

На правах рукописи

Бутэ Ирина Владимировна

**ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ДИФФУЗИИ В ЭФФЕКТЕ
РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ С ПАМЯТЬЮ В
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СТРУКТУРАХ**

01.04.04 – физическая электроника

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск – 2016

Работа выполнена на кафедре информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет» (ПетрГУ)

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры электроники и электроэнергетики, ФГБОУ ВО
«Петрозаводский государственный университет»

Борисков Петр Петрович

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
лаборатории физических основ материаловедения кремния
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Гриценко Владимир Алексеевич

доктор физико-математических наук, профессор, профессор
кафедры общей физики и молекулярной электроники
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени М. В.
Ломоносова»

Левшин Николай Леонидович

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии
и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты

Защита состоится **«24» июня 2016 г. в 14 час. 00 мин** на заседании
диссертационного совета **Д212.190.06** в Петрозаводском государственном
университете по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина 33, ауд. **221**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Петрозаводский государственный университет» и на сайте
<http://dssp.petrso.ru/ds/index.php/candidats/34-candidat>

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук, доцент

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации:

Развитие электроники в области хранения и обработки информации привело к появлению энергонезависимых микросхем памяти, которые практически объединяют основные требования к компьютерной памяти. В качестве лидирующего коммерческого продукта здесь на первый план выходит *flash* память, опирающаяся на использование самого технологически продвинутого компонента современной микроэлектроники – полевого транзистора, где проводимостью канала управляет информационный электрический заряд, накопленный в дополнительном затворе с плавающим потенциалом. Другие реализации энергонезависимой памяти рассматривают ряд физических явлений: сегнетоэлектрический переход в наноразмерных конденсаторах, изменение намагниченности наноразмерных доменов, электрохимический рост проводящих нанокластеров, резистивное переключение.

Многолетние исследования возможности использования ферромагнитных и сегнетоэлектрических устройств показали наличие крупных проблем (например, деградация, обусловленная высокими значениями напряжений считывания, близкими к напряжениям записи и стирания информации для сегнетоэлектрических ячеек памяти, высокий ток записи и стирания информации для ферромагнитных устройств). Все это привело к тому, что наиболее перспективным явлением считается резистивное переключение в оксидах металлов и халькогенидных стеклах.

Резистивный переход в халькогенидных материалах определяется электрически стимулированным обратимым переходом из аморфного в кристаллическое состояние, с различными удельными сопротивлениями. Однако этот переход не позволяет достичь необходимых эксплуатационных характеристик. В частности, ток стирания информации достаточно высок и нет физической возможности его уменьшения.

Более перспективным выглядит резистивное переключение в оксидных пленках, которое реализуется в многочисленных оксидных семействах. Однако физические механизмы переключения не определены для эффективного использования явления. Для разработки универсальной памяти необходимы дополнительные исследования, позволяющие понять механизмы переключения, взаимодействия оксидов с материалами контактов, что позволит синтезировать новые

оксидные пленки, оптимизировать существующие оксидные системы и осуществить smart material engineering резистивных ячеек памяти.

Исходя из многочисленных экспериментов по реализации этого эффекта в оксидных системах, можно констатировать на данный момент только следующее. Шнурование тока в оксидной пленке при униполярном переключении – это неоспоримый факт, а для его создания принципиально необходим процесс их электрической формовки (ЭФ), который представляет собой диэлектрический пробой, то есть резкое, скачкообразное изменение проводимости оксидного слоя при ограничении проходящего тока. ЭФ передает исходной структуре со свойствами полупроводника или изолятора (высокоомное состояние «OFF») свойства структуры с металлическим поведением проводимости (низкоомное состояние «ON»), в котором в последующем должно наблюдаться переключение с памятью. Процессу образования проводящего канала при ЭФ предшествует предпробойные эффекты [1]: электро- и термогенерации дефектов в кристалле, электронные переходы и ударная ионизация, которые ведут к созданию каналов электронного тока – стримеров со временем развития менее 0,7 нс [2]. Дальнейший (термический) этап ЭФ, то есть процесс расширение проводящего канала, определяемый плотностью энергии, рассеиваемой в результате пробоя на данный момент ни качественно, ни тем более количественно не разработан. Это касается и непосредственно процесса переключения: механизм разрушения и восстановления проводящего канала не известен.

Таким образом, адекватной модели процесса униполярного резистивного переключения, разработке которой посвящена данная работа, на сегодняшний момент не существует, а решение этой задачи позволит помочь спрогнозировать характеристики приборов на начальной стадии их разработки. Именно поэтому актуально и необходимо не только исследование и совершенствование существующих устройств ReRAM, поиск новых материалов и методов из создания, но и изучение физических процессов ионного и электронного транспорта, лежащих в основе работы данных структур.

Цель диссертационной работы заключалась в теоретическом исследовании эффекта униполярного резистивного переключения с памятью в MOM структуре Pt/NiO/Pt с помощью численного моделирования процессов электрической формовки и перехода из высокоомного в низкоомное состояние структуры на основе полученных экспериментальных данных.

В ходе работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Аналитические оценки параметров структуры при приближенных моделях: нагрев слоя окисла NiO при формовке, диаметр и температура канала на его проводимости в низкоомном состоянии, время разряда межэлектродной емкости и растекания тепла в структуре, плавление структуры с расширением канала после пробоя, оценка диффузионного режима окисления с постоянным коэффициентом диффузии.

2. Разработка модели электрической формовки и перехода «SET», базирующейся на концепции образования канала за счет плавления оксида никеля при пробое джоулевым нагревом, увеличении подвижности ионов металла в расплаве пробойной области и формирования из них проводящего канала в сильном электрическом поле.

3. Разработка численного алгоритма моделирования электрической формовки с переменным временным шагом при расчете температуры и потенциала с периодическим уточнением температуры по итерационной схеме. Составление и тестирование программы расчета на языке СИ шарп.

4. Моделирование процесса электрической формовки в MOM структуре Pt/NiO/Pt на основе предложенной модели. Определение пространственно-временных параметров образования канала при разных формирующих напряжениях и емкостях структуры.

