

# 电化学金属化阻性存储器导电细丝生长中的离子动力学研究\*

柯庆 代月花†

(安徽大学集成电路学院, 合肥 230601)

(2023 年 7 月 29 日收到; 2023 年 9 月 12 日收到修改稿)

以 Arrhenius 定律和电化学金属化器件中离子运动的超势理论作为离子运动的基础, 本文建立了修正的 Mott-Gurney 微分方程组. 虽然 Mott-Gurney 方程没有解析解, 但采用该方程可求出离子的平均位移. 再通过基于 Cell 的几何模型, 求出平均位移与导电细丝生长长度的关系. 得到电压与 Forming/Set 时间方程和导电细丝生长方程. 本文提出了一个提取离子的动力学参数的算法, 采用该算法计算了 Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt, Ag/TiO<sub>2</sub>/Pt, Ag/GeS<sub>2</sub>/W 和 Cu/SiO<sub>2</sub>/Au 四种器件的电压-Forming/Set 时间特性, 其计算结果与实验数据一致. 计算结果表明 Ag<sup>+</sup>离子在单晶电介质  $\gamma$ -AgI, TiO<sub>2</sub> 和 GeS<sub>2</sub> 中的跃迁步长是晶胞的某一个晶格常数, 而 Ag 离子在无定形 SiO<sub>2</sub> 的跃迁步长是 O—O 键的 1.57 倍. 导电细丝生长时, Ag<sup>+</sup>离子在  $\gamma$ -AgI 和 TiO<sub>2</sub> 中的导电隧道是间隙隧道, 而在 GeS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 中也存在阳离子的导电隧道, 这些导电隧道可以用周期势垒表示. 还计算了这 4 种器件的离子激活频率、势垒高度、迁移率、扩散系数和导电细丝生长长度与时间特性, 讨论了 ECM 器件电介质材料选择的标准.

**关键词:** 阻性存储器, Forming/Set 时间, 导电细丝, 跃迁步长和势垒

**PACS:** 85.30.De, 85.35.-p, 85.40.-e

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231232

## 1 引言

近年来阻性存储器已经成为备受关注的新器件之一. 而基于导电细丝的电化学金属化 (electrochemical metallization, ECM) 阻性器件以其成熟的工艺和稳定的性能在阻性器件中占据重要地位<sup>[1]</sup>. 研究者已开发了各种材料的 ECM 器件, 例如 GeS<sub>2</sub>, Ag/Ge<sub>0.3</sub>Se<sub>0.7</sub>/W, Ag/GeS<sub>x</sub>/Pt 和 Ag/SiO<sub>x</sub>/C/W 器件<sup>[2-5]</sup>, 并把这些器件用于各种存储器中<sup>[6-9]</sup>, 促进了 ECM 阻性存储器的发展. 虽然 ECM 阻性器件已在器件原理和应用中获得了不少成果, 但是这些成果集中在器件结构与电学特性研究上, 还没有导电细丝生长过程中离子的动力学过程研究. 器

件工作过程中的离子跃迁路径, 离子在电介质遇到的势垒, 导电细丝生长过程离子运动的动力学参数, 例如离子的迁移率和扩散系数还未见文献报道. 由于没有离子动力学过程的分析, 导电细丝生长方程也无法建立, 目前都是从器件的输出电压或者输出电流的特性中提取导电细丝的生长情况. 基本上没有开展导电细丝生长过程中的离子动力学过程细节的研究.

为了解导电细丝生长过程中的动力学过程, 本文根据 Arrhenius 定理和 ECM 器件中离子运动的超势理论, 建立了离子运动的方程组, 求出了离子平均位移的解析解, 得到了导电细丝 Forming/Set 时间和导电细丝的生长方程. 提出了一个提取离子动力学参数的方法, 讨论了器件工作过程中离

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61874001, 62004001, 62274002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 1097683210@qq.com

子运动的动力学过程以及计算离子动力学参数的方法. 接下来的内容由三部分组成. 第 2 节从超势的概念出发, 用 Arrhenius 定律方法建立了修正的离子运动 Mott-Gurney 微分方程组, 并求出了在细丝生长过程中的离子平均位移. 再用基于 Cell 的模型将离子平均位移与导电细丝的长度联系在一起, 获得了导电细丝的生长时间和生长方程. 第 3 节提出了一个提取 Arrhenius 方程参数的方法. 计算了 Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt, Ag/TiO<sub>2</sub>/Pt, Ag/GeS<sub>2</sub>/W 和 Cu/SiO<sub>2</sub>/Au 四种器件的输入电压-时间特性, 其结果与实验数据一致. 本部分还研究了导电细丝生长过程中离子运动的动力学过程, 证实了离子的跃迁步长是晶格某一个方向的常数, 并讨论了这个步长形成的原因. 最后建立了计算离子跃迁过程中所遇到的势垒、激活频率、离子迁移率和扩散系数的方法, 讨论了这 4 个器件中导电细丝的生长过程. 第 4 节总结了本文的内容.

## 2 导电细丝 Forming/Set 时间和生长方程

### 2.1 电介质中的离子运动方程

ECM 阻性存储器是两块金属电极夹着一块电介质组成. 一块是称为阳极电极的活跃金属, 简称阳极; 另一块是称为阴极的惰性金属, 简称阴极. 阳极接电压源正极, 阴极接地, 如图 1(a) 所示. 阳极和介电膜之间有一个双电层, 双电层两端存在电势差  $V_d$ , 阴极与阳极之间还有功函数差  $V_W$ . 令  $V_T = V_d + V_W$ , 称之为器件的阈值电压. 电介质层和阴极上的电压  $V_a$  等于电源电压  $V_A$  减去阈值电压  $V_T$ , 即:

$$V_a = V_A - V_T. \quad (1)$$

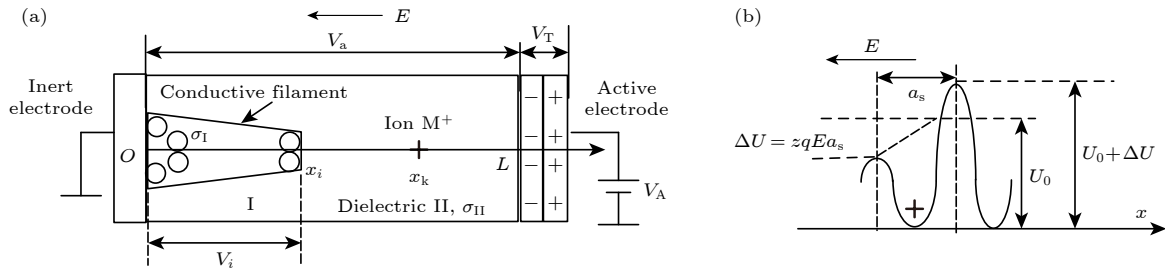


图 1 (a) 从阴极往阳极生长的导电细丝示意图; (b) 阳离子跃迁势垒的示意图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the conductive filament that grows from the anode to the cathode; (b) schematic diagram of the potential barrier after applying electric field.

外加电源后, 阳极发生氧化反应, 生成金属阳离子. Forming 过程是器件第一次外接电源, 阳离子在电场作用下穿过双电层, 堆积在电介质与双电层的边界 L 上. 而 Set 过程开始时, 边界已经堆积了 Reset 过程产生的阳离子. 这两个过程开始以后, 阳离子被电场驱动进入电介质, 离子以间隙或者空位的形式存在于晶格中间. 被势垒包围的离子在势垒底部振动以便积聚能量. 一些离子在振动过程中俘获了自由电子, 还原为原子. 没有俘获电子的离子越过势垒, 继续前进. 陆续还原的原子堆积成从阳极往阴极生长的导电细丝. 但是在某些介质中, 只有到达阴极的离子才能俘获电子, 还原成原子, 因此这些介质中的导电细丝是从阴极往阳极生长的. 从上述导电细丝的生长过程可以知道, 导电细丝的生长过程实际上是阳离子跃迁势垒前进的过程.

