

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ  
ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. Тананаева  
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209  
Факс (815 55) 6-16-58, тел. (815 55) 79-549, 75-295  
E-mail [office@chemy.kolasc.net.ru](mailto:office@chemy.kolasc.net.ru)  
ОКПО 04694169, ИНН 5101100177, ОГРН 1025100508597

17.05.2016 № 230-2174/211  
На № 20.1/1692 от 18.09.2016

«УТВЕРЖДАЮ»

Временно исполняющий обязанности  
директора Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Института химии и  
технологии редких элементов и  
минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)



д.х.н. С. А. Кузнецов

« 17 » мая 2016 г.

**Отзыв ведущей организации**

о диссертации Бутэ Ирины Владимировны «Процессы теплопроводности и диффузии в эффекте резистивного переключения с памятью в тонкопленочных оксидных структурах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

**Актуальность темы диссертации.** Диссертация Бутэ Ирины Владимировны посвящена исследованию процессов теплопроводности, диффузии и распределения тока в тонкопленочной структуре Pt/NiO/Pt в эффекте резистивного переключения. Данные структуры являются перспективными материалами для создания микросхем памяти в области хранения и обработки информации и обладают преимуществами перед ферромагнитными, сегнетоэлектрическими и халькогенидными устройствами за счет меньших токов и напряжения записи, стирания и считывания информации, простоты изготовления и улучшения эксплуатационных характеристик.

Однако физические механизмы переключения в оксидных структурах до сих пор не выяснены. Экспериментально установленными фактами являются образование узкого проводящего канала порядка десятка нанометров за время менее 1 нс при напряжении пробоя

2÷4 В, сохранение низкоомного состояния ~ 100 Ом и переход в высокоомное состояние ~ 20 кОм за время ~ 1нс подачей на структуру тока, близкого к току ограничения припробоя порядка единицы мА. Причем параметры переключения, приведенные в различных экспериментальных работах, значительно различаются и зависят от параметров структуры, электрической схемы и величины тока ограничения пробоя, паразитной емкости подводов и т.д. В литературе имеется ряд теоретических предположений механизмов перехода, основанных на упрощенных моделях. Один из них – электронные процессы без изменения структуры окисла. Однако эксперимент указывает на наличие никелевых фрагментов и мини-каналов, исчезающих при переходе в высокоомное состояние и медленность (до миллисекунд) этого перехода, а также металлический характер проводимости низкоомного состояния. Второй механизм имеет тепловой характер и связан с перестройкой структуры окисла в проводящем канале за счет диффузии никеля или кислорода. Однако низкое значение коэффициента диффузии атомов в твердом теле не может объяснить малое (менее 1 нс) время перехода в проводящее состояние.

Таким образом, в литературе имеются ряд противоречий и неясностей в данных по исследованию процессов теплопроводности, диффузии и распределения тока в тонкопленочных структурах Pt/NiO/Pt. В этой связи требуются дополнительные идеи для модернизации моделей перехода, аналитические и численные проверки этих идей в реальной структуре без упрощений с учетом неоднородности параметров и нелинейности уравнений. Решению этих актуальных проблем посвящена диссертация И. В. Бутэ.

Таким образом, тема диссертации Бутэ И. В. актуальна как с научной, так и с практической точки зрения, а проведенное исследование позволит прогнозировать характеристики приборов на стадии их разработки.

### Содержание работы

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

Во введении обоснована актуальность исследования, обозначены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приводятся положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обширный обзор литературы по тематике диссертации. Глава включает в себя шесть разделов. В первом разделе приведен обзор существующих видов электронной памяти. Во втором разделе описаны структура и принципы работы памяти на основе эффекта резистивного переключения в оксидах. В третьем разделе описаны

эксперименты и модельные представления переключения в окиси никеля. В четвертом разделе приведен обзор физических параметров, составляющих структуру. В пятом разделе рассмотрены процессы переноса атомов, ионов и их вакансий в NiO. В шестом разделе представлены выводы по обзору, возможные механизмы переходов в структуре, поставлены задачи исследования.

