

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной
электроники» (АО «НИИМЭ»)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Московский физико-технический институт
(государственный университет)» (МФТИ)

На правах рукописи

ЗАХАРОВ ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ

**ЭФФЕКТ ОБРАТИМОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО
ОКСИДА КРЕМНИЯ**

Специальность 05.27.01 –

твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Итальянцев А.Г.

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭФФЕКТА ОБРАТИМОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ.....	15
1.1. Обзор эффектов обратимого переключения проводимости в тонких диэлектрических плёнках.....	15
1.2. Первичные исследования переключения проводимости в тонких плёнках SiO ₂ с локальным нарушением стехиометрии.....	20
1.3. Анализ существующих модельных представлений механизма переключения проводимости в тонких плёнках SiO ₂ с локальным нарушением стехиометрии	32
1.4. Переключение проводимости в тонких плёнках оксида кремния с нестехиометрическим составом во всём объеме.....	40
1.5. Выводы по первой главе.....	44
ГЛАВА 2. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ SiO ₂ С ПОЗИЦИЙ ДИФФУЗИОННО-ЛИМИТИРУЕМЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕСТРОЕК.....	48
2.1. Экспериментальный базис модельных представлений.....	49
2.2. Феноменология эффекта ОПЭП в тонких плёнках SiO ₂ с локальным нарушением стехиометрии.....	52
2.3. Основные уравнения количественной модели. Допущения и приближения	59
2.4. Расчёт объёмного распределения температуры в области филамента проводимости.....	62
2.5. Первое приближение решения основных уравнений количественной модели	68
2.6 Оптимизация значений параметров уравнений количественной модели и сопоставление с экспериментом.....	71
2.7. Выводы по второй главе.....	79
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕСТОВЫХ СТРУКТУР.....	80
3.1. Тестовые структуры на основе SiO ₂	80
3.2. Тестовые структуры на основе SiO _x	86

3.3. Измерение электрических характеристик	97
3.4. Исследование состава активного слоя	100
3.5. Выводы по третьей главе	105
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ SiO_x.....	106
4.1. Переключение проводимости в структурах с индуцированным локальным нарушением стехиометрии вблизи вакуумированной торцевой поверхности активного слоя	107
4.2. Эффект ОПЭП в исходно нестехиометрическом SiO _x . Влияние химического состава активного слоя и материала электродов	110
4.3. Масштабирование тестовых структур с исходно нестехиометрическим оксидом кремния	120
4.4. Температурные характеристики эффекта в исходно нестехиометрическом оксиде кремния	125
4.5. Принципиальные различия эффектов ОПЭП для исходного и индуцированного электроформовкой SiO _x	134
4.6. Выводы по четвёртой главе	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	140
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	141
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	144
ПРИЛОЖЕНИЕ	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Предмет диссертации относится к исследованию материаловедческих, технологических и приборных задач в области изучения скачкообразного обратимого изменения поперечной и продольной электрической проводимости в тонких диэлектрических пленках.

Научная актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что исследования эффекта обратимого переключения электрической проводимости (ОПЭП) в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния (SiO_x , где $x < 2$), предшествующие диссертационной работе, привели к выявлению новых, до сих пор недостаточно изученных сопутствующих ему закономерностей, не наблюдающихся при переключении проводимости в пленках других активных материалов, используемых для построения структур энергонезависимой памяти, например, оксидов переходных металлов. К таким закономерностям относятся, прежде всего, зависимости фазовых перестроек в матрице нестехиометрического SiO_x , приводящие к появлению и исчезновению поперечной проводимости в пленках, от крутизны передних и задних фронтов, а также амплитуды и длительности «записывающих» и «стирающих» информационные биты логических «1» и «0» электрических импульсов.

Несмотря на то, что первое экспериментальное описание эффекта ОПЭП в тонких плёнках оксида кремния было дано еще в конце 60-х годов XX в., его интенсивное изучение началось сравнительно недавно. Исследования, начатые американской научной школой в 2008 году, породили целый ряд вопросов как с точки зрения механизмов и моделей этого эффекта, так и с точки зрения физико-технологической базы для практической реализации приборных структур памяти на его основе.

Изучаемый в диссертационной работе эффект, как и в случае с оксидами переходных металлов, состоит в обратимом изменении продольной или поперечной электрической проводимости тонкой диэлектрической плёнки

(активного слоя) под действием электрического поля. Справедливо считается, что механизм ОПЭП связан с химическими и структурными изменениями в активном материале. На данный момент достоверно известно, что переключение проводимости в нестехиометрическом оксиде кремния обусловлено образованием и разрушением сильно локализованных каналов проводимости, т.е. филаментов, диаметр которых составляет доли микрона. Однако, в отличие от оксидов переходных металлов, для эффекта на пленках SiO_x эволюция филамента не зависит от материала электродов и не может быть объяснена только с позиции стока – истока кислородных вакансий на границу раздела активного слоя с электродом конденсаторной структуры. Модели проводимости SiO_x , построенные «по аналогии» с моделями для переходных металлов не объясняют совокупность известных экспериментальных данных. Кроме того, малый размер филаментов во многом затрудняет применение прямых методов исследования их состава. Как следствие до сих пор нет единого мнения о природе центров проводимости, образующих филаменты, отсутствуют модельные представления, которые с единых позиций объясняют механизм ОПЭП и сопутствующие ему эффекты в тонких плёнках SiO_x , включая зависимость проводимости от параметров электрических импульсов и предыстории формирования SiO_x .

С прикладной точки зрения актуальность работы обусловлена использованием эффекта переключения проводимости в тонких плёнках для создания значимого и востребованного класса электронных приборов – микросхем энергонезависимой резистивной памяти (Resistive Random Access Memory, ReRAM). Обычно в качестве активных материалов конденсаторной структуры, являющейся элементом хранения информации ReRAM, используются материалы несвойственные «классической» кремниевой электронике, что может приводить к проблемам технологического характера или угрозе загрязнения. На их фоне нестехиометрический оксид кремния отличается идеальной совместимостью с технологией кремниевой микро- и наноэлектроники. Кроме того, технологические процессы формирования пленок на основе двуокиси кремния относятся к наиболее изученным процессам в микроэлектронике,

поскольку лежат в ее основе. В связи с этим, построение ReRAM на основе пленок двуоксида кремния в том или ином ее виде может рассматриваться как приоритетное направление в создании приборов такого типа, а задачи, направленные на изучение эффектов в структурах ReRAM на основе SiO_x – как актуальные задачи перспективной микроэлектроники.

Таким образом, тема диссертационной работы актуальна как с точки зрения физических проблем материаловедения, так и с точки зрения приложения к решению технологических и приборных задач.

Часть исследований, результаты которых изложены в третьей главе, проведены в рамках НИР «Исследование конструктивно-технологических решений создания сверхбольших интегральных схем энергонезависимой памяти с повышенным быстродействием на основе применения материалов с управляемыми электрофизическими характеристиками», проводимой в ОАО «НИИМЭ и Микрон» по гос. контракту №14411.169999.11.124 от 19.03.2014.

Цель работы и задачи исследований

Цель диссертационной работы – теоретические и экспериментальные исследования механизма обратимого переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния для создания основ разработки технологии перспективных изделий электроники, в частности элементов резистивной памяти, максимально совместимых с технологическими методами кремниевой микроэлектроники.

В диссертационной работе решаются следующие задачи:

- проводится теоретический анализ эффекта обратимого переключения электрической проводимости, включая численное решение уравнения теплопроводности для оценки объемного распределения температуры в тестовых структурах на основе оксида кремния, а также динамики их переключения;
- разрабатываются модельные представления, которые с единых позиций объясняют механизм и явления, сопутствующие эффекту переключения электрической проводимости в тонких плёнках стехиометрического оксида

кремния, имеющих локальные нарушения стехиометрии на вакуумированной поверхности;

- разрабатываются конструкции и технологии изготовления тестовых структур в виде плоских конденсаторов на основе тонких плёнок оксида кремния;
- экспериментально исследуются ВАХ изготовленных тестовых структур, в частности, исследуются температурные зависимости ВАХ структур на основе тонких плёнок оксида кремния, имеющих исходно нестехиометрический состав во всём объеме;
- проводится статистическая обработка экспериментальных результатов, связанных с переключением проводимости тонких пленок SiO_x .

Научная новизна

- Построена оригинальная феноменологическая модель, описывающая фазовые превращения в SiO_x -матрице, индуцированной электроформовкой вблизи открытой поверхности тонкой (10–60 нм) плёнки SiO_2 . В основу таких фазовых превращений положено диффузионно-лимитируемое взаимодействие многокомпонентного твёрдого раствора подвижных точечных дефектов типа Si_i , Si_o и V_o с кластерами кремния в SiO_2 , впервые позволившее адекватно прогнозировать экспериментально наблюдаемое изменение степени дисперсности коллектива Si-включений и связанное с ней состояние продольной и поперечной электрической проводимости SiO_x .
- Впервые разработана количественная модель динамики изменения размеров кремниевых включений в неизотермическом процессе локальных фазовых перестроек в SiO_x -матрице, позволяющая с единых позиций описать зависимость степени дисперсности Si-включений и связанной с ней электрической проводимости от амплитуды, длительности и крутизны заднего фронта электрического импульса перезаписи. Модель включает систему уравнений, в том числе уравнение массового баланса на поверхности Si-кластера при его обмене точечными дефектами с их твердым раствором, а также уравнение для изменения температуры в области филамента.

- Впервые экспериментально установлены размерные и электрофизические характеристики филаментов в исходно нестехиометрических пленках SiO_x в низкоомном состоянии, включая их диаметр – оценка сверху 600 нм, удельное электрическое сопротивление $2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, а также «металлический» характер температурной зависимости электрического сопротивления в диапазоне температур 298–398 К с температурным коэффициентом сопротивления филамента $2,1 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} , что позволяет прогнозировать минимальный топологический размер элемента хранения памяти на основе SiO_x , а также электрическую проводимость в состоянии логической «1» в диапазоне рабочих температур.
- Впервые установлено, что ReRAM на основе исходного и индуцированного SiO_x обладают различными механизмами потери логических состояний на верхней границе рабочих температур: ReRAM на основе исходного SiO_x характеризуется неустойчивостью логической «1», ReRAM на основе исходного SiO_2 – неустойчивостью логического «0».

Практическая значимость

- Разработана оригинальная приборная структура элемента хранения ReRAM на основе исходно стехиометрической тонкой (10–60 нм) пленки SiO_2 , защищенная патентом на полезную модель №157291, имеющая герметичную полость, которая формируется в технологическом процессе микроэлектроники в конденсаторной структуре, и в отличие от известных аналогов обеспечивающая реализацию устойчивого механизма переключения логического состояния без ее вакуумирования.
- На основе нестехиометрического SiO_x толщиной 20–40 нм впервые получены и экспериментально исследованы элементы резистивной памяти с субмикронными топологическими размерами элемента хранения $0,6 \times 0,6$ мкм близкими к размеру единичного филамента, обладающие напряжениями переключения менее 3 В и «окном памяти», характеризующимся отношением

проводимости в состоянии логической «1» и «0», выше 10^3 с устойчивой работой вплоть до 200°C .

Положения, выносимые на защиту

1. Оригинальная феноменологическая модель, описывающая фазовые превращения в SiO_x -матрице, индуцированной электроформовкой вблизи открытой поверхности тонкой (10–60 нм) плёнки SiO_2 . В основу таких фазовых превращений положено диффузионно-лимитируемое взаимодействие многокомпонентного твёрдого раствора подвижных точечных дефектов типа Si_i , Si_o и V_o с кластерами кремния в SiO_2 , впервые позволившее адекватно прогнозировать экспериментально наблюдаемое изменение степени дисперсности коллектива Si-включений и связанное с ней состояние продольной и поперечной электрической проводимости SiO_x .
2. Количественная модель динамики изменения размеров кремниевых включений в неизотермическом процессе локальных фазовых перестроек в SiO_x -матрице, позволяющая с единых позиций описать зависимость степени дисперсности Si-включений и связанной с ней электрической проводимости от амплитуды, длительности и крутизны заднего фронта электрического импульса перезаписи. Модель включает систему уравнений, в том числе уравнение массового баланса на поверхности Si-кластера при его обмене точечными дефектами с их твёрдым раствором, а также уравнение для изменения температуры в области филамента.
3. Результаты теоретической оценки максимальной температуры в режиме стирания (не менее 1050°C) и электроформовки (не менее 800°C) для трёхслойной конденсаторной структуры с плёнкой SiO_2 , исходно содержащей проводящий канал на вакуумированной торцевой поверхности, выполненные, в отличие от известных расчетов структур на основе SiO_2 , путем решения трехмерного неоднородного уравнения теплопроводности с использованием неявной локально одномерной численной схемы с граничными условиями первого и второго рода, с учетом теплопередачи в виде излучения с вакуумированной поверхности.

4. Комплекс экспериментально установленных размерных и электрофизических характеристик филаментов в пленках с исходной фазой SiO_x в низкоомном состоянии, включая: диаметр филамента – оценка сверху 600 нм, удельное электрическое сопротивление филамента $2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, характер температурной зависимости электрического сопротивления в диапазоне температур 298–398 К – «металлический», температурный коэффициент сопротивления филамента $2,1 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Комплекс характеристик позволяет прогнозировать минимальный топологический размер элемента хранения памяти на основе SiO_x , а также значение уровня электрической проводимости в состоянии логической «1» в диапазоне рабочих температур.
5. Экспериментально установленные температурные зависимости напряжений и токов переключения логических состояний в диапазоне рабочих температур 298–473 К для субмикронных структур ReRAM с исходной нестехиометрической PECVD-пленкой SiO_x , впервые позволившие установить, что структуры ReRAM с исходным и индуцированным SiO_x обладают различными механизмами потери логических состояний на верхней границе рабочих температур: ReRAM на основе исходного SiO_x характеризуется неустойчивостью логической «1», ReRAM на основе исходного SiO_2 – неустойчивостью логического «0».
6. Устройство приборной структуры элемента хранения ReRAM на основе исходно стехиометрической тонкой (10–60 нм) пленки SiO_2 , защищенное патентом на полезную модель №157291, имеющее герметичную полость, которая формируется в технологическом процессе микроэлектроники в конденсаторной структуре, и в отличие от известных аналогов обеспечивающее реализацию устойчивого механизма переключения логического состояния без ее вакуумирования.
7. Конструктивно-технологические результаты, полученные при разработке и изготовлении элементов резистивной памяти на основе нестехиометрического SiO_x толщиной 20–40 нм с субмикронными топологическими размерами элемента хранения (0,6×0,6 мкм), с напряжениями переключения менее 3 В и «окном памяти» выше 10^3 в диапазоне температур вплоть до 200°C.

Личный вклад автора

Все результаты теоретических и экспериментальных исследований, изложенные в главах 2–4, получены соискателем лично либо в соавторстве при его непосредственном определяющем или весомом участии. Тестовые структуры изготовлены сотрудниками ЦКП МФТИ и ПАО «Микрон». Конструкция и технология изготовления субмикронных тестовых структур разработана соискателем в соавторстве с сотрудниками ПАО «Микрон». РЭМ-анализ тестовых структур выполнен ПАО «Микрон» и АО «ЗНТЦ» при непосредственном участии автора. Феноменология эффекта обратимого переключения электрической проводимости разработана лично автором под руководством д.ф.-м.н. Итальянцева А.Г.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях:

- Региональная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наукоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в ВУЗе» (Калуга, 2012);
- 6-ая Всероссийская конференция молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение" имени Ю. В. Дубровского (Черноголовка, 2014);
- 10-ая научно-техническая конференция молодых специалистов Росатома «Высокие технологии атомной отрасли. Молодёжь в инновационном процессе» в рамках Четвертого Международного бизнес-саммита (Н. Новгород, 2015);
- Международная конференция «Интегральные схемы и микроэлектронные модули – проектирование, производство и применение» (Алушта, 2015);
- Международная научно-техническая конференция «Электроника-2015» (Зеленоград, 2015);

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва, 2016); Работа отмечена грамотой за лучший доклад.
- 23-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2016» (Москва, 2016). Доклад отмечен дипломом за 1-е место в конкурсе работ аспирантов по секции «Материалы микро- и нанoeлектроники».
- XI Конференция и X Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ 2016» (Новосибирск, 2016).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 17 научных работах, в том числе 9 тезисов докладов конференций, 7 статей, из которых 3 опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент на полезную модель.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка работ, опубликованных по теме диссертации, списка цитируемой литературы из 123 наименований, приложения и содержит 160 страниц, в том числе 85 рисунков и 6 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы как с научной, так и с прикладной точек зрения; определяется цель и задачи исследования. Сформулированы положения научной новизны и практической значимости, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор по теме диссертации. Излагается и анализируется современное состояние теоретических и экспериментальных исследований в области эффекта ОПЭП оксида кремния. Отмечается, что ни одна из представленных в литературе физико-математических

моделей исследуемого эффекта не способна описать совокупность известных экспериментальных данных.

Представлены систематизированные результаты на начало выполнения диссертационной работы для ReRAM на основе ОПЭП в SiO_x , характеризующие этот вид энергонезависимой памяти как перспективный и конкурентоспособный с ReRAM на основе других активных пленок. В частности среди достоинств элементов памяти ReRAM SiO_2 отмечается низкое энергопотребление (≈ 6 мДж/Гбит), малое время переключения (≈ 50 нс) и высокое потенциально достижимое отношение проводимостей в двух логических состояниях ($> 10^5$). В качестве недостатка ReRAM SiO_2 указывается на сравнительно высокие рабочие напряжения (до 7 В), а также необходимость вакуумирования торцевой поверхности активного слоя.

Элементы памяти ReRAM SiO_x имеют рабочие напряжения менее 3 В и функционируют в условиях атмосферного кислорода. Тем не менее, имеющийся в открытых источниках набор экспериментальных данных недостаточен для исчерпывающего понимания эксплуатационных характеристик ReRAM SiO_x , включая их воспроизводимость, разброс и температурные зависимости.

Вторая глава посвящена разработке феноменологической модели эффекта ОПЭП в тонких плёнках оксида кремния с локальным нарушением стехиометрии, индуцированным электроформовкой. Модель строится с позиций рассмотрения SiO_x как матрицы SiO_2 пересыщенной Si. Рост и распад включений Si как частиц второй фазы рассматривается с позиций распада пересыщенного многокомпонентного твердого раствора подвижных точечных дефектов в матрице стехиометрического SiO_2 . Заключительные параграфы главы посвящены описанию разработки количественной модели. В ней представлены уравнения описания изменения размеров Si включений в фазе SiO_x , расчет объемного распределения температуры и динамики его изменения. Результаты расчета температуры использованы при численном решении уравнений массового баланса, описывающих рост и распад кремниевых включений. Отмечается устойчивость полученных решений по отношению к вариации основных

параметров модели, в том числе использованным коэффициентам диффузии для подвижных частиц твердого раствора, энергиям активации диффузии. На основании сопоставления расчетных результатов с комплексом литературных и оригинальных экспериментальных данных сделано заключение об адекватности разработанной модели, способной с единых позиций описывать и прогнозировать зависимость поперечной электрической проводимости от амплитуды, длительности и крутизны заднего фронта импульсов перезаписи.

В третьей главе представлены конструктивные и технологические аспекты изготовления тестовых структур как на основе исходно нестехиометрических тонких плёнок оксида кремния, так и плёнок с локальным нарушением стехиометрии, индуцированным электроформовкой. Рассмотрены методы измерения электрических характеристик изготовленных структур в условиях вакуума и атмосферного кислорода, а также методы и результаты исследования химического состава их активного слоя.

Четвертая глава содержит результаты экспериментального исследования тестовых структур. Установлен ряд геометрических и электрофизических параметров филамента в исходно нестехиометрических плёнках SiO_x . Получен новый комплекс температурных зависимостей основных электрических характеристик элементов ReRAM SiO_x , позволяющий установить активационный характер процесса переключения в высокоомное состояние.

Систематизированы различия в явлениях развития и разрушения филаментов в структурах с исходно нестехиометрическим составом SiO_x , а также с SiO_x -областями, образованными в открытых областях SiO_2 при электроформовке.

В заключении представлены основные научные и практические результаты диссертационной работы.

Приложение содержит патент на полезную модель.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭФФЕКТА ОБРАТИМОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ

1.1. Обзор эффектов обратимого переключения проводимости в тонких диэлектрических плёнках

Эффект обратимого переключения электрической проводимости (ОПЭП) наблюдается в тонких (до нескольких десятков нанометров) диэлектрических плёнках, находящихся под действием электрических импульсов. При этом установленная проводимость может сохраняться длительное время после выключения данных импульсов. Таким образом, эффект ОПЭП находит своё применение в элементах энергонезависимой памяти. Экспериментальное описание эффекта впервые было дано еще в конце 60-х годов XX в. [1–4], но вследствие стремительного развития полупроводниковых постоянных запоминающих устройств (ПЗУ) широкого распространения он не получил. Однако сегодня, когда характеристики полупроводниковых ПЗУ не успевают следовать растущим требованиям, предъявляемым к энергонезависимой памяти, эффект ОПЭП приобретает всё большую актуальность [5–16].

Под действием электрических импульсов в тонких плёнках возникает электрическое поле, электрический ток и, соответственно, джоулево тепло. Различными сочетаниями этих факторов обусловлено разнообразие эффектов ОПЭП [17]. С точки зрения полярности воздействующих электрических импульсов различают две большие группы: биполярный и униполярный эффекты переключения. Рассмотрим их более подробно.

1) **Биполярный эффект** переключения зависит от полярности приложенного электрического поля и, как правило, связан с дрейфом ионов в тонкой плёнке – активном слое. Происходящие при этом изменения химического состава активного слоя приводят к возникновению или исчезновению каналов

проводимости в нём. Биполярный эффект переключения может быть обусловлен электромиграцией катионов, анионов, либо их сочетанием.

Биполярный эффект ОПЭП, происходящий с участием *катионов*, наблюдается в несимметричных конденсаторных структурах. Такие структуры содержат электрод из химически активного материала (серебро, медь), электрод из химически инертного материала (например, платина, иридий), а также активный слой, материал которого представляет собой твёрдый электролит, обеспечивающий высокую подвижность ионов активного металла. Среди материалов, используемых в качестве активного слоя, наибольшее распространение получили халькогениды, а именно сульфиды цинка, серебра [18], селенид германия [19] и др.

В общем случае процессы формирования канала проводимости в активном слое, т.е. электроформовка, а также переключение в высоко проводящее состояние (логическая «1»), т.е. запись, протекают в три стадии:

1. Растворение химически активного электрода, который выступает в роли анода, согласно реакции



где Me – атом химически активного электрода, z – степень окисления растворённого катиона, e^- – электрон;

2. Электромиграция катионов в сторону инертного электрода, который выступает в роли катода;

3. Химическое восстановление растворённых катионов на поверхности инертного катода согласно реакции



Таким образом, на поверхности катода формируется металлический канал проводимости (филамент), растущий преимущественно в сторону анода. В результате, достигнув анода, филамент переводит конденсаторную структуру в состояние логической «1», которое сохраняется после выключения электрического поля.

Процесс переключения в слабо проводящее состояние (логический «0»), т.е. стирание, протекает в обратной последовательности при смене полярности электрического поля. При этом наряду с током через филамент также протекает электрохимический ток, связанный с растворением филамента и его частичным разрушением.

На рис. 1.1 проиллюстрированы рассмотренные выше процессы переключения и соответствующие им ВАХ для структуры $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,3}\text{Se}_{0,7}/\text{Pt}$.

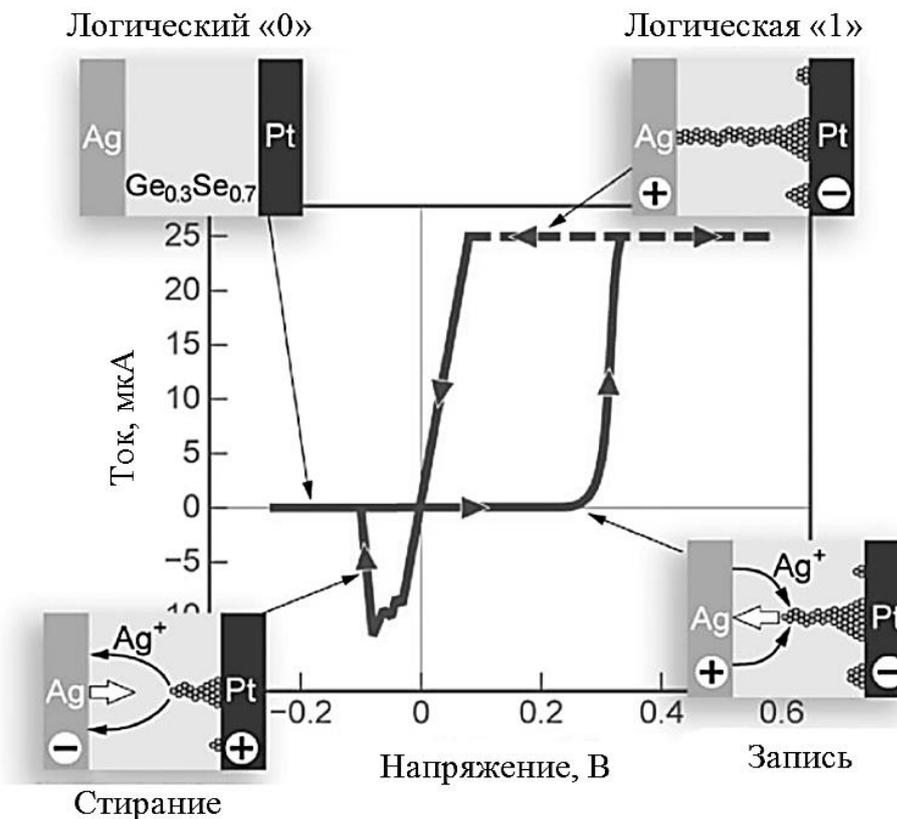


Рисунок 1.1. Переключение проводимости в структуре $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,3}\text{Se}_{0,7}/\text{Pt}$ [19]

Биполярный эффект ОПЭП, обусловленный электромиграцией *анионов*, может возникать в том случае, если подвижность анионов превышает подвижность катионов в активном слое, а катионы могут проявлять различные степени окисления. При этом возникающие каналы проводимости представляют собой области активного слоя, обогащенные анионными вакансиями. Такой эффект переключения наблюдается преимущественно в оксидах переходных металлов (HfO_2), твёрдых растворах на их основе ($\text{Hf}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$) [20, 21], а также в

соединениях, имеющих структуру типа перовскита, например, титанат стронция (SrTiO_3) [19].

С точки зрения процессов электроформовки, записи и стирания анионный эффект переключения аналогичен катионному. Как и прежде в процессе электроформовки рост канала проводимости происходит с поверхности инертного катода навстречу химически активному аноду. Отличие состоит лишь в том, что химически активный анод геттерирует анионы, а потому рассматривается в качестве источника анионных вакансий. В процессе стирания поглощенные активным электродом анионы высвобождаются, приводя к частичному разрушению канала проводимости.

2) **Униполярный эффект** переключения не зависит от полярности приложенного электрического поля. Ключевую роль здесь играют джоулево тепло и диффузионный массоперенос. Униполярный эффект ОПЭП наблюдается, главным образом, в оксидах переходных металлов (ZrO_2 , Nb_2O_5 , Al_xO_y , NiO , HfO_2 и др.) [19].

Механизм образования каналов проводимости (филаментов) при униполярном переключении остаётся спорным. Существует предположение [17] о том, что электроформовка и запись представляют собой аналогичные двухстадийные процессы. На первом этапе вследствие электрического пробоя активного слоя происходит образование временных каналов проводимости и их джоулев разогрев. На втором этапе каналы обогащаются кислородными вакансиями и становятся устойчивыми к выключению электрического поля.

В работе [19] предлагается другой механизм возникновения филамента, согласно которому вследствие теплового пробоя локальная область активного слоя с повышением температуры переходит в термодинамически более выгодное состояние с меньшей свободной энергией образования. При этом степень окисления катионов в новой фазе ниже, чем в исходном состоянии. Такой переход является свойством всех устойчивых оксидов, и именно этим можно объяснить то, что униполярный эффект ОПЭП наблюдается во всех оксидах переходных металлов.

Также продолжают дискуссии и в отношении механизма разрушения филамента. В работе [22] приводятся две гипотезы о том, как происходит переключение в логический «0». Согласно первой из них разрушение филамента стимулировано уменьшением его поверхностной энергии при повышенных температурах. Согласно второй, стирание – это повторное окисление филамента. С точки зрения термодинамики данный процесс рассматривается как переход локальной области активного слоя, которая была устойчива при высоких температурах, в состояние, термодинамически более выгодное при низких температурах. При этом конечное состояние имеет большую степень окисления, чем исходное.