离子跳跃势垒的运动遵守 Arrhenius 定律. 无外加电场时, 离子跃迁势垒的概率为

$$P = \frac{1}{\eta} \nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right), \quad (2)$$

式中,  $\nu$ ,  $k_B$ ,  $T$  和  $U_0$  分别是离子的激活频率、玻尔兹曼常数、绝对温标和势垒高度;  $\eta$  是方向因子, 三维空间中, 离子可以往 6 个方向运动, 所以  $\eta = 6$ . 外加电场如图 1(b) 所示, 其中离子跃迁步长为  $a_s$ , 外加电场强度为  $E$ , 外加电势  $\Delta V = E a_s$ . 设基元电荷  $q = 1.602 \times 10^{-19}$  C, 跃迁位移是  $a_s$ . 一个携带  $z$  个电荷的正离子, 沿电场方向运动时, 它所遇到的势垒减小  $\Delta U = zq\Delta V = zqE a_s$ , 逆电场方向的势垒增大  $\Delta U$ . ECM 器件的离子在跃迁过程中可能会发生还原反应, 因此离子跃迁的势垒是超势  $\Delta\phi = (U_0 - \Delta U)/q$  产生的势垒<sup>[6]</sup>. 所以电场方向上离子跃迁势垒是  $U_0 - \Delta U$ , 逆电场方向势垒是  $U_0 + \Delta U$ .

离子跃迁势垒的概率为

$$P_E = \frac{\nu}{\eta} \left[ \exp\left(-\frac{U_0 - \Delta U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U_0 + \Delta U}{k_B T}\right) \right] \\ = \frac{2S_A a_s}{\eta} \sinh\left(\frac{zE a_s}{V_t}\right), \quad (3)$$

式中,  $V_t = k_B T/q$  为热势,  $S_A = \nu \exp(-U_0/V_t)$  为跃迁速率. 离子每一次跃迁的步长  $a_s$ , 运动速率为

$$v = P_E a_s = \frac{2S_A a_s}{\eta} \sinh\frac{zE a_s}{V_t}. \quad (4)$$

## 2.2 导电细丝生长过程的计算

### 2.2.1 离子的位移方程组

首先考虑导电细丝从阴极往阳极生长的情况, 这种情况下 ECM 的导电细丝如图 1(a) 所示. 由于导电细丝的生长, 细丝与介质层在  $x$  方向的边界是变化的, 导致离子运动区域的电压随之而变. 图 1(a) 中 I 区是导电细丝, 假定细丝内部没有净电荷, 则电场是匀强电场. 设  $x_i$  位置的电势是  $V_i$ , I 区的场强  $E_I = V_i/x_i$ . II 区是电介质区, 该区域有离子和电子. Mott 和 Gurney 在计算氧化膜电场时指出, 由于薄膜厚度非常薄, 如果电压加在薄膜的厚度方向, 薄膜内的载流子产生的电场比外加电压产生的电场小得多, 薄膜厚度方向的电场可以看成是外加电压产生的匀强电场<sup>[8]</sup>. 阻性存储器介质膜通常小于 100 nm<sup>[9]</sup>, 介质膜的长度比膜的其他两个维度小得多, 介质膜可以当作是一个薄膜. 当电压加在介质膜两端时, 介质膜内的电场近似是外加电压决定的一维匀强电场<sup>[3,8]</sup>, 离子运动的 II 区的场强为  $E_{II} = (V_a - V_i)/(L - x_i)$ . 根据电场的边界条件, 在界面  $x_i$  处场强满足:

$$\sigma_I E_I = \sigma_{II} E_{II}.$$

将  $E_I$  和  $E_{II}$  代入上式, 得到

$$V_i = \frac{\sigma x_i V_a}{L - (1 - \sigma) x_i},$$

式中  $\sigma = \sigma_{II}/\sigma_I$ , 称作电导因子.

由于导电细丝在某一个瞬时位置  $x_i$  时, 区域 II 的场强是匀强电场, 所以位于位置  $x_k$  的离子的场强:

$$E_k = \frac{V_a - V_i}{L - x_i} = \frac{V_a}{L - (1 - \sigma) x_i}, \quad (5)$$

将 (5) 式代入 (4) 式, 得到在  $x_k$  位置离子的位移:

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{2S_A a_s}{\eta} \sinh\frac{zE_k a_s}{V_t} = \frac{2S_A a_s}{\eta} \\ \times \sinh\frac{zV_a a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x_i]} \\ (i, k = 1, 2, \dots, N). \quad (6)$$

设  $N$  个离子经过还原反应后形成一条导电细丝, 则细丝生长过程中这  $N$  个离子将从阳极运动到阴极, 因此有  $N$  个方程. (1) 式代入 (6) 式, 得到离子位移方程组:

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{2S_A a_s}{\eta} \sinh\frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x_i]} \\ (i, k = 1, 2, \dots, N). \quad (7)$$

(7) 式为非线性微分方程组, 没有解析解. 但是用这  $N$  个方程, 可以求出  $N$  个离子的平均位移.

如果只考虑离子的输运过程, 离子走完势垒的一半路程就会跃迁. 在这一半路程中离子积聚的能量是  $zqE \times (a_s/2) = \Delta U/2$ , 离子在电场方向跃迁的势垒  $U_0 - \Delta U/2$ , 逆电场方向势垒是  $U_0 + \Delta U/2$ . 离子的运动方程是 Mott-Gurney 方程为

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{S_A a_s}{\eta} \sinh\frac{z(V_A - V_T) a_s}{2V_t [L - (1 - \sigma) x_i]}.$$

上式与 (7) 式不完全相同, 称 (7) 式是修正的 Mott-Gurney 方程. 后文 3.2 节将讨论这两个方程的区别与意义.

### 2.2.2 基于 cell 的导电细丝的生长模型与生长时间

导电细丝是  $N$  个离子运动到相应的位置后, 再还原成原子组成的. 针对这种过程, 文献 [10] 提出了 VCM (valence change mechanism) 器件的基于 Cell 的几何模型, 图 2 画出了模型示意图. 这个模型里, 阴极与阳极的间隙由  $m$  行 Cell 组成, 每行有  $N$  个单元 (Cell). 间隙的任意一行中的  $N$  单元被氧空位占据时, VCM 导电细丝生长过程结束, 离子占据这些单元的时间之和是导电细丝的生长时间. 可将这个模型的应用范围扩展到 ECM 器件, 金属离子占据这些单元的时间是导电细丝的生长时间. 图 2 中, 阳离子的坐标为  $R, 2R, \dots, NR$ , 其中  $R$  是阳离子的直径, 一行有  $N = L/R$  个阳离子.  $N$  个阳离子的总位移为  $\sum x_j = R + 2R + \dots + NR = N(N+1)R/2$ .  $N$  非常大,  $N \gg 1$ . 一行阳离子的平均位移  $\bar{x}$ :

$$\bar{x} = \sum x_k / N = (N^2 + N) R / (2N) \approx L/2. \quad (8)$$

(8) 式表明, 一行阳离子的平均位移是细丝长度的一半时, 导电细丝的生长过程结束.

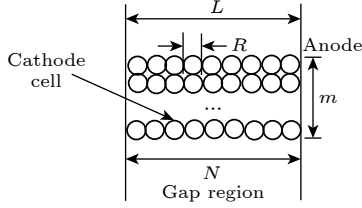


图 2 基于 cell 的模型

Fig. 2. Model based on cells.

现在求离子的平均位移. (7) 式  $N$  个运动方程相加后再除以  $N$ , 得到

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k = \frac{2S_A a_s}{\eta N} \sum_{i=1}^N \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x_i]}. \quad (9)$$

设平均位移为

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k.$$

对 (8) 式等号右边求和, 可得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x_i]} \\ &= \frac{1}{L - L_0} \sum_{i=1}^N \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x_i]} \frac{L - L_0}{N} \\ &= \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x_i]} \Delta x_i. \end{aligned}$$

如果离子分布的区间是  $[L_0, L]$ , 上式右边的和为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x_i]} \\ &= \frac{1}{L - L_0} \int_{L_0}^L \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x]} dx. \end{aligned}$$

离子的平均位移方程:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{1}{L - L_0} \int_{L_0}^L \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x]} dx. \quad (10)$$

离子的平均位移:

$$\bar{x} = \bar{x}_0 + \left[ \frac{2S_A a_s}{\eta(L - L_0)} \int_{L_0}^L \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x]} dx \right] t. \quad (11)$$

对 (11) 式积分, 得到

$$\begin{aligned} \bar{x} = \bar{x}_0 + \frac{2S_A a_s}{\eta(L - L_0)} & \left\{ \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) L_0]} + \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) L_0]} \right. \\ & \left. \times \left[ \ln \frac{1}{e\sigma} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k(2k+1)!} \left\{ \frac{z(V_A - V_T) a_s}{\sigma V_t [L - (1 - \sigma) L_0]} \right\}^{2k} \right] \right\} t. \end{aligned} \quad (12)$$

从 (8) 式可知, 如果细丝初始长度为  $L_0$ ,  $\bar{x} - \bar{x}_0 = (L - L_0)/2$  时导电细丝的生长完成. 设此过程的时间是  $t_F$ , 则有

$$t_F = \frac{\eta(1 - \sigma)(L - L_0)}{4S_A a_s \left\{ \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) L_0]} + \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) L_0]} \left[ \ln \frac{1}{e\sigma} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k(2k+1)!} \left\{ \frac{z(V_A - V_T) a_s}{\sigma V_t [L - (1 - \sigma) L_0]} \right\}^{2k} \right] \right\}}, \quad (13)$$

式中,  $L_0 = 0$  是 Forming 过程,  $L_0 \neq 0$  是 Set 过程.