Во второй главе описан проведенный эксперимент по получению и исследованию конкретной Pt/NiO/Pt структуры. Структура получена по типовой технологии с применением современной аппаратуры. Окись никеля наносилась магнетронной системой AJA OrionPhase II J. Стехиометрия пленки определялась измерением ее сопротивления. Точный анализ состава пленки определялся энерго-дисперсионным спектрометром Hitachi SU-1510. Корректировка толщины пленки проводилась методом эллипсометрии. Платиновые контакты получены нанесением резиста с последующим отжигом и экспонированием в оптическом литографе  $\mu$ PG-101 по шаблону и дальнейшим магнетронным напылением платины, после чего lift-off процессом удалялись не экспонированные участки. Вольт-амперные характеристики снимались с помощью стенда на основе источника-измерителя Keythley. Во втором разделе главы проведены аналитические оценки процессов в структуре по упрощенным моделям. Предполагалось однородное по оси распределение температуры и параметров структуры. Показано высокое значение температуры на оси канала и расширение зоны расплавления до установившегося значения, сильно зависящего от паразитной емкости электродов, обнаружен эффект отсутствия плавления и расширения канала при его малом радиусе после пробоя (менее  $1\div 2$  нм). Оценено время радиального установления температуры (менее  $10^{-9}$  с) и сравнимое с ним время разряда паразитной емкости. Время диффузии никелевых вакансий при переходе в высокоомное состояние существенно больше (до единицы миллисекунд). Полученные оценки являются новыми и качественно подтверждают принятые автором модели образования канала за счет расплавления NiO и его деградации за счет диффузии в канал никелевых вакансий.

В третьей главе описана использованная в диссертации методика численного моделирования. Методика позволяет учитывать потери тепла на расплавление и потери вакансий на окисление. Рассматривается система уравнений для температуры, потенциала и концентрации никелевых вакансий с коэффициентами, зависящими от температуры, и подвижными границами расплава NiO, окисления никеля в канале за счет прихода никелевых вакансий. Система имеет сложный вид с различной на несколько порядков временной зависимостью температуры и концентрации вакансий. Ввиду малого начального радиуса канала шаг по координате должен быть мал, что совместно с необходимым большим временем расчета диффузии приводит к практически неосуществимому большому времени счета. Для

существенного сокращения числа арифметических операций автором предприняты следующие меры:

— принят переменный, возрастающий от канала шаг по координате « $h$ », уменьшающий время счета на 2 порядка;

— принят ускоренный явно-неявный двухсторонний перемежающийся метод обхода счетной области сначала слева-направо, снизу-вверх, затем справа-налево, сверху-вниз, при котором компенсируются ошибки I-го порядка. Данный метод является абсолютно устойчивым и позволяет увеличить шаг по времени до значений  $\tau=(0.1\div 0.3)h$ , в то время как при типовом методе Зейделя этот шаг равен  $\tau=h^2/4$ . Предварительно этот метод был протестирован на аналитически решаемых задачах теплопроводности;

— введен безразмерный вид параметров и переменных, а также компьютерные переменные, уменьшающие время счета.

**В четвертой главе** проведено численное моделирование перехода в низкоомное состояние при пробое структуры Pt/NiO/Pt. Размеры структуры и схема питания принимались равными экспериментальным. Численно решалась система уравнений для температуры и потенциала. Приводится алгоритм счета для дискретизации производных с нелинейными коэффициентами с использованием консервативного интегро-интерполяционного метода. Результаты расчета приведены в виде пространственного распределения тока и температуры в отдельные моменты времени расширения канала, а также в виде графиков зависимости радиуса канала и тока в нем от времени. Результаты расчета указывают на высокую (свыше 3000 К) температуру в центре канала, сильную неоднородность температуры по длине канала и сужение токового канала к электродам. Радиальное распределение устанавливается за  $0.2\div 0.3$  нс. Всего проделано около 10 вариантов расчета при различных паразитных емкостях и токах ограничения источника питания. Определен минимальный начальный радиус канала  $r_{\min}\approx 1.6$  нм, при котором не достигается температура плавления окисла и расширение канала отсутствует. Показан существенный вклад паразитной емкости в ток пробоя. Установлено, что радиус канала, средняя температура в канале и его сопротивление определяются максимальным током в процессе развития канала. Подобраны приближенные аналитические выражения для этих величин полностью определенные током источника и паразитной емкостью. В конце главы проведено сравнение численных расчетов с упрощенными моделями и экспериментом. Расчетные значения радиуса канала близки к результатам эксперимента в самой работе и другим экспериментальным работам, где производилось измерение паразитной емкости.

