

УДК 537.312

ГИБКАЯ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМАЯ РЕЗИСТИВНАЯ ПАМЯТЬ НА ОСНОВЕ ОКСИДА НИОБИЯ Nb₂O₅

Кундозерова Т.В.¹, Черемисин А.Б.¹, Путролайнен В.В.¹

¹ ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет», Петрозаводск, Россия (185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33), e-mail: tacan@mail.ru

В статье представлены результаты разработки и экспериментального исследования прототипа элемента ReRAM (resistive random access memory) на основе униполярного резистивного переключения. Гибкие элементы энергонезависимой памяти ReRAM на основе оксида ниобия Nb₂O₅ были изготовлены с использованием низкотемпературного процесса анодного окисления, толщина оксидного слоя контролировалась напряжением анодирования и составляла порядка 75 нанометров. В качестве гибких подложек в исследуемых структурах использовалась полиимидная пленка Kapton. Униполярное резистивное переключение наблюдалось при подаче последовательных импульсов напряжения или тока на верхние электроды структур. Напряжение процесса записи (переход в низкоомное состояние) $U_s = 1-1.5$ В, процесса стирания (переход в высокоомное состояние) $U_r = 0,2 - 0,5$ В в процессе переключений сопротивлений структур менялось на 2 порядка. Параметры исследуемого резистивного переключения не деградировали после 100 000 механических сгибаний. Таким образом, полученные структуры могут быть использованы как элементы памяти для устройств гибкой электроники.

Ключевые слова: элементы ReRAM, униполярное резистивное переключение, гибкие элементы памяти, анодные оксидные пленки.

FLEXIBLE NONVOLATILE RESISTIVE MEMORY BASED ON NIOBIUM OXIDES Nb₂O₅

Kundozerova T.V.¹, Cheremisin A.B.¹, Putrolainen V.V.¹

¹ *Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia (185910, Petrozavodsk, Lenina st. 33), e-mail: tacan@mail.ru*

The article presents a results of development and experimental research of ReRAM (resistive random access memory) elements based on unipolar resistive switching effect. Flexible nonvolatile resistive random access memory elements based on niobium oxide were fabricated by low temperature process of anodic oxidation, the thicknesses of oxide films was about 75 nanometers and was controlled by anodizing voltages. Polyimide films Kapton was used as a flexible substrate for investigated samples. The effect of unipolar resistive switching was achieved by applying pulses of voltages or current on a top electrodes. Set voltages (switching to low resistance state) $U_s = 1 - 1.5$ V, reset voltages (switching to high resistance state) $U_{res} = 0.2 - 0.5$ V. Parameters of resistive switching didn't degrade after 100000 mechanical bends. Thus obtained structures can be used as a memory elements for devices of flexible electronics.

Keywords: ReRAM elements, unipolar resistance switching effect, flexible memory elements, anodic oxide films.

Введение

Резистивная память с произвольным доступом (Resistive random access memory - ReRAM) активно изучается и привлекает значительное внимание в связи с возможностью ее использования в следующем поколении микросхем энергонезависимой памяти [9; 10]. Работа данных устройств электронезависимой памяти основана на эффекте резистивного переключения, который заключается в быстром и обратимом переходе материала между двумя устойчивыми состояниями с различными сопротивлениями. В наших предыдущих работах [5; 6] были представлены исследования резистивного переключения в структурах Si/Nb/Nb₂O₅/Au,

Nb/Nb₂O₅/Au, Ta/Ta₂O₅/Au, Zr/ZrO₂/Au и их применение в качестве ячеек памяти ReRAM. Целью данной работы являлось исследование элементов памяти на основе анодного оксида ниобия, обладающих высокой пластичностью. В качестве гибких подложек в исследуемых структурах использовалась полиимидная пленка фирмы «Дюпон» (Karton).