Отметим, что для реализации рассмотренных механизмов разрушения филамента необходимо, чтобы температура филамента в процессе стирания была меньше, чем в процессе записи. Однако выполнение такого условия представляется маловероятным, т.к. электрическая мощность, выделяемая при стирании, как будет показано далее, может на порядки превышать электрическую мощность записи.

Рассмотрим униполярный эффект переключения проводимости на конкретном примере, а именно в тонкой плёнке NiO, заключённой между двумя платиновыми обкладками [22]. ВАХ такой структуры представлена на рис. 1.2.

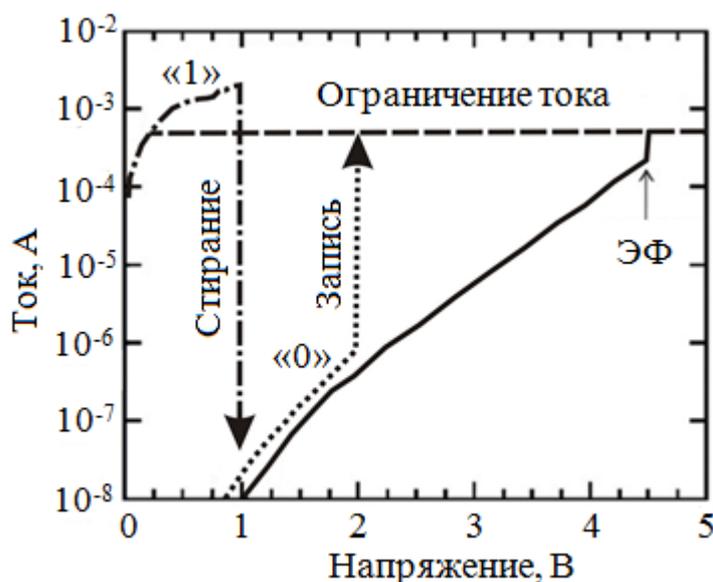


Рисунок 1.2. ВАХ структуры Pt/NiO/Pt (ЭФ – электроформовка) [22]

Для возникновения эффекта ОПЭП в структурах Pt/NiO/Pt необходимо проведение предварительной процедуры – электроформовки. В данном случае она осуществляется подачей импульса тока амплитудой на уровне 500 мкА. В районе 4,6 В наблюдается резкое увеличение тока (см. рис. 1.2), связанное с образованием каналов проводимости в активном слое. В результате структура переключается состояние логической «1».

Переключение в логический «0» осуществляется подачей импульса напряжения амплитудой 1,5 В. При этом резкое падение тока более чем на 4 порядка наблюдается уже при 1 В. Повторное переключение в логическую «1», т.е. запись, осуществляется импульсом тока с амплитудой такой же, как и при электроформовке, однако переключение наблюдается уже при 2 В.

Отметим, что электрическая мощность, выделяемая в процессе стирания, превышает 1 мВт, тогда как мощность записи находится на уровне единиц микроватт. Таким образом, маловероятно, что температура филамента во время стирания может быть ниже температуры во время записи.

1.2. Первичные исследования переключения проводимости в тонких плёнках SiO₂ с локальным нарушением стехиометрии

Интенсивное исследование эффекта ОПЭП SiO_x началось со структур планарной конструкции [23], в которых активный слой в виде термического оксида кремния (SiO₂) толщиной 0,2 мкм имел вакуумированную поверхность (рис. 1.3).

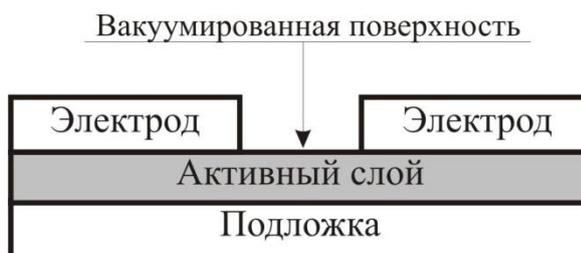


Рисунок 1.3. Тестовые структуры планарного типа

Первые планарные структуры имели вольфрамовые электроды, зазор между которыми был получен методами электронной и обратной литографии, а его ширина находилась на уровне 50 нм.

Измерение ВАХ проводилось в условиях вакуума (10^{-5} мм рт.ст.). В исходном состоянии при напряжениях менее 25 В структура имеет чрезвычайно высокое сопротивление, а протекающие через неё токи находятся на уровне инструментальных шумов, $\approx 10^{-12}$ А (рис. 1.4). Однако при 30 В наблюдается резкое скачкообразное увеличение тока, величина которого сохраняется при снижении напряжения вплоть до 6 В. Таким образом, подача электрического импульса с амплитудой порядка 30 В (электроформовка) вызывает в структуре необратимые изменения проводимости. Дальнейшее снижение проводимости приводит к тому, что при ≈ 6 В наблюдается еще один резкий скачок проводимости, связанный с переходом структуры в «рабочий» режим.

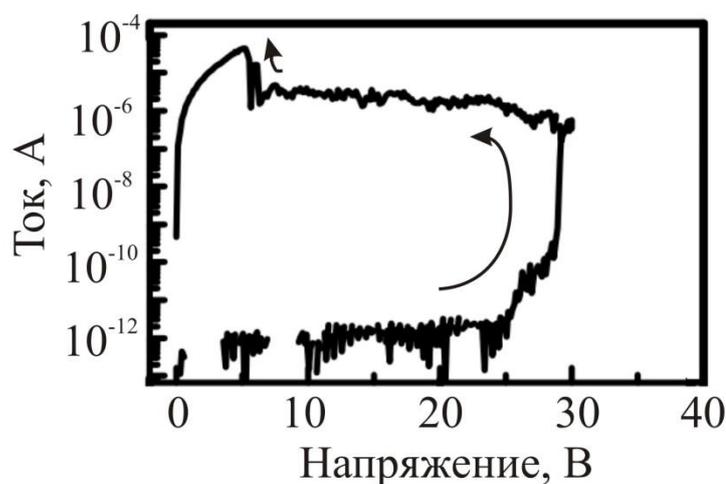


Рисунок 1.4. ВАХ тестовых структур в режим электроформовки [23]

В «рабочем» режиме структура имеет ВАХ, представленную на рис. 1.5. Непосредственно после электроформовки структура находится в состоянии логической «1». Рост напряжения на электродах (кривая 1) приводит к тому, что при 5 В наблюдается резкое падение проводимости, означающее переход структуры в состояние логического «0». Сохранится такое состояние или нет, зависит от скорости выключения напряжения. В случае плавного выключения

структура вернётся в состояние логической «1», в случае резкого – логический «0» сохранится, а состояние структуры будет описываться кривой 2 (рис. 1.5). Следует отметить, что данная зависимость не наблюдалась ранее в оксидах переходных металлов. Переключение планарной структуры в состояния логической «1» и «0» осуществляется также сравнительно короткими импульсами длительностью 2 мкс (инструментальный предел [23]) и амплитудой 4 и 10 В соответственно. Установленное состояние может быть считано без деградации импульсами напряжения не более 3,5 В.

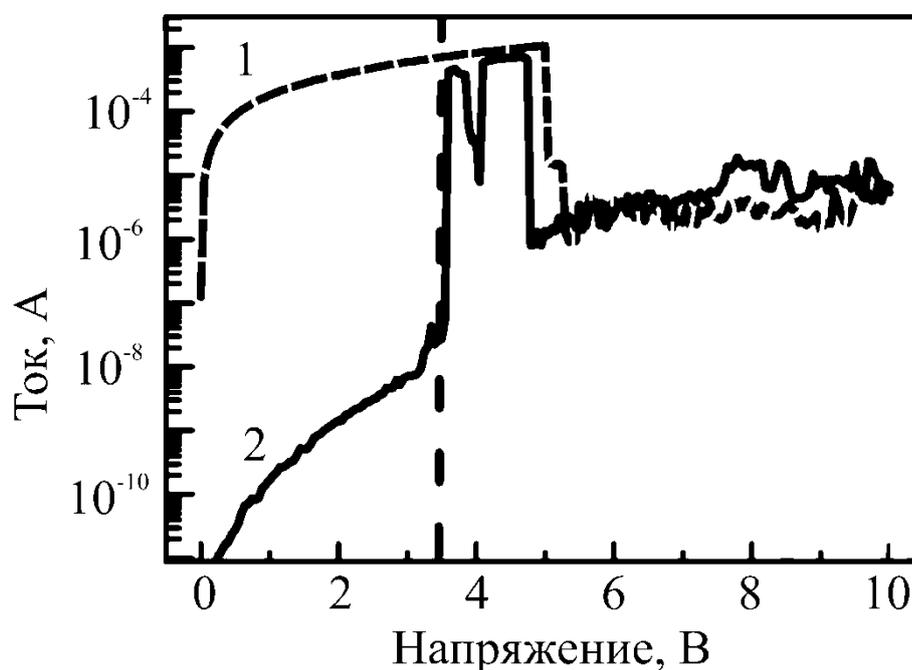


Рисунок 1.5. ВАХ структуры в «рабочем» режиме [23]

Отметим, что напряжение электроформовки пропорционально величине зазора между электродами, а достигаемое при этом электрическое поле (≈ 6 МВ/см) близко к критическому значению для SiO_2 .

В работе [23] исследованы также планарные структуры, в которых зазор между электродами получен не литографическими методами, а пережиганием проводящей перемычки, расположенной на поверхности термического диоксида кремния, в условиях вакуума. В исходном состоянии перемычка представляла собой полосу из углерода, нитрида титана или алюминия шириной несколько

микрометров, заключенную между двумя платиновыми электродами, расстояние между которыми находилось на уровне 0,8 мкм.

В случае перемычки из углеродного покрытия толщиной 40 нм подача электрического импульса приводит к тому, что при $\approx 5,8$ В проводимость структуры резко падает (рис. 1.6, а) вследствие разрушения перемычки в направлении перпендикулярном направлению электрического тока (рис. 1.6, б). Кроме того, при плавном выключении напряжения состояние структуры описывается ВАХ, которая соответствует «рабочему» режиму планарной структуры с вольфрамовыми электродами. Таким образом, наряду с разрушением проводящей перемычки происходит и электроформовка активного слоя в образовавшемся зазоре. В результате, как и в структурах с вольфрамовыми электродами, проводимость активного слоя, находящегося в разрыве углеродной полосы, можно обратимо изменять различными электрическими импульсами. После пережигания роль электродов выполняют части углеродной полосы. Таким образом, эффект ОПЭП наблюдается и в структурах с электродами из углерода, нитрида титана и алюминия.

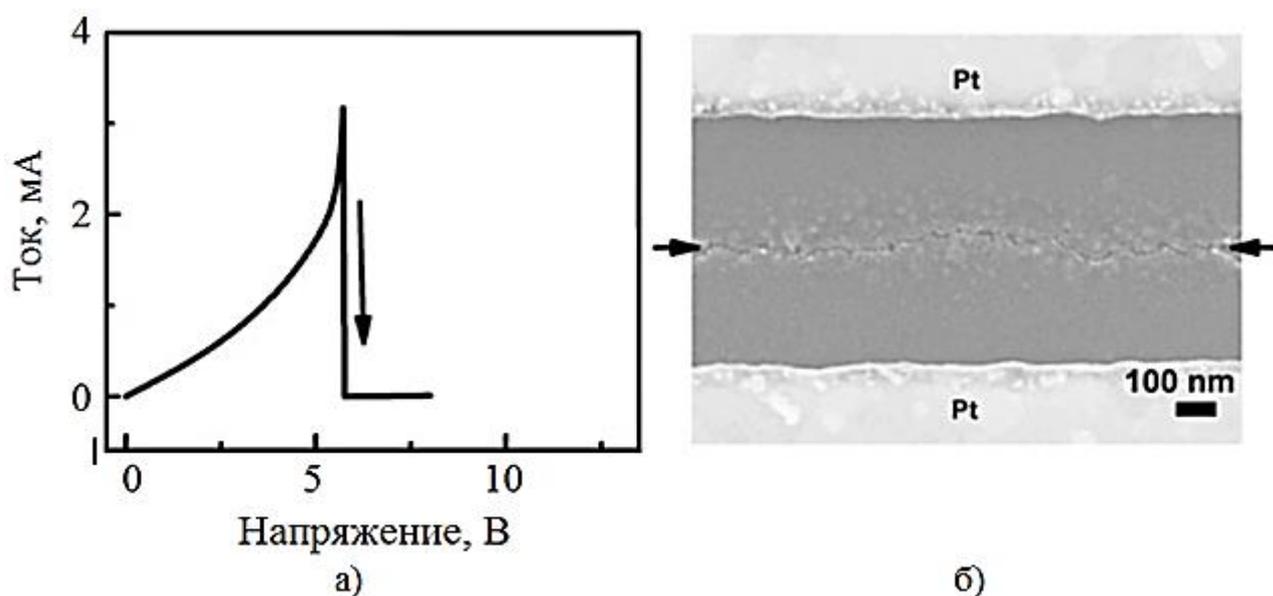


Рисунок 1.6. Формирование зазора между электродами методом пережигания проводящей перемычки: а) ВАХ и б) изображение разрушенной перемычки (стрелками указан сформированный зазор) [23]

Использование планарных структур с проводящей перемычкой в виде углеродной нанотрубки диаметром 2 нм позволило сильно локализовать область переключения проводимости [23]. Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии установлено, что после пережигания нанотрубки в зазоре между её концами происходят изменения морфологии поверхности активного слоя, которые имеют вид углубления.

После перехода в «рабочий» режим все рассмотренные планарные структуры вне зависимости от материала электродов демонстрируют подобные электрические характеристики, включая напряжения и длительности импульсов стирания и записи, а также проводимость логического «0» и «1». Кроме того, сильные флуктуации тока, возникающие при подаче импульса стирания, подобны флуктуациям, наблюдаемым при исследовании структур на основе нестехиометрического оксида кремния в работе [3]. Таким образом, представленные экспериментальные факты позволяют заключить, что наблюдаемый эффект ОПЭП является свойством активного слоя, оксида кремния, который, предположительно, имеет нарушенную стехиометрию вблизи вакуумированной поверхности [23]. Для подтверждения того, что эффект переключения проводимости является свойством оксида кремния, проведено дополнительное исследование планарных структур, в которых роль активного слоя выполнял нитрид кремния. По изложенной методике в углеродной перемычке, располагавшейся на поверхности активного слоя, формировался зазор, однако никакого эффекта переключения в результате не наблюдалось.

Другим общим свойством рассмотренных структур является возможность установления промежуточных логических состояний (реализация многоуровневой логики) путём подачи импульсов стирания с резким задним фронтом и различной амплитудой. На рис. 1.7 представлены три кривые, соответствующие состояниям логического «0» с тремя различными сопротивлениями при напряжении чтения 1 В. Наряду с резким падением проводимости, возникающим при 5 В, могут произойти аналогичные скачки в области более высоких напряжениях, а именно при 7,5 и 12 В. Подача импульса стирания амплитудой, например, 7 В приведёт к

тому, что при 1 В ток через структуру составит $\approx 10^{-6}$ А (кривая 1, рис. 1.7). После подачи импульса амплитудой 10 В ток чтения будет находиться на уровне 10^{-8} А (кривая 2, рис. 1.7). Импульс амплитудой 14 В переведёт структуру в состояние, в котором ток чтения составит 10^{-10} А (кривая 3, рис. 1.7).

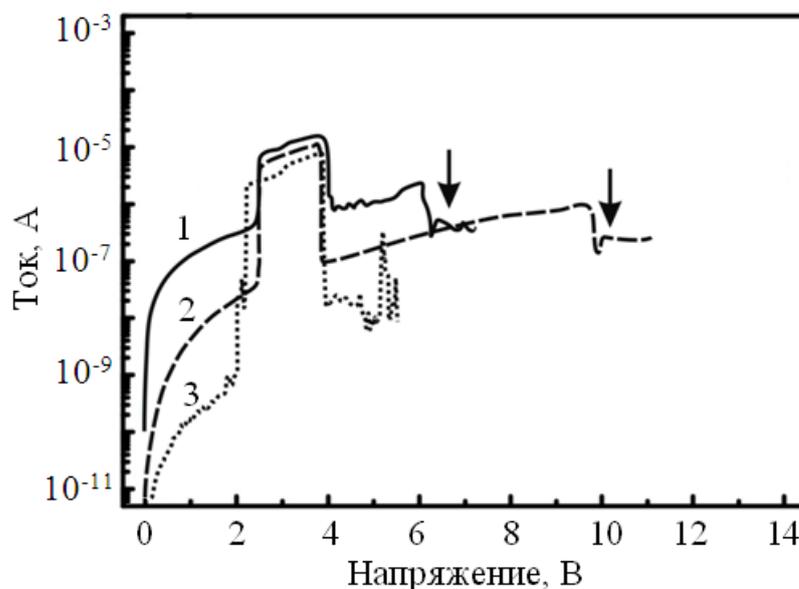


Рисунок 1.7. Реализация многоуровневой логики [23]

Таким образом, благодаря высокой скорости переключения, широкому «окну памяти», т.е. отношению проводимостей в двух логических состояниях, а также возможности реализации многоуровневой логики рассмотренный эффект ОПЭП перспективен с точки зрения применения в энергонезависимых запоминающих устройствах.

Следующим шагом в изучении эффекта ОПЭП SiO_x стало исследование конденсаторных структур с вакуумированной торцевой поверхностью активного слоя [24–28]. В работе [29] изготовлены и исследованы тестовые структуры с активным слоем в виде оксида кремния, полученного методом термического окисления кремния, а также плазмохимическим осаждением.

Маршрут изготовления структур первого типа представлен на рис. 1.8. На исходной кремниевой подложке, выполняющей роль нижнего электрода, термическим окислением получен активный слой толщиной 50 нм. В нанесённом

на поверхность SiO_2 фоторезисте формировались окна диаметром 50 мкм, на которые затем напылялся вольфрам (100 нм) с адгезионным подслоем титана (5 нм). Методом обратной литографии, т.е. удалением части металлического слоя, лежащего на фоторезисте, формировались металлические «островки», выполняющие роль верхнего электрода. Торцевая поверхность активного слоя получена жидкостным травлением SiO_2 в буферном травителе по маске верхнего электрода.

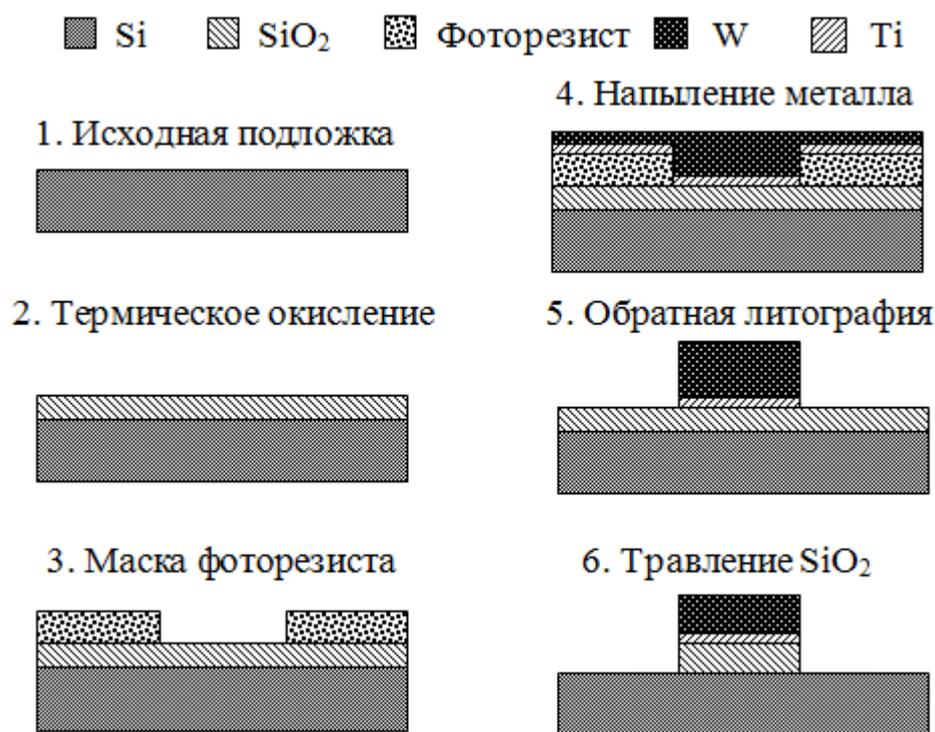


Рисунок 1.8. Маршрут изготовления конденсаторных структур с термическим оксидом кремния [30]

Маршрут изготовления тестовых структур второго типа представлен на рис. 1.9. На кремниевую подложку последовательно осаждались следующие слои: нитрид титана, оксид кремния (50 нм), нитрид титана (10 нм) и вольфрам (100 нм). На поверхности стека (от англ. stack, т.е. структуры из нескольких вертикально расположенных слоёв) методами фотолитографии формировались «островки» из фоторезиста размером 70×70 мкм². С помощью реактивного ионного травления была получена торцевая поверхность активного слоя.

Измерение ВАХ структур обоих типов проводилось в условиях вакуума (10^{-5} мм рт. ст.) после отжига при 600°C в среде Ar/H_2 .

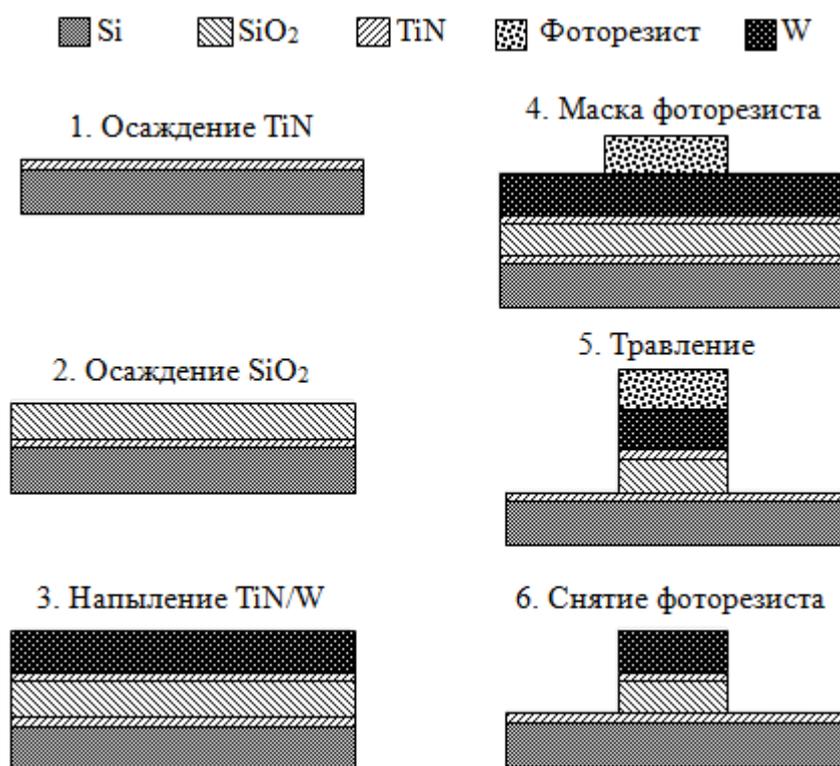


Рисунок 1.9. Маршрут изготовления конденсаторных структур с оксидом кремния, полученным плазмохимическим осаждением [30]

Вакуумированные конденсаторные структуры первого типа, так же как и планарные, демонстрируют эффект ОПЭП, а их ВАХ подобны характеристике, представленной на рис. 1.5. «Окно памяти» находится на уровне 10^4 , длительность управляющих импульсов составляет 1 мкс (инструментальный предел), установленное состояние проводимости не деградирует после 1000 циклов чтения.

Подобным образом переключаются и конденсаторные структуры второго типа, однако падение проводимости здесь при подаче напряжения свыше 5 В происходит более плавно. Кроме того, проводимость логического «0» и «1» в структурах с активным слоем, полученным плазмохимическим осаждением, имеет более высокие значения, а «окно памяти» не превышает 10^3 .

С целью установления места, в котором происходит переключение проводимости, в работе [29] проведен ряд экспериментов, включая 1) исследование зависимости проводимости логической «1» от размеров верхнего электрода, 2) исследование конденсаторных структур с активным слоем в виде сплошной плёнки и 3) влияние отжига в Ar/H₂ на электрические характеристики структур. Получены следующие результаты. Во-первых, ток чтения логической «1» при 1 В аппроксимируется слабой линейной зависимостью от диаметра верхнего электрода (рис. 1.10). Во-вторых, эффект ОПЭП не наблюдается в структурах с активным слоем в виде сплошной плёнки. В-третьих, для наблюдения эффекта переключения в структурах с термическим оксидом кремния необходим предварительный отжиг в Ar/H₂. В то же время для структур с плазмохимическим оксидом кремния такой отжиг не является обязательным.

На основе представленных результатов делается вывод: эффект переключения происходит вблизи вакуумированной торцевой поверхности активного слоя [29]. Кроме того, поскольку наблюдаемый эффект ОПЭП является униполярным и возникает в асимметричных структурах, маловероятно, что каналы проводимости обусловлены атомами металла, которые могли бы проникнуть из электрода в активный слой.

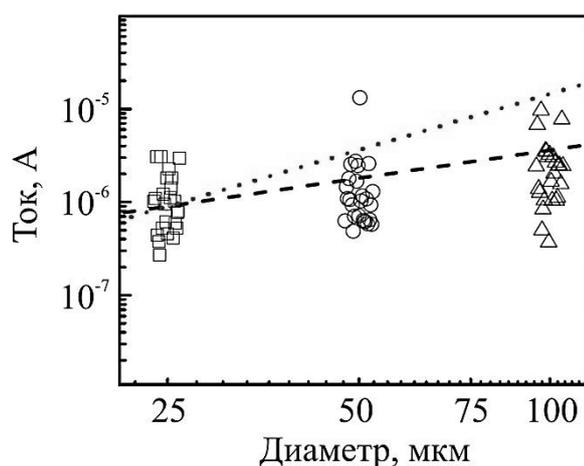


Рисунок 1.10. Зависимость тока в состоянии логической «1» от диаметра верхнего электрода конденсаторной структуры первого типа (штриховой линией показана линейная аппроксимация, пунктирной – квадратичная) [29]

Для подтверждения того, что переключение проводимости в структурах на основе оксида кремния не связано с миграцией атомов металла из электрода в активный слой, изготовлены и исследованы конденсаторные структуры третьего типа, с поликремниевыми электродами [30]. Эффект ОПЭП в них наблюдается также как и в структурах с металлическими электродами. Вместе с тем показано, что процедуры записи и стирания могут осуществляться с помощью подачи относительно коротких импульсов, длительность которых составляет 100 нс и 50 нс соответственно.

В работе [31] также установлено, что наблюдаемый эффект переключения не связан с хранением электрического заряда. На это указывают два факта. Во-первых, установленное состояние проводимости структуры устойчиво к рентгеновскому излучению с энергией 8 кэВ и дозой 2 Мрад. Во-вторых, состояние логической «1» устойчиво к отжигу в инертной среде (Ar/H_2) при температуре 700°C в течение не менее 10 мин (рис. 1.11, а). Однако такой же отжиг, но в условиях атмосферного кислорода приводит к значительной деградации состояния логической «1» (рис. 1.11, б).

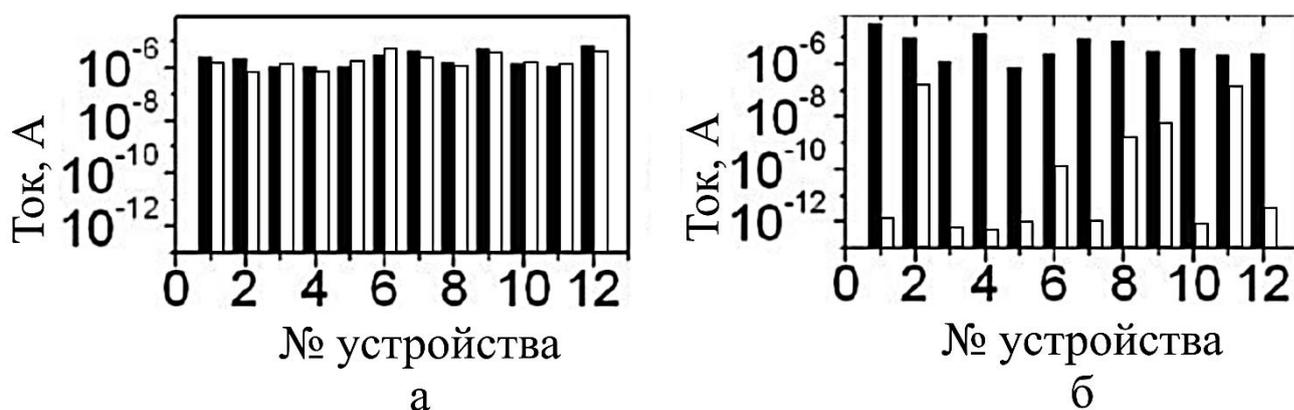


Рисунок 1.11. Устойчивость логической «1» к термическому отжигу а) в инертной среде и б) в условиях атмосферного кислорода (чёрным показано исходное состояние, белым – состояние после отжига) [30]

Слабая зависимость проводимости логической «1» от диаметра структуры в диапазоне 0,2–50 мкм указывает на то, что каналы проводимости,

располагающиеся на вакуумированной поверхности активного слоя, имеют поперечные размеры существенно меньшие, чем диаметр структуры, и представляют собой филаменты. Исследование субмикронных конденсаторных структур с поликремниевыми электродами позволило обнаружить морфологические изменения торцевой поверхности активного слоя, происходящие в результате электроформовки (рис. 1.12).