5. Разработка модели перехода (RESET) из «ON» в «OFF» состояние, базирующейся на механизме теплоиндуцированной диффузии никелевых вакансий за счет джоулева нагрева проводящего канала и его окружения переключающим током. Составление и тестирование программы расчета на языке СИ шарп.

6. Численное моделирование процесса RESET в MOM структуре Pt/NiO/Pt на основе предложенной модели. Определение пространственно-временных параметров разрушения проводящего канала при разных переключающих токовых режимах.

7. Сравнение полученных результатов моделирования с экспериментальными данными, выводы по разработанным моделям эффекта формовки и униполярного резистивного переключения с памятью в MOM структуре Pt/NiO/Pt.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

1. Предложены и разработаны механизмы образования и разрушения канала в процессах электрической формовки и переключения в оксидных структурах;

2. Предложена и численно реализована наиболее полная математическая модель этих механизмов на основе теплофизических и электрических процессов ионного и электронного транспорта (в макроскопическом приближении);

3. Рассмотрены и проанализированы пространственные и временные характеристики проводящего канала в ходе его образования и разрушения в процессах электрической формовки и переключения в оксидных структурах с памятью при различных токовых режимах;

4. В ходе реализации программы моделирования разработан и протестирован абсолютно устойчивый высокоскоростной явно-неявный перемежающийся метод прохода счетной области.

Научно-практическая значимость работы:

Впервые построена адекватная модель процесса униполярного резистивного переключения и проведен полный (неупрощенный) расчет этого эффекта с оценкой основных характеристик для помощи экспериментаторам спрогнозировать синтез и реализацию ячеек памяти на основе оксидов некоторых металлов на начальной стадии их разработки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Температура в канале при протекании тока существенно превышает температуру плавления NiO, имеет неоднородный по толщине структуры характер, а установившееся сечение проводящего канала сужается к электродам, и определяется максимальным разрядным током, существенный вклад в который вносит паразитная емкость.

2. Существует минимальный радиус канала ($\sim 1,6$ нм) и разрядный ток ($0,1 \div 0,2$ мА) определяемые развитием стримеров при пробое, когда плавление окисла NiO не достигается и расширение канала не происходит за счет эффективного отвода тепла.

3. Сильная неоднородность температуры по радиусу и толщине структуры при протекании тока в состоянии «ON» приводит к еще большей неоднородности коэффициента диффузии. В результате диффузионного окисления никелевыми вакансиями канал имеет вид перетяжки его центральной части, утолщаясь к электродам, при средней температуре канала 900 – 1000 К.

4. Максимальное время сквозного окисления канала, а, следовательно, и время перехода в «OFF» состояние составляет не менее миллисекунды и резко уменьшается на порядок при увеличении порогового тока на ~ 10 %.

5. На процесс перехода в «OFF» состояние оказывает влияние условия формирования предельных переключающих токов: подачи импульса напряжения на структуру, заданием тока внешней цепью или напряжения через балластное сопротивление. Во всех случаях необходимо обеспечить пороговый ток через структуру при ее нагретом состоянии, когда ее сопротивление увеличивается в $2\div 2,5$ раза при средней температуре в канале около 1000 К.

Апробация результатов исследования осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях: XXIV «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2012), «ФАГРАН-2015» (г. Воронеж, 2015).

Публикации

По результатам работы опубликовано три статьи в рецензируемых журналах (все статьи опубликованы в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ), тезисы/доклады на трех международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора

Все основные результаты работы получены лично диссертантом. Вклад диссертанта в работу является определяющим.

Структура и объем диссертации

Содержание работы изложено на 187 страницах, включающих 138 страницы основного текста, 54 рисунка, 12 таблиц. Текст состоит из введения, пяти глав, заключения, четырех приложений и списка литературы, содержащего 137 наименований.

Благодарности

Автор, выражает благодарность профессору Сысуну В. И. и научному руководителю Борискову П. П. за помощь, ценные и критические замечания, предложения, выдвигаемые в процессе выполнения исследований, а также профессору Стефановичу Г. Б. за предложение и обсуждение темы исследований, и реализацию эксперимента.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приводится список публикаций и сведения об апробации работы.

Первая глава является обзором российских и зарубежных литературных данных, имеющихся по данной тематике в настоящее

время. Представлены результаты анализа публикаций, касающихся разработки и созданию устройств энергонезависимой электронной памяти. Отмечаются преимущества и перспективы униполярной резистивной памяти на основе оксидов металлов, а также анализируются существующие модели этого эффекта. Также представлены основные физические характеристики материалов переключаемых МОМ структур на основе оксида никеля, требуемых для постановки задачи и проведения численного моделирования.

На основании проведенного анализа научных статей можно сделать основные выводы:

1. Исследования униполярного резистивного переключения на основе оксидов металлов находятся в центре внимания многих мировых лабораторий, специализирующихся на задачах разработки новой универсальной ReRAM памяти. Параметры работы ReRAM структур даже в пределах одного материала (оксида никеля) значительно различаются и зависят от способа его получения, от материала электродов, режима формовки, некоторых сопутствующих переключения факторов, в частности паразитной емкости подводов, и т.д. Поэтому задача численного моделирования эффекта ReRAM хотя и не выходит на первый план исследований, тем не менее, имеет огромное практическое значение.

2. В кристалле NiO могут быть следующие дефекты:

- Внедренный никель, легко ионизируется и отдает электроны в зону проводимости (полупроводник – *n*-типа). Дополнительно внедренный никель, соединяясь, образует металлические островки (фрагменты) с возможностью туннелирования электронов между ними, особенно при положительном заряде этих фрагментов;

- Избыток кислорода может быть как внедренным, создавая ловушки для электронов и препятствовать своим зарядом току, так и в виде вакансий Ni (пустоты в решетке). В соседних узлах для сохранения квазинейтральности два атома Ni имеют заряд Ni³⁺, который может перепрыгивать из одной вакансии к другой (дырочная проводимость р-тип).

- Переход в «ON» состояние осуществляется повышением напряжения с достаточно сильным, но коротким током (50 нс – 1 мкс). Процесс пробоя начинается с формирования токового стримера за время менее 0,1 нс с последующим образованием проводящего канала за счет джоулева нагрева со структурными изменениями и ростом металлических фрагментов.