**Пятая глава** посвящена моделированию диффузионного окисления проводящего канала при переходе в высокоомное состояние. В качестве исходного состояния канала принят

канал, образованный в режиме формовки. На структуру подавалось напряжение через различные добавочные сопротивления, соответствующие режимам, близким к источнику напряжения, либо источнику тока. Дополнительно к уравнениям для температуры и потенциала совместно решалось диффузионное уравнение для концентрации никелевых вакансий. При этом применялась методика разных интервалов времени для этих уравнений с учетом быстрого установления температуры при медленном движении границы окисления. Результаты вычислений представлены в виде пространственного распределения температуры в структуре и границы канала в процессе окисления. Канал перекрывался в виде перетяжки в его центральной части при установлении начального тока в канале выше порогового, значение которого близко к максимальному току при образовании канала при переходе в низкоомное состояние. Это соответствует литературным данным и данным эксперимента автора. Время перекрытия канала также соответствует литературным данным и составляет около миллисекунды. Однако при увеличении тока выше порогового это время сильно уменьшается. Показана сильная неоднородность температуры по радиусу и толщине структуры, что приводит к еще большей неоднородности коэффициента диффузии. В результате диффузионный процесс, имеющий нелокальный характер сильно усложняется и не может быть описан упрощенной моделью. Показано влияние на процесс перехода условий формирования тока. При подаче импульса напряжения из-за большого начального тока происходит быстрый рост температуры и ускоряется диффузия. Затем из-за роста сопротивления ток уменьшается, и диффузия сильно замедляется. Для надежного перекрытия требуется превышение начального тока над пороговым. При подаче импульса тока (или при большом добавочном сопротивлении) уменьшается начальный нагрев из-за низкого сопротивления канала. Но если диффузия началась, процесс будет ускоряться за счет увеличения плотности тока. 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.

Завершает работу заключение, в котором сформулированы основные результаты и выводы, 4 приложения и список литературы.

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

1. Предложены и разработаны новые механизмы образования и разрушения канала в процессах переключения в оксидных структурах.
2. Предложена и численно реализована наиболее полная математическая модель этих механизмов на основе теплофизических, диффузионных и электрических процессов.

3. Разработан и протестирован абсолютно устойчивый высокоскоростной явно- неявный перемежающий метод прохода счетной области в ходе реализации программы моделирования.

4. Получены и проанализированы пространственные и временные характеристики проводящего канала в ходе его образования и разрушения в процессах переключения в оксидных структурах с памятью при различных токовых режимах.

**Практическая значимость работы** заключается в следующем:

Построена адекватная модель процесса униполярного резистивного переключения. При этом предложенные в диссертации аналитические выражения для параметров канала, подтвержденные проведенным полным (неупрощенным) численным моделированием, дают возможность экспериментаторам прогнозировать синтез и реализацию ячеек памяти на основе оксидов металлов с заданными характеристиками и повышенной надежностью на начальной стадии их разработки.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается физической обоснованностью предложенной модели переключения структуры, математической обоснованностью численного моделирования с учетом возможных факторов и согласованностью полученных результатов с экспериментальными данными автора и других работ.

#### **Замечания**

Положительно характеризуя работу И. В. Бутэ в целом, можно высказать и некоторые замечания:

1. Во «Введении», в разделе «Актуальность работы» не охарактеризован избранный метод исследования, а также объект исследования. Упоминается лишь в целом о преимуществах использования оксидных пленок для процесса униполярного резистивного переключения. Во «Введении» диссертации в разделе «Краткое содержание работы» (стр. 10-12) диссертант один к одному перечисляет пункты раздела «Содержание работы» (стр. 2-3). Раздел «Краткое содержание работы» необходимо было представить также, как в автореферате, с тем чтобы при его прочтении можно было понять суть материала, изложенного в главах. В том виде, в каком представлен этот раздел в диссертации, он не несет никакой информации, а просто дублирует «Содержание работы».