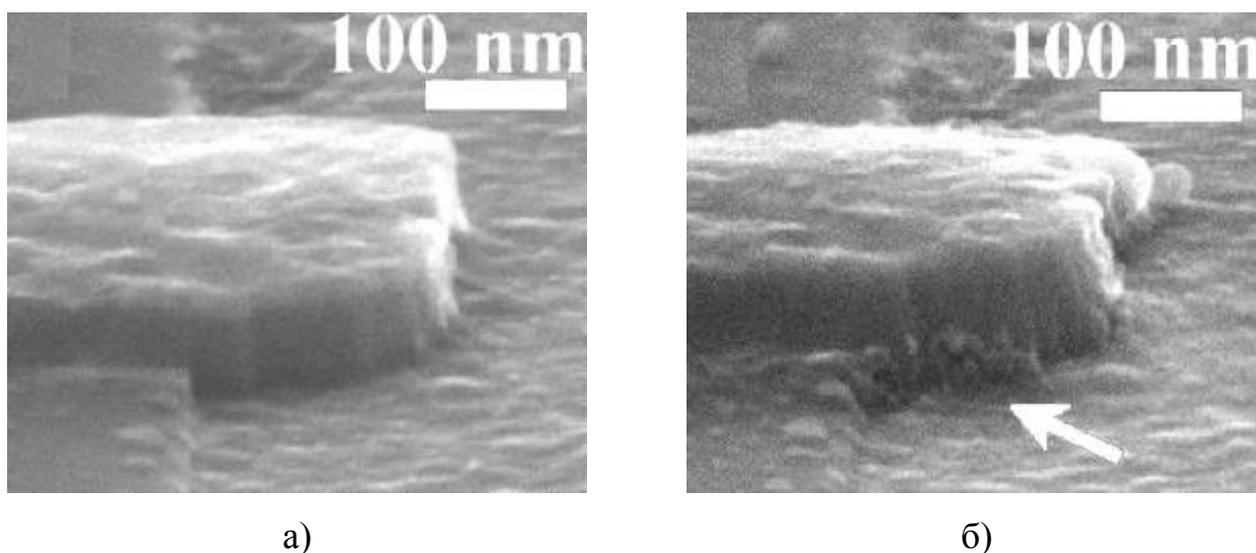


Рисунок 1.12. Торцевая поверхность АС а) до и б) после электроформовки (стрелкой указаны морфологические изменения поверхности АС) [31]

Рассмотрим еще ряд характеристик эффекта ОПЭП, наблюдаемого в вакуумированных структурах на основе оксида кремния, которые делают его перспективным с точки зрения применения в элементах энергонезависимой памяти. В работе [32] сообщается об изготовлении массива, содержащего 32×32 элемента памяти в виде конденсаторных структур, образованных пересечением перпендикулярных шин шириной 10 мкм. На основе ВАХ, а также длительности импульсов переключения установлено, что энергопотребление одного элемента памяти в процессе переключения проводимости составляет ≈ 6 пДж. Кроме того, отмечается высокая устойчивость логических состояний к воздействию импульсов чтения с амплитудой 1 В. Испытания на устойчивость проводились в течение 10^4 с, а подача импульсов производилась с периодичностью 1 с (рис.

1.13). Экстраполяция зависимости проводимости двух логических состояний от времени показывает их устойчивость в течении минимум 10 лет.

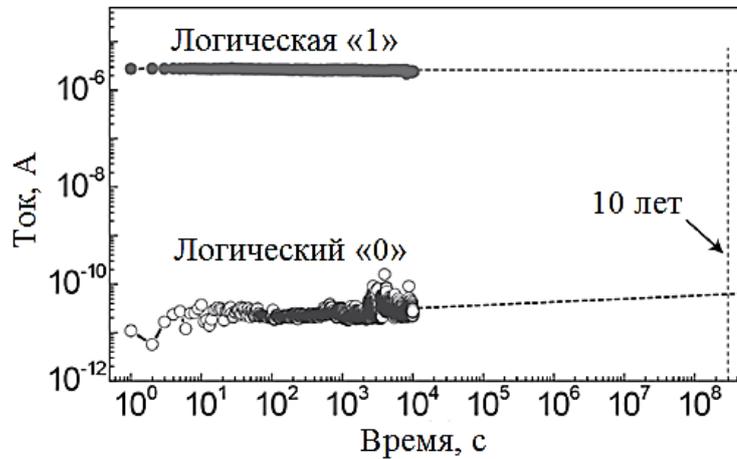


Рисунок 1.13. Устойчивость логических состояний к импульсам чтения [32]

Другой важной характеристикой элемента памяти является ресурс его переключений. В работе [33] изготовлены структуры, в которых активный слой толщиной 40 нм был получен электронно-лучевым испарением. Продемонстрирован ресурс переключений на уровне 10^7 циклов запись/стирание. Длительность импульсов переключения составляла 250 нс, а интервал между ними – 500 нс. Считывание состояния происходило каждую декаду.

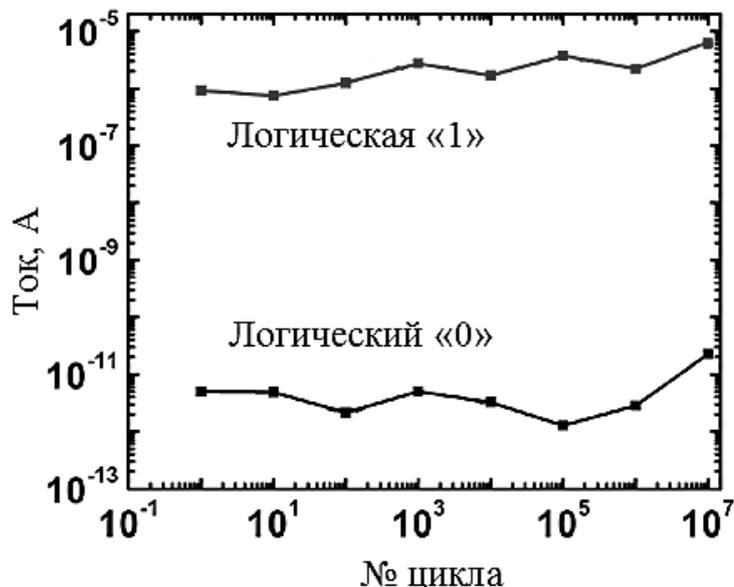


Рисунок 1.14. Ресурс переключений [33]

1.3. Анализ существующих модельных представлений механизма переключения проводимости в тонких плёнках SiO_2 с локальным нарушением стехиометрии

В ходе первичных исследований эффекта ОПЭП в вакуумированных структурах на основе тонких плёнок стехиометрического оксида кремния было установлено следующее (см. п. 1.2). Во-первых, наблюдаемый эффект является свойством активного слоя (оксида кремния). Во-вторых, эффект связан с образованием и разрушением сильно локализованных каналов проводимости (филаментов), располагающихся на вакуумированной поверхности активного слоя, которая, как предполагается, имеет нестехиометрический состав. В-третьих, эффект не связан с хранением электрического заряда и миграцией атомов металла из электродов в активный слой.

Однако остался ряд нерешённых вопросов, включая состав и структуру филаментов, а также механизм их образования и разрушения. Получение ответов на данные вопросы во многом затруднено малыми размерами филаментов. Тем не менее, некоторые успехи в этом направлении были достигнуты. В результате экспериментальных исследований, проведенных различными коллективами авторов, сформировались две концепции. Согласно первой из них центром проводимости, т.е. элементарной структурной единицей филамента, считается кремниевый нанокристаллит [31, 34–36], согласно второй – водородный дефект в оксиде кремния [33, 37–39].

Рассмотрим модельные представления эффекта ОПЭП, основанные на обнаружении кремниевых нанокристаллитов. В работе [31] методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был исследован активный слой после электроформовки. Исходная структура имела планарную конструкцию (см. п. 1.2, рис. 1.3), в которой между платиновыми электродами на поверхности активного слоя располагалась проводящая перемычка в виде углеродной нанотрубки. Вследствие пережигания перемычки примерно на середине её длины образовывался разрыв. Таким образом, оборванные концы нанотрубки выступали

в роли эффективных электродов. Сравнительно малый диаметр нанотрубки позволил сильно локализовать место переключения проводимости активного слоя.

После электроформовки сфокусированным ионным лучом из планарной структуры был вырезан образец в виде части активного слоя, включающего место разрыва нанотрубки. В результате исследования образца методами ПЭМ в активном слое были обнаружены кластеры в виде нанокристаллитов, расположенные вблизи места разрыва нанотрубки (рис. 1.15). Следует отметить, что в других областях активного слоя нанокристаллиты обнаружены не были. Таким образом, исключается возможность образования кластеров под действием сфокусированного ионного луча. Измеренные значения постоянной решётки находятся на уровне 0,31–0,32 нм и 0,19 нм, что соответствует постоянным решётки в кремниевых нанокристаллитах.

Обнаруженные кластеры расположены вдоль линии протекания электрического тока. Этот факт позволяет предположить, что именно они ответственны за эффект ОПЭП. Кроме того, указанные в п. 1.2 экспериментальные результаты, а именно устойчивость логического состояния к отжигу в инертной среде и воздействию ионизирующего излучения, также свидетельствуют в пользу того, что нанокристаллиты принимают непосредственное участие в эффекте переключения проводимости.

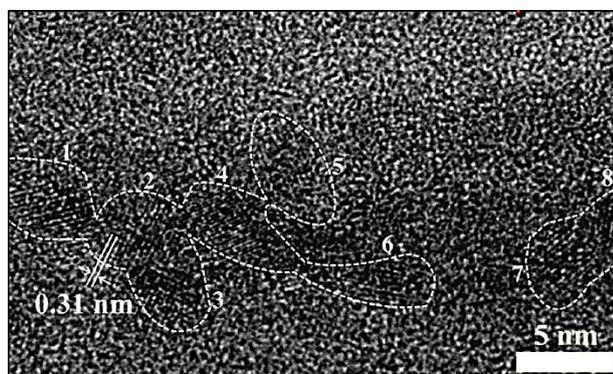


Рисунок 1.15. ПЭМ-изображение активного слоя после электроформовки (штриховыми линиями обозначены кремниевые нанокристаллиты в области зазора между электродами) [31]

Поскольку в состав исходной структуры наряду с активным слоем входят платиновые контактные площадки и углеродные электроды, очевидно, что источником кремниевых нанокристаллитов является исключительно активный слой, т.е. оксид кремния. Данный вывод согласуется с тем, что эффект ОПЭП в структурах на основе оксида кремния не зависит от материала электродов.

Более детальное исследование кремниевых включений представлено двумя независимыми коллективами ученых [34, 35]. В работе [34] установлено, что после электроформовки активный слой вне зависимости от своей проводимости содержит кремниевые нанокристаллиты. При этом в состоянии логического «0» их характерный размер составляет не более 3 нм, а в состоянии логической «1» превышает 5 нм (рис. 1.16). Кроме того, чем выше проводимость активного слоя, тем меньше расстояние между нанокристаллитами.

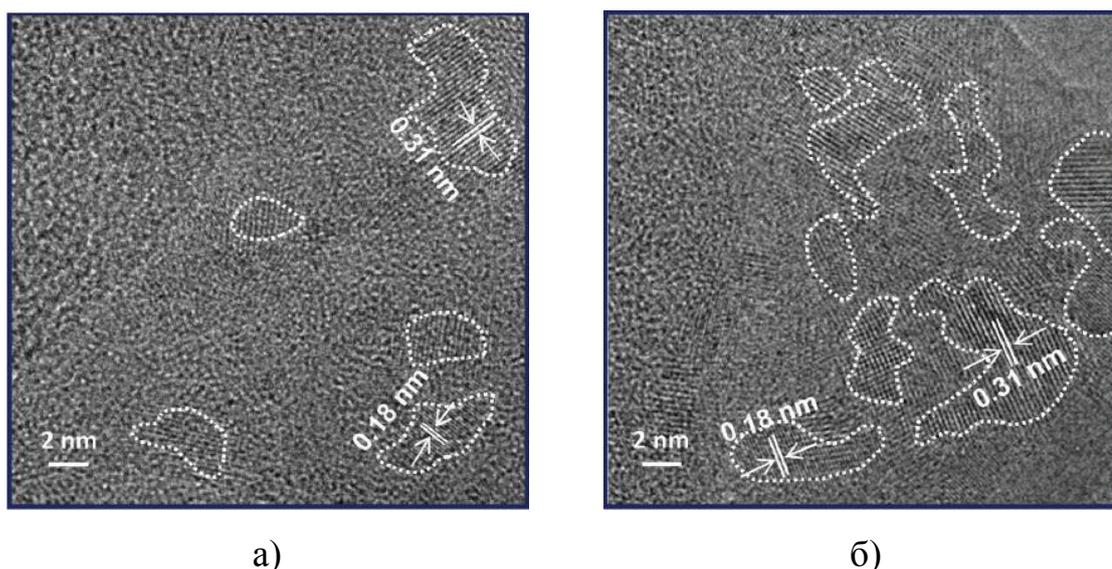


Рисунок 1.16. Кремниевые нанокристаллиты в состоянии а) логического «0» и б) логической «1» [34]

Наблюдаемая в работе [34] электролюминесценция также подтверждает непосредственное участие кремниевых нанокристаллитов в процессе переключения проводимости. Установлено, что подача на электроды структуры электрических импульсов с амплитудой в диапазоне напряжений записи и стирания (5–11 В) вызывают электролюминесценцию активного слоя.

Возбуждаемое электромагнитное излучение подчиняется следующим закономерностям. Во-первых, его энергетический спектр зависит от проводимости структуры: в состоянии логической «1» пик интенсивности находится на длине волны 770 нм, в состоянии логического «0» – 550 нм (рис. 1.17, а). Во-вторых, постоянные времени нарастания и затухания интенсивности люминесценции находятся на уровне 0,7 мкс и 17,7 мкс соответственно (рис. 1.17, б). Обнаруженные закономерности электролюминесцентного излучения удовлетворительно объясняются в рамках модели квантового конфайнмента (пространственного ограничения). В том числе своё объяснение находит зависимость энергии возбуждаемого излучения от размера нанокристаллитов. Сравнительно малое время затухания дополнительно указывает на то, что наблюдаемая электролюминесценция связана с рекомбинацией электронно-дырочных пар в нанокристаллитах, а не с разогревом активного слоя.

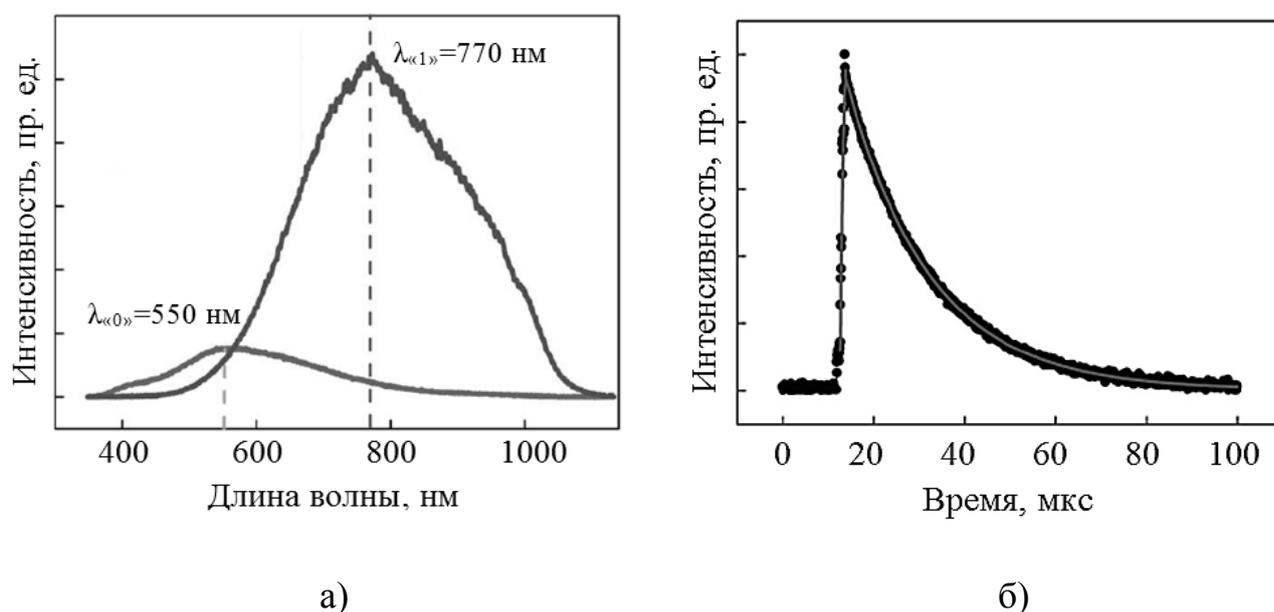


Рисунок 1.17. а) Энергетические спектры электролюминесценции и
б) зависимость её интенсивности от времени [34]

Дополнительно отметим, что обнаруженные в активном слое нанокристаллиты кремния находятся в полуметаллической фазе. Данные

результаты были получены с помощью *in situ* исследований эффекта ОПЭП [35] в камере просвечивающего электронного микроскопа.

Закончив детальное описание состава и структуры филамента, перейдём к рассмотрению вопросов, связанных с механизмами его образования и разрушения. Авторы [31, 35] предполагают, что в процессе электроформовки происходит разрыв химических связей Si-O и образуются связи Si-Si. В результате приповерхностная область активного слоя обогащается кремнием, а в окружающую среду выделяется кислород, что сопровождается изменением морфологии поверхности активного слоя (см. п. 1.2).

В работе [36] исследована зависимость напряжения записи от толщины активного слоя в конденсаторных структурах. Обнаружено, что в диапазоне толщин от 10 нм до 200 нм указанное напряжение меняется слабо (рис. 1.19, а). Отсюда делается вывод: разрушение филамента в процессе стирания происходит на участке длины существенно меньшей, чем длина самого филамента (рис. 1.19, б). Вследствие сравнительно малого сопротивления филамента в процессе записи практически всё напряжение падает на разорванном промежутке.

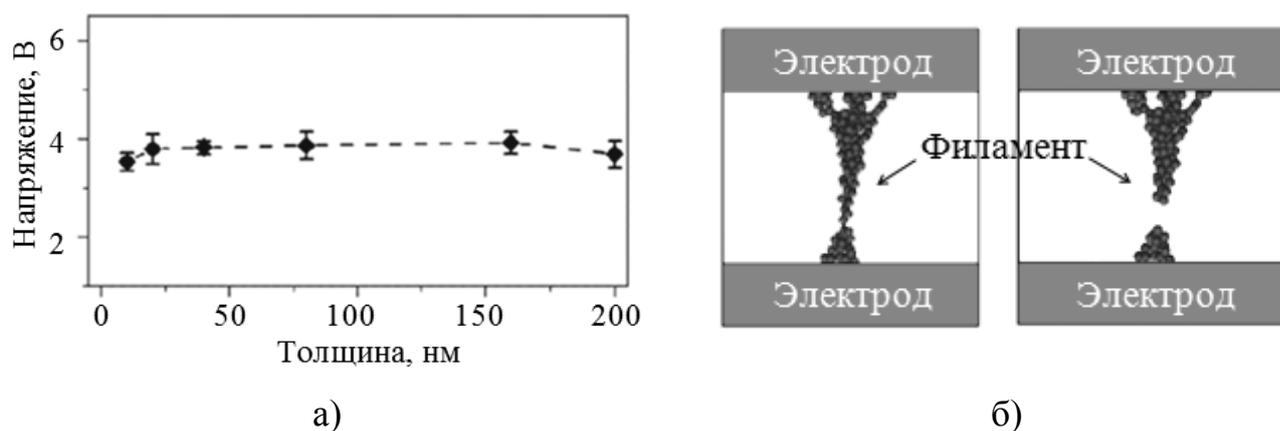


Рисунок 1.18. а) Зависимость напряжения записи от толщины активного слоя б) филамент в состоянии логической «1» (слева) и «0» (справа) [36]

Постоянство напряжения записи указывает на некоторое пороговое значение, при котором начинается процесс восстановления филамента. Такой процесс связывается с электрохимической реакцией восстановления кремния из

нестехиометрического оксида ($\text{SiO}_y \rightarrow \text{Si}$), расположенного на вакуумированной поверхности активного слоя. Предполагается, что для протекания данной реакции необходим определённый электрический потенциал [36]. Процесс стирания, наоборот, связывается с окислением кремния ($\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_y$), которое вызвано джоулевым разогревом филамента.

С помощью рассмотренных реакций окисления и восстановления объясняется возможность реализации промежуточных логических состояний (см. п. 1.2) и эффект роста напряжения записи с увеличением амплитуды импульса стирания (рис. 1.19). Так, с ростом амплитуды импульса стирания температура филамента возрастает, вследствие чего окисление кремния должно происходить полнее. С увеличением степени окисления возрастает и сопротивление разорванного участка филамента. В результате активный слой переходит в более высокоомное состояние (рис. 1.20). С другой стороны, следует ожидать, что чем выше степень окисления кремния в состоянии логического «0», тем выше будут энергетические затраты и, соответственно, напряжение переключения в процессе записи. Подчеркнём, что данные рассуждения базируются на факте существования различных валентных состояний кремния ($\text{Si}^0, \text{Si}^{+1}, \text{Si}^{+2}, \text{Si}^{+3}, \text{Si}^{+4}$) в нестехиометрическом оксиде.

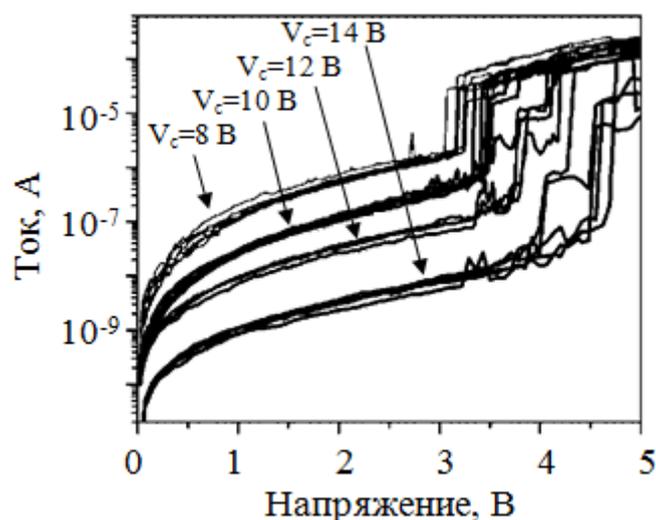


Рисунок 1.19. ВАХ конденсаторной структуры в процессе записи после подачи импульса стирания с различной амплитудой V_c [36]

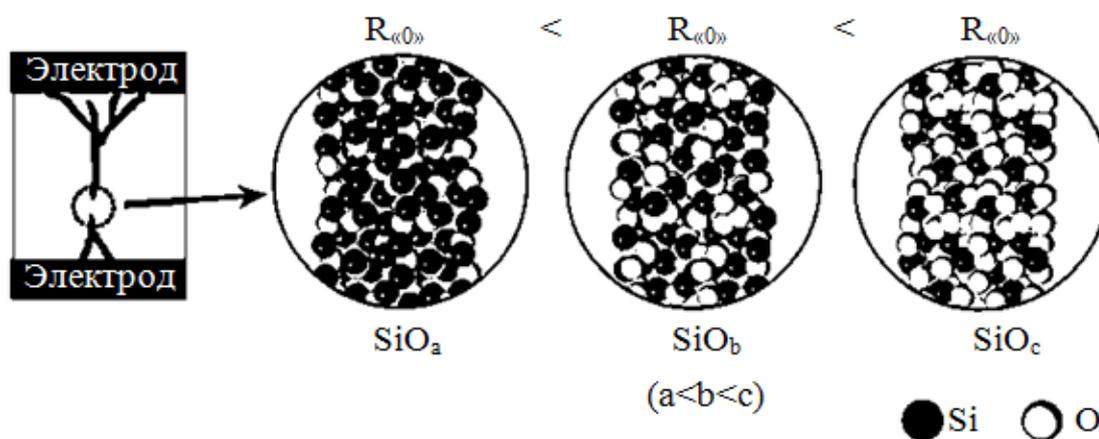


Рисунок 1.20. Филамент в промежуточных логических состояниях [36]

Представленная гипотеза о механизме переключения проводимости на основе окислительно-восстановительных реакций не даёт полного понимания некоторых явлений, сопутствующих эффекту ОПЭП, включая влияние длительности заднего фронта импульса стирания и термического отжига в вакууме на сопротивление логического «0».

Рассмотрим теперь концепцию, в которой в качестве центров проводимости выступают водородные дефекты. Причиной для её возникновения послужили следующие закономерности. Во-первых, напряжение электроформовки существенно снижается после термического отжига конденсаторной структуры в водороде [37]. Во-вторых, наибольший процент выхода годных устройств (способных проявлять эффект ОПЭП) наблюдается в том случае, если активный слой перед напылением верхнего электрода подвергался мойке в воде [39]. Данная зависимость была обнаружена на структурах, в которых активный слой представлял собой сплошную плёнку оксида кремния, полученного методом электронно-лучевого испарения.

Отметим, что оксид кремния, сформированный при низких температурах, например, с помощью электронно-лучевого испарения или плазмохимического осаждения, по сравнению с термическим SiO_2 имеет высокую пористость и содержание химических связей Si-Si. Последние, в свою очередь, взаимодействуя с адсорбированной в порах водой, образуют водородные дефекты вида $(\text{SiH})_2$ и Si-H-Si, обуславливающие состояние с низкой и высокой проводимостью

соответственно [39]. Кроме того, $(\text{SiH})_2$ -дефекты могут образовываться при отжиге активного слоя в водороде.

Процесс переключения в проводящее состояние в рамках данной модели представляется в виде реакции эмиссии протона, т.е. $(\text{SiH})_2 \rightarrow \text{Si-H-Si} + \text{H}^+$. При этом эмитированный протон присоединяется к силанольным группам следующим образом: $\text{H}^+ + (\text{SiOH})_2 \rightarrow \text{Si}_2=\text{O-H}_3\text{O}^+$.

Переключение в изолирующее состояние достигается инъекцией двух электронов. Один из них вызывает отрыв протона от H_3O^+ , а второй заряжает отрицательно центр проводимости. В результате оторванный протон соединяется с заряженным центром, образуя изолирующий дефект: $\text{H}^+ + \text{Si-H-Si} \rightarrow (\text{SiH})_2$.

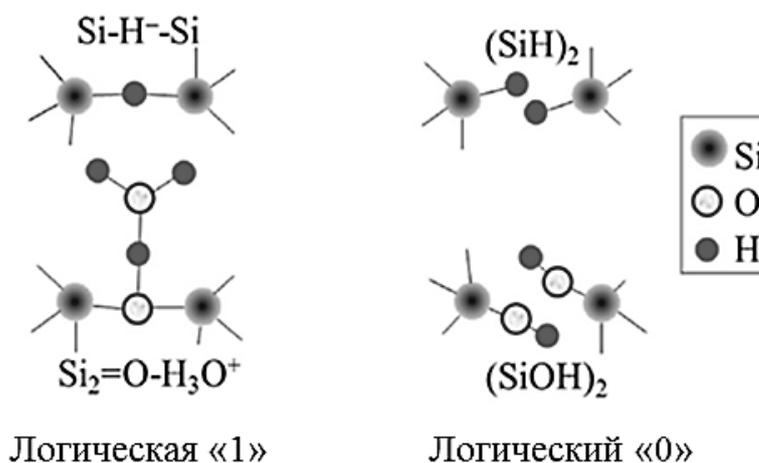


Рисунок 1.21. Водородные дефекты в активном слое [39]

Сегодня концепция водородных дефектов детально проработана и в её рамках объяснены многие явления, сопутствующие эффекту ОПЭП [40–49]. Тем не менее, в некоторых случаях она не выдерживает критики. Например, согласно сказанному состояние логической «1» связано с хранением электрического заряда, что идёт в разрез с высокой устойчивостью элементов памяти к ионизирующему излучению. Кроме того, трудно объяснить высокую повторяемость и воспроизводимость электрических характеристик эффекта переключения в плёнках термического SiO_2 , прошедших термический отжиг в вакууме.