Использование тонкопленочных полимеров и других гибких материалов в электронике позволяет не только обеспечить гибкость новых электронных устройств, но и существенно снизить их стоимость, что является важным преимуществом, особенно для крупномасштабного производства. Хотя более широкое применение гибкой электроники, особенно в более сложных и многофункциональных приборах, ожидается в будущем, прототипы ключевых элементов: транзисторов [1], гибких элементов питания [4] и памяти [2] уже представлены в научных статьях. Традиционные полупроводниковые материалы нельзя использовать для создания гибкой электроники ввиду их излишней хрупкости, кроме того, технология энергонезависимой памяти (флэш-технология) требует применения высоких температур, что не позволяет использовать в качестве подложек низкотемпературные гибкие материалы (полимеры). В настоящее время в качестве основной замены кремния в устройствах гибкой электроники рассматриваются органические и металлооксидные соединения. Органические полупроводники отличаются неустойчивостью электронных характеристик в стрессовых условиях (сгибание, кручение), а также не эффективно проводят заряд из-за низкой плотности носителей заряда [3]. Металлооксидные полупроводники, в свою очередь, обладают высокой плотностью носителей электрического заряда и могут быть при этом аморфными твёрдыми веществами. Последнее обстоятельство делает металлооксидные плёнки чрезвычайно гибкими. Принимая во внимание, что металлооксидные диэлектрики нашли широкое применение в устройствах резистивной памяти ReRAM [9; 10], оксиды металлов становятся перспективными материалами в новой технологии гибкой электроники, в частности в создании элемента гибкой памяти [2; 7].

Материалы и методы исследования

Основным условием использования полимерных материалов в электронике являются низкие температуры при создании устройств. Традиционные производственные технологии предполагают нагревание материалов до высоких температур, но полимерные подложки в этом случае просто расплавятся. Метод анодного окисления позволил нам получить ячейки памяти ReRAM Karton/Nb/Nb₂O₅/Au при комнатной температуре и без разрушения полимерной подложки (рисунок 1а, б).

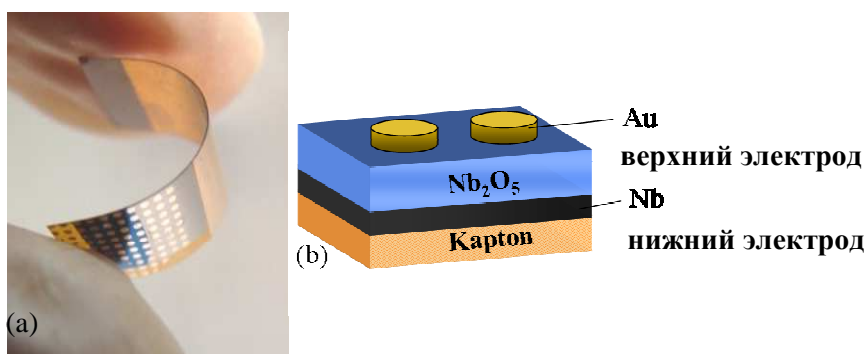


Рисунок 1 - Фотография гибкой резистивной памяти (a); структура ячейки памяти (b).

Процесс изготовления структур включал следующие этапы.

1. Металлизация полимера. Тонкие металлические пленки ниобия наносились на полимерные подложки Kapton методом магнетронного распыления с использованием мишени металлического ниобия (Nb) в атмосфере аргона (Ar) при давлении $p = 3$ мторр и потоке (Ar) $f = 16$ сссм. В продолжение всего процесса напыления температура подложки поддерживалась постоянной $T = 200$ °С. Время осаждения $t = 900$ с, мощность разряда $P = 350$ Вт.
2. Оксидирование полученных слоев проводилось методом анодного окисления при комнатной температуре в гальваностатическом режиме с постоянной плотностью тока в диапазоне от 1 мА/см² до 5 мА/см² в децинормальном (0,1 N) водном растворе ортофосфорной (H₃PO₄) кислоты. Толщина оксидной пленки $d = k \times U_A$ контролировалась величиной напряжения анодирования (U_A). Здесь k - постоянная анодирования, для оксида ниобия $k = 4,1$ нм/В [8]. Как видно из зависимости напряжения на анодном слое от времени (рис. 2), толщина полученной оксидной пленки составляла около 75 нм.