### 2.2.3 导电细丝的生长方程

在图 1(a) 中, 阳离子在长度为  $L - x_i$  的间隙 (区域 II) 中移动. 间隙  $L - x_i$  的细丝生长视为一个 Set 过程,  $x_i$  是初始长度. 用  $x_i$  代替 (13) 式的  $L_0$ , 其 Set 时间  $\Delta t$ . 为了计算变量的一致性, 令  $x_i = x$ , 可得

$$\Delta t = \frac{\eta(1 - \sigma)(L - x)}{4S_A a_s \left\{ \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x]} + \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_t [L - (1 - \sigma) x]} \left[ \ln \frac{1}{e\sigma} + \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2k(2k+1)!} \left\{ \frac{z(V_A - V_T) a_s}{\sigma V_t [L - (1 - \sigma) x]} \right\}^{2k} \right] \right\}}. \quad (14)$$

但是  $\Delta t = t_F - t$ , 代入 (14) 式得到导电细丝的生长方程:

$$t = t_F - \frac{\eta(1-\sigma)(L-x)}{4S_A a_s \left\{ \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_i [L - (1-\sigma)x]} + \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_i [L - (1-\sigma)x]} \left[ \ln \frac{1}{e\sigma} + \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2k(2k+1)!} \left\{ \frac{z(V_A - V_T) a_s}{\sigma V_i [L - (1-\sigma)x]} \right\}^{2k} \right] \right\}} \quad (L_0 \leq x \leq L), \quad (15)$$

式中  $t_F$  是 (13) 式的计算结果.  $x$  是时间为  $t$  时的导电细丝长度, 电路理论中称它是状态变量.  $x$  的初始状态是  $L_0$ , 最后状态是  $L$ .

如果导电细丝从阳极往阴极生长, 取图 3 的坐标系可得到 (13) 式、(14) 式和 (15) 式. 因此上述结论适用于所有情况下的导电细丝生长过程.

$$S_A = \frac{\eta(1-\sigma)(L-L_0)}{4t_F a_s \left\{ \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_i [L - (1-\sigma)L_0]} + \frac{z(V_A - V_T) a_s}{V_i [L - (1-\sigma)L_0]} \left[ \ln \frac{1}{e\sigma} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k(2k+1)!} \left\{ \frac{z(V_A - V_T) a_s}{\sigma V_i [L - (1-\sigma)L_0]} \right\}^{2k} \right] \right\}}. \quad (16)$$

从  $S_A$  的定义可知, 这个参数与电压和尺寸无关. 给定温度后, 同一个器件的  $S_A$  相同. 离子停留的平衡位置是晶体的间隙或者是空位, 因此离子的跃迁不仅与外加电场有关, 而且也与晶体中允许离子停留的位置有关. Anderson 和 Stuart<sup>[11]</sup> 提出, 离子将在被释放的位置相邻间隙或者空位被重新俘获, 这导致离子的跃迁步长是晶格的某一个常数  $\lambda$ , 即跃迁步长  $a_s$  是已知量. 离子电荷数  $z$ 、电介质长度  $L$ 、热势  $V_i$  和方向概率  $\eta$  也是已知量.

(16) 式中, 确定了外加电压  $V_A$  和  $t_F$  后, 方程中有 4 个未知数, 即  $V_T$ ,  $L_0$ ,  $\sigma$  和  $S_A$ . 建一个以  $S_A$  为纵轴、 $V_A$  为横轴的坐标系  $S_A$ - $V_A$ . 将  $\{V_{A1}, t_{F1}\}$ ,  $\{V_{A2}, t_{F2}\}$  和  $\{V_{A3}, t_{F3}\}$  代入方程 (16) 的右侧, 算出 3 个  $S_A$ . 调整  $L_0$ ,  $V_T$  和  $\sigma$ , 使这 3 个  $S_A$  在坐标系  $S_A$ - $V_A$  中能画出平行  $V_A$  的直线. 与直线相对应的  $S_A$  是跃迁速率,  $L_0$  和  $V_T$  分别是初始细丝长度和阈值电压. 由于计算误差, 这 3 个点可能连接成一条不平行于  $V_A$  轴的折线, 那么这 3 个点的跃迁速率的平均值就是跃迁速率  $S_A$ .

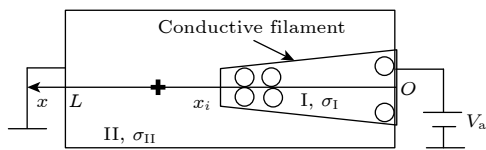


图 3 从阳极往阴极生长的导电细丝示意图

Fig. 3. Conductive filament that grows from the cathode to the anode.

### 3 Forming/Set 时间的计算和验证以及离子动力学过程分析

#### 3.1 离子跃迁速率的计算和验证

下面讨论如何用图解法计算离子的跃迁速率. 方程 (13) 可以写成:

以 Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt 器件为例计算  $L_0$ ,  $\sigma$  和  $S_A$ , 过程如下. 器件的已知参数是  $L = 30$  nm,  $z = 1$ ,  $T = 300$  K.  $\gamma$ -AgI 晶胞是面心立方, 晶格常数  $a = 0.65$  nm<sup>[12]</sup>. 3 组实验数据是  $\{0.3$  V,  $4 \times 10^{-5}$  s $\}$ ,  $\{0.75$  V,  $4.2 \times 10^{-7}$  s $\}$ ,  $\{2$  V,  $3 \times 10^{-8}$  s $\}$ , 这些数据源于文献<sup>[13]</sup>. 如图 4(a) 所示,  $S_A = 2.0381 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>,  $V_T = 0.2941$  V, 最大误差为 4.82%.  $S_A = 2.0381 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>,  $V_T = 0.2941$  V,  $\sigma = 0.2769$  代入 (13) 式可以得到 Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt 的电压  $V_A$  与  $t_F$  特性, 如图 4(b) 所示, 可以看出, 理论计算结果与实验结果符合一致, 说明图解法提取参数的算法是正确的.

表 1 是 4 个 ECM 器件的参数<sup>[2,13-15]</sup>. 表 2 是图解法的计算结果. 图 5 是用表 2 的计算结果和 (13) 式计算的不同电压下的 Forming 时间与实验值的对比. 每个器件的图解法分别在图 5 的分图插图中. 有一价  $\text{Cu}^+$  和二价  $\text{Cu}^{2+}$  两种铜离子, 它们的跃迁参数必须分别求解. 从图 5(d) 可见, 两条曲线是重合的, 说明导电细丝包含了  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  还原的原子. 图 5 中的计算结果与实验数据非常一致, 这说明离子跃迁和导电细丝生长的模型是正确的.

图 4(b) 和图 5 的曲线有两个特点: 首先随着外加电压的增大, Forming/Set 时间减小. 其次每条曲线都有一个拐点, 如图 4(b) 所示. 曲线变化的物理过程可用离子产生与复合理论解释如下. 单位时间到达正在生长的导电细丝的离子数量为离子

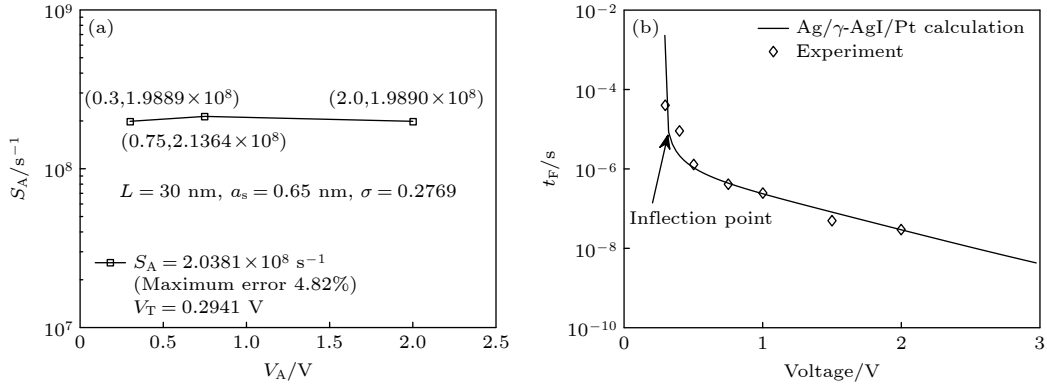


图 4 (a)  $\text{Ag}^+$ 在 $\gamma\text{-AgI}$ 膜中的跃迁速率计算图, 跃迁速率的平均值是 $2.0381 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , 最大误差是跃迁速率的 3 个计算值对于平均值的最大误差; (b)  $\text{Ag}/\gamma\text{-AgI}/\text{Pt}$  的 Forming/Set 时间与不同外加电压的关系, 其中实验数据见文献 [13]

Fig. 4. (a) Calculative results of the jump rate for the  $\text{Ag}^+$  in  $\gamma\text{-AgI}$  film. The average value of three jump rates is  $2.0381 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  and the maximum error is the maximum error for three jump rates relative to the average value. (b) The applied voltage of the device versus the Forming/Set time. The experimental data see Ref. [13].