1.4. Переключение проводимости в тонких плёнках оксида кремния с нестехиометрическим составом во всём объеме

Предположение о том, что переключение проводимости в тонких плёнках SiO_2 происходит на их поверхности, имеющей нестехиометрический состав после электроформовки [23, 29], подтолкнуло других авторов [50–61] к исследованию эффекта ОПЭП в структурах на основе оксида кремния, обогащённого кремнием ещё на стадии изготовления. Нестехиометрический состав при этом достигается во всём объёме плёнки.

Существует несколько способов получения тонких плёнок нестехиометрического оксида кремния (SiO_x , где $x < 2$). Среди них наиболее распространёнными являются магнетронное напыление и плазмохимическое осаждение. Ионная имплантация кремния в SiO_2 также позволяет получить нестехиометрический оксид. Однако для достижения значительного отклонения от стехиометрии необходимы большие дозы легирования, что делает данный способ малоэффективным.

В работах [50, 51] исследуются плоские конденсаторные структуры со сплошной плёнкой SiO_x толщиной 20–40 нм, полученной совместным магнетронным распылением мишеней кремния и SiO_2 в атмосфере аргона. Избыточное содержание кремния в активном слое находится на уровне 11 ат.%, что установлено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Изготовлены как симметричные, так и несимметричные структуры. В первом случае активный слой заключен между электродами из нитрида титана. В случае несимметричных структур роль нижнего электрода играла кремниевая подложка р-типа проводимости, а верхний электрод с проводимостью n-типа был выполнен либо из поликремния, либо из оксида индия и олова (indium tin oxide, ИТО). Планарные размеры верхнего электрода варьировались от сотен микрон до нескольких миллиметров.

Для всех перечисленных типов тестовых структур эффект ОПЭП наблюдается в условиях атмосферного кислорода после проведения

электроформовки. Как и в случае вакуумированных структур проводимость логической «1» слабо зависит от планарных размеров верхнего электрода, что указывает на филаментарную природу каналов проводимости.

Кроме того, переключение проводимости в тонких плёнках SiO_x с точки зрения электрических характеристик подобно переключению, наблюдаемому в структурах на основе оксида никеля (см. п. 1.1). Для установления состояния логической «1» необходимо подать электрический импульс с ограничением по току. Отметим, что проводимость в состоянии логической «1», а также напряжение стирания зависят от ограничения тока ($I_{\text{огр}}$) в момент записи. Так, в случае $I_{\text{огр}}=1$ мкА напряжение стирания находится на уровне 8 В (рис. 1.22, а). Для более слабого ограничения ($I_{\text{огр}}=100$ мкА) стирание происходит при ≈ 13 В (рис. 1.22, б).

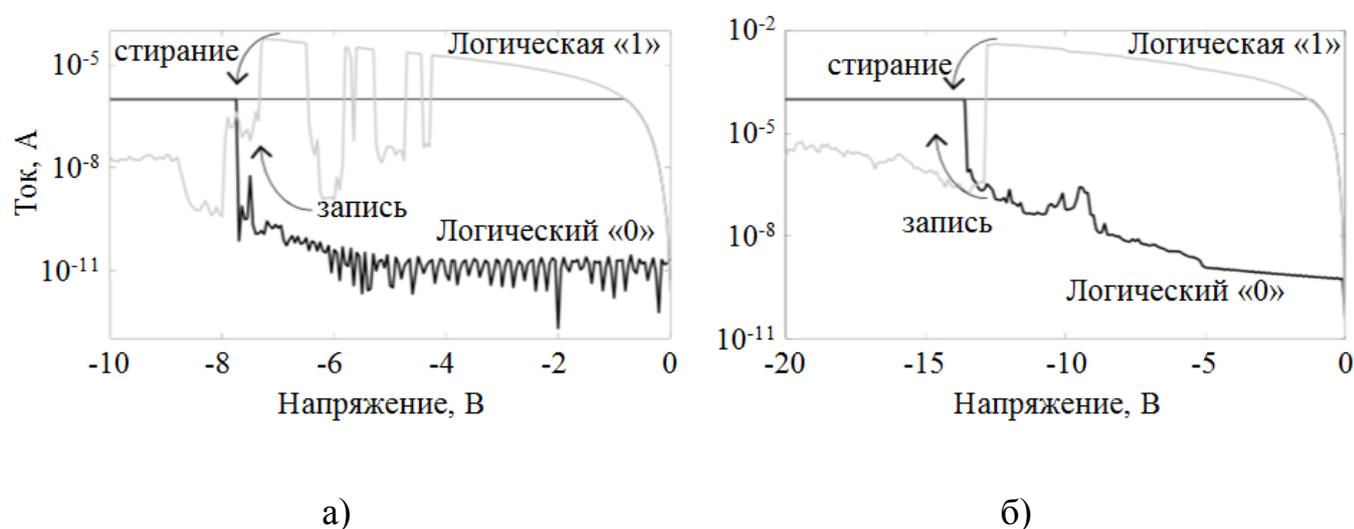


Рисунок 1.22. ВАХ несимметричных структур в «рабочем» режиме[50]

Гипотеза о механизме переключения SiO_x , выдвинутая в [50], базируется на представлении нестехиометрического оксида кремния как неустойчивого материала, обогащенного кислородными вакансиями и склонного к распаду на кремниевые кластеры и стехиометрический SiO_2 . При этом предполагается, что состояние логической «1» обусловлено филаментом в виде непрерывного

кремниевого канала, обеспечивающего линейную ВАХ, которая наблюдается на практике (рис. 1.23).

Процесс стирания происходит вследствие растворения филамента в диэлектрической матрице и термостимулированной радиальной диффузии его атомов под действием джоулева разогрева. Отметим, что объяснение механизма записи через дрейф кислородных вакансий, данное в [51], не выдерживает критики, если принять во внимание отсутствие зависимости униполярного эффекта переключения от полярности воздействующих импульсов.



Рисунок 1.23. Процесс разрушения филамента в SiO_x , полученном магнетронным напылением [50]

Аналогичные результаты с точки зрения характеристик униполярного эффекта ОПЭП получены в работах [59–61], где активный слой толщиной 35–60 нм был получен плазмохимическим осаждением из смеси газов моносилана (SiH_4) и закиси азота (N_2O). Тестовые структуры представляли собой плоские конденсаторы с платиновыми электродами.

Модельные представления эффекта ОПЭП, предложенные в [59–61], основываются на следующих положениях. Во-первых, активный слой SiO_x , полученный плазмохимическим осаждением, представляет собой совокупность структурных единиц – тетраэдров. В центре каждого тетраэдра располагается атом кремния, а в его вершинах – атомы кремния и/или кислорода. В результате, в активном слое можно выделить пять видов тетраэдров (Si_5 , Si_4O , Si_3O_2 , Si_2O_3 ,

SiO_4), концентрация которых зависит от стехиометрии SiO_x . Во-вторых, под действием электрического поля химические связи Si-O могут ослабевать и даже разрываться. При этом наибольшему воздействию со стороны поля подвержены связи, расположенные в наименее симметричных тетраэдрах, таких как Si_3O_2 , Si_2O_3 . И, наконец, третье положение состоит в том, что каждой оборванной химической связи кремния ($\text{Si}\cdot$) соответствует локализованный энергетический уровень вблизи запрещенной зоны оксида кремния. Таким образом, при достаточно высокой концентрации оборванных кремниевых связей в диэлектрике возможно образование проводящего канала (филамента), который с точки зрения энергетической диаграммы представляет собой мини-зону в запрещенной зоне SiO_x .

Механизм переключения проводимости нестехиометрического оксида кремния с учётом перечисленных положений объясняется следующим образом. Под действием высокого электрического поля в процессе электроформовки или записи химические связи Si-O разрываются, образуя мини-зону в запрещенной зоне диэлектрика (рис. 1.24). В результате структура переключается в состояние логической «1».

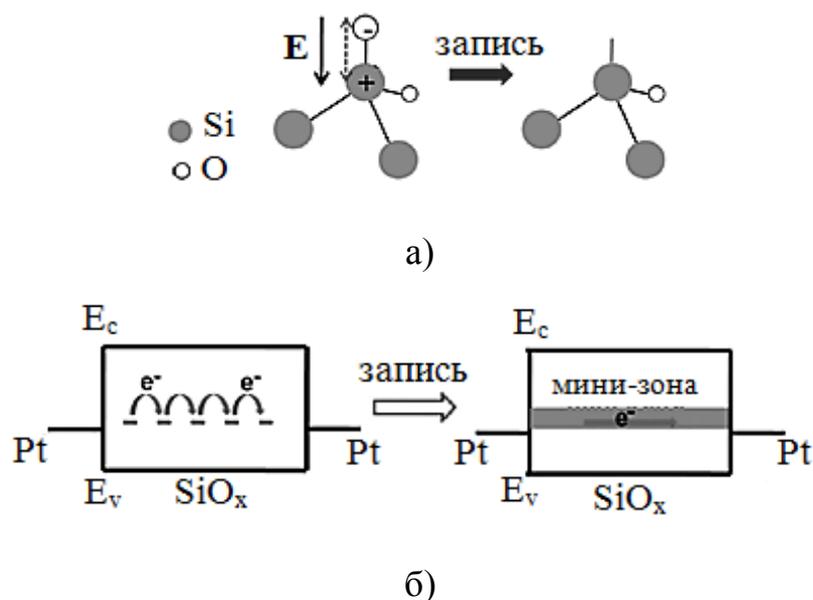


Рисунок 1.24. а) Разрыв химической связи под действием электрического поля E , б) образование мини-зоны в запрещенной зоне активного слоя [59]

В процессе стирания вследствие джоулева разогрева часть оборванных кремниевых связей снова окисляется, что приводит к установлению состояния логического «0». В пользу этого свидетельствует тот факт, что процесс стирания в структурах на основе тонких плёнок SiO_x не достижим в вакууме [59].

С помощью модели, предложенной в [60], предпринимается попытка объяснить отличие ВАХ вакуумированных структур на основе SiO_2 от ВАХ структур со сплошной плёнкой SiO_x . Тем не менее, по-прежнему без внимания остаётся, например, зависимость сопротивления логического «0» от длительности заднего фронта импульса стирания.

1.5. Выводы по первой главе

Исследование эффекта ОПЭП в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния привело к открытию новых сопутствующих ему явлений и зависимостей, не наблюдавшихся ранее при переключении проводимости в других материалах, например, в оксидах переходных металлов. Среди таких явлений отметим образование кластеров в виде нанокристаллитов кремния в активном слое и изменение их кристаллографического состояния при переключении проводимости, а также зависимость проводимости от скорости выключения электрических импульсов.

Из многочисленных экспериментальных данных, полученных в ходе исследования эффекта ОПЭП SiO_x , достоверно известно лишь то, что обратимое переключение проводимости является неотъемлемым свойством оксида кремния и связано с образованием и разрушением филаментов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. Униполярный характер эффекта указывает на ключевую роль тепловых процессов, протекающих при переключении проводимости. Кроме того, электрические характеристики эффекта существенно зависят от способа достижения нестехиометрического состава оксида кремния, будь то воздействие электрических импульсов (электроформовка) или же соответствующий подбор режимов технологического процесса его получения.

Именно эта зависимость и является причиной разнородных экспериментальных результатов, препятствующих полному пониманию механизма ОПЭП SiO_x .

На данный момент сформировались три подхода к объяснению механизма ОПЭП в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния. В основе первого лежат окислительно-восстановительные реакции, ведущие к образованию и разрушению филаментов из нанокристаллитов кремния. Второй подход рассматривает эффект переключения проводимости с точки зрения трансформации водородных дефектов в SiO_x . И, наконец, третий подход строится на возникновении под действием электрического поля и исчезновении вследствие джоулева тепла оборванных химических связей кремния, которые обуславливают электрический транспорт в оксиде. Модельные представления, составляющие основу этих подходов, представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Существующие модельные представления эффекта ОПЭП SiO_x

№	Структура филамента	Механизм записи	Механизм стирания
1	Si-нанокристаллиты	$\text{SiO}_x \xrightarrow{E} \text{Si}$	$\text{Si} \xrightarrow{T} \text{SiO}_x$
2	H-дефекты	$(\text{SiH})_2 \xrightarrow{E} \text{Si-H-Si}$	$\text{Si-H-Si} \xrightarrow{I} (\text{SiH})_2$
3	Оборванные связи $\text{Si}\cdot$	$\text{Si-O} \xrightarrow{E} \text{Si}\cdot + \text{O}\cdot$	$\text{Si}\cdot + \text{O}\cdot \xrightarrow{T} \text{Si-O}$

Примечание: над стрелками указаны условия протекания реакций (T – нагрев, E – электрическое поле, I – электрический ток)

Следует отметить, что ни один из представленных подходов не позволяет объяснить полный спектр явлений, наблюдаемых при переключении проводимости SiO_x . Вызвано это, прежде всего, сложностью механизма униполярного эффекта ОПЭП, наблюдаемого, в том числе и в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния.

Таким образом, научная актуальность диссертационной темы обусловлена отсутствием модельных представлений, которые с единых позиций объясняют механизм и явления, сопутствующие эффекту переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния.

С практической точки зрения выбранная тема также имеет высокую актуальность, поскольку эффект ОПЭП находит своё применение в перспективных элементах резистивной памяти (Resistive Random Access Memory, ReRAM). И если подавляющее большинство таких устройств основано на оксидах переходных металлов, то оксид кремния, в том числе и нестехиометрический, представляет огромный интерес в силу своей высокой совместимости с технологическим процессом современной кремниевой микроэлектроники.

Однако имеющийся на данный момент набор экспериментальных данных, связанных с эффектом ОПЭП в SiO_x , не достаточен для практического применения устройств типа ReRAM на основе нестехиометрического оксида кремния. В том числе отсутствуют сведения о температурных зависимостях таких важнейших электрических характеристик как напряжения стирания, записи и др.

Таким образом, настоящая диссертационная работа направлена на теоретические и экспериментальные исследования механизма обратимого переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния с целью создания основ для разработки технологии перспективных изделий электроники, в частности элементов резистивной памяти, совместимых с существующими методами обработки кремния. В диссертационной работе поставлены следующие задачи:

- теоретический анализ эффекта обратимого переключения электрической проводимости, включая численное решение уравнения теплопроводности для оценки объемного распределения температуры в тестовых структурах на основе оксида кремния, а также динамики их переключения;
- разработка модельных представлений, которые с единых позиций объясняют механизм и явления, сопутствующие эффекту переключения электрической проводимости в тонких плёнках стехиометрического оксида кремния, имеющих локальные нарушения стехиометрии на вакуумированной поверхности;
- разработка конструкции и технологии изготовления тестовых структур в виде плоских конденсаторов на основе тонких плёнок оксида кремния;

- экспериментальное исследование ВАХ изготовленных тестовых структур, в частности, исследование температурных зависимостей ВАХ структур на основе тонких плёнок оксида кремния, имеющих исходно нестехиометрический состав во всём объеме;
- статистическая обработка экспериментальных результатов, связанных с переключением проводимости тонких пленок SiO_x .

ГЛАВА 2. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ SiO_2 С ПОЗИЦИЙ ДИФФУЗИОННО-ЛИМИТИРУЕМЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕСТРОЕК

В данной главе разрабатывается феноменологическая и количественная модель обратимого изменения электрической проводимости в тонких плёнках SiO_2 с локальным нарушением стехиометрии вблизи открытой торцевой поверхности активного слоя. Модель базируется на диффузионно-лимитируемой эволюции кремниевых кластеров в матрице нестехиометрического оксида кремния в условиях неизотермического процесса, обусловленного локальным разогревом импульсом тока. В рамках модельных представлений SiO_x -фаза рассматривается с точки зрения пересыщенного многокомпонентного твёрдого раствора подвижных точечных дефектов в матрице стехиометрического SiO_2 .

В первом разделе главы представлено описание экспериментального базиса, положенного в основу разрабатываемой феноменологической модели эффекта ОПЭП. Акцентируется внимание на экспериментальных данных, известных из литературы и полученных в данной работе, которые до сих пор не могли быть описаны в комплексе известными моделями. Глава включает также разделы с описанием предлагаемой феноменологии процесса, основанной на распаде многокомпонентного раствора точечных дефектов (ТД), которая не сводится к стоку ТД на границы раздела с электродами, а учитывает в качестве доминирующего процесса развитие кремниевых кластеров при взаимодействии подвижных ТД, концентрация которых контролируется процессами в объеме активного слоя. В обоснование этого базиса указывается на высокие температуры, развиваемые в области филамента.

Количественная модель строится с учетом неизотермических условий развития локальных фазовых перестроек в матрице SiO_x . Для расчета динамики изменения температуры, которая следует за динамикой импульса тока в области развития канала проводимости, проведено численное решение трёхмерного

неоднородного уравнения теплопроводности для трёхслойной конденсаторной структуры.

В последних разделах главы описаны результаты численных решений основных уравнений эволюции системы кластеров и итогов сопоставления вновь разработанной модели с комплексом авторских и литературных экспериментов. Показано, что разработанная модель впервые позволила описать и прогнозировать зависимость результата переключения поперечной проводимости от характеристик импульса перезаписи логических состояний, в том числе от крутизны заднего фронта, что указывает на адекватность разработанных феноменологических представлений и количественных решений.

2.1. Экспериментальный базис модельных представлений

В основу развиваемых теоретических представлений исходно положены следующие экспериментальные положения:

1. Переключение проводимости связано с образованием и структурными перестройками сильно локализованных каналов проводимости (филаментов) в активном слое (АС).
2. Филаменты, в рассматриваемом случае с исходно стехиометрическим составом активного слоя, располагаются вблизи вакуумированной поверхности АС.
3. После электроформовки активный слой вблизи своей вакуумированной поверхности содержит систему кластеров в виде кремниевых нанокристаллитов. Логической «1» соответствует крупнодисперсное состояние (КДС) системы, а логическому «0» – мелкодисперсное (МДС) (см. рис. 1.16).

До сих пор для объяснения механизма эффекта ОПЭП были разработаны следующие модельные представления (см. табл. 1.1):

1. Запись обусловлена электрохимической реакцией восстановления Si из SiO_x , а обратный процесс – окислением Si вследствие джоулева тепла [36];

2. Запись и стирание – результат электрохимических реакций, приводящих к трансформации водородных дефектов [39–49];
3. Запись – разрыв химической связи Si-O, а стирание – её восстановление вследствие джоулева тепла [59–61].

Проанализируем состоятельность перечисленных модельных представлений при попытке качественно объяснить следующий комплекс экспериментально наблюдаемых фактов:

1. Степень дисперсности системы Si-нанокристаллитов обратимо изменяется при переключении проводимости ($KDC \leftrightarrow MDC$);
2. Проводимость АС зависит от длительности заднего фронта импульса электроформовки и стирания ($\sigma(\tau_{зф})$);
3. На «полке» импульса стирания проводимость АС низкая ($\sigma_1 \rightarrow \sigma_0$);
4. Проводимости АС в состоянии логического «0» зависит от амплитуды импульса стирания ($\sigma_0(U_c)$);
5. Проводимость логического «0» растет при термическом отжиге в инертной среде ($\sigma_0(T_{отж})$).

Модельные представления №1 и №3 [36], [59–61], в основе которых лежат процессы окисления и восстановления кремния из оксида, позволяют объяснить изменение степени дисперсности системы Si-нанокристаллитов при переключении проводимости. В то же время модельные представления №2, базирующиеся на трансформации водородных дефектов [39–49], с такой задачей не справляются.

Зависимость $\sigma(\tau_{зф})$ может быть объяснена в рамках всех перечисленных модельных представлений, если допустить, что стирание и запись обусловлены двумя конкурирующими процессами, первый из которых преобладает при больших напряжениях, а второй – при малых. В самом деле, плавное выключение импульса стирания или электроформовки с относительно высокой амплитудой приводит к тому, что АС длительное время находится при низких напряжениях, где преобладает процесс, обуславливающий запись.

В модельных представлениях №1 и №3 стирание вызвано джоулевым теплом. Это также позволяет объяснить закономерности $\sigma_1 \rightarrow \sigma_0$ и $\sigma_0(U_c)$. Подача импульса стирания, имеющего относительно высокое напряжение, вызывает разогрев филамента и перестройку его структуры в состояние с низкой проводимостью. Чем выше амплитуда импульса, тем выше температура и полнее такая перестройка.

В модельных представлениях №2 стирание обусловлено инжекцией электрона в водородный дефект, отвечающий за проводящее состояние. В результате дефект трансформируется, а филамент переключается в состояние с низкой проводимостью ($\sigma_1 \rightarrow \sigma_0$). И снова, чем выше напряжение, подаваемое на структуру, тем вероятнее будет такая инжекция и полнее перестройка филамента.

В заключение отметим, что ни одни из перечисленных модельных представлений не в состоянии объяснить наблюдаемый рост проводимости логического «0» вследствие термического отжига тестовой структуры в инертной среде. Все выше сказанное о состоятельности известных из литературы моделей сведено в (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Состоятельность существующих модельных представлений при попытке качественно объяснить экспериментальные факты

№ модельного представления	Факт				
	КДС \leftrightarrow МДС	$\sigma(\tau_{зф})$	$\sigma_1 \rightarrow \sigma_0$	$\sigma_0(U_c)$	$\sigma_0(T_{отж})$
1	+	+	+	+	–
2	–	+	+	+	–
3	+	+	+	+	–

Таким образом, на основании объективного анализа следует заключить, что в настоящее время отсутствует единая модель, внутренне непротиворечиво объясняющая наблюдаемые эффекты в тонких плёнках SiO₂ с локальными нарушениями стехиометрии.

2.2. Феноменология эффекта ОПЭП в тонких плёнках SiO₂ с локальным нарушением стехиометрии

Разрабатываемая модель построена с позиций представления SiO_x в качестве пересыщенного твердого раствора кремния в матрице стехиометрического SiO₂ [62–64]. Модель базируется на двух экспериментально подтвержденных фактах, о которых уже упоминалось ранее (см. п. 1.3). В состоянии логической «1» структура активного слоя в локальных областях содержит крупнодисперсную систему включений из кремниевых нанокристаллитов с характерным размером 4–5 нм, которые обеспечивают электрически проводящее состояние (рис. 2.1, а). Состояние логического «0» характеризуется более мелкодисперсной структурой таких включений (рис. 2.1, б). В пересыщенном растворе Si в SiO₂ структура с нанокристаллитами Si является термодинамически оправданным результатом распада пересыщенного раствора. При высокой температуре пересыщение твердого раствора все еще остается в силу гигантских ($\sim 10^{21}$ – 10^{22} см⁻³) начальных значений, но открывается кинетический канал для распада пересыщенного раствора.



Рисунок 2.1. Условное графическое изображение системы нанокристаллитов а) в крупнодисперсном состоянии и б) в мелкодисперсном состоянии

Чем выше температура, тем ниже степень пересыщения твердого раствора. При высоких температурах снятие избыточной свободной энергии раствора происходит путем формирования системы кластеров с мелкодисперсным состоянием (МДС), при низких – энергетически выгоден переход в более

крупнодисперсное состояние (КДС). Таким образом, эффект ОПЭП в тонких плёнках SiO_x можно объяснить с точки зрения структурных перестроек системы кластеров под действием различных тепловых импульсов, обусловленных локальным каналом электрического тока. В п. 2.4 будет показано, что в процессе переключения проводимости АС нагревается до достаточно высоких температур, способных обеспечить диффузионную подвижность атомов и перестройку Si-кластеров.

Пересыщение SiO_2 кремнием может достигаться наличием в матрице оксида различных типов точечных дефектов (ТД). Рассмотрим их и выберем потенциальных участников структурных перестроек, происходящих в АС. В стехиометрическом SiO_2 каждый атом Si окружен четырьмя атомами кислорода [65–67] (рис. 2.2, а). Путём замещения или удаления атомов получим следующие ТД: кислородную вакансию (V_O), кремний замещения (Si_O), кремниевую вакансию (V_{Si}) и кислород замещения (O_{Si}). Кроме того, возможно существование дефектов типа внедрения: междуузельного атома кремния (Si_I) и кислорода (O_I). Группа ТД, среди которых V_{Si} , O_{Si} и O_I , приводит к недостатку кремния в матрице (рис. 2.2, б), тогда как остальные обеспечивают его избыток (рис. 2.2, в). В связи с этим объектом дальнейшего внимания станут V_O , Si_O и Si_I .

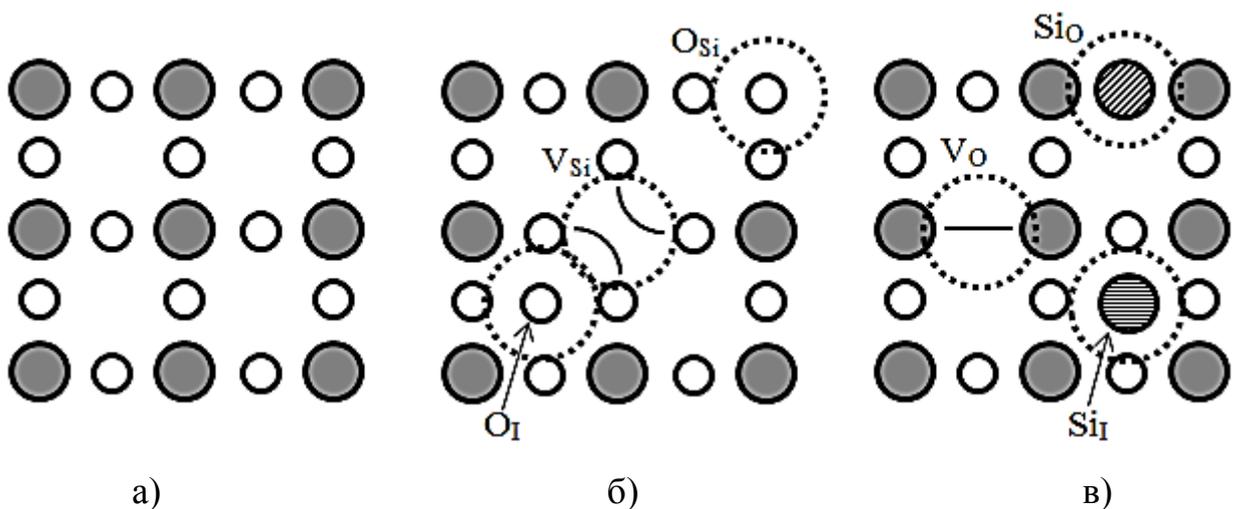


Рисунок 2.2. Двумерное изображение кристаллической решётки а) идеального SiO_2 , б) SiO_x , где $x > 2$, и в) SiO_x , где $x < 2$ (темными кругами обозначены атомы Si, светлыми – O, пунктиром обведены ТД)

Далее будем полагать, что процесс генерации выбранных ТД, т.е. нарушение стехиометрии АС, происходит в режиме электроформовки. Поскольку в тестовой структуре отсутствуют источники избыточных атомов кремния (в данном случае речь идёт о структурах с электродами не из кремния), нарушение стехиометрии SiO_2 может достигаться только путём отбора атомов кислорода. С этих позиций становится очевидной роль открытой торцевой поверхности АС, которая является источником кислородных вакансий в процессе электроформовки:



Существенное значение в реакции (2.1) должно иметь давление кислорода в атмосфере, с которой соприкасается поверхность АС. В самом деле, электроформовка недостижима при давлении 1 атм. Вместо этого проводимость структуры остаётся на низком уровне вплоть до напряжений необратимого электрического пробоя (≈ 35 В).

ТД типа Si_o и Si_i могут возникнуть вследствие взаимодействия нескольких кислородных вакансий или эмиссии атомов кремния с поверхности кластера.

В разрабатываемой модели предполагается, что рост кремниевого кластера происходит за счёт диффузионного притока к нему V_o , Si_o и Si_i . Механизмы их диффузии в SiO_2 на сегодняшний день остаются неясными, поэтому в качестве допущения примем, что все подвижные ТД диффундируют по простому обменному или междоузельному механизму [68] (рис. 2.3).