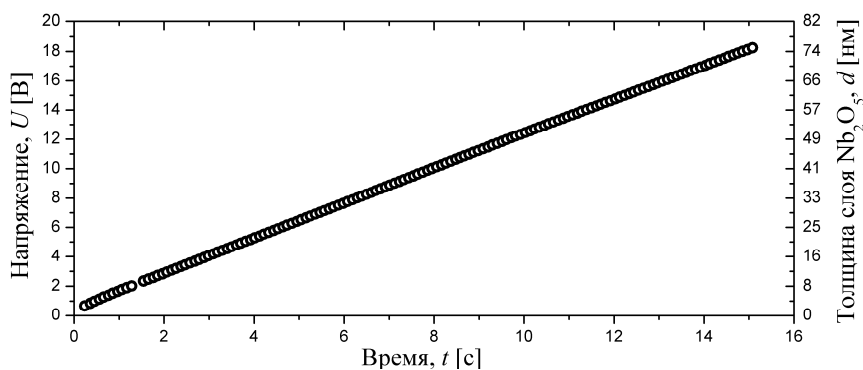


Рисунок 2 - Зависимость падения напряжения на оксидном слое и его толщины от времени анодирования.

3. На последнем этапе верхние электроды формировались методом термического испарения золота. Фотография полученных структур представлена на рисунке 1.

В качестве основных методов исследования электрофизических свойств сэндвич-структур использовались методики измерения вольт-амперных характеристик. Исследуемый образец помещался на зондовую установку, позволяющую устанавливать измерительный зонд на контактную площадку размером порядка 5 мкм. Для снятия статических ВАХ использовался стенд на основе источника – измерителя Keithley 2410. На структуры подавалось линейно-нарастающее напряжение одной полярности или ток. Скорость нарастания напряжения или тока выбиралась такой, чтобы все релаксационные процессы в структуре успевали завершиться.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные структуры демонстрировали эффект униполярного резистивного переключения (скачок значений сопротивления структур не зависел от полярности прикладываемого напряжения). Вольт-амперная характеристика процесса переключения с двумя устойчивыми состояниями, которые соответствуют высокоомным (BC) и низкоомным (HC) ветвям ВАХ, показана на рисунке 3.

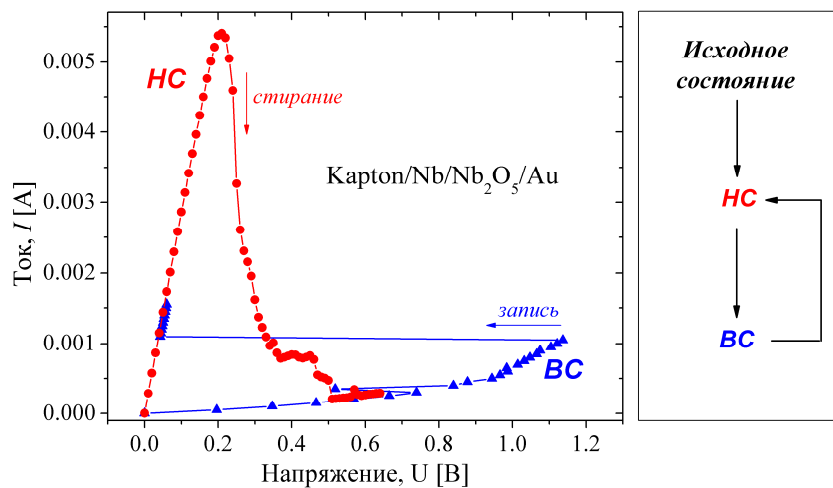


Рисунок 3 - ВАХ процесса униполярного резистивного переключения структуры Kapton/Nb/Nb₂O₅ (75нм)/Au и алгоритм работы ячейки памяти ReRAM.