• Увеличение тока пробоя (и увеличение паразитной емкости) увеличивает диаметр канала и предельный ток состояния «ON». Однако при очень большом токе полученное проводящее состояние теряет управляемость и не переводится в состояние «OFF». С другой стороны при очень малом токе пробоя структура самостоятельной возвращается в состояние «OFF».

3. Возможные механизмы перехода в «OFF» сильным продолжительным током (более $10 \div 50$ мкс):

1. Локализация электронов на ловушках при снижении напряжения;

2. Диффузионное окисление канала. Возможны три варианта диффузии: непосредственная диффузия кислорода в канал, диффузия никелевых вакансий в канал и обратная диффузия атомов никеля из канала. По данным [3,4] наибольший коэффициент диффузии при характерных температурах разогрева канала ~ 1000 К имеет диффузия никелевых вакансий, которую считают определяющим механизмом диффузионного окисления перехода в «OFF» состояние.

Наиболее устоявшимся предположением перехода из «ON» в «OFF» является [5–10] разрушение канала окислением никелевых фрагментов при высокой температуре за счет джоулева нагрева. Однако, оценки этого нагрева и процесса окисления делаются по упрощенным моделям передачи тепла и постоянной, зависящей только от температуры, скорости уменьшения радиуса канала при окислении (линейный рост слоя окисления).

Во второй главе изложены данные о проведенных экспериментальных исследованиях по синтезу и переключению Pt/NiO/Pt структуры, а также приведены аналитические оценки упрощенных моделей исследования.

В **первом разделе** описано экспериментальное исследование Pt/NiO/Pt структуры. Синтез Pt/NiO/Pt структур проводился аналогично методике работ [11]. Пленка NiO толщиной окисла в интервале 50 нм, наносилась RF магнетронным распылением Ni мишени (99.99 %) в Ar с добавлением кислорода на магнетронной системе AJA Orion Phase II J. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 80–85 мм. Давление в камере до начала распыления доводилось до $3 \cdot 10^{-6}$ Торр, после чего запускался газ смеси аргона с кислородом с нарастанием общего давления до $3 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3}$ Торр с соотношением Ar:O₂ $\approx 3 : 1$. При варьируемой мощности магнетрона 100–200 Вт и температуре подложки ~ 350 °С в течение 10–30 мин происходил процесс напыления пленки NiO, стехиометрия которой контролировалась после напыления

измерением сопротивления пленки, а точный анализ состава пленки определял энерго-дисперсионный спектрометр Hitachi SU-1510. Толщина получаемой NiO пленки на предварительном этапе (напыления) контролировалась встроенным в магнетронную систему кварцевым определителем толщины (резонатором), а корректировка толщины проводилась методом эллипсометрии.

Способ изготовления платиновых контактов заключался в следующем. На поверхность напыленной пленки NiO равномерно наносился позитивный резист марки S1805 и произведен отжиг при $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1-2 минут. Экспонирование проходило в оптическом литографе $\mu\text{PG-101}$ по шаблону. Проявление резиста проводилось в буферном проявителе УПФ-15. Далее, синтезировались контакты методом DC магнетронного распыления из платиновой мишени при нагреве NiO пленки при рабочей температуре не более $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении остаточных паров в рабочей камере менее 10^{-6} Торр. После этого lift-off процессом удалялись не экспонированные участки с образованием контактов на поверхности NiO пленки с площадью от $5\times 5\text{ мкм}^2$ до $50\times 50\text{ мкм}^2$ и толщиной $\sim 500\text{ нм}$.

Для снятия статических ВАХ использовалась методика аналогичная [14] с помощью стенда на основе, источника – измерителя Keythley.

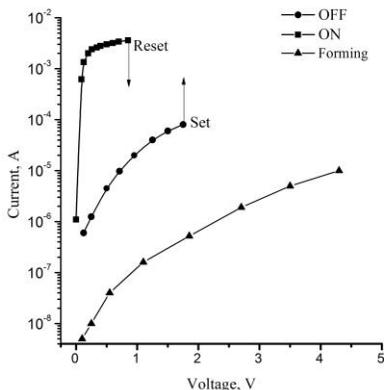


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса ЭФ, а так же состояний «ON» и «OFF»

Для получения переключателей с устойчивыми характеристиками исходные образцы подвергались электрической формовке. После формовки полученная MOM структура Pt/NiO/Pt

демонстрировала униполярное резистивное переключение с двумя состояниями, которые соответствуют высокоомным (ON) и низкоомным (OF) ветвям ВАХ (рис. 1).

Во **втором разделе** приведены аналитические оценки нескольких упрощенных моделей, а также сделаны оценки некоторых режимов.

Аналитические решения упрощенных моделей, во-первых, позволяют тестировать численные методы, во-вторых, дают предельные случаи и приближенные количественные оценки.

Рассмотрены следующие аналитические оценки задачи моделирования:

1. Стационарное распределение температуры в структуре с заданным объемным выделением тепла и комнатной температуре на внешней границе электродов.

2. Нестационарное распределение температуры с включением объемного выделением тепла в начальный момент. Установление температуры во времени при включении тока.

3. Ход распределения температуры в структуре во времени при мгновенном пробое (образование канала) и разряде межэлектродной емкости.

4. Оценки диаметра и температуры канала по его проводимости в низкоомном состоянии.

5. Аналитические оценки диффузионного режима окисления.

В ходе проведенных аналитических оценок нами установлено:

- Общий нагрев структуры в режиме формовки мал и не влияет на ее свойства. Возникает электрический пробой пленки при напряженности поля $E_{пр}=10^7$ В/м, соответствующей стримерному пробую;

- При радиусе образовавшегося при пробое проводящего канала менее $1 \div 2$ нм сильный градиент температуры отводит все выделяющееся тепло, и расширения канала за счет плавления не происходит;

- При больших $1 \div 2$ нм первоначальных радиусах канала разряд даже малой паразитной емкости электродов $C_{емк} = 0,053$ пФ приводит к плавлению окисла NiO расширению канала до ~ 5 нм, а при $C_{емк} = 5,3$ пФ – до 70 нм за время $(1 \div 5) \cdot 10^{-10}$ с;

- Время радиального установления температуры за счет теплопроводности составляет $\sim (1 \div 10) \cdot 10^{-10}$ с при радиусах канала $2 \div 13$ нм и сравнимо со временем разряда соответствующей паразитной емкости;

- Нагрев канала в состоянии «ON» при токе ~ 3 мА и радиусе ~ 13 мкм при задании внешней границы с температурой 300 К порядка толщины пленки дает значение температуры в канале 1200 – 1400 К;
- Время диффузии никелевых вакансий при постоянных температурах канала и окружающего диэлектрика $T_{cp} \approx 800 \div 1200$ К составляет 5,5 мс \div 15 нс, что существенно превышает время установления температуры $(1 \div 10) \cdot 10^{-10}$ с.