Выражение для коэффициента диффузии имеет вид:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{eE_d}{kT} \right], \quad (2.2)$$

где D_0 – коэффициент, слабо зависящий от температуры, $\text{м}^2/\text{с}$; $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; E_d – энергия миграции данного типа ТД, эВ; $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – термодинамическая температура, К.

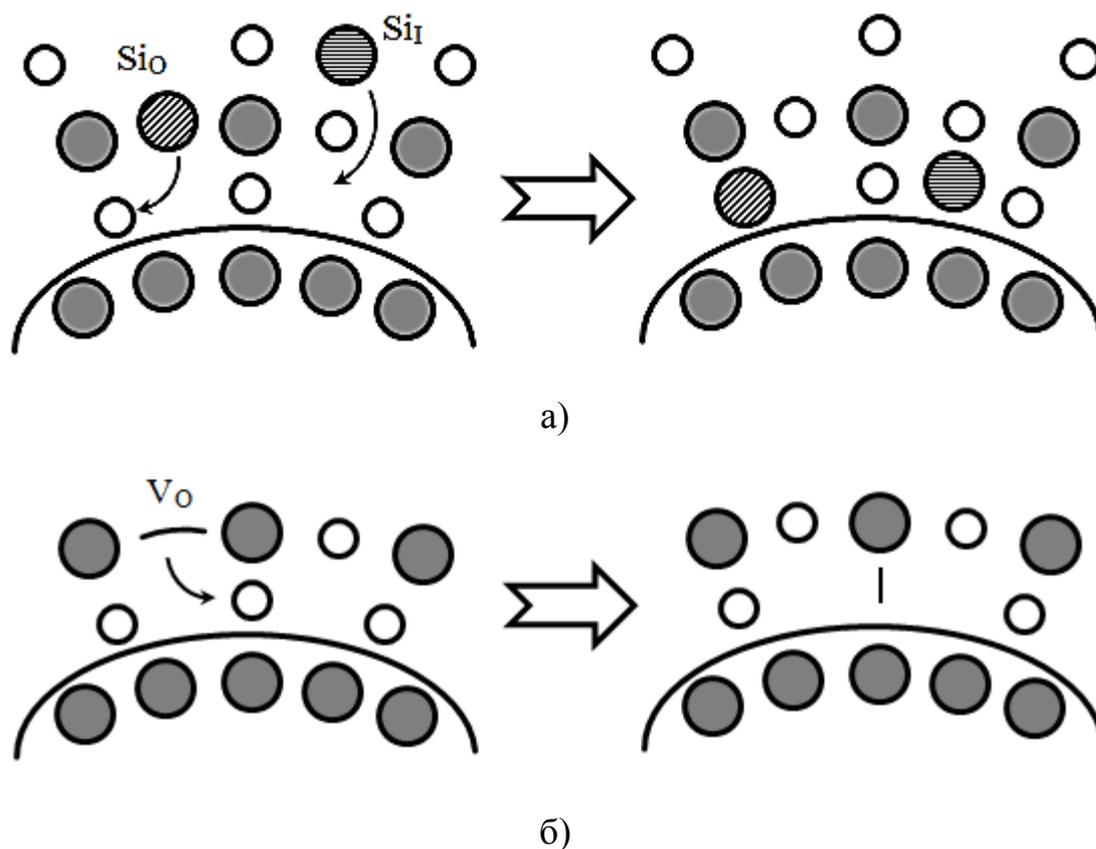


Рисунок 2.3. Предполагаемые механизмы диффузии а) Si_O и Si_I , б) V_O (рассматривается твердый раствор вблизи поверхности кластера)

Согласно многочисленным работам [69–72] коэффициент диффузии кремния в SiO_2 не превышает 10^{-16} $\text{м}^2/\text{с}$ для температур вплоть до 2000 К. По одним из последних данных $D_0^{\text{Si}} = 0,8 \cdot 10^{-4}$ $\text{м}^2/\text{с}$, а $E_d^{\text{Si}} = 5,2$ эВ [73].

Что касается кислородных вакансий в SiO_2 , то здесь открытые источники литературы не столь богаты сведениями об их коэффициенте диффузии. Отметим лишь работу [74], в которой на основе теоретических расчетов вычислена энергия миграции E_d^{Vo} , лежащая в диапазоне 2,5–4,56 эВ в зависимости от степени пересыщения твердого раствора. Коэффициент D_0^{Vo} за неимением других данных определим как произведение $a^2\nu$, где a – длина диффузионного скачка,

соизмеримая с величиной межатомных расстояний ($\approx 2 \text{ \AA}$) в аморфном SiO_2 [66]; ν – частота колебаний частиц, принимаемая равной дебаевской частоте ($\approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$).

Теперь обратим внимание на процессы «конденсации». Подвижные ТД, дойдя до поверхности кремниевого кластера, начинают с ним взаимодействие. При этом для атомов кремния замещения и внедрения возможны следующие реакции:



а для кислородных вакансий:



В (2.3) – (2.5) индекс за квадратными скобками указывает на фазу, в которой находится частица (*p-p* – твёрдый раствор, *кл.* – кремниевый кластер). Для восстановления одного атома кремния из матрицы SiO_2 необходимо удалить два атома кислорода, что эквивалентно притоку двух кислородных вакансий. Это отражено в реакции (2.5). Таким образом, присоединение любого ТД к кластеру приводит к увеличению его объема.

Наряду с «конденсацией» примем во внимание и эмиссию атомов кремния с поверхности кластера, приводящую к уменьшению его объема. Результирующее направление структурных перестроек системы кластеров будет определяться соотношением скоростей этих двух конкурирующих процессов при заданных условиях.

С позиций разработанной феноменологии картина образования и структурных перестроек филамента в SiO_x выглядит следующим образом. Предполагается, что в исходном состоянии перед электроформовкой структура SiO_2 кристаллитов не содержит. Под действием импульса высокого напряжения

(≈ 30 В) происходит локальный пробой диэлектрика, на открытых поверхностях (латеральной или торцевой) нарушается стехиометрия оксида и дальнейший разогрев приводит к распаду твердого раствора с выделением мелкодисперсной системы нанокристаллитов в активном слое. С понижением температуры энергетически выгоден переход в более крупнодисперсное состояние, поэтому при плавном выключении импульса электроформовки система успеет «подстроиться» под текущую снижающуюся температуру и перейдет в КДС. При резком выключении – должен наблюдаться эффект закалки МДС. Сразу скажем, что такая картина полностью объясняет экспериментально наблюдаемую ситуацию при электроформовке, переводящую или не переводящую структуру в «рабочее» режим в зависимости от длительности заднего фронта электрического импульса.

В режиме стирания, на «полке» импульса стирания, также имеющего сравнительно высокую амплитуду (>6 В), следует ожидать мелкодисперсное состояние Si-кластеров и, следовательно, низкой проводимости АС. Это означает, что при резком выключении импульса мелкодисперсная структура будет сохранена и задача стирания успешно выполнена (рис. 2.4, а). В противном случае, закалка не должна происходить, структура перейдет в КДС и стирание логической «1» не состоится (рис. 2.4, б).

В режиме записи модель предсказывает следующее. Исходное состояние ячейки с точки зрения электропроводности – логический «0», с позиций кристаллографической структуры – мелкодисперсная система кластеров. При подаче импульса записи (со сравнительно низкой амплитудой), система разогревается до температур ниже предыдущих случаев (электроформовка и стирание), но достаточных для структурных перестроек. Мелкодисперсная система переходит в энергетически выгодное для этих температур состояние с более крупными кластерами. Такая структура уже не может измениться на стадии охлаждения вне зависимости от скорости понижения температуры. Другими словами, запись должна происходить вне зависимости от длительности заднего фронта импульса.

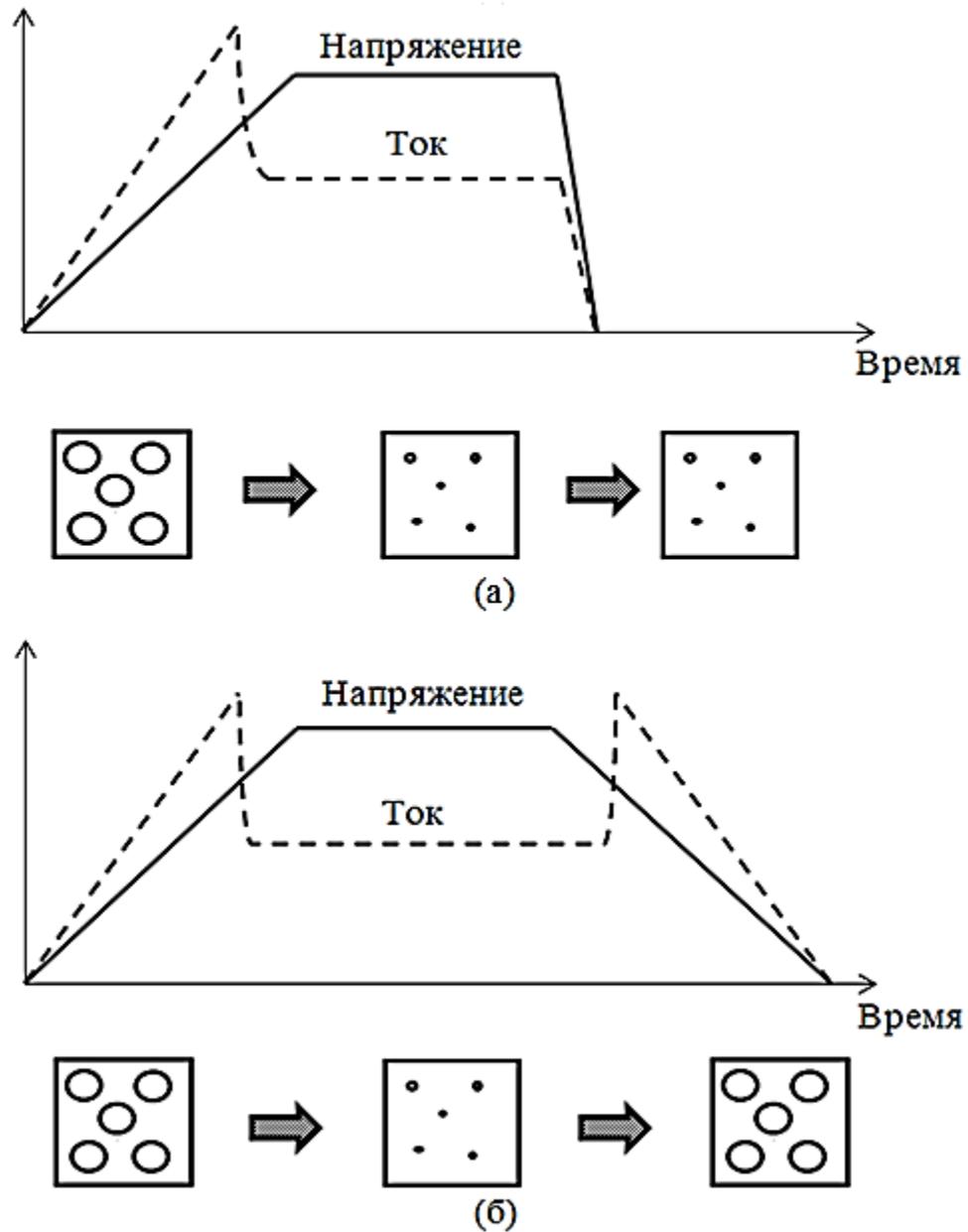


Рисунок 2.4. Временные характеристики импульсов стирания и ожидаемые структурные перестройки а) при резком и б) плавном выключении импульса

С другой стороны, полнота структурных перестроек в режиме записи должна зависеть от длительности электрического импульса. Чем шире импульс записи, тем полнее произойдут перестройки, и тем ниже будет электрическое сопротивление АС. Отметим, что в работе [75] именно такая зависимость и наблюдается. Тестовые структуры, изначально установленные в состояние логического «0», переводились в логическую «1» импульсами записи с одинаковой амплитудой (4 В), но разными длительностями (50 нс и 100 нс). В

результате проводимость логической «1», полученной более длинным импульсом как минимум на порядок превышает проводимость логической «1», полученной более коротким импульсом.

Представление нестехиометрического оксида кремния как пересыщенного твёрдого раствора предсказывает эффект роста проводимости структуры, исходно находящейся в состоянии логического «0», вследствие её термического отжига. В данном случае термический отжиг эквивалентен процессу записи, протекающему без участия электрического поля. Нагрев с последующим относительно плавным охлаждением увеличивает диффузионную подвижность растворённых частиц, тем самым ускоряя переход системы в термодинамически устойчивое КДС.

2.3. Основные уравнения количественной модели. Допущения и приближения

Построение количественной модели будем делать вокруг процессов эволюции кремниевых кластеров, входящих в состав филамента. В её основу лягут следующие допущения:

1. кластеры представляют собой кремниевые нанокристаллиты в форме шара со средним радиусом r равным 1 нм и 2 нм для состояния логического «0» и «1» соответственно;
2. все кластеры имеют одинаковый объем;
3. кластеры располагаются в матрице SiO_2 и сопряжены с ней;
4. в матрице SiO_2 растворены подвижные ТД, а именно: V_O , Si_O и Si_I .

Отметим, что проводимость логических состояний слабо меняется при многократном переключении вплоть до нескольких сотен циклов запись/чтение/стирание/чтение [29, 32]. Это позволяет предполагать, что отношение количества атомов кремния и кислорода в области филамента поддерживается на постоянном уровне. Отсюда вытекает ещё одно допущение:

5. границы филамента, в частности вакуумированная торцевая поверхность АС, после электроформовки не являются стоком или истоком подвижных ТД.

Более детальное рассмотрение данного вопроса, вероятно, в дальнейшем позволит решить ряд задач, связанных с надежностью и деградацией элементов памяти на основе оксида кремния, имеющего локальное нарушение стехиометрии.

Следующие допущения касаются механизмов увеличения и уменьшения размеров кластеров:

6. рост кластера происходит вследствие «конденсации» подвижных ТД на его поверхности и лимитируется их диффузией в матрице SiO_2 ;
7. уменьшение кластера происходит вследствие эмиссии частиц с его поверхности и лимитируется их энергией связи.

Число частиц (атомов кремния) m в кластере, находящимся в трехкомпонентном твердом растворе, описывается уравнением

$$\frac{\partial m}{\partial t} = [\sum_{i=1}^3 R_i - G] \cdot S, \quad m(0) = m_{\text{исх}}, \quad (2.6)$$

где t – время, с; R – скорость «конденсации» i -го компонента (V_O , Si_O или Si_I), $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; G – скорость эмиссии атомов кремния из кластера с единицы его поверхности, $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; S – эффективная площадь поверхности кластера, м^2 , $m_{\text{исх}}$ – исходное число частиц. Далее, следуя [76–82] из 2.6. моно перейти к общему уравнению для радиуса кластеров. Выразив m через объем кластера и объем ω , приходящийся на одну частицу в нём, получим уравнение для радиуса кластера с исходным значением $r_{\text{исх}}$:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \omega [\sum_{i=1}^3 R_i - G], \quad r(0) = r_{\text{исх}}. \quad (2.7)$$

В рамках разрабатываемой модели «конденсация» подвижных ТД лимитируется диффузионным притоком из раствора к поверхности кластера, где

их концентрация становится равной нулю. В связи с этим для каждого типа ТД выражение для R примет вид:

$$R_i = D_i \frac{\hat{C}_i}{\lambda}, \quad (2.8)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -го компонента (V_O , Si_O или Si_I), $m^2 \cdot c^{-1}$ (см. п. 2.2); \hat{C}_i – его средняя концентрация в растворе, m^{-3} ; λ – параметр, связанный с геометрией кластера и в данной работе принимается равным r [83].

Скорость эмиссии частиц с поверхности кластера в барьерном приближении определяется выражением

$$G = m_s \nu \cdot \exp \left[-\frac{eE_b}{kT} \right], \quad (2.9)$$

где m_s – поверхностная концентрация частиц; ν – частота их колебаний (принимается равной дебаевской частоте $\approx 10^{13} c^{-1}$); E_b – энергия связи, эВ.

В работах [84, 85] на основе теоретических расчетов установлено, что *средняя* энергия связи частиц в кремниевом кластере в зависимости от их количества изменяется в пределах 2–4,7 эВ. В рассматриваемой же задаче ключевую роль в процессе распада кластера будут играть *поверхностные* атомы Si , часть из которых имеет одну или более связей с кислородом [86]. В связи с этим можно ожидать, что E_b будет иметь значения меньше указанных.

Эволюция кластеров, происходящая в процессе записи и стирания, неизбежно приводит к изменению концентрации ТД в твердом растворе. В связи с этим для каждого компонента следует записать неоднородное уравнение диффузии:

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + d \cdot (\alpha_i G - R_i) \cdot 4\pi r^2, \quad \hat{C}_i(0) = \hat{C}_i^{исх}, \quad (2.10)$$

где j_i – диффузионный поток i -го компонента в растворе, $\text{м}^2/\text{с}$; d – среднее количество кластеров в единице объема филамента, м^{-3} ; α_i – доля эмитированных из кластера частиц, вошедших в твёрдый раствор в качестве i -го компонента ($\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$); $\hat{C}_i^{\text{исх}}$ – его исходная концентрация, м^{-3} . Граничным условием для уравнения (2.10) будет являться нулевой поток i -го компонента через границы филамента.

2.4. Расчёт объёмного распределения температуры в области филамента проводимости

Решение уравнений (2.7) и (2.10) невозможно без проведения оценки объёмного распределения температуры, а также динамики его изменения во время переключения проводимости тестовой структуры. Отметим, что подобные вопросы, направленные на оценку температуры в структурах резистивной памяти, рассматривались и ранее. Однако при этом филамент располагался вдали от боковых границ активного слоя. Данное обстоятельство значительно упрощало задачу, решение которой сводилось к решению двухмерного уравнения теплопроводности [87]. В настоящей же работе в силу наличия вакуумированной поверхности АС, а значит, и более низкой симметрии тестовой структуры поставленная задача имеет более сложный характер и требует решения трёхмерного уравнения теплопроводности.

Расчет температуры проведён для трёхслойной конденсаторной структуры, имеющей форму куба, в режиме электроформовки и стирания. Материал электродов – кремний. Предполагается, что источником тепловыделения является единственный канал проводимости (филамент), располагающийся вблизи вакуумированной поверхности активного слоя, как показано на рис. 2.5 [88, 89]. Допущение о единственности филамента основано на том факте, что проводимость в состоянии логической «1» слабо зависит от площади электродов [29, 31].

В режиме электроформовки анализируется структура с повышенной проводимостью, но с еще несформированной системой нанокристаллитов. Иными словами, филамент по своим свойствам (плотность, теплоёмкость и теплопроводность) не отличается от SiO_2 и представляет собой лишь область протекания электрического тока.

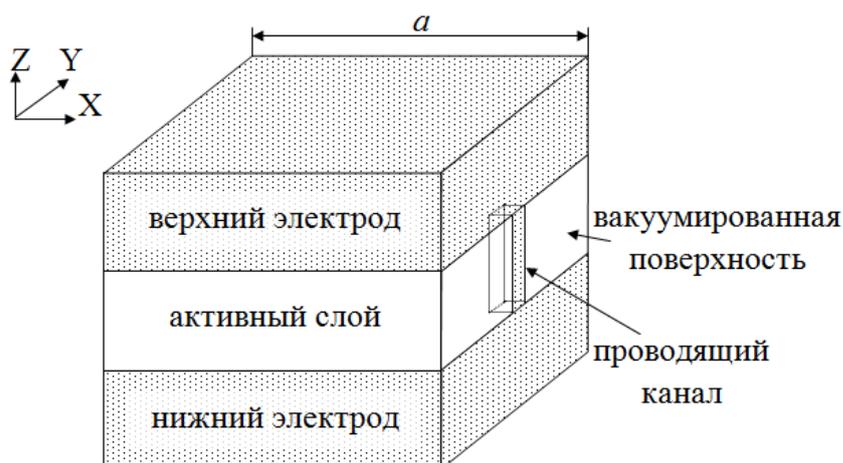


Рисунок 2.5. Моделируемая структура

В режиме стирания рассматривается структура, находящаяся в состоянии логической «1», т.е. система нанокристаллитов в активном слое уже сформирована. В целях упрощения задачи считается, что филамент по своим свойствам соответствует объемному кремнию.

Как уже было сказано, в силу низкой симметрии тестовой структуры поставленная задача требует решения *трёхмерного* нестационарного уравнения теплопроводности:

$$c(x, y, z)\rho(x, y, z)\frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k(x, y, z)\text{grad } T) + p(x, y, z), \quad (2.11)$$

где T – температура, К; c – удельная теплоёмкость среды, Дж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; k – теплопроводность, Вт/(м·К), p – удельная мощность источника тепла, Вт/м³; t – время, с; x, y, z – пространственные координаты, м.

Отметим также, что в целях упрощения задачи считается, что плотность и теплофизические свойства среды не зависят от температуры. Значения этих характеристик для используемых в данной задаче материалов при температуре 20–25°C указаны в табл. 2.2 [90].

Таблица 2.2. Характеристики используемых материалов

материал	c , Дж/(кг·К)	ρ , кг/м ³	k , Вт/(м·К)
Si	706	$2,3 \cdot 10^3$	150
SiO ₂ (аморфн.)	733	$2,2 \cdot 10^3$	1,36

В декартовых координатах уравнение (2.11) примет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + p. \quad (2.11')$$

Начальное условие состоит в том, что температура в тестовой структуре всюду равна 300 К. На боковых сторонах куба задавались граничные условия 2-го рода. На верхней и нижней стороне – граничные условия 1-го рода ($T=300$ К). На границах раздела электрод-АС, электрод-филамент и филамент-АС выполнялось условие равенства температур и потоков тепла. Дополнительно рассмотрена задача, в которой с открытой торцевой поверхности структуры происходит излучение. Алгоритм решения реализован в программном коде среды MatLab по неявной локально-одномерной схеме [91].

Результаты расчетов. Расчеты выполнены для структур, содержащих филамент с поперечным сечением от 4×4 нм² до 16×16 нм². Установлено, что решение (2.11') слабо зависит от размеров куба (a) и параметров численной схемы, таких как шаг пространственной сетки (h) и количество временных интервалов (N_t), задающих шаг временной сетки (Δt). Примем за «базовые» следующие параметры: шаг для каждой координаты $h_0=2$ нм; $\Delta t_0=2$ пс, что соответствует $N_{t0}=250$; размер куба $a_0=100$ нм. В таком случае уменьшение h в 4

раза по каждой координате отклонит решение от «базового» не более чем на 14 %. При уменьшении Δt в 3 раза отклонение не превысит 11 %. Увеличение a в 3 раза даст отклонение не более 30 %. Отклонение определялось по точкам с максимальной температурой.

Объемное распределение температуры представлено на рис. 2.6.

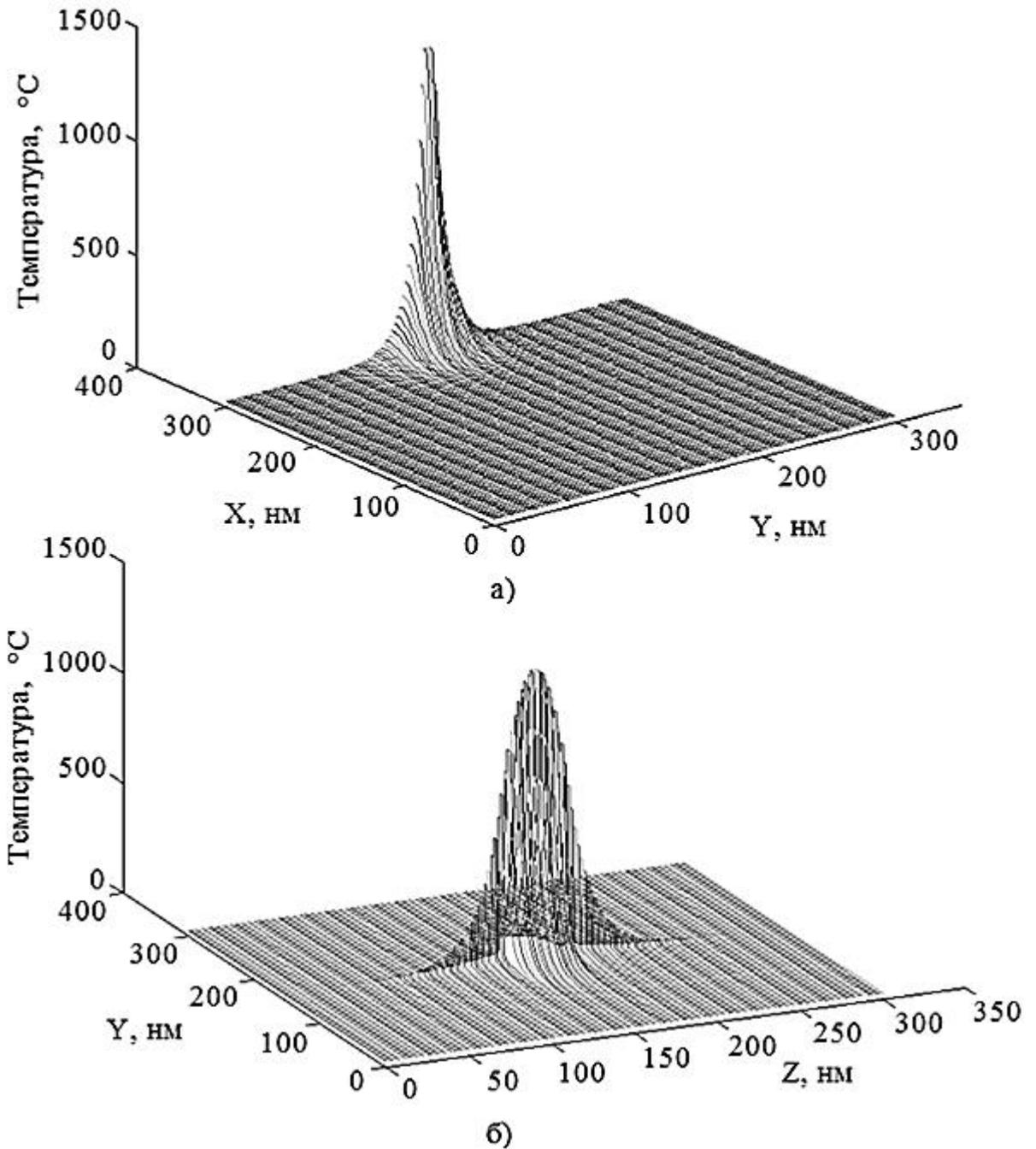


Рисунок 2.6. Распределение температуры в режиме стирания а) в плоскости параллельной и равноудаленной от электродов, б) в плоскости вакуумированной поверхности

Анализ зависимости максимальной температуры в канале (T_{\max}) от времени показывает, что в режиме электроформовки и стирания структура достигает стационарного состояния за время порядка 5 нс и 0,5 нс соответственно. Отметим, что развитые в п. 2.2 модельные представления соответствуют экспериментальной картине лишь в том случае, если задний фронт тепловых импульсов соизмерим с задним фронтом электрических импульсов. Иными словами изменение температуры в тестовой структуре должно «отслеживать» изменение характеристик импульсов стирания и электроформовки. Выполнение данного условия иллюстрирует рис. 2.7.