Необходимым условием для наблюдения эффекта униполярного резистивного переключения в полученных структурах является процесс формовки. Формовка представляет собой диэлектрический пробой изолирующего слоя структур в условиях ограничения проходящего через нее тока. Заметим, что процесс формовки происходил единожды, для его осуществления на верхние электроды структур подавалось линейно нарастающее напряжение от 3-7 В, нижний электрод был заземлен, ограничение проходящего через структуру тока задавалось с помощью источника измерителя Keithley 2410 и составляло $I_c = 5$ мА. В результате формовки структуры претерпевали диэлектрический пробой и переходили в новое устойчивое низкоомное состояние

с сопротивлением $R_{\text{НС}} \sim 30 - 250 \text{ Ом}$. С этого момента структуры могли многократно переключаться между двумя устойчивыми состояниями: высокоомным (BC) и низкоомным (НС). Алгоритм работы ReRAM устройств показан на рисунке 3.

Дальнейшее переключение наблюдалось как в режиме подачи нарастающего напряжения, так и в режиме подачи нарастающего тока на верхние электроды структур. Как видно из рисунка 3, ВАХ перехода из BC в НС имеет S-образный вид и содержит участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением. При напряжении $U \sim 1.1 \text{ В}$ и токе $I \sim 1 \text{ мА}$ происходит резкий скачок проводимости структуры, напряжение падает, и дальнейший ход вольтамперной характеристики в точности повторяет участок ВАХ низкоомного состояния. Вольт-амперная характеристика обратного переключения из НС в BC имеет N-образный вид, данный переход является более продолжительным и происходит при меньших напряжениях и больших токах. В результате данного переключения сопротивление структур возрастает до значений $R_{\text{BC}} \sim 5 - 28 \text{ КОм}$.

Важным параметром работы ReRAM элементов является отношение сопротивлений структуры в различных резистивных состояниях. Для полученных образцов отношение сопротивлений $R_{\text{BC}}/R_{\text{НС}} \sim 200$ и сохранялось в течение цикла переключений (рис. 4). По характеристикам работы ячейки памяти на гибких подложках не отличаются от полученных ранее структур на кремнии [5].

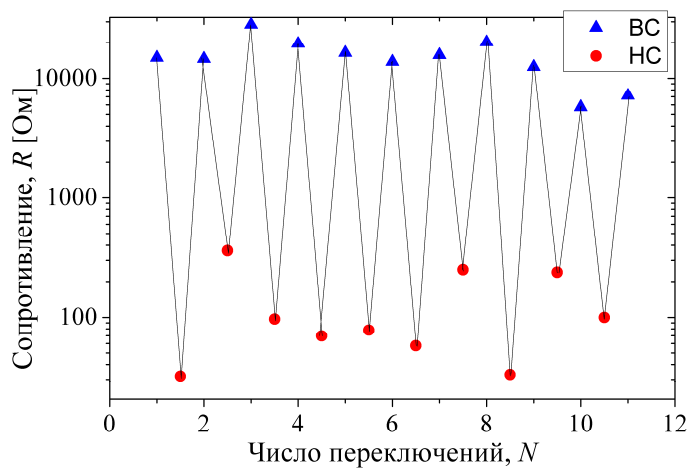


Рисунок 4 - Цикл переключений структуры Kapton/Nb/Nb₂O₅/Au

Для проверки работоспособности структуры в качестве гибкого элемента памяти образец подвергался многочисленным (до 100 000) механическим сгибаниям, после которых проводились измерения сопротивления высокоомного и низкоомного состояний структур. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.