В **третьей главе** представлена методика численного моделирования.

В **первом разделе** изложена постановка задачи моделирования и представлены исходные уравнения. На основании литературного обзора и аналитических оценок основным механизмом перехода «OFF–ON» предполагается расширение проводящего канала после пробоя за счет быстрого выделения тепла до плавления NiO и объединения никелевых фрагментов и электролиза расплава в сильном электрическом поле с общим радиусом проводящего канала, определяемого размером расплавления.

Переход из «ON–OFF» предполагается окислением канала при повышении температуры джоулевым нагревом путем диффузии никелевых вакансий из окружающего NiO.

При моделировании необходимо численное решение нестационарной системы уравнений для температуры, плотности тока и концентрации никелевых вакансий. Дополнительно необходимо учитывать фазовые переходы на границе проводящий канал – диэлектрик с накоплением тепла при плавлении и накоплением никелевых вакансий при окислении.

Решаемая система в цилиндрической геометрии с радиальной r и аксиальной z (вдоль оси канала, $z = 0$ – середина пленки) координатами имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(c_V T) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sigma \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^2 + \sigma \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 \\ \operatorname{div}(j) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\sigma \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{\sigma}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma \frac{\partial U}{\partial z} \right) = 0 \\ \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{D}{r} \cdot \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial n}{\partial z} \right) \end{cases} \quad (1),$$

где T , j , n , U , – температура, плотность тока, концентрация никелевых вакансий, потенциал, c_V , λ , D и σ – теплоемкость (объемная), теплопроводность, коэффициент диффузии и удельная проводимость в

локальной точке (r, z) соответственно, предполагающиеся зависимыми от температуры.

Система (1) решалась методом конечных разностей при заданных граничных и начальных условиях.

Во **втором разделе** описана дискретизация расчетной области и производных для численного решения системы уравнений (1), а также поставлены граничные условия (предложен переменный шаг по координате, уменьшающий время счета примерно на 2 порядка).

В **третьем разделе** описана разработка методики ускоренного (экономического) численного решения уравнения теплопроводности. В приложениях 3 и 4 проведено тестирование явно- неявного двустороннего (перемежающего) метода решения нестационарного уравнения теплопроводности и стационарного уравнения Пуассона совместно с другими ускоренными методами. Показана эффективность перемежающего метода при временном шаге $\tau = (0,1 \div 0,3)h$.

В **четвертом разделе** на основании данных литературного обзора по параметрам составляющих структуры для проведения численных расчетов приняты их следующие значения (таблица 1).

Таблица 1. – Значения параметров составляющих структуры

материал/ параметры	$c\gamma \cdot 10^6$, Дж/(м ³ ·град)	λ , Вт/(м·град)	σ , (Ом·м) ⁻¹
проводящий канал	5,4	24	$0,91 \cdot 10^6 \cdot [1 + 0,51 \cdot (T/T_0 - 1)]^{-1}$
NiO	$4,6 + 0,3 \cdot (T/T_0 - 1)$	$16 \cdot \sqrt{T_0 / T}$	$10^{-2} \cdot \exp(-3600/T)$
электрод Pt	$2,8 + 0,14 \cdot (T/T_0 - 1)$	$71 + 2,1 \cdot (T/T_0 - 1)$	$10^7 \cdot T_0 / T$

Для коэффициента диффузии никелевых вакансий в NiO принято значение $D = 1 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{14200}{T}\right) \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

Четвертая глава посвящена моделированию перехода в низкоомное состояние при пробое структуры Pt/NiO/Pt.

В **первом разделе** приведены исходные предположения, постановка задачи моделирования. В схеме источник постоянного напряжения подключен к структуре через добавочное сопротивление R_0 . Кроме того, электроды структуры имеют паразитную емкость $C_{\text{емк}} = 5,3$ пФ при площади электродов $50 \times 50 \text{ мкм}^2$ и $C_{\text{емк}} = 0,053$ пФ при площади электродов $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. При повышении напряжения на структуре до

значения U_0 происходит пробой пленки NiO в виде тонкого канала радиусом $r_0 = 1 \div 4$ нм. Ток в структуре определяется суммой тока разряда емкости и тока источника.

Джоулевая энергия разряда тратится на нагрев и уход тепла теплопроводностью. При превышении температуры на границе канала температуры плавления NiO канал расширяется за счет присоединения и объединения атомов Ni к жидким никелевым фрагментам в канале и ухода кислорода в виде никелевых вакансий. Ток в разряде увеличивается и затем устанавливается ниже уровня ограничения. При этом устанавливается и размер проводящего канала, т.е. устанавливается низкоомное состояние «ON». Границей токового канала считаем границу расплавления NiO.

Приближенные аналитические оценки показали, что время установления температуры и время разряда электрической емкости составляет порядка наносекунды. В то же время, время диффузии никелевых вакансий в твердом диэлектрике NiO на порядки выше ($10^{-5} \div 10^{-3}$) сек. Таким образом, при рассмотрении пробоя и формирования состояния «ON» диффузией никелевых вакансий в окисле можно пренебречь.