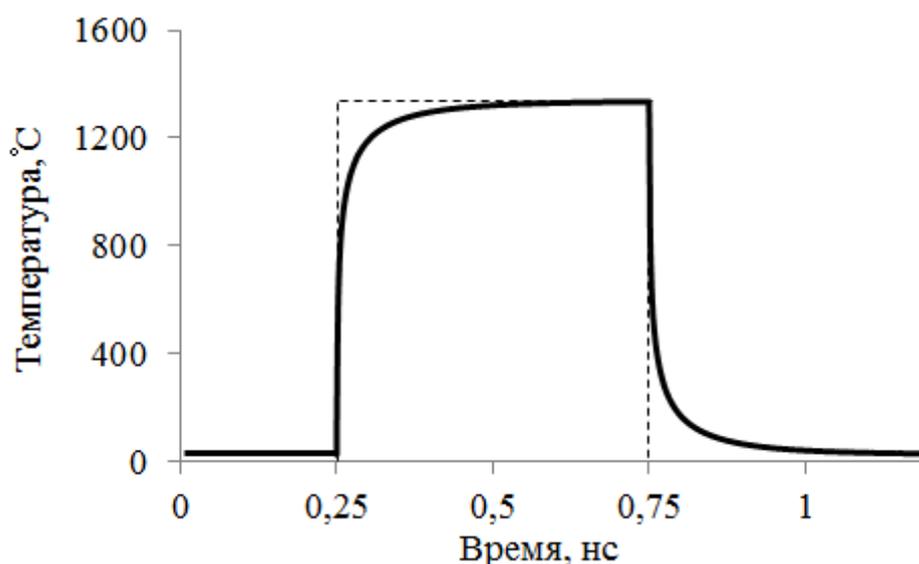


Рисунок 2.7. Результаты расчета временной зависимости максимальной температуры филамента (сплошная линия) для режима стирания, полученные для «базовых» параметров и поперечного сечения филамента $4 \times 4 \text{ нм}^2$; штриховой линией условно обозначен импульс напряжения

Зависимость T_{\max} от площади поперечного сечения канала (S) в стационарном состоянии для режима стирания и различных параметров численной схемы дана на рис. 2.8. Напомним, что характерный размер кремниевых нанокристаллитов, образующих канал проводимости, достигает 4–5 нм в состоянии логической «1» [34]. На основе этого можно допустить, что площадь поперечного сечения филамента находится на уровне $16\text{--}25 \text{ нм}^2$. С

другой стороны, результаты численного решения трёхмерного уравнения теплопроводности показывают, что для $S < 25 \text{ нм}^2$ максимальная температура в области проводящего канала превышает 1050°C в процессе стирания (см. рис. 2.8) и 800°C в процессе электроформовки.

Учёт излучения с открытой торцевой поверхности активного слоя вносит несущественную поправку (менее 1°C) в решение уравнения теплопроводности.

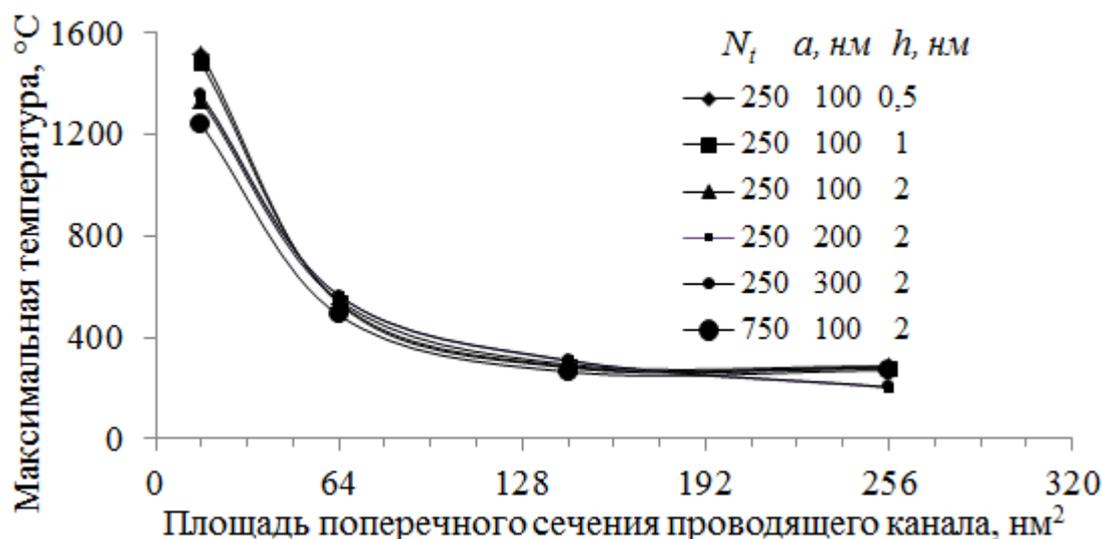


Рисунок 2.8. Зависимость $T_{\max}(S)$ в режиме стирания для различных параметров численной схемы

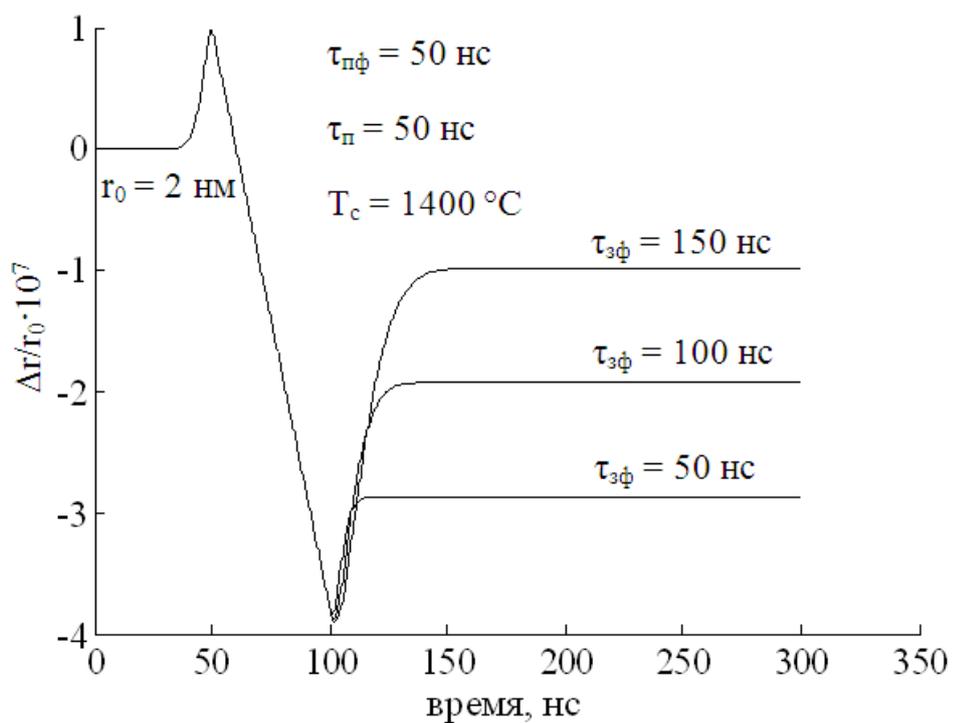
Важным результатом выполненного расчета является тот факт, что во время переключения проводимости температура активного слоя достигает сравнительно высоких значений, которые способны обеспечить значительную диффузионную подвижность атомов в области протекания электрического тока. Причем, необходимое для этого время не превышает длительности используемых на практике электрических импульсов.

2.5. Первое приближение решения основных уравнений количественной модели

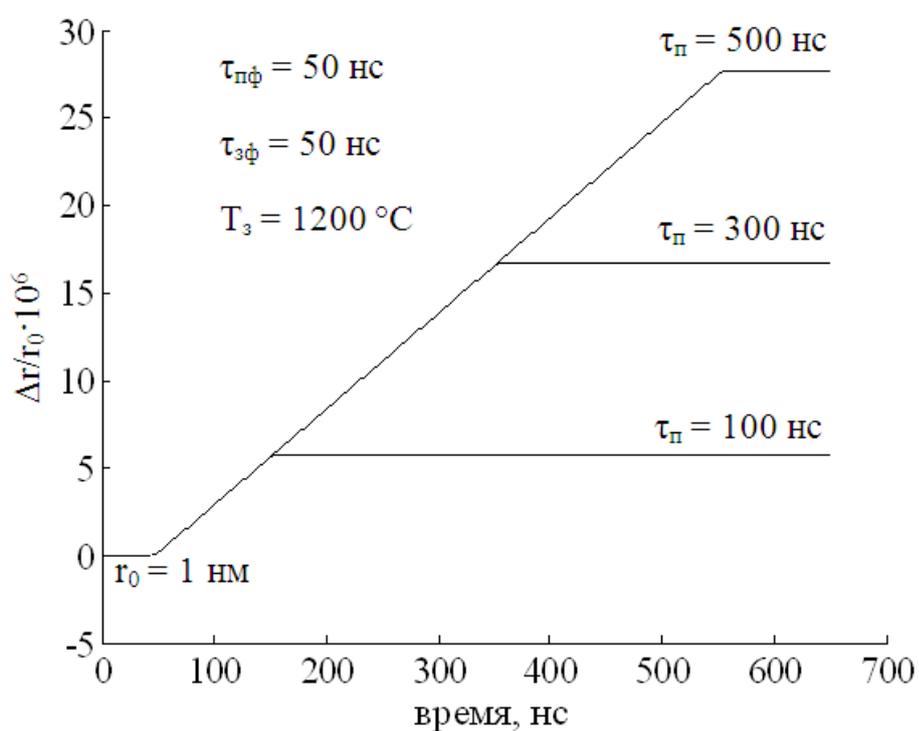
Численно решим уравнение (2.7) для режима стирания и записи. В обоих случаях будем полагать, что на филамент (твёрдый раствор с кластерами) оказывает действие тепловой импульс трапециевидной формы с амплитудным значением $T_c=1400^\circ\text{C}$ в режиме стирания и $T_z=1200^\circ\text{C}$ в режиме записи. Исходный радиус кластеров при этом равен 2 нм и 1 нм соответственно. Кроме того, предположим, что средняя концентрация каждого из компонентов в растворе остаётся неизменной на всём этапе эволюции кластеров (о последствиях такого допущения будет сказано далее). Для решения (2.7) будем использовать следующие значения параметров:

- 1) $\omega=20 \text{ \AA}^3$ [92, 93];
- 2) $D_0 = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_d = 5,2 \text{ эВ}$ для Si_I и Si_O (см. п. 3.4);
- 3) $D_0 = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_d = 2,6 \text{ эВ}$ для V_O (см. п. 3.4);
- 4) $\hat{C}=5 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ для Si_I и Si_O , $\hat{C}=6 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ для V_O ;
- 5) $E_b=3,2 \text{ эВ}$ и не зависит от радиуса кластера;
- 6) $m_s=10^{19} \text{ м}^{-2}$ [92, 93];
- 7) $\nu=10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Численное решение (2.7) вместе с длительностями переднего фронта ($\tau_{пф}$), заднего фронта ($\tau_{зф}$) и «полки» ($\tau_{п}$) воздействующих импульсов представлены на рис. 2.9. Сразу отметим, что полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментами лишь на качественном уровне. Выражается это в незначительных (менее $3 \cdot 10^{-3} \%$) изменениях радиуса кластера. Напомним, что экспериментально установленные изменения [34] находятся на уровне 50 %. Тем не менее, рассмотрим полученное решение более подробно.



а)



б)

Рисунок 2.9. Результаты численного решения уравнения (2.7) для а) режима стирания и б) режима записи; (на оси ординат указано относительное изменение радиуса кластера)

В режиме стирания на этапе прохождения переднего фронта теплового импульса подвижность ТД в растворе возрастает с температурой. Процесс «конденсации» преобладает над эмиссией, и кластер начинает расти. Однако при некоторой критической температуре ситуация меняется на противоположную, и кластер начинает распадаться.

На «полке» импульса распад продолжается. По мере уменьшения радиуса кластера скорость «конденсации» возрастает, и процесс распада замедляется (данный эффект слабо выражен на рис. 2.9, а).

На этапе прохождения заднего фронта кластер снова начинает расти, как только температура упадет ниже критического значения. Полнота такого процесса зависит от $\tau_{зф}$ (см. рис. 2.9, а).

Учёт изменения средней концентрации ТД в растворе приведет к следующему. Рост кластера на этапе прохождения переднего фронта импульса вызовет истощение твердого раствора. В результате скорость «конденсации» уменьшится. Пик в районе 50 нс на рис. 2.9, а будет менее выражен. Кроме того, распад кластера на «полке» импульса приведет к обогащению твердого раствора подвижными ТД, что снова увеличит скорость «конденсации» и замедлит процесс уменьшения радиуса. На этапе прохождения заднего фронта скорость роста будет снижена по тем же причинам, что и для переднего фронта. Обобщая, можно сказать, что учет изменения средней концентрации снизит степень эволюции кластера.

В режиме записи (см. рис. 2.9, б), также как и в режиме стирания, на этапе прохождения переднего фронта кластер начинает расти. Однако в данном случае температура не достигает критических значений. В связи с этим процесс роста продолжается и на «полке», и на заднем фронте импульса. Степень изменения радиуса здесь определяется суммой $\tau_{пф} + \tau_{п} + \tau_{зф}$. Учет изменения средней концентрации подвижных ТД в растворе приводит к тем же последствиям, что и в режиме стирания.

Добавим, что процессы эволюции кластеров могут приводить к перераспределению количества ТД в растворе после каждого цикла

запись/стирание. Частицы i -го компонента, войдя в состав кластера, выйдут из него в виде частиц j -го компонента, где $i \neq j$ в общем случае (или, иными словами, $\alpha_i \neq \alpha_j$). В результате в твердом растворе произойдет накопление точечных дефектов одного сорта, обладающих максимальным значением α . С прикладной точки зрения это может означать деградацию устройств на основе оксида кремния с локальным нарушением стехиометрии.

2.6 Оптимизация значений параметров уравнений количественной модели и сопоставление с экспериментом

Поставим «обратную» задачу: наложим ряд условий на величину $\partial r/\partial t$ и найдем значения параметров, при которых решение уравнения (2.7) согласуется с экспериментальной картиной на количественном уровне. Для формулировки условий будем предполагать, что процессы эволюции кластеров происходят за время, не превышающее длительности используемых на практике электрических импульсов. Кроме того, будем иметь в виду, что максимальная скорость изменения радиуса кластера ($\partial r/\partial t$) достигается лишь на начальном этапе его эволюции, будь то рост или распад. Отсюда возникает первая группа условий: *в режиме стирания (записи) максимальная скорость распада (роста) кластера по абсолютной величине превышает отношение изменения его радиуса к длительности импульса стирания (записи)*. Математически эти условия записываются в виде двух неравенств:

$$\omega \left[\sum_{i=1}^3 R_i (r_1, T_c) - G(T_c) \right] \leq \frac{r_0 - r_1}{\tau_c} \quad (2.12)$$

и

$$\omega \left[\sum_{i=1}^3 R_i (r_0, T_3) - G(T_3) \right] \geq \frac{r_1 - r_0}{\tau_3}, \quad (2.13)$$

где τ – длительность импульса, а T – его амплитуда; в нижнем индексе «0» и «1» указывают на логическое состояние филамента, c – означает принадлежность к процессу стирания, z – принадлежность к процессу записи.

Другая группа условий возникает из следующих соображений. В процессе эволюции скорость изменения радиуса кластера приближается к нулю. В результате устанавливается квазиравновесное состояние, в котором скорости «конденсации» и эмиссии частиц равны друг другу. Таким образом, вторая группа условий может быть сформулирована следующим образом: *радиус кластера в квазиравновесном состоянии должен быть меньше (больше), либо равен радиусу кластера в состоянии логического нуля (единицы)*. Приравняв нулю правую часть уравнения (2.7) и выразив радиус кластера в квазиравновесном состоянии, получим неравенства, соответствующие сформулированным условиям:

$$\frac{\sum_{i=1}^3 D_i(T_c) \cdot \hat{C}_{0i}^*}{G(T_c)} \leq r_0 \quad (2.14)$$

и

$$\frac{\sum_{i=1}^3 D_i(T_z) \cdot \hat{C}_{1i}^*}{G(T_z)} \geq r_1, \quad (2.15)$$

где \hat{C}_{1i}^* и \hat{C}_{0i}^* – средние концентрации i -го компонента в квазиравновесных условиях в состоянии логической «1» и «0» соответственно. Напомним, что рост кластера сопровождается истощением раствора, в связи с этим имеет место неравенство $\hat{C}_{1i}^* \leq \hat{C}_{1i} \leq \hat{C}_{0i} \leq \hat{C}_{0i}^*$.

Неравенство (2.12) позволяет оценить сверху энергию связи частиц в кластере. Приравняв нулю сумму скоростей «конденсации», с учетом (2.9) получим:

$$E_b \leq \frac{kT_c}{e} \ln \left[\frac{\omega \tau_c m_s \nu}{r_1 - r_0} \right]. \quad (2.16)$$

В качестве верхнего предела температуры выберем температуру плавления кремния ($\approx 1400^\circ\text{C}$), а вместо τ_c подставим 70 нс (длительность импульса стирания [75]). В этом случае максимальное значение E_b^{\max} составит $\approx 1,7$ эВ. Напомним, что согласно теоретическим расчетам [84, 85] средняя энергия связи частиц и на поверхности, и в объеме кластера находится в диапазоне 2–4,7 эВ. Наблюдаемое расхождение результатов, как уже было сказано, может быть обусловлено тем, что полученная в настоящей работе оценка E_b соответствует атомам Si на поверхности кластера, часть из которых имеет химические связи с матричным кислородом.

Некоторые оценки коэффициентов диффузии могут быть проведены с помощью неравенств (2.13) и (2.16). После подстановки (2.8) в (2.13) получим следующую систему:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^3 D_i(T_3) \cdot \hat{C}_{0i} \geq r_0 \left[G(E_b^{\max}, T_3) + \frac{r_1 - r_0}{\omega \tau_3} \right] \\ \sum_{i=1}^3 D_i(T_3) \cdot \hat{C}_{1i}^* \geq r_1 \cdot G(E_b^{\max}, T_3). \end{cases} \quad (2.17)$$

Предположим, что концентрация каждого компонента в твердом растворе равна концентрации атомов кислорода в стехиометрическом SiO_2 ($\approx 4,4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$) как в состоянии логического нуля, так и в квазиравновесном состоянии логической единицы. Конечно, такая ситуация на практике не достижима, т.к. твердый раствор в этом случае вырождается в чистый кремний. Тем не менее, данный подход позволяет определить минимальное значение суммы коэффициентов диффузии (далее *эффективный коэффициент диффузии*, $D_{\text{эф}}$) всех подвижных ТД, участвующих в процессе роста кластера. Подставив в (2.17) вместо \hat{C}_{0i} и \hat{C}_{1i}^* ($i=1, 2, 3$) концентрацию атомов кислорода в SiO_2 , а вместо τ_3 длительность импульса записи 120 нс [75], получим, что минимальное значение $D_{\text{эф}}$ находится на уровне $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ для диапазона температур 1000–1400°C (рис. 2.10). В то же время коэффициент диффузии кислородных вакансий и атомов Si, полученный на основе данных других авторов (см. п. 2.2), не превышает $2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ и $2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$

соответственно. Наблюдаемое расхождение может быть объяснено следующим образом. Локальная область твердого раствора, в которой располагается филамент, имеет более высокую температуру по отношению к окружающей матрице. Вследствие теплового расширения данная область оказывается в поле действия механических напряжений сжатия, что приводит к увеличению подвижности вакансий.

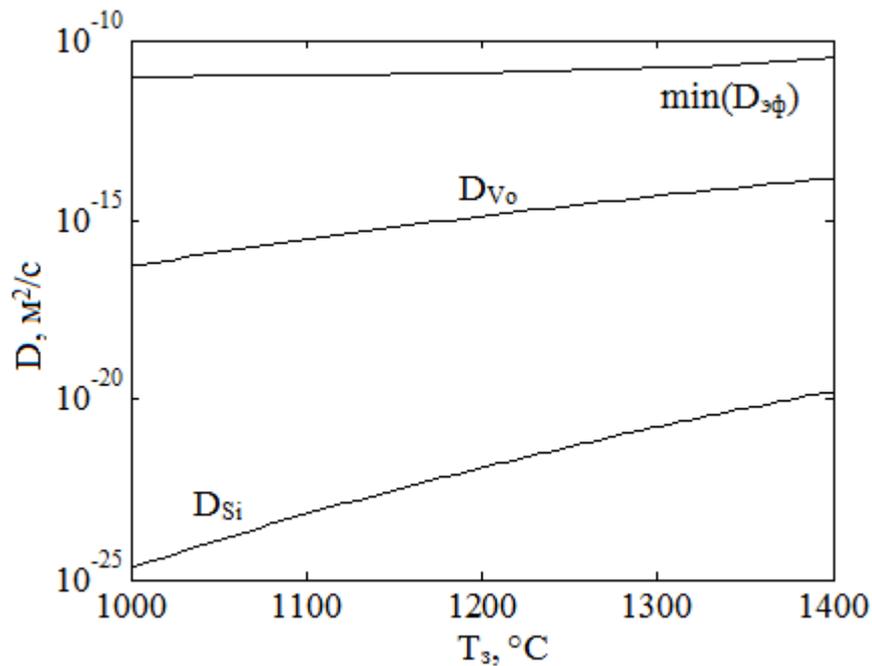


Рисунок 2.10. Температурная зависимость минимального эффективного коэффициента диффузии (для сравнения представлены коэффициенты диффузии кислородных вакансий и атомов кремния в SiO_2)

В связи с чрезвычайно низким коэффициентом диффузии атомов кремния на данном этапе построения модели целесообразно перейти к рассмотрению SiO_x как однокомпонентного твердого раствора кислородных вакансий в SiO_2 . Полученные сведения о $D_{эф}$ позволяют оценить эффективное значение энергии миграции кислородных вакансий ($E_d^{эф}$). Принимая во внимание $D_0 = 10^{-6}$ м²/с (см. п. 2.2), из выражения (2.2) получим, что максимальное значение $E_d^{эф}$ находится на уровне 1,5 эВ. Отметим, что в ряде работ [94–97], направленных на изучение

кинетики роста нанокристаллов кремния при термическом отжиге SiO_x , наблюдаемая энергия миграции находится в диапазоне 0,68–1,9 эВ.

Приведем несколько решений кинетического уравнения (2.7), которые хорошо согласуются с экспериментом на количественном уровне [64]. Для этого предварительно решим «обратную» задачу в приближении однокомпонентного твердого раствора кислородных вакансий в SiO_2 . По-прежнему будем считать, что в ходе эволюции концентрация ТД в растворе не меняется, т.е. $\hat{C}_1^* = \hat{C}_1 = \hat{C}_0 = \hat{C}_0^*$, и равна некоему среднему значению $\langle C \rangle$. Подставим выражения (2.2), (2.8) и (2.9) в неравенства (2.12) – (2.15) и решим систему, составленную на их основе, относительно E_d для $E_b = 0 \div 1,7$ эВ, $T_3 = 1000 \div 1400^\circ\text{C}$ и $\langle C \rangle = 10^{25} \div 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Амплитудное значение импульса стирания (T_c) положим равным 1400°C .

Результаты численного решения уравнения (2.7), т.е. прямой задачи, представлены на рис. 2.11 и 2.12 (наборы значений параметров, найденных при решении «обратной» задачи, указаны на данных рисунках). При решении были использованы длительности импульсов записи и стирания равные соответственно 120 нс и 70 нс [75]. Как видно из рис. 2.11 и 2.12, характер решения уравнения (2.7) устойчив к изменению значений параметров модели в сравнительно широких диапазонах.

Продемонстрируем адекватность разработанной количественной модели экспериментально наблюдаемой картине в режиме стирания ($T_c = 1400^\circ\text{C}$) и записи ($T_3 = 1050^\circ\text{C}$) для следующих значений параметров: $E_b = 1,4$ эВ, $E_d = 0,6$ эВ, $\langle C \rangle = 3 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Пусть исходное состояние системы – логическая «1», радиус кластеров при этом составляет 2 нм. Как видно из рис. 2.13, *a*, на «полке» импульса стирания (10–60 нс) радиус уменьшается до значений ниже 1 нм, т.е. система переходит в МДС (логический «0»). Сказанное подтверждается экспериментально измеренной ВАХ (рис. 2.14, *a*). В случае резкого заднего фронта ($\tau_{зф} = 10$ нс) произойдет закалка МДС (см. рис. 2.13, *a*), и состояние логического «0» сохранится, в случае плавного ($\tau_{зф} = 300$ нс) – система вернется в исходное КДС (логическая «1»). Напомним, что именно такая картина наблюдается экспериментально (см. п. 1.2).

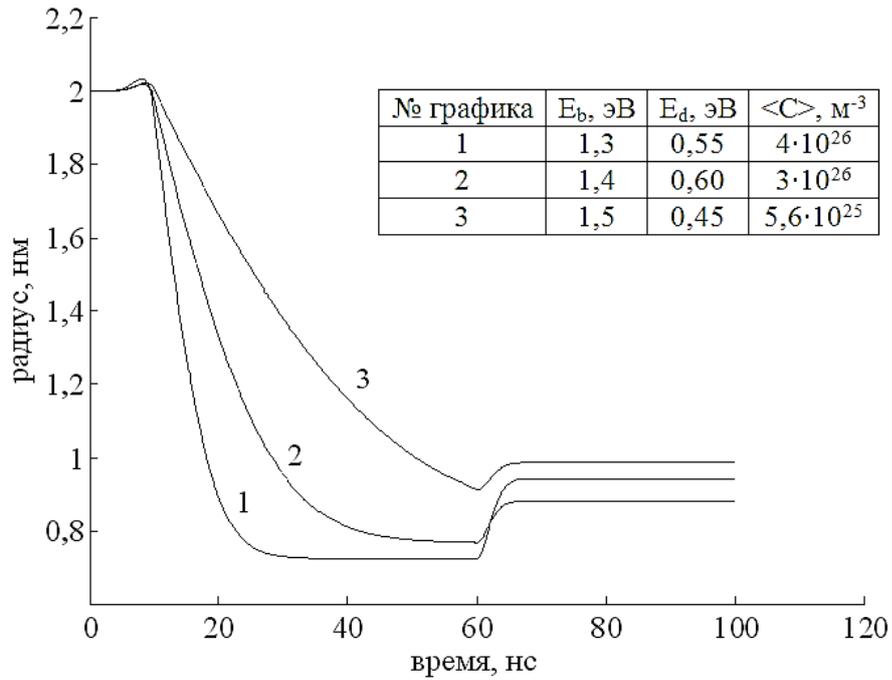


Рисунок 2.11. Результаты численного решения уравнения (2.7) в приближении однокомпонентного твердого раствора для режима стирания ($T_c=1400^\circ C$, $\tau_{пф}=10$ нс, $\tau_{п}=50$ нс, $\tau_{зф}=10$ нс)

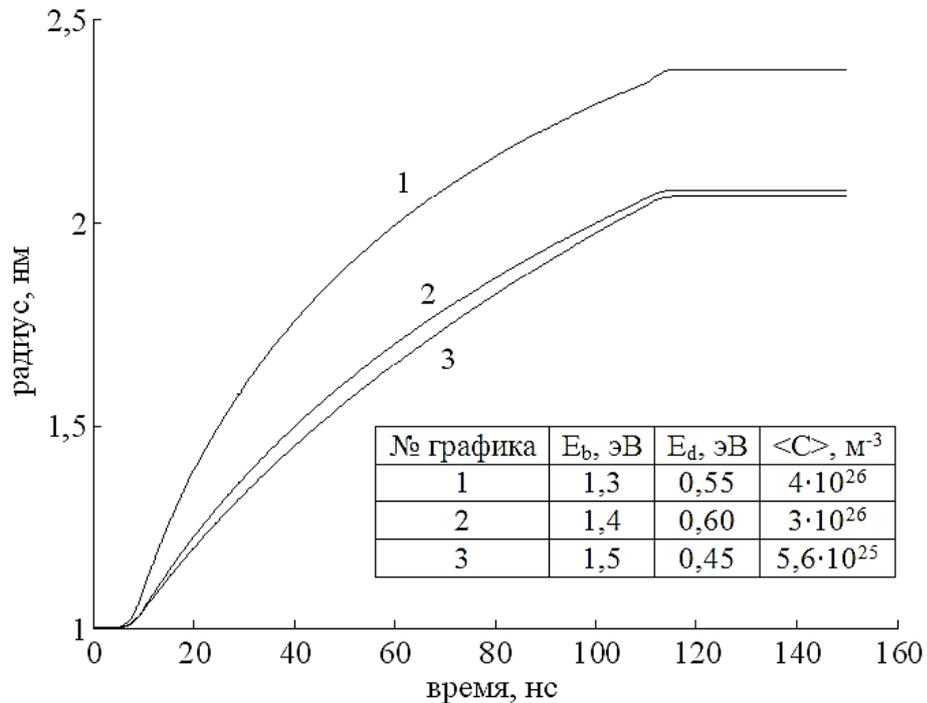


Рисунок 2.12. Результаты численного решения уравнения (2.7) в приближении однокомпонентного твердого раствора для режима записи ($T_c=1050^\circ C$, $\tau_{пф}=10$ нс, $\tau_{п}=100$ нс, $\tau_{зф}=10$ нс)

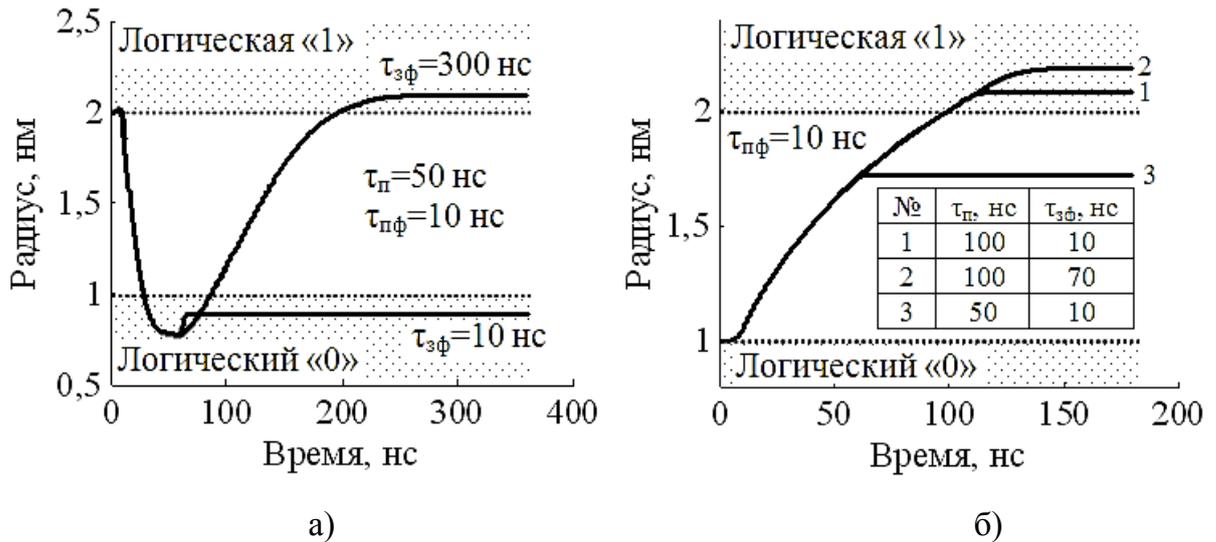


Рисунок 2.13. Решения уравнения массового баланса для различных параметров электрических импульсов а) стирания и б) записи

В режиме записи амплитуда электрического и, соответственно, теплового импульса меньше, чем при стирании, однако достаточна для структурной перестройки системы из МДС в КДС (график №1 и №2 на рис. 2.13, б). Иными словами, модель предсказывает переключение из логического «0» в «1», что снова подтверждается экспериментально измеренной ВАХ (рис. 2.14, б). Графики №1 и №2 на рис. 2.13, б также отображают тот факт, что исход записи уже не зависит от длительности заднего фронта электрического импульса: система, перейдя в логическую «1», в ней и останется. Отметим, что в случае достаточно коротких импульсов (график №3 на рис. 2.13, б) модель предсказывает неполную структурную перестройку, которая подтверждается экспериментально в работе [75].