表 1 ECM 器件结构  
Table 1. Structures of ECM devices.

器件	结构	介质长度 $L/\text{nm}$	离子	温度/K	实验数据来源
$\text{Ag}/\gamma\text{-AgI}/\text{Pt}$	Stack	30	$\text{Ag}^+$	300	Ref. [13]
$\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$	Planar	550	$\text{Ag}^+$	300	Ref. [14]
$\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{W}$	Stack	40	$\text{Ag}^+$	300	Ref. [2]
$\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Au}$	Stack	20	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$	300	Ref. [15]

表 2 跃迁步长、跃迁速率、阈值电压和  $\sigma$  的计算结果  
Table 2. Calculative results of the jump step, jump rate, threshold voltage, and  $\sigma$ .

介质	晶胞类型	晶格常数/nm	跃迁步长 $a_s/\text{nm}$	跃迁速率 $S_A/\text{s}^{-1}$	$V_T/\text{V}$	$\sigma$	$S_A$ 的误差
$\gamma\text{-AgI}$	fcc	$a = 0.65$	0.65	$2.0381 \times 10^8$	0.2941	0.2769	4.82%
$\text{TiO}_2$	Rutile	$a = 0.4594,$ $c = 0.2956$	0.2956	$1.0906 \times 10^{-6}$	18.5	0.0082	2.78%
$\text{GeS}_2$	Monoclinic crystal	$a = 0.672,$ $b = 1.6101,$ $c = 1.1436$	1.1436	$4.6912 \times 10^{+3}$	0.43	0.45	1.75%
$\text{SiO}_2$ (amorphous)	Tetrahedral	$a = 0.227$	0.357	$\text{Cu}^+: 13.3317,$ $\text{Cu}^{2+}: 7.8867$	$\text{Cu}^+: 0.0461,$ $\text{Cu}^{2+}: 0.0461$	$\text{Cu}^+: 0.0191,$ $\text{Cu}^{2+}: 0.0398$	$\text{Cu}^+: 2.97\%$ $\text{Cu}^{2+}: 1.60\%$

的产生率. 离子在导电细丝上接受电子, 还原成原子, 原子的堆积成导电细丝. 单位时间离子还原成原子的数量是离子的复合率, 复合率正比于产生率. 在基于 Cell 的导电细丝的生长模型里, 复合率也是导电细丝的生长速率, 于是导电细丝的生长速率正比于产生率.

从 (4) 式可知场强越大, 离子速度越快, 单位时间内到达导电细丝 (阴极) 的离子数就越多. 场强又与外加电压成正比, 因此导电细丝的离子随着外加电压增大而增大, 离子的产生率也随着电压增大而增大. 导电细丝的生长速率正比于离子的产生率, 离子产生率越高, 导电细丝生长得越快, Forming/Set 的时间  $t_F$  越小, 所以曲线中的  $t_F$  随着外加电压  $V_A$  增大而减小.

从 (13) 式可知,  $t_F$  近似为一个指数函数,  $V_A$  是这个函数的自变量. 指数函数有一个拐点, 所以曲线有一个拐点. 拐点意义如下:  $V_A$  是小电压, 离子产生率低, Forming/Set 时间长.  $V_A$  是大电压, 离子产生率高, Forming/Set 时间短. 产生率高与产生率低的临界电压, 就是曲线图中的拐点电压. 电压  $V_A$  小于拐点电压时, 离子的产生率小,  $t_F$  相对较大; 电压  $V_A$  大于拐点电压时, 离子产生率高,  $t_F$  相对较小.

### 3.2 离子的跃迁路径和势垒的形成

离子运动的动力学过程比较复杂, 先按照现有的知识分析金红石中  $\text{Ag}^+$  离子跃迁步长可以是  $c$  方向的晶格常数的原因. 金红石具有四方对称性,

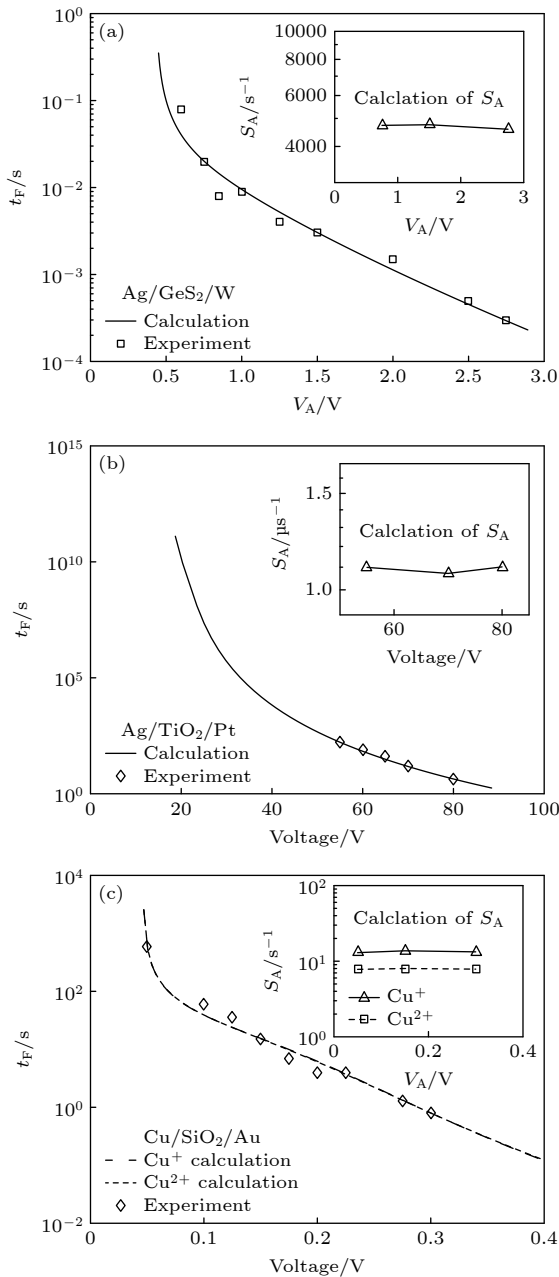


图 5 器件的外加电压与 Forming/Set 时间 (初始导电细丝长度  $L_0 = 0$  nm; 图中插图是跃迁速率的计算图) (a) Ag/GeS<sub>2</sub>/W; (b) Ag/TiO<sub>2</sub>/Pt; (c) Cu/SiO<sub>2</sub>/Au

Fig. 5. Applied voltage of the device versus the Forming/Set time: (a) Ag/GeS<sub>2</sub>/W; (b) Ag/TiO<sub>2</sub>/Pt; (c) Cu/SiO<sub>2</sub>/Au. The  $L_0$  is 0 nm. The inset in the figure is the calculating chart of the jump rate.

每一个阴离子 ( $O^{2-}$ ) 与 3 个阳离子 ( $Ti^{4+}$ ) 为邻, 阳离子由阴离子作八面体配位. 八面体共用顶角连接成三维骨架, 在  $c$  方向上排列成一列畸变的共棱八面体位置组成的“开放隧道”. 理想的情况下, 这些位置都是空的,  $Ag^+$  离子容易从这些位置上一个共棱的二配位窗孔通过. 而阳离子从隧道中一个间隙四面体位置运动到隧道外的第 2 种四面体位置需

要很大的激活焓 [16], 这样就形成了  $Ag^+$  离子在晶体中主要沿八面体的隧道运动. 实验已经证明了离子运动有高度的方向性, 沿着  $c$  方向的扩散比沿着其他方向的扩散要快 [16].