Во **втором разделе** описан алгоритм счета, где для дискретизации производных с нелинейными коэффициентами использовался консервативный интегро-интерполяционный метод с выполнением закона сохранения энергии [12]. В процессе счета при достижении в граничной с каналом ячейке $T = T_m$, температура фиксировалось до накопления прихода в ячейку тепловой энергии, равной теплоте плавления NiO. После этого эта ячейка переходила в канал разряда. В каждый момент времени по расчетным потенциалам определялась плотность тока и плотность выделения джоулевой энергии, а по полному току I определялось снижение напряжения U на промежутке за время Δt с напряжением пробоя U_{np} :

$$\Delta U = \frac{\Delta t}{C} \cdot \left(I - \frac{U_{np} - U}{R_{ad}} \right) \quad (2),$$

где R_{ad} – добавочное сопротивление.

В **третьем разделе** обсуждаются результаты вычислений. Результаты расчета практически не зависели от принимаемого начального радиуса канала после пробоя в пределах 1,6 – 3 нм. Однако при начальном радиусе менее 1,6 нм температура не увеличивалась, и канал не расширялся из-за быстрого отвода тепла при больших градиентах температуры. В качестве примера на рисунке 2 приведены

распределения температуры и тока в структуре в различные моменты разряда.

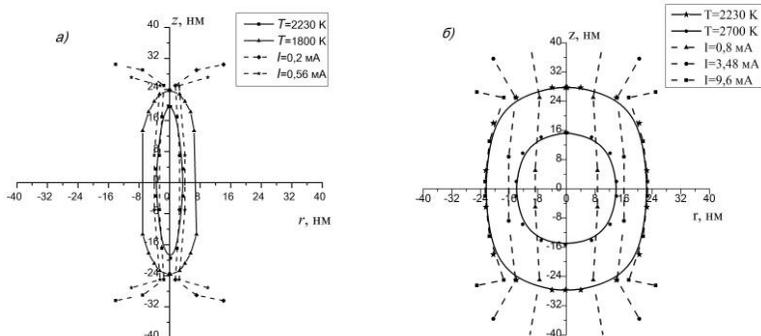


Рисунок 2. – Пространственно-временное распределение тока и температуры процесса ЭФ структуры Pt/NiO/Pt. Время с начала развития ЭФ: а) 0,028 нс, б) 0,252 нс. Напряжение пробоя - 4,3 В, начальный радиус канала - 2,07 нм, емкость - 0,053 пФ, ток ограничения - 15 мА.

Как видно, температура и ток неоднородны по длине канала, их линии сужаются к электродам, а радиальное распределение устанавливается за $0,2 \div 0,3$ нс.

На рисунках 3, 4 показаны зависимости от времени наибольшего радиуса канала (при $z=0$) и тока разряда при двух значениях емкости C (0,053 пФ и 5,3 пФ), соответствующим площадям электродов 5×5 мкм² и 50×50 мкм², и различных значениях тока ограничения I_0 .

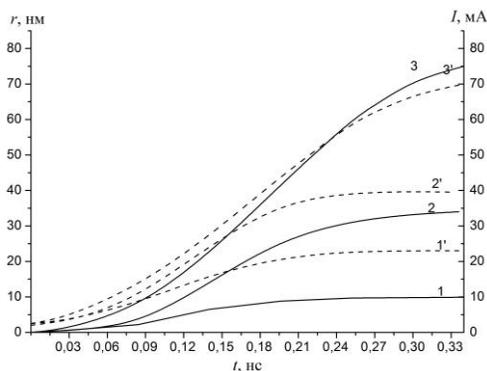


Рисунок 3 – Кинетика изменения радиуса r (пунктирная кривая) и тока разряда I (сплошная линия) при $C=0,053$ пФ и токах ограничения $I_0=15$ мА (кривые 1 и 1'); $I_0= 60$ мА (кривые 2 и 2') и $I_0= 200$ мА (кривые 3 и 3')

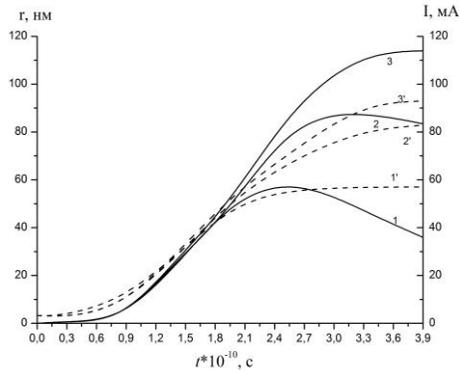


Рисунок 4 – Кинетика изменения радиуса r (пунктирная кривая) и тока разряда I (сплошная линия) при $C=5,3$ пФ и токах ограничения $I_0=4$ мА (кривые 1 и 1'); $I_0=80$ мА (кривые 2 и 2') и $I_0=200$ мА (кривые 3 и 3')

Заметно влияние паразитной емкости на максимальный разрядный ток и радиус канала.

Установлено, что проводящий канал можно идентифицировать с областью проплавления NiO при пробое промежутка. Сечение проводящего канала неоднородно по длине, сужаясь к электродам, и определяется максимальным разрядным током, существенный вклад в который вносит паразитная емкость. Существует минимальный радиус канала $r_{\min} \approx 1,6$ нм, разрядный ток $I_{\text{пл}} \approx 0,1 \div 0,2$ мА, определяемые развитием стримеров, при которых плавление окисла NiO не достигается за счет эффективного отвода тепла, и расширение канала отсутствует. В этом случае канал не стабилизирован и может иметь большой разброс параметров.

Температура в канале при протекании тока может существенно превысить температуру плавления NiO и имеет неоднородный по толщине структуры характер, включая электроды.