В заключение раздела приведем описание оригинального эксперимента, результаты которого предсказываются разработанными модельными представлениями, а именно: переключение в КДС и рост проводимости АС могут происходить без участия электрического поля. Для этого исследовано влияние термического отжига на сопротивление логического состояния. Четыре тестовые структуры на основе термического SiO_2 , установленные в состояния с различным сопротивлением, подвергались воздействию термического отжига в вакууме (10^{-5} торр) при 500°C в течение 10 мин. Установлено, что данное воздействие увеличивает проводимость структуры, причём степень такого изменения тем

больше, чем ниже проводимость перед отжигом (рис. 2.15). Измерение проводимости структур осуществлялось импульсами чтения с амплитудой 3 В.

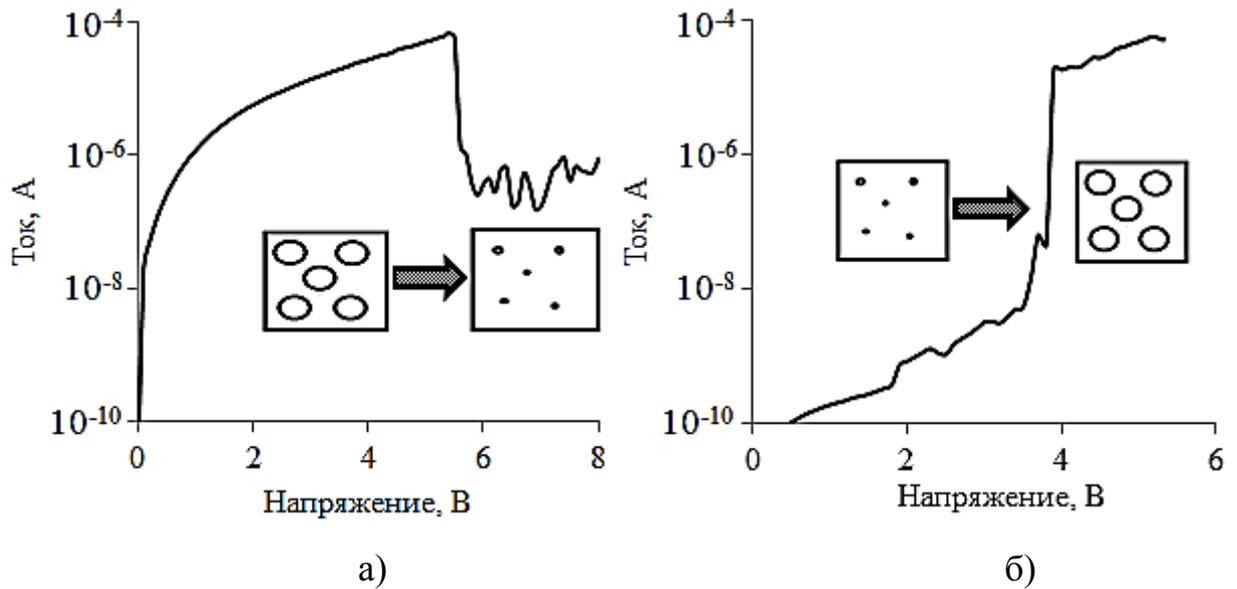


Рисунок 2.14. а) Переход в МДС на полке импульса стирания и б) переход в КДС на полке импульса записи



Рисунок 2.15. Влияние термического отжига структуры в вакууме на ток чтения логического «0»

2.7. Выводы по второй главе

Построена оригинальная феноменологическая модель, описывающая фазовые превращения в SiO_x -матрице, индуцированной электроформовкой вблизи открытой поверхности тонкой (10–60 нм) плёнки SiO_2 . В основу таких фазовых превращений положено диффузионно-лимитируемое взаимодействие многокомпонентного твёрдого раствора подвижных точечных дефектов типа Si_i , Si_o и V_o с кластерами кремния в SiO_2 , впервые позволившее адекватно прогнозировать экспериментально наблюдаемое изменение степени дисперсности коллектива Si-включений и связанное с ней состояние продольной и поперечной электрической проводимости SiO_x .

Кроме того, впервые разработана количественная модель динамики изменения размеров кремниевых включений в неизотермическом процессе локальных фазовых перестроек в SiO_x -матрице, позволяющая с единых позиций описать зависимость степени дисперсности Si-включений и связанной с ней электрической проводимости от амплитуды, длительности и крутизны заднего фронта электрического импульса перезаписи. Модель включает систему уравнений, в том числе уравнение массового баланса на поверхности Si-кластера при его обмене точечными дефектами с их твёрдым раствором, а также уравнение для изменения температуры в области филамента.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕСТОВЫХ СТРУКТУР

Нестехиометрический состав активного слоя (тонкой плёнки оксида кремния), как было указано в гл. 1, может достигаться двумя способами. Первый из них заключается в воздействии электрических импульсов на стехиометрический SiO_2 в условиях вакуума, в результате чего происходит локальное нарушение стехиометрии активного слоя вблизи его вакуумированной поверхности. Второй способ состоит в соответствующем подборе параметров технологического процесса получения активного слоя. Нестехиометрический состав при этом достигается уже во всём объеме тонкой плёнки.

В связи с этим актуальными являются следующие задачи: 1) изготовление тестовых структур на основе как стехиометрического, так и нестехиометрического оксида кремния; 2) измерение их электрических характеристик в условиях вакуума и атмосферного кислорода; 3) определение химического состава нестехиометрического оксида кремния. В настоящей главе рассматривается подробное решение данных задач.

3.1. Тестовые структуры на основе SiO_2

Тестовые структуры на основе стехиометрического оксида кремния имеют конструкцию плоского конденсатора, в котором активный слой (тонкая плёнка SiO_2) толщиной порядка 20–40 нм заключён между верхним и нижним электродами и имеет открытую торцевую поверхность. Планарные размеры тестовой структуры совпадают с топологическими размерами верхнего электрода и составляют 100×100 мкм². Исследованы структуры на основе SiO_2 , полученным как термическим окислением кремния, так и плазмохимическим осаждением (ПХО) из смеси газов моносилана и закиси азота.

В случае термического оксида кремния роль нижнего электрода выполняет заземлённая кремниевая подложка, контакт с которой осуществлялся с обратной

стороны. Контактное соединение к верхнему электроду из поликремния выполнялось непосредственно вольфрамовым зондом. По сравнению с осаждённым SiO_2 , активный слой в таких структурах обладает минимальной пористостью и дефектностью [98], однако требует сравнительно высоких температур роста.

В структурах на основе плазмохимического оксида кремния использованы металлические электроды, контактное соединение к которым также осуществлялось вольфрамовыми зондами. Преимуществом таких тестовых структур является, во-первых, возможность их интеграции в многоуровневые стеки металлизации, которые используются в современных микросхемах, а, во-вторых, меньшим удельным сопротивлением электродов. Тем не менее, активный слой в данном случае обладает более высокой пористостью и дефектностью, контроль которых является сложной задачей.

Рассмотрим подробно маршрут изготовления тестовых структур на основе термического оксида кремния (рис. 3.1). В качестве исходной подложки выбрана кремниевая пластина n-типа проводимости (КЭФ-4,5). Активный слой толщиной 30 нм был получен пирогенным окислением при температуре 850°C в течение ≈ 40 мин. После чего проводилось осаждение поликремния (Si^*) толщиной 0,4 мкм из моносилана (SiH_4) при температуре 620°C . Поскольку тонкие плёнки Si^* и SiO_2 , полученные в первых двух процессах, полностью покрывают подложку, необходимым этапом является их удаление с обратной стороны подложки методами плазмохимического и жидкостного химического травления (ПХТ и ЖХТ). Травление поликремния проходило в плазме элегаза (SF_6), а SiO_2 – в водном растворе плавиковой кислоты (HF).

С целью снижения контактного сопротивления между вольфрамовыми зондами и электродами структуры выполнена диффузия фосфора в поликремний и подложку. Источником примеси выступал оксихлорид фосфора (POCl_3). Поверхностная концентрация фосфора после диффузии находилась на уровне 10^{20} см^{-3} . Фосфорно-силикатное стекло, образующееся на поверхности поликремния и обратной стороне подложки, также удалялось методом ЖХТ.

Заключительным этапом в изготовлении тестовой структуры являлось формирование верхнего электрода и открытой торцевой поверхности активного слоя. Для этого методами фотолитографии (ФЛ) на поверхности поликремния получена маска из фоторезиста (ФР) толщиной 1,4 мкм в виде квадратов. Незащищённые маской участки поверхности поликремния и SiO_2 удалялись с помощью ПХТ и ЖХТ соответственно. После травления фоторезист удалялся в растворе на основе серной кислоты и перекиси водорода ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$).

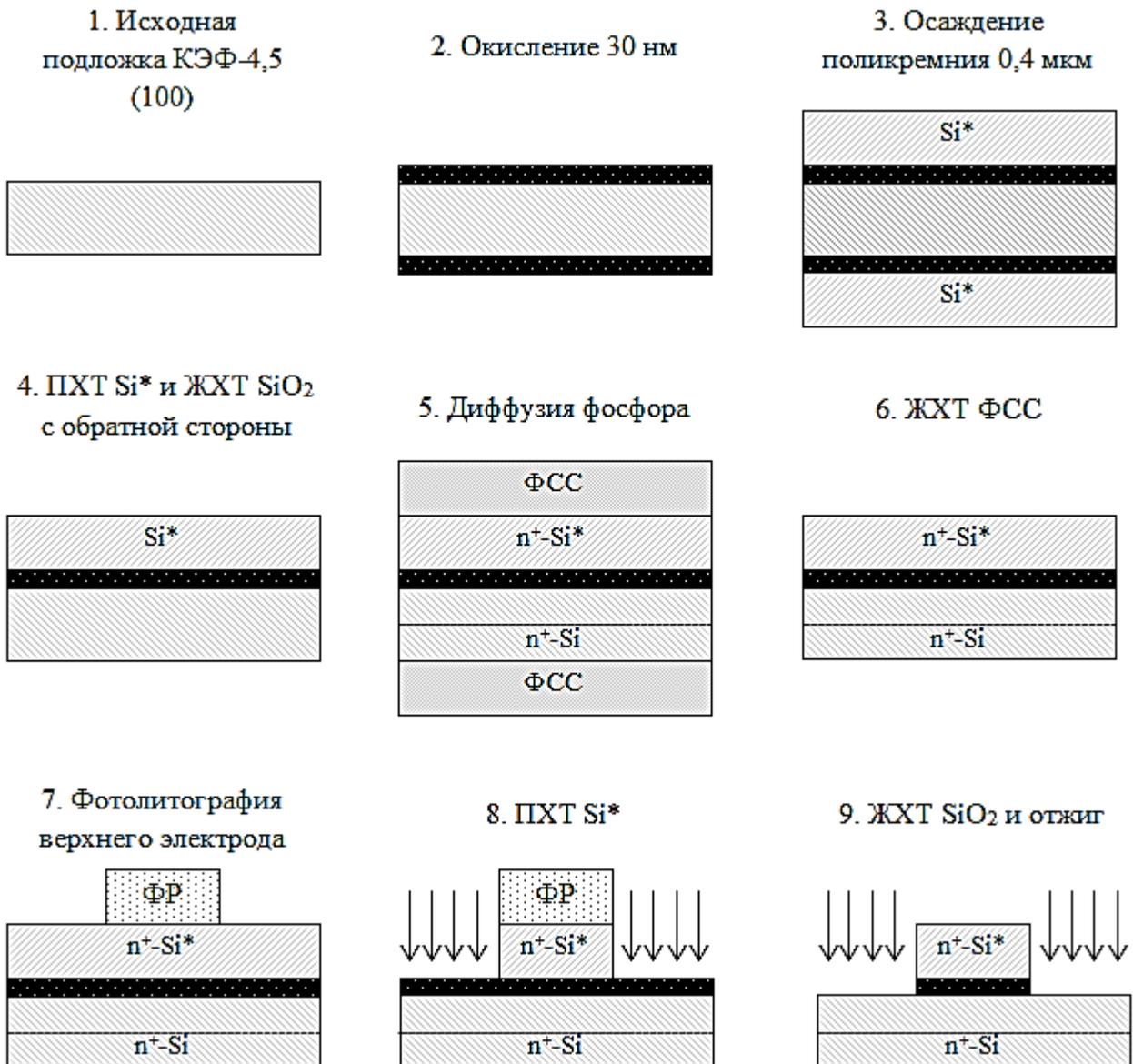


Рисунок 3.1. Маршрут изготовления тестовой структуры на основе термического оксида кремния

Тестовые структуры на основе плазмохимического оксида кремния изготовлены по более простому маршруту, который включал в себя осаждение металлических и диэлектрических слоёв, а также фотолитографию и ПХТ для формирования верхнего электрода и открытой торцевой поверхности активного слоя. Оба электрода имели толщину ≈ 150 нм и были получены магнетронным распылением вольфрамовой мишени в плазме аргона. Между активным слоем и электродами располагались адгезионные слои титана толщиной 5 нм, которые также были получены магнетронным распылением. Активный слой осаждён из смеси моносилана (SiH_4) и закиси азота (N_2O) при температуре подложки 450°C . Соотношение расходов газов N_2O к SiH_4 находилось на уровне $\gamma=50$. Конструкция тестовой структуры представлена на рис. 3.2.

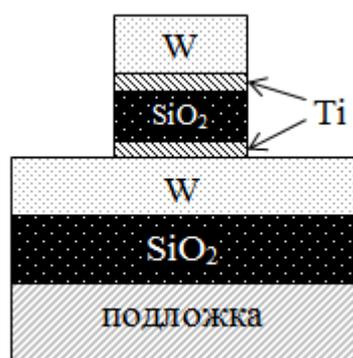


Рисунок 3.2. Тестовая структура на основе плазмохимического оксида кремния

Как было показано в гл. 1, представленные структуры с открытой торцевой поверхностью проявляют эффект ОПЭП лишь в условиях вакуума или инертной среды, что затрудняет их непосредственное применение в качестве элементов энергонезависимой памяти и требует применения дорогостоящих герметичных корпусов. По данной причине актуальной является задача разработки конструкции элемента памяти, не нуждающегося в специальном корпусе.

Поставленная задача может быть решена с использованием герметичных полостей, которые обычно возникают при осаждении или напылении тонких плёнок на глубокие канавки или отверстия с большим аспектным соотношением и считаются дефектами [98, 99]. На рис. 3.3 представлено изображение поперечного

сечения полости, полученное растровым электронным микроскопом (РЭМ). Полость сформирована магнетронным (ненаправленным) напылением алюминия на сквозное отверстие в тонкой плёнке SiO_2 толщиной $\approx 0,8$ мкм. Диаметр отверстия находился на уровне 0,2 мкм. Путём измерения ВАХ установлено, что даже при ненаправленном напылении металла и указанных размерах отверстия оба слоя алюминия электрически изолированы друг от друга.

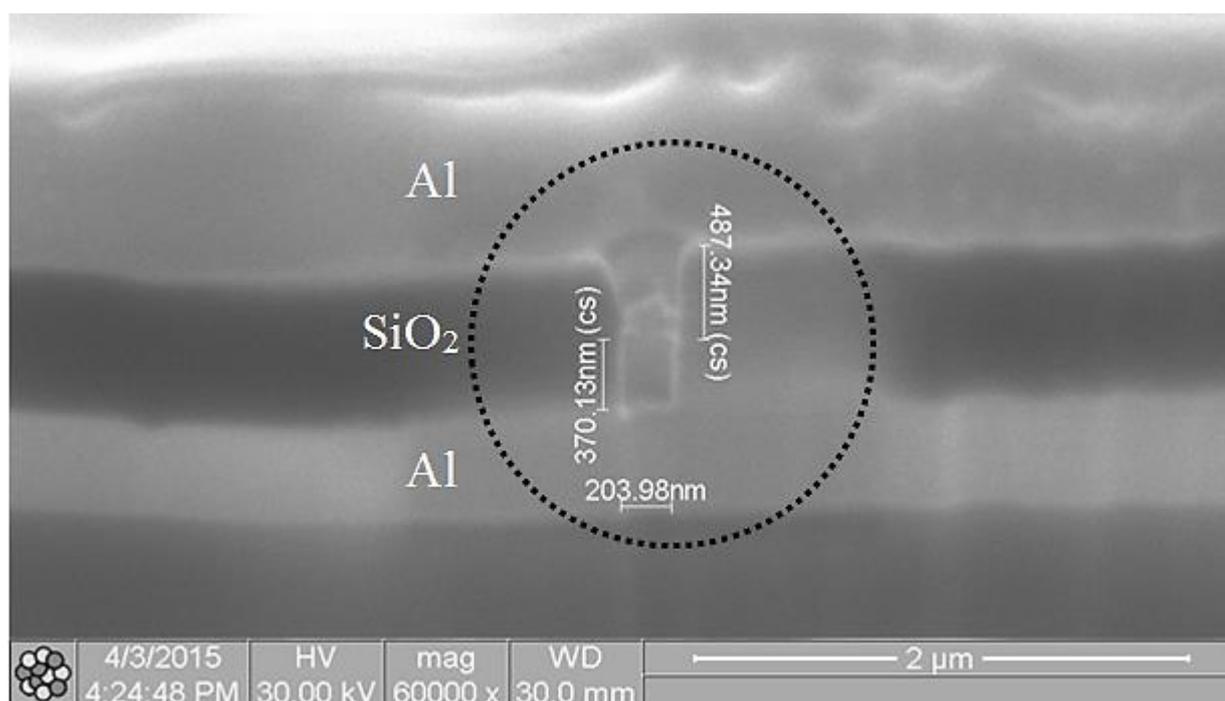


Рисунок 3.3. Поперечное сечение герметичной полости
(обозначена пунктирной линией)

Процессы напыления металла зачастую проводятся в условиях вакуума или инертной среды, например, аргона, что позволяет получать герметичные полости, заполненные соответствующим газом. Таким образом, торцевая поверхность активного слоя, обращённая внутрь полости, находится в контакте с инертной средой, что позволяет достигать эффект ОПЭП. В связи с этим перспективной представляется конструкция элемента памяти, в которой активный слой содержит одно или несколько сквозных отверстий, герметично закрытых сверху и снизу соответственно верхним и нижним электродами (ВЭ и НЭ). При этом торцевая поверхность активного слоя в отверстиях, участвующая в процессе изменения

электрической проводимости, не подвержена воздействию атмосферы внешней среды [100] (см. приложение). Пример такой конструкции представлен рис. 3.4.

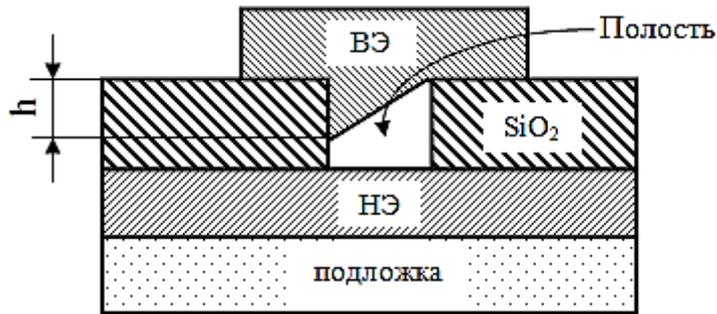


Рисунок 3.4. Пример конструкции элемента памяти с герметичной полостью

Процесс герметизации полости сопровождается частичным напылением металла на торцевую поверхность активного слоя (см. рис. 3.4), что может приводить к нежелательному замыканию верхнего и нижнего электродов. Для решения этой проблемы предложен маршрут изготовления, представленный на рис. 3.5 [101]. Пусть исходная структура содержит нижний электрод, верхний электрод

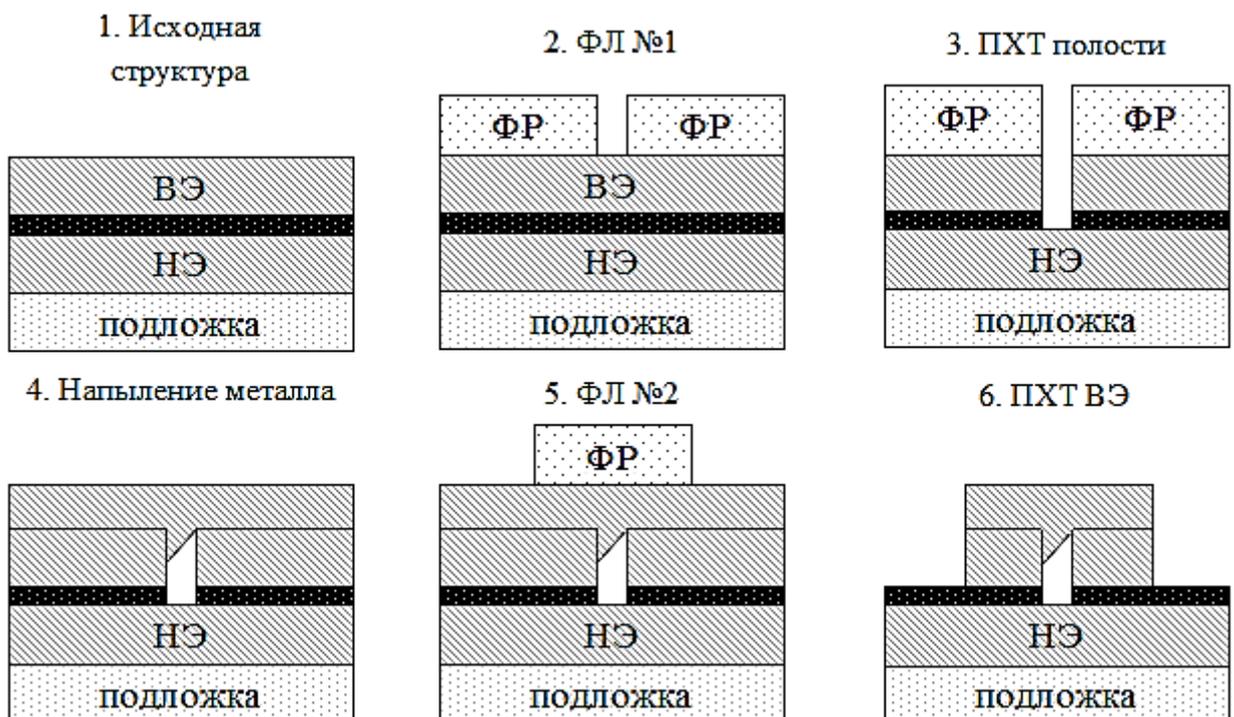


Рисунок 3.5. Маршрут изготовления элемента памяти с герметичной полостью

и активный слой, заключённый между ними. Для предотвращения напыления металла на боковую поверхность активного слоя необходимо, чтобы толщина верхнего электрода была больше глубины (h), на которую металл проникает в отверстие при напылении (см. рис. 3.4). Формирование полости происходит с помощью первой фотолитографии (ФЛ №1), а также сквозного травления верхнего электрода и активного слоя. После удаления ФР образованная полость герметизируется слоем напыляемого металла. Заключительным этапом является формирование верхнего электрода с помощью второй фотолитографии (ФЛ №2) и методов травления, например, ПХТ.

3.2. Тестовые структуры на основе SiO_x

Для исследования эффекта ОПЭП в тонких плёнках оксида кремния, имеющего нестехиометрический состав во всём своём объеме, изготовлены тестовые структуры двух типов: с непосредственным контактированием и со специальными контактными площадками (КП). Структуры первого типа позволяют исследовать эффект переключения в зависимости от материала электродов, а также от наличия или отсутствия открытой торцевой поверхности АС. Структуры второго типа включают в себя плоский конденсатор, состоящий из активного слоя, заключённого между верхним и нижним электродами, а также КП, которые электрически соединены с электродами конденсатора. Такая конструкция позволяет исследовать эффект ОПЭП в конденсаторах субмикронного размера, что представляет интерес с точки зрения создания элементов высокоплотной энергонезависимой памяти.

Рассмотрим структуры с непосредственным контактированием более подробно. В качестве материала электродов использовался алюминий, вольфрам и платина. Оба электрода изготовлены из одинакового материала и имеют толщину порядка 150 нм. АС SiO_x толщиной 20–40 нм с «сильным» и «слабым» отклонением от стехиометрии получен методом ПХО по режимам, указанным

ниже. Кроме того, разработаны два конструктивных исполнения: с открытой торцевой поверхностью АС и без неё.

Маршрут изготовления структуры с открытой торцевой поверхностью представлен на рис. 3.6, а. На кремниевую подложку осаждалась изолирующая плёнка SiO_2 толщиной 0,2 мкм. Затем магнетронным напылением и ПХО формировался стек, состоящий из двух металлических слоёв и АС, заключённого между ними. С помощью фотолитографии на поверхности стека создавалась маска из ФР в виде квадратов размером 60×60 мкм². Немаскированные участки верхнего металлического слоя и SiO_x стравливались в плазме. После этого ФР удалялся n-метилпирролидоном (NMP) при 150°C.

Подробнее остановимся на процессе получения АС. Разработаны два технологических процесса ПХО. Первый позволяет получить SiO_x со «слабым» отклонением от стехиометрии и показателем преломления $n=1,55$, а второй – с «сильным» отклонением и показателем преломления $n=1,95$ (методы и результаты определения химического состава подробно будут изложены в п. 2.4). В обоих случаях давление в реакторе находилось на уровне 1,9 мм рт. ст.; температура нагревательного столика с подложкой была равна 400°C; зазор между электродами составлял 13 мм; мощность высокочастотного генератора с частотой 13,56 МГц была равна 100 Вт; мощность низкочастотного генератора с частотой 350 КГц – 110 Вт.

В случае «сильного» отклонения расходы газов SiH_4 и N_2O составляли 150 см³/мин и 500 см³/мин соответственно. В случае «слабого» отклонения – 50 см³/мин и 500 см³/мин соответственно. Смесь газов в обоих случаях разбавлялась гелием (He), расход которого поддерживался на уровне 1000 см³/мин.