如果阳极和阴极沿  $c$  方向或者其附近伸展, 离子跃迁的步长将是  $c$  方向的晶格常数. 晶格具有周期性, 因此  $Ag^+$  离子在  $c$  方向上就会遇到一个连接阳极与阴极的周期势垒.  $Ag^+$  离子的振动实际上是离子在间隙四面体里来回运动, 调整位置, 寻找从四面体进入八面体的入口, 以便沿着“隧道”通过这些势垒从阳极运动到阴极, 在阴极接受电子还原成 Ag 原子. 然后, 银原子从阴极沿着隧道往阳极堆积成导电细丝. 这也导致了 Ag 原子在晶格中堆积的细丝结构与由 Ag 原子直接堆积的金属银的晶体结构不同, 因此两者的电导率不同. 文献 [17] 称导电细丝里充满了缺陷, 缩短了电子的平均自由程, 导电细丝电导率较纯金属原子堆积的金属丝电导率小. 在  $\sigma = \sigma_{II}/\sigma_I$  中, 虽然介质层的电导率  $\sigma_{II}$  很小, 但是 Ag 导电细丝的电导率  $\sigma_I$  并不是金属 Ag 的电导率  $\sigma_{Ag}$ ,  $\sigma_I$  比  $\sigma_{Ag}$  小得多. 计算  $\sigma$  时, 不能直接用  $\sigma_I = \sigma_{Ag}$ ,  $\sigma$  并不是一个非常小的数, 这从表 2 可看到.

$\gamma$ -AgI 是面心立方, 如图 6(a) 所示. 在一个面心立方晶胞中, 有四面体和八面体间隙位置. 每一个八面体有八个面, 每一个 I 离子组成的四面体与 4 个八面体共 4 个面 [18]. 八面体的位置与四面体的位置是不等效的, 离子跃迁的路径有两条: 第 1 条路径中, 两个四面体共棱, 阳离子直接从第 1 个四面体跃迁到第 2 个四面体; 第 2 条路径中两个四面体与八面体共面, 阳离子从四面体到八面体再到四面体, 如图中红线所示. 根据 Pauling 规则第 3 条, 配位结构中, 共用平面比共用棱边的结构稳定性更差. 这导致共用面的离子更易运动, 离子会从第 2 条路径跃迁. 直观上很容易理解, 共面相当于多面体之间有一扇门, 而共棱则是多面体之间仅有一条缝, 离子当然要先从门里进出. 所以阳离子在四面体与八面体中交换位置, 四面体与八面体构成了阳离子  $Ag^+$  的运动隧道. 外加电场作用下,  $Ag^+$  在四面体中振动, 调整位置找到四面体与八面体的入口后, 从四面体跃迁到八面体当中, 再到四面体中, 再到八面体, ..... 由于沿电场方向上的离子的跃迁步长是晶格常数, 而每一个晶胞中的  $Ag^+$  运动情况都相同, 离子跃迁中遇到的是图 6(b)

所示的势垒, 沿电场方向的阳极电极与阴极电极之间有一个周期势垒.

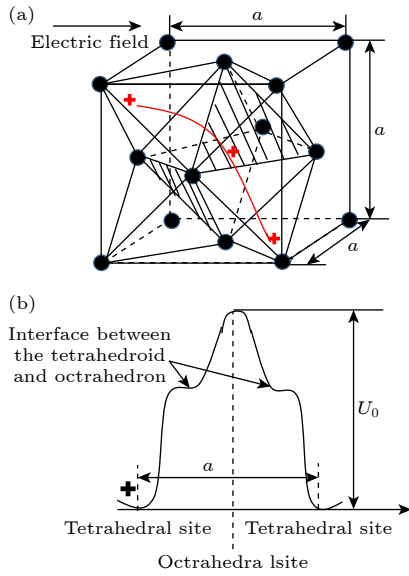


图 6 (a)  $\text{Ag}^+$  离子在  $\gamma\text{-AgI}$  中跃迁路径示意图, 红线是离子运动路径, 图中黑球是  $\text{I}^-$ ; (b) 离子跃迁遇到的势垒  
 Fig. 6. (a) Schematic diagram of the jump paths for  $\text{Ag}^+$  in the  $\gamma\text{-AgI}$ . The red line is the motion pathway of the cation and the black sphere is the  $\text{I}^-$ . (b) The potential barrier encountered in the process of the ionic jump.

按照  $\gamma\text{-AgI}$  的离子隧道很容易解释 (7) 式和超势的意义. 八面体的位置与四面体的位置是不等效的, 八面体和两个四面体构成一个势垒, 八面体中心是势垒最大位置, 如图 6(b) 所示. 如果只考虑离子的运输, 离子只要走完两个四面体的位移, 就完成了离子的运输, 不必考虑离子在八面体的情况, 这样得到离子的运输方程

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{S_A a_s}{\eta} \sinh \frac{z(V_A - V_T) a_s}{2V_t [L - (1 - \sigma) x_i]}.$$

但是 ECM 器件中, 离子在八面体里得到电子会还原成原子, 所以只有走完四面体  $\rightarrow$  八面体  $\rightarrow$  四面体的位移, 才能确定离子跃迁了一个势垒. 这种跃迁模式的结果是本文推导的离子位移方程 (7), 而超势  $\Delta\varphi$  就是八面体中心与四面体位置所产生的电势差.

通过上述分析可以看到, 金红石和  $\gamma\text{-AgI}$  中存在着  $\text{Ag}^+$  离子的运动隧道, 这是一个间隙隧道, 可用周期势垒等效这个隧道.

$\text{GeS}_2$  内部离子运动情况研究较少, 还不了解其离子运动隧道. 但是可以从  $\text{Ag}/\text{ZrO}_2/\text{Pt}$  器件得到启发, 室温下  $\text{ZrO}_2$  是单斜晶体, 已经观测到室

温下  $\text{Ag}/\text{ZrO}_2/\text{Pt}$  器件中可以形成上底面是 30 nm, 下底面是 5 nm 的圆台形导电细丝 [19].  $\text{ZrO}_2$  晶格内有 4%—8% 的阴离子空位 [20], 虽然目前还不清楚  $\text{Ag}^+$  与这些空位的作用机制, 但是从试验中已经检测到导电细丝来看,  $\text{Ag}^+$  可能会利用这些空位组成的离子隧道运动. 而且这个隧道可能是空位缺陷组成的隧道, 因为高温下  $\text{ZrO}_2$  变为扭曲的萤石结构, 这些空位会形成一条八面体空位隧道 [20].  $\text{Ag}/\text{ZrO}_2/\text{Pt}$  器件情况说明单斜晶系也有离子运动隧道, 离子通过隧道形成导电细丝.  $\text{GeS}_2$  也是单斜晶系, S 与 O 化合价相同, Zr 与 Ge 的化合价相同. 所以  $\text{GeS}_2$  也可以有离子运动的导电隧道, 由于离子跃迁步长是晶格常数  $c$ , 根据晶格的周期性, 这个隧道可以用沿  $c$  方向上的周期性的势垒表示.

无定形的  $\text{SiO}_2$  结构疏松, 常常有很多空洞, 离子可以在无定形  $\text{SiO}_2$  中的每一个方向运动. 这种结构的晶格不具有周期性, 离子的跃迁步长和路径应当与制造的  $\text{SiO}_2$  膜里空洞的位置和大小有关. 因离子在膜中的跃迁步长与晶格常数不同, 周期势垒应当以跃迁步长为准. 本文计算了用等离子增强化学淀积形成的  $\text{SiO}_2$  膜 (见表 2), 得到 Cu 离子的跃迁步长  $a_s = 0.357$  nm.  $\text{SiO}_2$  四面体的 O—O 键长  $a = 0.227$  nm,  $a_s/a = 1.57$ , 跃迁步长是键长的 1.57 倍.

事实上很多材料里都有离子运动隧道, 它们是离子导体或者是离子-电子混合导体, 我们还不了解某些材料的离子运动隧道, 但是通过细丝的电势-Forming/Set 时间特性和 (16) 式可计算出离子的跃迁步长, 以寻找这些晶体中的离子运动隧道.