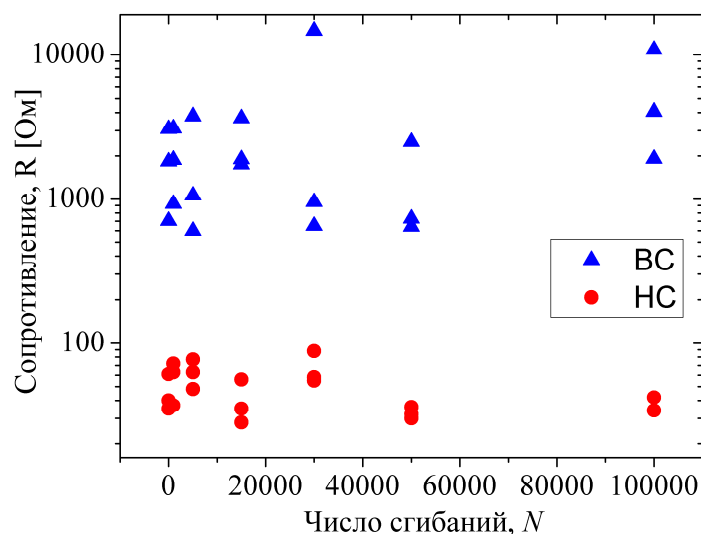


Рисунок 5 - Зависимость сопротивлений структуры Kapton/Nb/Nb₂O₅/Au в высокоомном (BC) и низкоомном (HC) состояниях от числа сгибаний.

После фиксированного значения сгибаний структур 1000, 5000, ..., 100 000 на структуру подавался считывающий импульс напряжением $U = 0,1$ В и фиксировался проходящий через структуру ток, из измеренных параметров U и I рассчитывалось сопротивление структур. Как видно из рисунка 5, разница сопротивлений R_{BC} и R_{HC} с увеличением сгибаний не уменьшается.

Заключение

Таким образом, полученные структуры Kapton/Nb/Nb₂O₅/Au могут быть использованы как элементы памяти для устройств гибкой электроники. Полученные структуры демонстрировали эффект униполярного резистивного переключения напряжения переключений запись/стирание ~ 0,9/0,4 В, токи процессов запись/стирание ~ 1/6 мА, отношение сопротивлений $R_{BC}/R_{HC} > 100$. Параметры работы полученных структур ReRAM памяти не деградировали после многочисленных переключений. Низкотемпературный метод анодного окисления пригоден для изготовления элементов резистивной памяти на гибких полимерных подложках.

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 № 16.740.11.0562, № 14.B37.21.0747, а также в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России и заказом Департамента научных и научно-педагогических кадров университету на оказание услуг № 2.3282.2011 и № 2.2774.2011.

Список литературы

1. Georgiou T. Vertical field-effect transistor based on graphene–WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics R // *Nature Nanotechnology*. — 2013. - Vol. 8. — P. 100 – 103.
2. Kim S. Resistive switching of aluminum oxide for flexible memory / S. Kim, Y. K. Choi. // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. - Vol. 92. — P. 223508-1 – 223508-3.
3. Kim Y.H. Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films // *Nature*. — 2012. - Vol. 489. — P. 128-132.
4. Koo M. Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems // *Nano Lett.* —2012. - Vol. 12. — P. 4810-4816.
5. Kundozerova T.V. Anodic Nb₂O₅ nonvolatile RRAM / T.V. Kundozerova, A.M. Grishin, G.B. Stefanovich, A.A. Velichko // *IEEE Transactions on electron devices*. — 2012. - Vol. 59, № 4. — P. 1144-1148.
6. Kundozerova T.V. Binary anodic oxides for memristor – type nonvolatile memory / T.V. Kundozerova, G.B. Stefanovich, A.M. Grishin // *Phys. Status Solidi*. —2012. - Vol. 9, № 7. — P. 1699 – 1701.
7. Lee S. Resistive switching characteristics of ZnO thin film grown on stainless steel for flexible nonvolatile memory devices / S. Lee, H. Kim, D.J. Yun // *Applied physics letters*. — 2009. - Vol. 95. — P. 262413-1 – 262113-3.
8. Pringle J.P.S. The anodic oxidation of superimposed niobium and tantalum layers: theory // *Electrochimica Acta*. — 1980. - Vol. 25. — P. 1423-1437.
9. Sawa A. Resistive switching in transition metal-oxide // *Materials Today*. — 2008. - Vol. 11. — P. 28-36.
10. Waser R. Redox-based resistive switching memories – nanoionic mechanism, prospects, and challenges / R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot // *Adv. Mater.* — 2009. - Vol. 21. — P. 2632 – 2663.

Рецензенты:

Сысун В.И., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой электроники и электроэнергетики физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета, г. Петрозаводск.

Стефанович Г.Б., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета, г. Петрозаводск.