2. В диссертационной работе предложена модель расширения проводящего канала в структуре NiO за счет плавления окисла джоулевым нагревом первоначально образованного стримерным пробоем узкого проводящего канала (мостика) диаметром единицы нанометров. Однако механизм образования этого узкого проводящего пути при пробое в диссертации не рассмотрен.

3. Утверждение, что в работе «впервые предложены и разработаны механизмы образования и разрушения канала в процессах электрической формовки и переключения в оксидных структурах» (см. автореферат, стр. 5, п.1 раздела «Научная новизна») не совсем верно. Эти механизмы взяты из литературных данных (см. «Выводы к литературному обзору», стр. 58 диссертации). Правильнее было бы указать, что в работе было произведено уточнение этих механизмов. На стр. 12 автореферата указано, что «При моделировании необходимо дополнительно учитывать фазовые переходы на границе проводящий канал-диэлектрик». Из текста автореферата и диссертации непонятно, были ли учтены эти фазовые переходы.

4. Вывод 7 (автореферат, стр. 22) «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.)» некорректен, так как в данной работе не проводились исследования других структур, кроме Pt/NiO/Pt. В выводах должна быть изложена суть научных результатов, полученных автором. Это утверждение необходимо исключить из выводов работы, его можно было бы привести в разделе «Практическая значимость» в качестве предположения.

5. Слишком мелкие надписи на рисунках в автореферате и в диссертации: все рисунки автореферата, а также рис. 1.9, 1.23 диссертации. На рис. 4.2-4.8 и рис. 5.1-5.3 не обозначены границы электродов, что затрудняет восприятие информации. Обозначение рисунков в тексте и подписи к рисункам выполнены не в едином стиле: например, рис. 1.23 и подпись к нему. Текст автореферата и диссертации изобилует досадными опечатками, пропусками слов, пунктуационными, орфографическими и грамматическими ошибками. Встречаются также и неудачные выражения. Например, стр. 28 диссертации «рост кислорода в пленке», стр. 14 автореферата «уход кислорода в виде никелевых вакансий», стр. 39 диссертации: подпись к рис. 1.20 «Изменение ионов соотношения  $O_2$ », стр. 39 диссертации «Кислород взаимодействовал с 2-мя  $Ni^{2+}$ , переводит их в  $Ni^{3+}$  и вакансию  $Ni$ :», далее приводится химическая реакция. Нет необходимости описывать словами химическую реакцию, которая приводится тут же в тексте, тем более, приводить описание с грамматическими ошибками. Такое количество досадных недоработок ухудшает впечатление о работе.

### Заключение

Диссертационная работа Бутэ И. В. «Процессы теплопроводности и диффузии в эффекте резистивного переключения с памятью в тонкопленочных оксидных структурах» представляет собой квалифицированное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Приведенные выше замечания не влияют на общую высокую оценку работы.

Результаты, полученные диссертантом, представляют несомненный интерес, как в научном, так и в прикладном значении. Основные положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации вполне обоснованы.

Автореферат хорошо и достаточно точно отражает содержание диссертации.

Работа апробирована на трех международных и всероссийских конференциях, по ее результатам опубликованы три статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ. Диссертация в целом представляет собой научный труд, в котором содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физической электроники.

Диссертация отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (пункт 9 Постановления Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 «О порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор Ирина Владимировна Бутэ заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Доклад Бутэ И. В. по диссертационной работе был заслушан, обсужден и одобрен на объединенном научном семинаре лаборатории материалов электронной техники и секции Ученого совета ИХТРЭМС КНЦ РАН «Химия и технология новых материалов» 17 мая 2016 г., протокол № 7.

**Отзыв составили:**

Заведующий лабораторией материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН,  
д.т.н. М. Н. Палатников (Михаил Николаевич Палатников).

г. Апатиты, Мурманская область, Академгородок д. 26а.  
E-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru Тел.(81555) 79-395.



Старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники  
ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.ф.-м.н., Н. А. Теплякова (Наталья Александровна Теплякова).

г. Апатиты, Мурманская область, Академгородок д. 26а.  
E-mail: tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru Тел.(81555) 79-118