### 3.3 离子迁移率、扩散系数、激活频率和势垒的计算

本节讨论如何计算导电细丝生长过程中离子运动的动力学参数. 首先计算离子的扩散系数和迁移率. 离子扩散系数可以用跃迁速率  $S_A$  和跃迁步长  $a_s$  来计算, 从文献 [18] 可知扩散系数  $D_{\text{ion}}$  为

$$D_{\text{ion}} = S_A a_s^2 = z a_s^2 \nu \exp(-U_0/k_B T). \quad (17)$$

扩散系数与离子迁移率满足 Einstein 关系式, 于是可得

$$\mu_{\text{ion}} = \frac{zq S_A a_s^2}{k_B T} = \frac{zq \nu}{k_B T} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad (18)$$

上述结果表明, 离子的跃迁运动是离子漂移和扩散的微观过程, 离子跃迁过程的计算为离子漂移和扩散提供了所需要的参数.

前面已经讨论了离子的运动, 知道了离子是在一个周期势垒中运动. Ajayi 等<sup>[21]</sup>用余弦势垒描述金红石中快离子运动的周期势垒, 这里将其推广到导电细丝生长过程中的离子运动势垒和激活频率的计算. 余弦势垒如图 7 所示, 它的表达式:

$$U = \frac{1}{2}U_0 \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{a_s} \right). \quad (19)$$

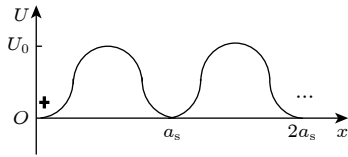


图 7 余弦电势示意图

Fig. 7. Schematic diagram of the cosine potential barrier.

图 7 中,  $O, a_s, 2a_s, \dots$ 是余弦势垒的底部, 也是离子所在的平衡位置. 长度  $a_s$  不仅是离子的跃迁步长, 而且是离子迁移路径中势垒的宽度. 在离子越过势垒之前, 它们在势垒底部电势的作用下在平衡位置振动. 振动的频率是离子的激活频率. 离子只在平衡点附近振动说明离子只受势垒底部电势影响. 在  $x = 0$  处展开余弦势, 取二阶项, 得到离子作用势为

$$U = \frac{1}{2}U_0 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{4\pi^2 x^2}{a_s^2} \right) \right] = \frac{\pi^2 U_0 x^2}{a_s^2}.$$

作用在离子上的力:

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{2\pi^2 U_0 x}{a_s^2} = -kx,$$

式中  $k = 2\pi^2 U_0 / a_s^2$  是弹性系数. 上式表明, 作用在离子上的力是一种弹性力. 离子的振动频率, 即离子的激活频率为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (20)$$

式中  $m$  是离子的质量.

离子俘获电子后变成原子. 电子的质量只有原子质量的千分之一, 可以用原子的质量取代离子的质量. 因此, 质量  $m$  等于  $1.67 \times 10^{-27} n$ , 其中  $n$  是元素周期表中原子的序数<sup>[22]</sup>. 将  $m$  和 (20) 式代入  $S_A$  的表达式, 可以得到势垒高度的表达式:

$$S_A = \frac{1.7303 \times 10^{13} \sqrt{U_0}}{a_s \sqrt{n}} \exp \left( \frac{U_0}{k_B T} \right), \quad (21)$$

$S_A$  和  $a_s$  代入 (20) 式和 (21) 式, 可计算出离子的激活频率和势垒高度.

表 3 为采用 (21) 式和表 2 的数据计算得到的离子的激活频率、势垒高度、迁移率和扩散系数. 离子与电子一个重要的区别是它占有一定的体积, 所以跃迁势垒的高度与离子的半径有关. 即使所带的电荷数相同, 不同半径的离子在晶体中沿着相同的路径运动时也有不同的电势能, 因而对应不同的势垒高度<sup>[16]</sup>.  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cu}^{2+}$  有不同的电荷数, 因而离子半径也是不同的. 表 3 中单独列出这两个离子对应的势垒高度, 它们之间的参数值有一些差别. 表 3 还列出了电导率的数值<sup>[13,23-25]</sup>.

跃迁步长也是势垒的宽度, 但是跃迁步长与势垒高度之间没有特别的规律, 说明势垒是介质材料决定的, 不同的材料有不同的势垒. 但是势垒宽度与离子激活频率存在联系, 图 8(a) 中  $a_s-\nu$  曲线表征势垒宽度与激活频率的关系, 可知势垒宽度越大, 激活频率  $\nu$  越低, 这表示离子尝试跃迁势垒的概率越低, 因此激活频率反映了势垒宽度的大小. 图 8(b) 是离子的势垒高度与迁移率的关系, 可见势垒的高度越高, 离子的迁移率越低, 离子在电场中运动越困难, 说明了势垒的高度决定离子在电场中的迁移率.

表 3 离子在介质中的动力学参数

Table 3. Parameters of ionic kinetics in the dielectric.

电介质	离子	$a_s/\text{nm}$	$\nu/\text{s}^{-1}$	$U_0/\text{eV}$	$\mu_{\text{ion}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{ion}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\sigma_d/(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
$\gamma\text{-AgI}$	$\text{Ag}^+$	0.65	$6.3193 \times 10^{11}$	0.1584	$3.3119 \times 10^{-5}$	$8.6110 \times 10^{-7}$	$10^{-5}$ [13]
$\text{TiO}_2$	$\text{Ag}^+$	0.2956	$3.5913 \times 10^{12}$	1.0591	$3.6652 \times 10^{-20}$	$9.9257 \times 10^{-22}$	$2 \times 10^{-8*}$ [23], $\approx 10^{-5**}$ [23]
$\text{GeS}_2$	$\text{Ag}^+$	1.1436	$5.5495 \times 10^{11}$	0.4346	$2.3597 \times 10^{-9}$	$6.1352 \times 10^{-11}$	$1.25 \times 10^{-4}$ [24]
$\text{SiO}_2$	$\text{Cu}^+$	0.357	$2.9321 \times 10^{12}$	0.6347	$6.5350 \times 10^{-13}$	$1.6995 \times 10^{-14}$	$1.76 \times 10^{-15}$ [25]
$\text{SiO}_2$	$\text{Cu}^{2+}$	0.357	$2.9643 \times 10^{12}$	0.6487	$7.7319 \times 10^{-13}$	$1.0052 \times 10^{-14}$	$1.76 \times 10^{-15}$ [25]

注:  $\sigma_d$  是电介质的电导率,  $\text{TiO}_2$  电导率各向异性, \*是垂直  $c$  轴的电导率, \*\*是平行  $c$  轴的电导率.

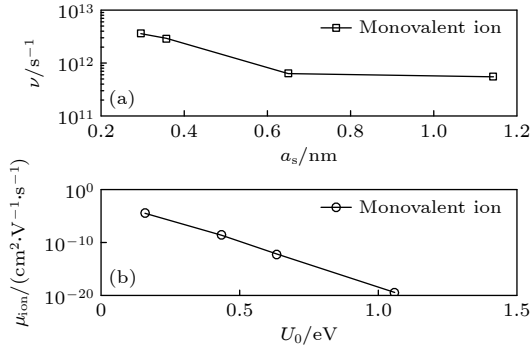


图 8 一价离子  $Ag^+$  和  $Cu^+$  的参数之间的联系 (a) 势垒宽度与激活频率的关系; (b) 势垒高度与迁移率的关系

Fig. 8. Changes for the parameters of the  $Ag^+$  and  $Cu^+$ : (a) The potential barrier width versus activation frequency; (b) the potential barrier height versus ionic mobility.

从图 8(b) 已经看到, 离子的势垒高度决定了离子的迁移率, 是离子跃迁运动难易的重要参数之一. 前面已经介绍了 Pauling 规则的第 3 条, 从第 3 条规则可知配位结构中, 多面体共面结构比共棱结构稳定性更差, 共面结构中的离子更容易跃迁.  $TiO_2$  是共棱结构, 而  $\gamma-AgI$  是共面结构,  $TiO_2$  中的离子运动阻力比  $\gamma-AgI$  要大. 由此可推论  $TiO_2$  比  $\gamma-AgI$  的势垒高度高, 迁移率低. 由表 3 列出的计算结果可知,  $TiO_2$  势垒高度是  $\gamma-AgI$  势垒高度的 6.7 倍, 离子迁移率则仅有  $\gamma-AgI$  的  $1/10^{15}$ , 这些计算结果证实了这一推论的正确性.