В **четвертом разделе** на основании полученных расчетных значений и зависимостей представлены приближенные аналитические выражения. Прежде всего, можно отметить, что определяющими факторами, влияющими на расширение канала и его параметры, являются максимальный ток в канале, который хорошо аппроксимируется зависимостью:

$$I_m \approx \left(I_{mk}^{3/2} + I_{mc}^{3/2} \right)^{2/3} \quad (3).$$

В (3) I_{mk} является током от внешней цепи, который определяется током ограничения источника или добавочным сопротивлением, а I_{mc} – есть эффективный емкостной ток, который в свою очередь хорошо аппроксимируется степенным законом (в единицах мА):

$$I_{mc} \approx 12 \cdot C^{0,9}. \quad (4)$$

Также, максимальный радиус r_{max} (нм), средняя температура T_a (К) и общее сопротивление канала R_k (Ом) зависят от максимального тока (мА) на интервале $I_m=3-120$ мА как

$$r_{max} \approx 6,4 \cdot I_m^{0,56} \quad (5),$$

$$T_{cp} \approx 2300 \cdot I_m^{0,1} \quad (6),$$

$$R_k \approx 1200 \cdot I_m^{-0,85} \quad (7).$$

После остывания канала в режиме «ON» сечение канала остается прежним, а сопротивление уменьшается за счет снижения удельного сопротивления. При комнатной температуре:

$$R_{k0} = \frac{R_k}{1 + 0,51 \left(\frac{T_{cp}}{T_0} - 1 \right)}. \quad (8)$$

Выражения для эффективного емкостного тока и сопротивления канала (4) и (7) модифицируются для вариации длины канала l .

$$I_{mc} = 12 \cdot \left(\frac{U_0}{4,3} \cdot C \right)^{0,9} \quad (9)$$

$$R_k = 24,8 \cdot l \cdot (I_m)^{-0,85} \quad (10)$$

Здесь I_{mc} , I_m – «мА», U_0 – «В», l – «нм», C – «пФ», R_k – «Ом».

В **пятом разделе** проведено сравнение вычислений с упрощенными моделями и экспериментами. Численные расчеты рассматривают развитие процессов во времени и учитывают изменение параметров структуры, как по радиусу, так и по толщине включая электроды. В целом упрощенные модели качественно правильно оценивают происходящие процессы.

Для сравнения результатов моделирования с нашим экспериментом оценивались сопротивление при комнатной

температуре R_{ko} по расчетным и измеренным данным. Оба значения R_{ko} примерно составили ~ 100 Ом. Для расчета сопротивления R_{ko} использовались аппроксимации (6-8) для полученного значения предельного тока $I_m=3,5$ мА, а его экспериментальное значение оценивалось по начальному наклону ВАХ «ON» состояния, где еще отсутствует нагрев канала. Отметим, что максимальный радиус канала в центре для параметров нашего эксперимента по аппроксимирующей зависимости (5) будет тогда составлять $r_m \approx 6,4I_m^{0,56} = 13,0$ нм.

К сожалению, паразитная емкость в большинстве работ по переключению в NiO при проведении эксперимента редко измерялась. Отметим работу [13], где исследована структура Pt/NiO/Pt при $l=50$ нм и малой площадью электродов $S=0,5$ мкм² с измеренной электрической емкостью $C_{\text{эксп}} \approx 0,05$ пФ. Пробой в [13] происходил при напряжении 2,4 В, а внешний ток определялся источником тока I_0 . При $I_0 > 0,2$ мА, ток в структуре (примерно равный току перехода «ON-OFF» I_m) был пропорционален I_0 , и для I_m получены следующие значения: $I_m = (0,4 \pm 0,1)$ мА при $I_0=0,15$ мА, $I_m = (0,8 \pm 0,1)$ мА при $I_0=0,53$ мА, $I_m = (1 \pm 0,1)$ мА при $I_0=0,8$ мА. Наши расчетные значения будут соответственно $I_m=0,48$ мА; 0,81 мА; 1,03 мА. Таким образом, с учетом экспериментальных разбросов аналитические аппроксимации дают близкие результаты, особенно с увеличением внешнего тока источника.

В шестом разделе приведены выводы по данной главе.

Пятая глава посвящена моделированию диффузионного механизма окисления проводящего канала в переключательной структуре с памятью Pt/NiO/Pt.

В первом разделе представлены исходные положения моделирования, система уравнений. Рассматривается процесс перехода из проводящего состояния «ON» в высокоомное состояние «OFF» за счет окисления проводящего канала никелевыми вакансиями при повышении температуры при прохождении тока.

За базу взята экспериментальная структура с толщиной пленки NiO равной 50 нм, и площадью электродов $S=5 \times 5$ мкм². В качестве исходного состояния проводящего канала примем канал, образованный в режиме формовки $U_0=4,3$ В через сопротивление 1 кОм. При максимальном разрядном токе, образованном разрядом паразитной емкости $C_{\text{емк}}=0,079$ пФ и внешней цепью $I_m=3,5$ мА. Исходный проводящий канал имел цилиндрическую форму, слегка сужающуюся

по радиусу (с 12,6 нм до 10 нм) от центра к электродам. Добавочное сопротивление R_0 принималось в пределах 100 Ом – 2 кОм, что соответствовало приближительному переходу от источника напряжения к источнику тока.

Численный расчет совместного нестационарного распределения температуры и плотности тока и концентрации вакансий (1) в процессе сужения проводящего канала производился с учетом передачи тепла, как в радиальном направлении, так и на электроды, а также зависимости параметров материала (теплоемкость, теплопроводность и электропроводность и коэффициент диффузии) от температуры.

Во **втором разделе** описан алгоритм вычислений, который был аналогичен моделированию процесса ЭФ, но включал в себя расчет концентрации никелевых вакансий из уравнения диффузии (3-е уравнение системы (1)) по следующей схеме. Расчет производился методом конечных разностей на счетной области $0 \leq r \leq \sqrt{2} \cdot r_0$ с выполнением условия устойчивости $D \cdot \Delta t < \Delta r^2 / 2$ при начальных значениях $n = 0$ при $r < r_0$ и $n = n_0$ при $r > r_0$. На границе окисления концентрация обнулялась, а избыток накапливался до значения n_0 , где n_0 приравнивался избытку никеля внутри канала с его начальным радиусом r_0 . После этого концентрация начинала рост в этой точке, а граница окисления переносилась в соседнюю точку. Отметим, что для проведения вычислений нами принята методика применения разных интервалов времени для расчетов температуры и потенциала (первые два уравнения (1)) с $\tau = 10^{-4}$ с, и концентрации вакансий (3-е уравнение (1)) с $\tau_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ с.

В **третьем** представлены результаты вычислений. Сначала исследовался режим $R_0 = 100$ Ом и $U_0 = 1,1$ В. Канал разряда очень медленно сужался до $t \approx 1$ мс, выравнивались по длине на радиусе ~ 10 нм, после чего стабилизировался. Ток установился на уровне 2,7 мА, температура на границе канала была в пределах 500 – 800 К, увеличиваясь к середине канала. Однако низкая температура в окружающем окисле NiO затрудняет диффузию оттуда никелевых вакансий.

