойчив и мало зависит от площади электродов. Атомарный механизм эффекта переключения подлежит дальнейшему изучению. Его можно рассматривать либо с точки зрения распада пересыщенного твердого раствора Si в  $\text{SiO}_2$ , либо с позиции образования и перестройки вакансий в подрешетке кислорода в зависимости от того, как квалифицировать состояние нестехиометрического оксида кремния. Такая работа автора-ми будет проведена в дальнейшем.

### 3. Выводы

Таким образом, наряду с [12, 13] в настоящей работе показано, что структура *ReRAM* на основе  $\text{SiO}_x$  способна функционировать не только в вакууме [1, 3 – 11], но и на воздухе, что весьма существенно для прикладных задач создания перспективных микросхем на основе идеально совместимого с кремниевой технологией материала. Это стало возможным благодаря использованию оксида кремния с заранее заданным отклонением от стехиометрического состава.

## Литература

1. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Etching-Dependent Reproducible Memory Switching in Vertical SiO<sub>2</sub> Structures // *App. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 253101–253101.
2. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний–диоксид кремния в субмикронных СВИС. М.: Техносфера, 2003. 384 с.
3. Yao J., Natelson D., Tour J.M. [et al.] Resistive Switching in Nanogap Systems on SiO<sub>2</sub> Substrates // *Small*. 2009. V. 5, N 24. P. 2910–2915.
4. Yao J., Sun Z., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Resistive Switches and Memories from Silicon Oxide // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4105–4110.
5. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Intrinsic Resistive Switching and Memory Effects in Silicon Oxide // *Appl. Phys.* 2011. V. 102. P. 835–839.
6. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. In situ Imaging of the Conducting Filament in a Silicon Oxide Resistive Switch // *Nature Scientific Reports*. 2012. V. 2. P. 1–5.
7. Yao, J. [et al.] Highly Transparent Nonvolatile Resistive Memory Devices from Silicon Oxide and Graphene // *Nature Commun.* 2012. V. 3. P. 1–8.
8. Chang Y.-F., Chen P.-Y., Fowler B., Chen Y.-T., Xue F. [et al.] Understanding the resistive switching characteristics and mechanism in active SiO<sub>x</sub>-based resistive switching memory // *Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 123702(1–8).
9. Chen Y.-T., Fowler B., Wang Y. [et al.]. Tristate Operation in Resistive Switching of SiO<sub>2</sub> Thin Films // *IEEE electron device letters*. 2012. V. 33, N 12. P. 1702–1704.
10. Chang Y.-F., Chen P.-Y., Chen Y.-T., Xue F., Wang Y., Zhou F., Fowler B., Lee J.C. Study of polarity effect in SiO<sub>x</sub>-based resistive switching memory // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 052111(1–4).
11. Chen Y.-T., Fowler B., Wang Y., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Lee J.C. Random Process of Filamentary Growth and Localized Switching Mechanism in Resistive Switching of SiO<sub>x</sub> Thin Films // *Journal of Solid State Science and Technology*. 2012. V. 1 P. 148–151.
12. Mehonic A. [et al.] Resistive switching in silicon suboxide films // *Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 074507(1–9).
13. Wang Y. [et al.] Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO<sub>x</sub> ( $x < 0,75$ ) films based on silicon dangling bonds percolation mode // *App. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 042103(1–5).

## References

1. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Etching-Dependent Reproducible Memory Switching in Vertical SiO<sub>2</sub> Structures. *App. Phys. Lett.* 2008. V. 93, P. 253101–253101.
2. Krasnikov G.Y., Zaytsev N.A. The silicon–silicon dioxide system in submicrometer VLSI circuits. М.: Tehnosphaera, 2003. 384 p.
3. Yao J., Natelson D., Tour J.M. [et al.] Resistive Switching in Nanogap Systems on SiO<sub>2</sub> Substrates. *Small*. 2009. V. 5, N 24. P. 2910–2915.
4. Yao J., Sun Z., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Resistive Switches and Memories from Silicon Oxide. *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4105–4110.
5. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Intrinsic Resistive Switching and Memory Effects in Silicon Oxide. *Appl. Phys.* 2011. V. 102. P. 835–839.
6. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. In situ Imaging of the Conducting Filament in a Silicon Oxide Resistive Switch. *Nature Scientific Reports*. 2012. V. 2. P. 1–5.

7. Yao, J. [et al.] Highly Transparent Nonvolatile Resistive Memory Devices from Silicon Oxide and Graphene. *Nature Commun.* 2012. V. 3. P. 1–8.
8. Chang Y.-F., Chen P.-Y., Fowler B., Chen Y.-T., Xue F. [et al.] Understanding the resistive switching characteristics and mechanism in active SiO<sub>x</sub>-based resistive switching memory. *Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 123702(1–8).
9. Chen Y.-T., Fowler B., Wang Y. [et al.] Tristate Operation in Resistive Switching of SiO<sub>2</sub> Thin Films. *IEEE electron device letters.* 2012. V. 33, N 12. P. 1702–1704.
10. Chang Y.-F., Chen P.-Y., Chen Y.-T., Xue F., Wang Y., Zhou F., Fowler B., Lee J.C. Study of polarity effect in SiO<sub>x</sub>-based resistive switching memory. *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 052111(1–4).
11. Chen Y.-T., Fowler B., Wang Y., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Lee J.C. Random Process of Filamentary Growth and Localized Switching Mechanism in Resistive Switching of SiO<sub>x</sub> Thin Films. *Journal of Solid State Science and Technology.* 2012. V. 1 P. 148–151.
12. Mehonic A. [et al.] Resistive switching in silicon suboxide films. *Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 074507(1–9).
13. Wang Y. [et al.] Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO<sub>x</sub> ( $x < 0,75$ ) films based on silicon dangling bonds percolation mode. *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 042103(1–5).

Поступила в редакцию 10.06.2015.