下面考虑如何选择导电细丝生长的电介质材料. 表 3 所列材料都是固体电解质, 通常固体电解质也用于制造固体燃料电池以及高温制氢和制氧. 固体电解质分为“好”与“坏”两种, 好与坏的标准是离子在介质的势垒 (激活能)  $U_0 = 0.5$  eV, 直流电导率  $\sigma_d = 10^{-3} \sim 10 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  [18,26,27]. 当电解质的  $U_0$  小于 0.5 eV,  $\sigma_d$  在  $10^{-3} \sim 10 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  之间是“好”的固体电解质, 否则是“坏”的电解质. 好的电解质不会形成导电细丝, 电池不会短路. 从表 3 和图 8(b) 可以看出, 势垒 (激活能) 小, 离子的迁移率高, 离子运动速度快, 导电细丝生长得快. 但是材料的电导率不能大, 最好接近直流电导率的下限, 否则不能形成导电细丝. 这样就得到好的 ECM 阻性存储器材料的选择规则, 离子激活能  $U_0 \leq 0.5$  eV, 最好在 0.1—0.2 eV 之间, 直流电导率  $\sigma_d$  小于  $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ , 最好尽可能接近此值. 表 3 中,  $Ag/\gamma-AgI$  和  $Ag/GeS_2$  符合这两个要求, 这意味着相同电压下, 这两种材料制成的阻性存储器速度快, 所以它们在图 5(a), (c) 中都有较短的 Forming/Set 时间.

### 3.4 导电细丝的生长计算

用 (13) 式和 (15) 式计算了导电细丝在电场中的生长长度-时间特性. 图 9(a) 是导电细丝生长长度与时间的关系. 图 9(a) 中所标的 (1), (2) 和 (3) 的坐标分别是  $(0.12 \mu s, 8.25 \text{ nm})$ ,  $(0.24 \mu s, 9.9 \text{ nm})$  和  $(0.55 \mu s, 10.2 \text{ nm})$ , 它们分别表示在一半的 Forming

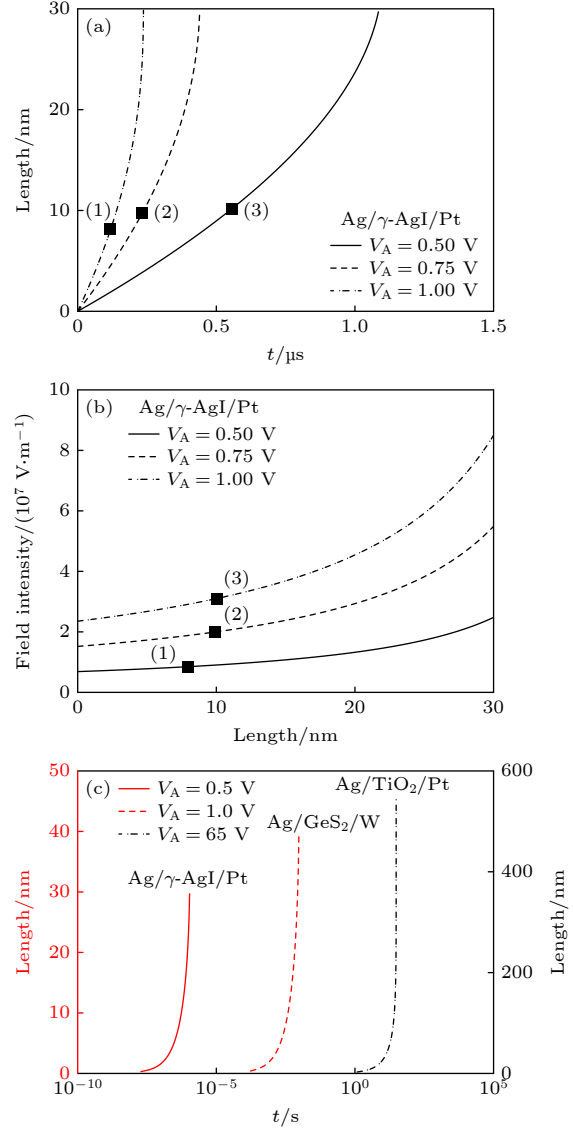


图 9 导电细丝生长长度-时间计算结果 (a)  $Ag/\gamma-AgI/Pt$  的细丝生长长度与时间关系; (b)  $Ag/\gamma-AgI/Pt$  的场强与细丝生长长度的关系; (c)  $Ag/\gamma-AgI/Pt$ ,  $Ag/GeS_2/W$  和  $Ag/TiO_2/Pt$  细丝生长长度与时间的关系

Fig. 9. Relation between the filament growth length versus time in the  $Ag/\gamma-AgI/Pt$  device: (a) Characteristics of the growth length of the conductive filament versus time; (b) schematic diagram of the growth length of the conductive filament versus intensity of the electric field in the  $Ag/\gamma-AgI/Pt$ ; (c) schematic diagram of the growth length of the conductive filament versus time in the  $Ag/\gamma-AgI/Pt$ ,  $Ag/GeS_2/W$ , and  $Ag/TiO_2/Pt$  devices.

时间和外加电压是 0.5 V, 0.75 V 和 1 V 时的导电细丝生长长度. 从图 9(a) 可见, 前一半 Forming 时间内, 导电细丝生长了整个长度的 1/3, 而后一半 Forming 时间内, 导电细丝生长了整个长度的 2/3. 所以导电细丝生长不是均匀的, 其生长速率随着时间快速上升. 图 9(a) 显示的导电细丝生长过程与文献 [28–30] 里报道的试验中观察到的情况是类似的.

图 9(b) 是用 (5) 式计算的电场强度. 图 9(b) 上的 (1), (2) 和 (3) 对应了图 9(a) 上 (1), (2) 和 (3) 的场强, 图 9(b) 可以解释图 9(a). 由于导电细丝的生长, 两个电极之间的离子运动的间隙不断减小, 场强与间隙成反比, 间隙越小场强越大, 于是离子运动区域的场强将随着导电细丝生长长度的增加而增加, 如图 9(b) 所示. 前一半 Forming 时间内, 介质层中的场强小, 离子运动速度慢; 后一半 Forming 时间内场强大, 离子运动速度快. 后一半 Forming 过程的单位时间到达阴极的离子数量比前一半 Forming 时间的多, 离子产生率也比前一半 Forming 时间的离子产生率大, 导致了后一半 Forming 时间的离子复合率比前一半 Forming 时间的复合率大, 于是大部分导电细丝是在后一半 Forming 时间生长的.

在图 9(c) 中, 因 3 种细丝的长度不同, 采用半对数坐标. 可以看出, 其他两种器件的导电细丝生长的图形与 Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt 器件的导电细丝生长图形相似, 因此可以知道, 导电细丝的生长主要是在后一半 Forming/Set 时间内.

## 4 总 结

本文以 ECM 器件中离子运动的 Arrhenius 定理和离子在超势的作用下跃迁理论为基础, 分析了离子在固体电介质中的运动规律, 得到了修正的离子运动的 Mott-Gurney 方程, 并用平均值方法求出了离子的平均位移. 本文用基于 Cell 的几何模型, 将离子的平均位移与导电细丝的长度联系在一起, 推导了导电细丝的生长时间和生长方程. 提出了一个提取导电细丝生长过程中, 离子运动的跃迁速率的算法. 计算了 Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt, Ag/GeS<sub>2</sub>/W, Ag/TiO<sub>2</sub>/Pt 和 Cu/SiO<sub>2</sub>/Pt 器件的微观参数, 例如离子跃迁步长、迁移率、扩散系数、离子的激活频率和势垒高度. 讨论了离子在电介质中运动过程, 发现离子沿着晶格的一个方向跃迁运动, 可以用一个周期势垒来描述离子在阳极与阴极之间的

运动路径. 本文计算了 Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt, Ag/GeS<sub>2</sub>/W, Ag/TiO<sub>2</sub>/Pt 和 Cu/SiO<sub>2</sub>/Pt 器件的外加电压-Forming 时间特性, 所得到结果与实验数据符合一致, 验证了本文提出的模型正确性.