В качестве примера на рисунках 5 приведены распределения температуры в структуре и границы проводящего канала в различные моменты времени со следующими входными данными: напряжение источника $U_0 = 1,69$ В, добавочное сопротивление $R_0 = 200$ Ом, начальное сопротивление канала при $T = T_0 - 100$ Ом.

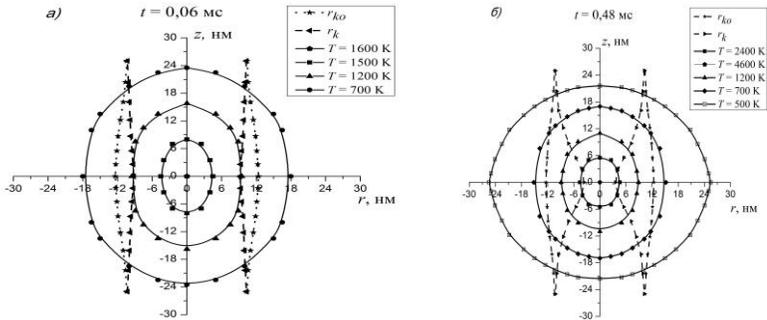


Рисунок 5 – Распределение температуры и граница канала при $U_0 = 1,69$ В, $R_0=200$ Ом: а) при $t=0,06$ мс; б) при $t=0,48$ мс

Начальный ток через структуру составлял 5,6 мА, а напряжение на структуре 0,585 В. Однако уже через несколько наносекунд за счет нагрева канала до ~ 1000 К сопротивление возрастает до 220 Ом, ток уменьшается до 3,8 мА при напряжении 0,83 В. Далее с течением времени происходит медленное сужение канала в центральной части с повышением температуры в центре канала и уменьшением на периферии.

На рисунках 6 приведены распределения температуры в структуре и границы проводящего канала с напряжением источника $U_0=9,3$ В и добавочным сопротивлением $R_{ad}=2$ кОм, что при $R_{ad} \gg R_k$ близко к процессу перехода в «OFF» состоянии с заданием тока внешней цепью. В этом случае вначале сужение канала из-за малой температуры идет медленно, но затем процесс окисления в центральной части ускоряется и за время менее 100 мкс канал разрывается, то есть осуществляется его сквозное окисление. Сильное уменьшение времени перекрытия канала окислом определяется ростом до 4 мА тока Reset. Можно также отметить, что окисление затрагивает и области, прилегающие к электродам.

Таким образом, сильный рост сопротивления канала из-за его нагрева и сужения в процессе перехода в «OFF» состоянии определяет условия формирования предельного тока для случаев подачи импульса на структуру: 1) с заданием тока внешней цепью или 2) с заданием напряжения через малое балластное сопротивление.

Для подтверждения этого нами было уменьшено напряжение источника U_0 с 9,3 В до 8,2 В в режиме рисунков 6. Время перекрытия канала выросло на порядок до 820 мкс при токе перехода $\sim 3,7$ мА.

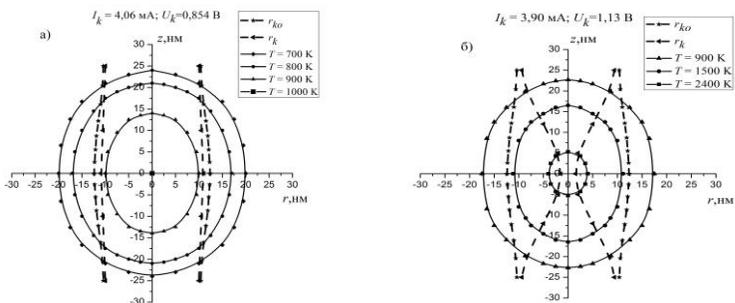


Рисунок 6 – Распределение температуры и границы проводящего канала при $U_0=9,3$ В, $R_0=2$ кОм а) при $t=28$ мкс; б) при $t=84$ мкс

В четвертом разделе сделаны выводы по главе.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе. В частности:

1. Предложена модель, при которой рассматривается возможность плавления окисла NiO при пробое джоулевым нагревом, и приход никелевых ионов за счет подвижности в жидкости в сильном электрическом поле к никелевым фрагментам, что создает сплошной проводящий канал при одновременном уходе кислорода из канала в виде никелевых вакансий.

2. Для подтверждения расплавления NiO был проведен численный расчет для температуры и плотности тока с учетом всех факторов пространственного, временного и фазового изменения канала переключения.

3. Динамическая модель развития цилиндрического канала показала на плавление окружающего NiO с расширением канала при начальных радиусах более 1–2 нм. Существенное влияние на этот процесс оказывает паразитная емкость электродов даже при значении $5 \cdot 10^{-2}$ пФ. Нагрев канала в состоянии «ON» при токах, близких к пороговым, дает значение температуры в канале 1200 – 1400 К. Переход в высокоомное состояние осуществляется диффузией в канал никелевых вакансий, имеющих существенно больший коэффициент диффузии по сравнению с диффузией никеля и кислорода. Время диффузионного перекрытия канала при постоянной температуре в канале и окружающем NiO 800–1200 К составляет $5,5 \div 15$ нс, что существенно выше времени установления температуры.

4. Проведено уточнение полученных результатов с учетом неоднородного распределения температуры по толщине и радиусу структуры, что ведет к неоднородности коэффициентов

электропроводности, теплопроводности и диффузии и изменения радиуса и распределения тока по толщине структуры. Для этого численно решалась система нелинейных дифференциальных уравнений типа теплопроводности для температуры, электрического поля и концентрации диффузионных носителей с изменением агрегатного состояния.

5. Были разработаны и протестированы численные алгоритмы, существенно уменьшающие число операций. Это неравномерный, увеличивающийся по радиусу шаг, что уменьшило число пространственных ячеек на два порядка. Далее был разработан и протестирован абсолютно устойчивый явно-неявный перемежающийся метод прохода счетной области, что еще на 2 порядка уменьшило число операций. Кроме того, был использован разный временной шаг при расчете диффузии и температуры с потенциалом с периодическим уточнением температуры, которая определялась с малым временным шагом.