## 参考文献

- [1] Aziza H, Jeremy P P, Bazzi H, Canet P, Moreau M, Marca V D, Harb A T 2020 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **19** 214
- [2] Jameson J R, Gilbert N, Koushan F, Wang J, Hollmer S, Kozicki M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 023505
- [3] Yu S, Wong P H S 2011 *IEEE Trans. Electron. Devices* **58** 1352
- [4] Hurk J V D, Menzel S, Waser R, Valov I 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 18678
- [5] Covi E, Wang W, Lin Y H, Farronato M, Ambrosi E, Lelmini D 2021 *IEEE Trans. Electron. Devices* **68** 4335
- [6] Valov I, Waser R, Jameson J R, Kozicki M N 2011 *Nanotechnology* **22** 254003
- [7] Lin S, Zhao L, Zhang J Y, Wu H Q, Qian H, Yu Z P 2012 *IEEE 2012 International Electron Devices Meeting (IEDM)* San Francisco, USA, December 10–12, 2012 p593
- [8] Mott P F, Gurney R W (translated by Pan J S, Li W X) 1953 *Electronic Processes in Ionic Crystals* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p51 (in Chinese) [莫特 N F, 格尼 R W 著 (潘金声, 李文雄 译) 1959 离子晶体中的电子过程 (北京: 科学出版社) 第 51 页]
- [9] Zhu J D, Zhang T, Yang Y C, Huang R 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 011312
- [10] Zhang M Y, Wang G M, Long S B, et al. 2015 *IEEE Electron. Device Lett.* **36** 1303
- [11] Anderson O L, Stuart D A 1954 *J. Am. Ceram. Soc.* **37** 573
- [12] Patnaik J R G, Sunandana C S 1998 *J. Phys. Chem., Solids* **59** 1059
- [13] Tappertzhofen S, Valov I, Waser R 2012 *Nanotechnology* **23** 145703
- [14] Po C, Liao H W, Gan J Y, et al. 2010 *ACS Nanotech.* **4** 5414
- [15] Bernard Y, Gonon P, Jousseume V 2010 *J. Appl. Phys. Lett.* **96** 193502
- [16] Hagenmuller P (translated by Chen L Q, Xue R J) 1984 *Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications* (Beijing: Science Press) p29 (in Chinese) [哈根穆勒 P 著 (陈立泉, 薛荣坚 译) 1984 固体电解质一般原理、特征、材料和应用 (北京: 科学出版社) 第 29 页]
- [17] Bid A, Bora A, Raychaudhuri A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035426
- [18] Mehrer H 2014 *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Process* (New York: Springer Berlin) pp62, 63, 475
- [19] Liu M 2018 *New Resistive Variable Storage Technology* (Beijing: Science Press) p88 (in Chinese) [刘明 2018 新型阻变存储技术 (北京: 科学出版社) 第 88 页]
- [20] Shi M L 1982 *Solid Electrolyte* (Chongqing: Chongqing Branch of Science and Technology Literature Press) pp242, 243 (in Chinese) [史美仑 1982 固体电解质 (重庆: 科学技术文献出版社重庆分社) 第 242, 243 页]
- [21] Ajayi O B, Nagel L E, Raistrick I D, Huggins R A 1976 *J. Phys. Chem. Solids* **37** 167
- [22] Feng D, Feng S T 2005 *The world of Entropy* (Beijing: Science Press) p213 (in Chinese) [冯端, 冯晓彤 2005 熵的世界 (北京: 科学出版社) 第 213 页]
- [23] Nowotny M K, Bak T, Nowotny J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16271
- [24] Palma G, Vianello E, Cagli C, Molas G, Reyboz M, Blaise P,

- B. Salvo D, Longnos F, Dahmani F 2012 *4th IEEE International Memory Workshop Milan, Italy, May 20–23, 2012* p1
- [25] Guan S M, Wang X 1981 *Semiconductor Surface Passivation Technology and its Application* (Beijing: National Defence Industry Press) p70 (in Chinese) [管绍茂, 王迅 1981 半导体表面钝化技术及其应用 (北京: 国防工业出版社) 第 70 页]
- [26] Hagenmuller P (translated by Chen L Q, Xue R J) 1984 *Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications* (Beijing: Science Press) p7 (in Chinese) [哈根穆勒 P 著 (陈立泉, 薛荣坚 译) 1984 固体电解质一般原理、特征、材料和应用 (北京: 科学出版社) 第 7 页]
- [27] Gao Y R, Adelaide M, Nolan M, Du P, Wu Y F, Yang C, Chen Q L, Mo Y, Bo S H 2020 *Chem. Rev.* **120** 5954
- [28] Shen Z J, Zhao C, Qi Y F, Xu W Y, Liu T, Mitrovic I Z, Yang L, Zhao C 2020 *Nanomaterials* **10** 1437
- [29] Wang W, Covi E K, Lin Y H, Ambrosi E, Milozzi A D, Sbandati C, Farronato M, Ielmini D 2021 *IEEE Trans. Electron. Devices* **68** 4342
- [30] Saadi M, Gonon P, Vallée C, Jomni F, Jalaguié E 2020 *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **31** 13487

## Kinetics study of ions in conductive filament growth process of electrochemical metallization resistive memory\*

Ke Qing Dai Yue-Hua<sup>†</sup>

(School of Integrated Circuits, Anhui University, Hefei 230601, China)

(Received 29 July 2023; revised manuscript received 12 September 2023)

### Abstract

In this work, a system of modified Mott-Gurney differential equations is based on Arrhenius' law and the overpotential theory of ionic motion in bipolar electrochemical metallization (ECM) resistive devices. The average displacement of ions is solved by the modified Mott-Gurney equation. Then, the relation between the average displacement and the growth length of the conductive filament is obtained by a geometric model based on cells. The equation of applied voltage versus Forming/Set time and the equation of length of conductive filament growth versus time are deduced by using this relation.

In this work, an algorithm for extracting kinetic parameters of ions in a bipolar ECM device is also proposed. By using this algorithm, the characteristics of the applied voltage versus Forming/Set time for Ag/ $\gamma$ -AgI/Pt, Ag/TiO<sub>2</sub>/Pt, Ag/GeS<sub>2</sub>/W, and Cu/SiO<sub>2</sub>/Au devices are calculated and the calculation results are consistent with experimental data. It is found that in the Forming/Set process, the jump step of silver ion is the lattice constant along the *c* direction of a unit cell of the crystal for TiO<sub>2</sub> and the lattice constant of the cubic, *a*, for  $\gamma$ -AgI. These results are explained in the following. In a unit cell of the two crystals there are some tetrahedral and octahedral interstitial sites. The cationic motion path consists of alternating octahedral and tetrahedral sites or some octahedral sites. The cation jumps from tetrahedron to octahedron to tetrahedron, etc. in the  $\gamma$ -AgI with coplanar polyhedron and from octahedron to octahedron in the TiO<sub>2</sub> with edge shared octahedron. In GeS<sub>2</sub> crystal, it is found that the jump step of silver ions is the lattice constant in the *c* direction of a unit cell. Owing to the periodicity of the lattice, the pathways of the ion motion in the three materials can be expressed by a periodic potential barrier each. For the jump situation of the copper ion in amorphous SiO<sub>2</sub>, the jump step of copper ions is calculated to be 1.57 times the length of the O—O bond, and the jump pathway can also be explained by a periodic potential barrier.

By introducing the cosine potential barrier, the ionic activation frequency, potential barrier height, ionic mobility and diffusion coefficient, and characteristics of the conductive filament growth versus time in several devices are calculated. The criteria of selecting dielectric materials for bipolar ECM devices are discussed by using these data. It is found that the standards for selecting dielectric materials of bipolar ECM devices are the ion activation energy  $\leq 0.5$  eV, preferably between 0.1–0.2 eV, and the DC conductivity as close to  $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  as possible.

**Keywords:** bipolar resistive memory, Forming/Set time, conductive filament, jump step and potential barrier

**PACS:** 85.30.De, 85.35.-p, 85.40.-e

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231232

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61874001, 62004001, 62274002).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: 1097683210@qq.com



电化学金属化阻性存储器导电细丝生长中的离子动力学研究

柯庆 代月花

**Kinetics study of ions in conductive filament growth process of electrochemical metallization resistive memory**

Ke Qing Dai Yue-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 248501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231232

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231232>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于Au/TiO<sub>2</sub>/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO<sub>2</sub>/FTO memristor

物理学报. 2018, 67(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180425>

过渡金属元素X(X=Mn,Fe,Co,Ni)掺杂对ZnO基阻变存储器性能的影响

Effect of transition metal element X (X=Mn, Fe, Co, and Ni) doping on performance of ZnO resistive memory

物理学报. 2018, 67(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

氧分压对Ni/HfO<sub>x</sub>/TiN阻变存储单元阻变特性的影响

Influneces of different oxygen partial pressures on switching properties of Ni/HfO<sub>x</sub>/TiN resistive switching devices

物理学报. 2018, 67(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172194>

基于非挥发存储器的存内计算技术

Non-volatile memory based in-memory computing technology

物理学报. 2022, 71(14): 148507 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220397>

铁电存储器中高能质子引发的单粒子功能中断效应实验研究

Experimental study about single event functional interrupt of ferroelectric random access memory induced by 30–90 MeV proton

物理学报. 2018, 67(23): 237803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181225>

铁电存储器60Co  $\gamma$ 射线及电子总剂量效应研究

Total ionizing dose effect of ferroelectric random access memory under Co-60 gamma rays and electrons

物理学报. 2018, 67(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180829>