6. Проведенные исследования показали, что тепловые процессы с расплавлением NiO и ростом проводящих фрагментов за счет прихода никеля в канал, а также теплоиндуцированное диффузионное окисление никеля в канале в твердом состоянии является решающим фактором переключения структуры Pt/NiO/Pt.

7. Предложенные модели электрической формовки и переключения могут быть достаточно универсальными и определять эти процессы в других переключаемых структурах на основе переходных металлов (V, Ti, Nb, Ta и др.).

8. Для обратного перехода из состояния «ON» в состояние «OFF» сильная неоднородность температуры по радиусу и толщине структуры при протекании тока в состоянии «ON» приводит к еще большей неоднородности коэффициента диффузии. В результате диффузионный процесс, имеющий нелокальный характер, сильно усложняется и не может быть описан упрощенной моделью.

9. Время окисления канала составляет порядка миллисекунды при токах, близких к пороговым и резко уменьшается на порядок величины при увеличении тока на 10%. На процесс перехода в «OFF» состояние оказывает влияние условия формирования предельных токов перехода (подача импульса напряжения на структуру, задание тока внешней цепью или подача напряжения через балластное сопротивление). Во всех случаях необходимо обеспечить пороговый ток через структуру при ее нагретом состоянии, когда ее сопротивление увеличивается в $2 \div 2,5$ раза при средней температуре в канале около 1000 К.

Основные результаты в полном объеме отражены в публикациях:

Статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

1. Сысун А. В., Сысун И. В. Тестирование экономических итерационных схем для двумерного уравнения типа Пуассона // Вестник Воронежского государственного технического университета . – 2013. – № 6-2. – С. 117-120.

2. И. В. Сысун, В. И. Сысун, П. П. Борисков. Диффузионный механизм окисления никеля в проводящем канале переключающей структуры Pt/NiO/Pt // Уч. зап. ПетрГУ. Естественные и технические науки. – 2015. – № 4 (149). – С. 110-114

3. И. В. Сысун, В. И. Сысун, П. П. Борисков. Моделирование процесса электроформовки униполярной переключающей структуры с памятью Pt/NiO/Pt // Журнал технической физики. – 2016. – Вып. 5. – С. 9-14.

Материалы и тезисы конференций:

1. Сысун И. В., Стефанович Т. Г., Стефанович Г. Б. Рост наноразмерного металлического канала в оксидной матрице // XXIV конференция "Современная химическая физика", Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2012 г. – 2012. – С. 273.

2. Сысун И. В., Стефанович Т. Г., Стефанович Г. Б. Физико-химические аспекты создания оксидных гетероструктур наноразмерного масштаба // XXIV конференция "Современная химическая физика", Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2012 г. – 2012. – С. 277.

3. Сысун И. В., Сысун В. И., Борисков П. П. Исследование процесса электрической формовки RERAM структуры Pt/NiO/Pt. Материалы конференции ФАГРАН-2015, ВГУ, Воронеж 10-14 ноября 2015 г., стр. 293-294.

Список цитируемой литературы:

1. Wong H.-S. P. Metall-Oxide RRAM // Proceedings of the IEEE. — 2012. —V.100. — №6 — pp. 1951 – 1970.

2. Son J. Y., Shin Y.-H. Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films // Appl. Phys. Lett. 2008. V.92. P. 222106.

3. Karakasidis T. and Meyer M. Grain-boundary diffusion of cation vacancies in nickel oxide: mA molecular-dynamics study // Phys. Rev. B. – 1997. – V.55. – p. 13853.

4. O'Keefe M., Moore W. J. Diffusion of oxygen in single crystals of nickel oxide // J. Phys. Chem. – 1961. – V.65(8). – pp. 1438–1439.

5. Dearnaley G., Morgan D. V., Stoneham A. M. A model for filament growth and switching in amorphous oxide films // Journal of Non-crystalline solids. – 1970. – V.4. – p. 593.

6. Russo U., Ielmini D., Cagli C., Lacaita A. L. Self-Accelerated Thermal Dissolution Model for Reset Programming in Unipolar Resistive-

Switching Memory (RRAM) Devices // Electron Devices, IEEE Transactions. – 2009. – V.56(2). – pp. 193–200.

7. Cagli, C., Nardi, F., Ielmini, D. Modeling of Set/Reset Operations in NiO-Based Resistive-Switching Memory Devices - Electron Devices // IEEE Transactions on – 2009. – V.56(8). – pp. 1712–1720.

8. Jia Z., Wang L., Zhang N., Ren T. and Liou J. J. Effects of anode materials on resistive characteristics of NiO thin films // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 102. – p. 042901.

9. Воробьев Г. А., Еханин С. Г., Несмелов Н. С. Электрический пробой твердых диэлектриков // Физика твердого тела. – 2005. – том 47, вып.6. – с. 1042.

10. Park G.-S., Li X.-S., Kim D.-C., Jung R.-J., Lee M.-J. and Seo S. Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film//Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – p. 222103.

11. Lee M.-J., Kim S. I., Lee C. B., Yin H., Ahn S.-E., Kang B. S., Kim K. H., Park, J. C., Kim C. J., Song I., Kim S. W., Stefanovich G. B., Lee J. H., Chung S. J., Kim Y. H., Park Y. // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V.19. – p. 1587–1593.

12. Самарский А. А. Численные методы математической физики / Самарский А. А., Гулин А. В. – Москва, 2003. – 316 с.

13. Kinoshita K., Tsunoda K., Sato Y., Noshiro H., Yagaki S., Aoki M. and Sugiyama Y. Reduction in the reset current in a resistive random access memory consisting of NiO_x brought about by reducing a parasitic capacitance // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V.93. – p. 033506

14. Зайцева А. В., Зайцев В. Б., Левшин Н. Л., Форш П. А., Хлыбов С. В., Юдин С. Г. Структура и электрофизические свойства пленок жидких кристаллов, изготовленных по ленгмюровской технологии.// Физика твердого тела – 2014 – т. 56, вып.2 – с. 371.

Подписано в печать 00.00.2016. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.

Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. № 50

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ

185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33