Маршрут изготовления тестовых структур с непосредственным контактированием и сплошной плёнкой АС представлен на рис. 3.6, б. Отличительной чертой маршрута является процесс «обратной» фотолитографии, которая заключалась в создании маски ФР в виде квадратных окон размером 60×60 мкм² на поверхности АС. После фотолитографии на маску напылялся металл. Последующая обработка в NMP приводила к удалению ФР. В результате

на поверхности активного слоя оставались лишь металлические «островки», выступающие в роли верхнего электрода.

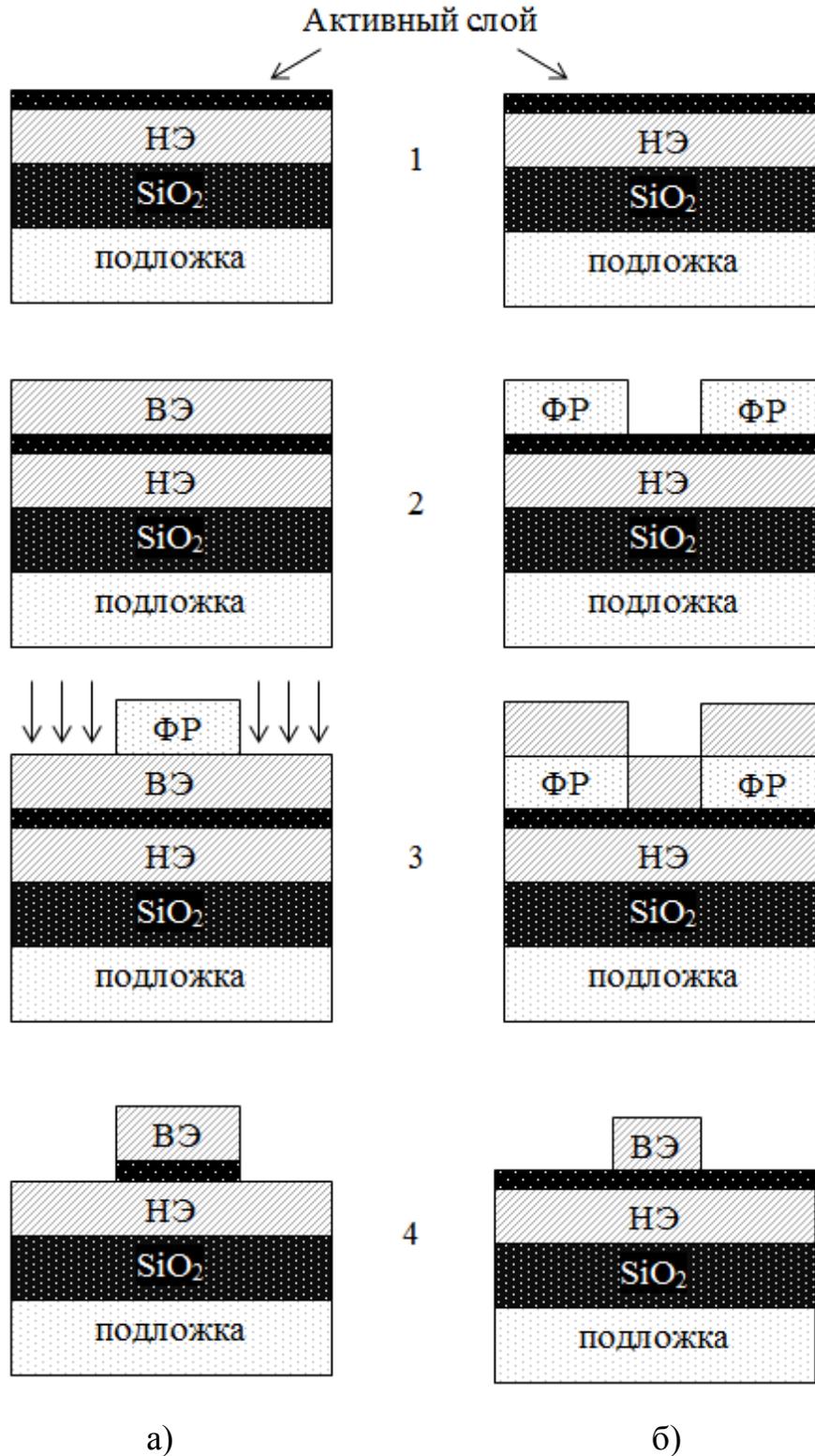


Рисунок 3.6. Маршрут изготовления тестовой структуры с непосредственным контактированием

Перейдём теперь к рассмотрению тестовых структур со специальными контактными площадкам. На рис. 3.7 представлено поперечное сечение такой тестовой структуры, имеющей размеры верхнего электрода $0,6 \times 0,6 \text{ мкм}^2$. Как уже было сказано, структура состоит из конденсатора, включающего в себя верхний электрод (ВЭ), активный слой (АС), нижний электрод (З), контактных площадок (КП), которые электрически соединены с электродами конденсатора посредством вольфрамовых «пробок» (6). Конденсатор отделён от кремниевой подложки (5) изолирующим слоем SiO_2 (4). Контактные площадки располагаются на поверхности межуровневого слоя SiO_2 (2) и частично закрыты пассивацией (1).

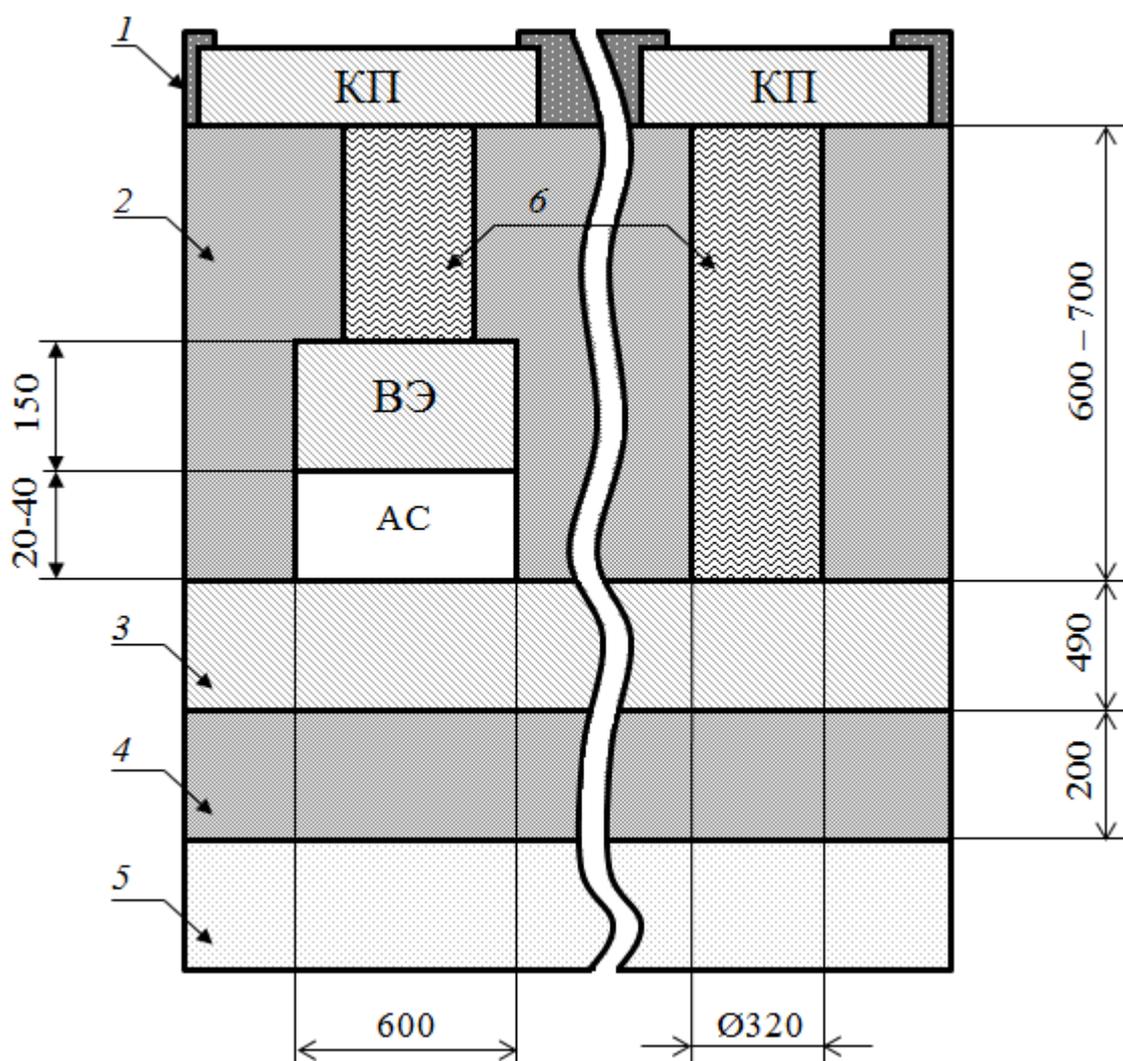


Рисунок 3.7. Поперечное сечение тестовой структуры со специальными контактными площадками (размеры даны в нм) и размерами верхнего электрода $0,6 \times 0,6 \text{ мкм}^2$

Возможность изготовления и исследования конденсаторов с субмикронными топологическими размерами достигается за счёт сравнительно малого диаметра вольфрамовых «пробок» ($\approx 0,32$ мкм). Кроме того, разработанная топология тестовой структуры (рис. 3.8) позволяет исключить механическое воздействие измерительного зонда на конденсатор и активный слой, в частности.

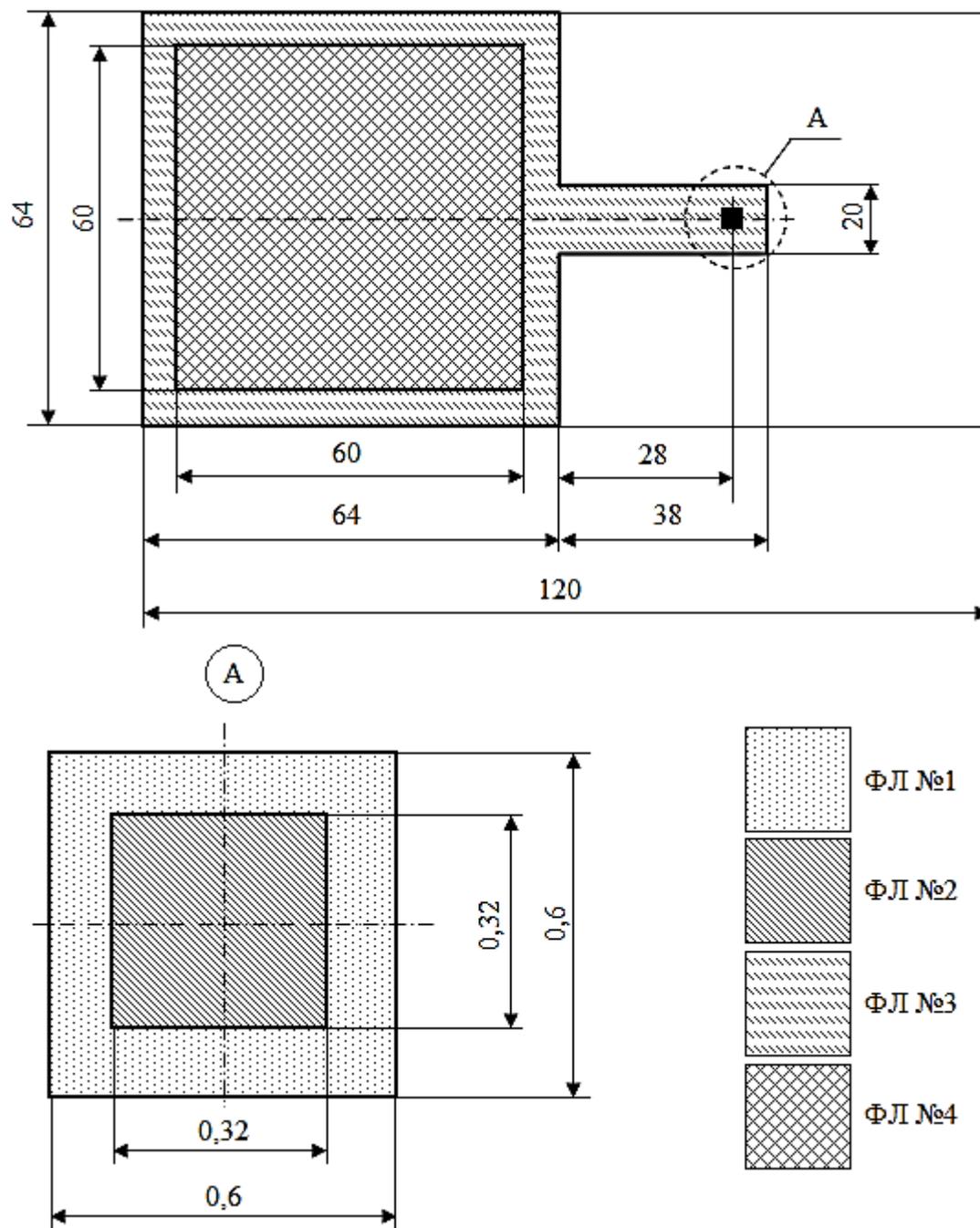


Рисунок 3.8. Топология тестовой структуры со специальными контактными площадками и размерами верхнего электрода $0,6 \times 0,6$ мкм² (размеры даны в мкм)

Данный результат достигается за счёт разнесения в планарной плоскости конденсатора и места позиционирования измерительного зонда (на рис. 3.8 обозначено штриховкой «ФЛ №4»).

Тестовые структуры с площадью верхнего электрода $1,2 \times 1,2$ мкм² и выше получают путём мультиплицирования топологических элементов, соответствующих верхнему электроду и вольфрамовой «пробке» (см. рис. 3.8, выноска А).

Рассмотрим маршрут изготовления тестовых структур со специальными контактными площадками. На кремниевой подложке диаметром 200 мм с осаждённым изолирующим слоем диоксида кремния толщиной 0,2 мкм формировался конденсаторный стек (рис. 3.9, а). Металлические слои стека, играющие в дальнейшем роль верхнего и нижнего электрода, получены магнетронным распылением алюминиевой мишени. Толщина нижнего электрода составляет 0,47 мкм, толщина верхнего – 0,15 мкм. Активный слой SiO_x с показателем преломления $n=1,95$ и толщиной 20–40 нм получен методом ПХО по режимам указанным выше.

На следующем этапе проводилась первая фотолитография (ФЛ №1) (рис. 3.9, б). На поверхности верхнего металлического слоя формировалась фоторезистивная маска толщиной 0,57 мкм в виде квадратов с топологическими размерами соответствующими размерам верхнего электрода. После этого в процессе ПХТ (рис. 3.9, в) удалялись немаскированные участки верхнего металлического слоя и SiO_x. Травление алюминия и активного слоя проводилось в хлорсодержащей плазме, обладающей низкой селективностью по отношению к SiO_x. В результате такого процесса на поверхности нижнего металлического слоя формировались «островки», состоящие из верхнего электрода и активного слоя.

На поверхность полученной структуры осаждался межуровневый слой SiO₂ толщиной 1,7 мкм (рис. 3.9, г). Поскольку его поверхность после осаждения в некоторой степени повторяла рельеф, обусловленный «островками», необходимым шагом стала планаризация поверхности, выполненная с помощью

химико-механической полировки (ХМП) (рис. 3.9, д). В результате данного процесса межуровневый диэлектрик утонялся до толщин порядка 0,6–0,7 мкм.

Следующий этап – вторая фотолитография (ФЛ №2) (рис. 3.9, е), суть которой состояла в формировании окон размером $0,32 \times 0,32$ мкм² в маске фоторезиста. Вследствие дифракционных искажений проявленные окна имели форму круглых отверстий. Немаскированные участки SiO₂ вытравливались во фторсодержащей плазме (рис. 3.9, ж), которая обладает высокой селективностью по отношению к материалу верхнего электрода. Это позволило в одном процессе ПХТ получить переходные отверстия (ПО) в SiO₂, вскрывающие поверхность как нижнего электрода, так и верхнего электрода. После удаления ФР на поверхность структуры, в том числе и на поверхность полученных в SiO₂ отверстий, осаждался барьерный слой нитрида титана толщиной 5 нм, а также слой вольфрама толщиной 0,3 мкм (рис. 3.9, з). Функция барьерного слоя состояла в защите оксида кремния от разрушающего воздействия фторида вольфрама, используемого в качестве прекурсора вольфрама.

Осаждённые слои вольфрама и нитрида титана удалялись с планарной стороны структуры методом ХМП (рис. 3.9, и), после чего напылялся слой алюминия толщиной 1,2 мкм (рис. 3.9, к). На его поверхности в процессе третьей фотолитографии (ФЛ №3) формировалась фоторезистивная маска, соответствующая топологии контактных площадок (рис. 3.9, л). После процесса ПХТ (рис. 3.9, м) в хлорсодержащей плазме на поверхность структуры, в том числе и контактные площадки, осаждался слой пассивации, состоящий из оксида и нитрида кремния (рис. 3.9, н). Цель осаждения пассивационного слоя состояла в защите торцевой поверхности алюминиевых контактных площадок от коррозии, обусловленной продуктами реакции ПХТ.

Наконец, в процессе четвёртой фотолитографии (ФЛ №4) (рис. 3.9, о) на поверхности пассивации формировалась фоторезистивная маска в виде окон размером 60×60 мкм². В заключительном процессе ПХТ (рис. 3.9, п) формировались соответствующие окна в пассивации, открывающие доступ к

поверхности контактных площадок для электрических измерений. После всех указанных процессов травления ФР удалялся в кислородсодержащей плазме.

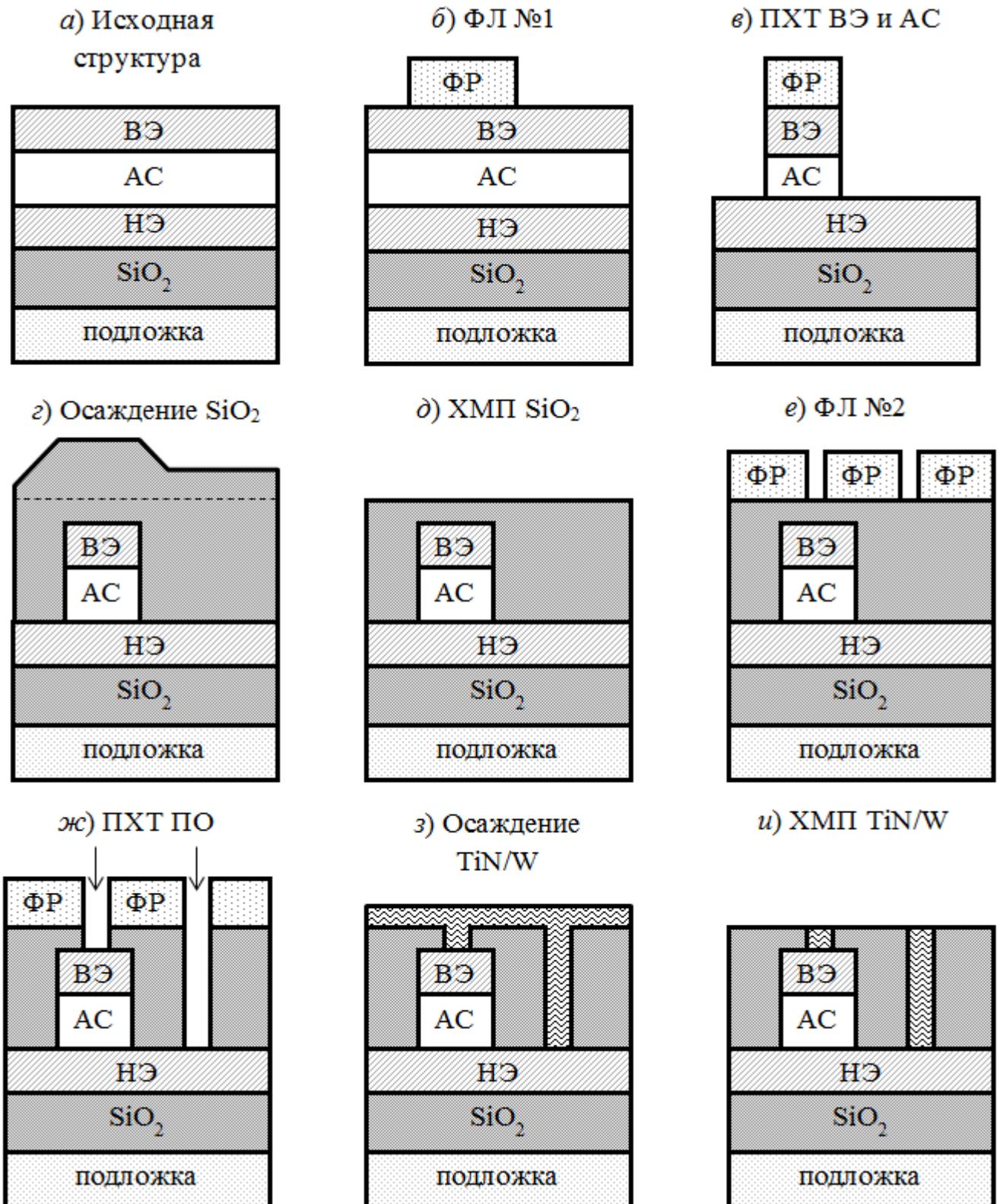


Рисунок 3.9. Маршрут изготовления структуры со специальными контактными площадками

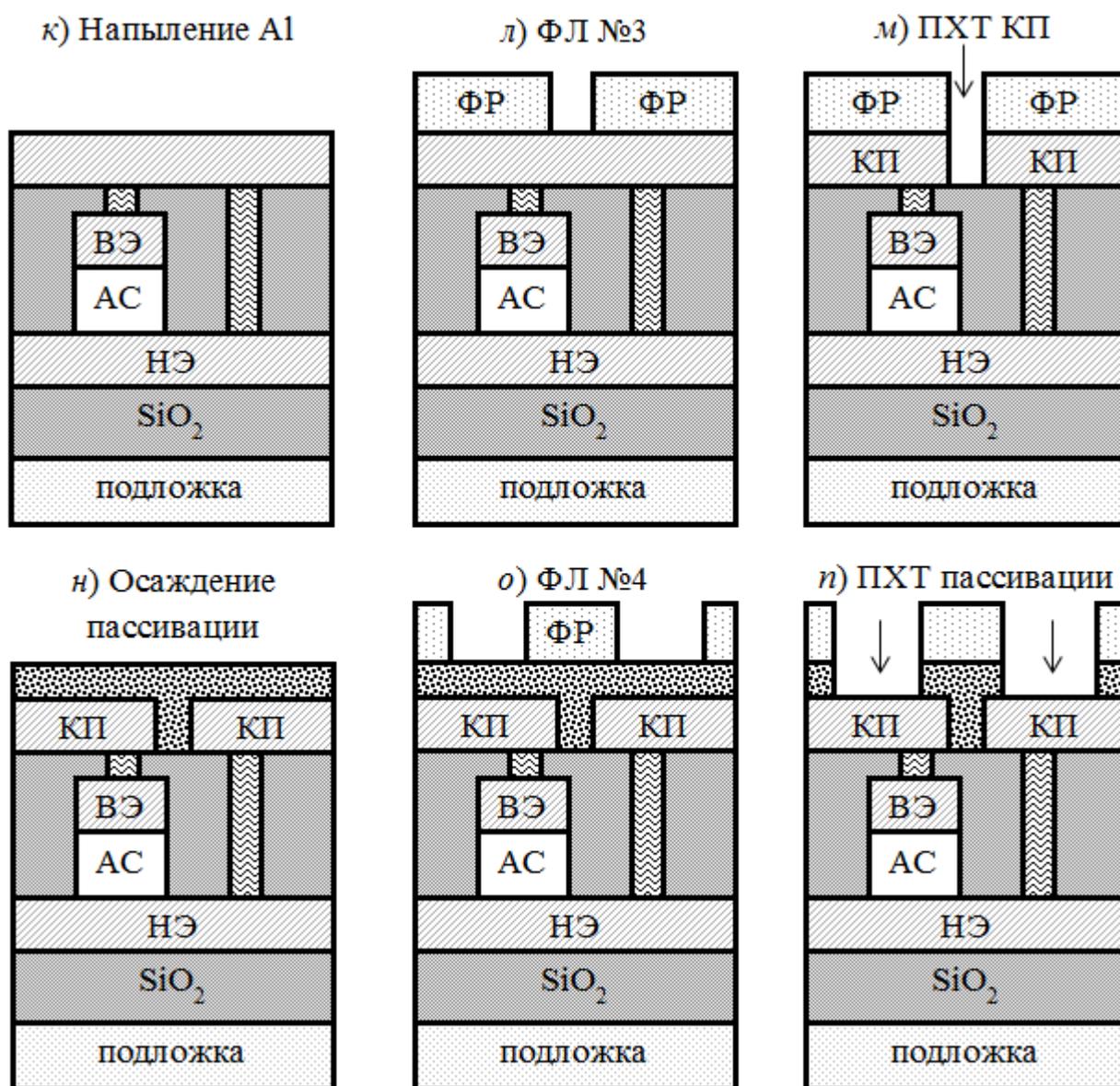


Рисунок 3.9 (продолжение). Маршрут изготовления структуры со специальными контактными площадками

Следует отметить, что на этапах ФЛ №1 и №2 важную роль играл контроль топологических размеров как после фотолитографии, так и после соответствующего процесса ПХТ. Анализ РЭМ-изображений, сделанных в ходе экспресс-контроля, показывает следующее: 1) полученные «островки» имеют скруглённую форму в планарной плоскости и трапецевидную в поперечном сечении; 2) линейный размер «островка», измеренный по его нижней плоскости, не превышает 813 нм (рис. 3.10, а), а по верхней – 720 нм; 3) диаметр переходных окон после ПХТ не превышает 340 нм (рис. 3.10, б).

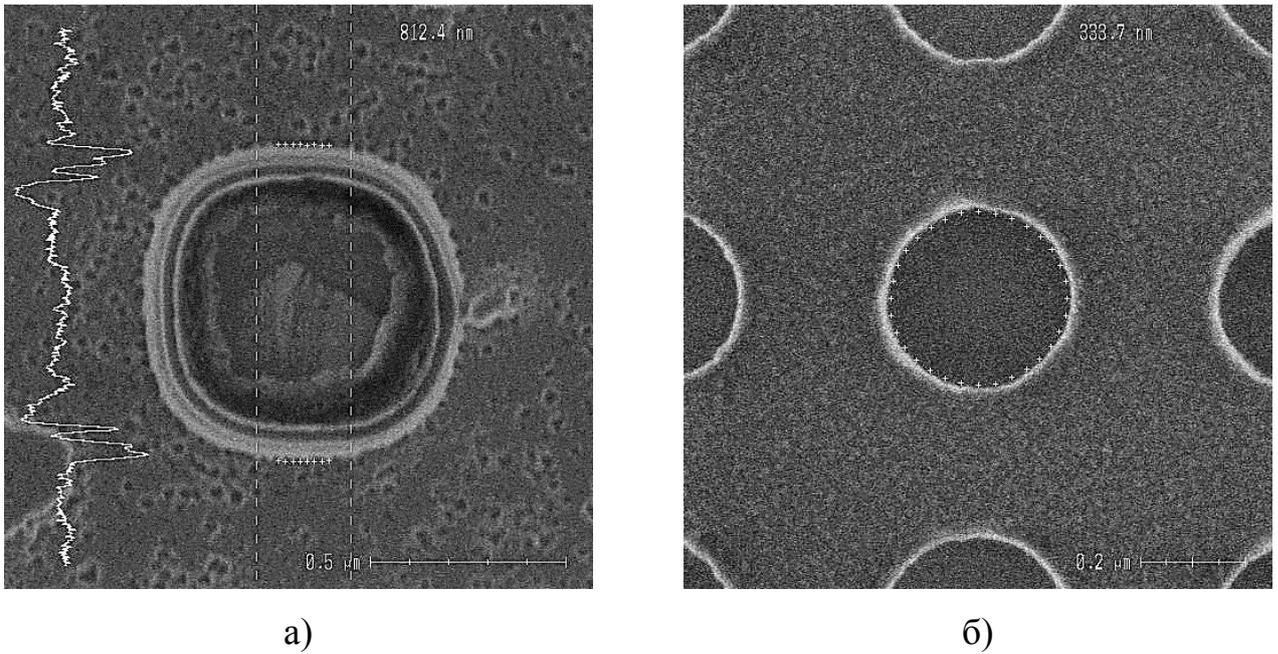


Рисунок 3.10. Промежуточный контроль размеров а) после ПХТ ВЭ и АС, б) после ПХТ ПО

РЭМ-изображение поперечного сечения тестовой структуры после изготовления представлено на рис. 3.11.

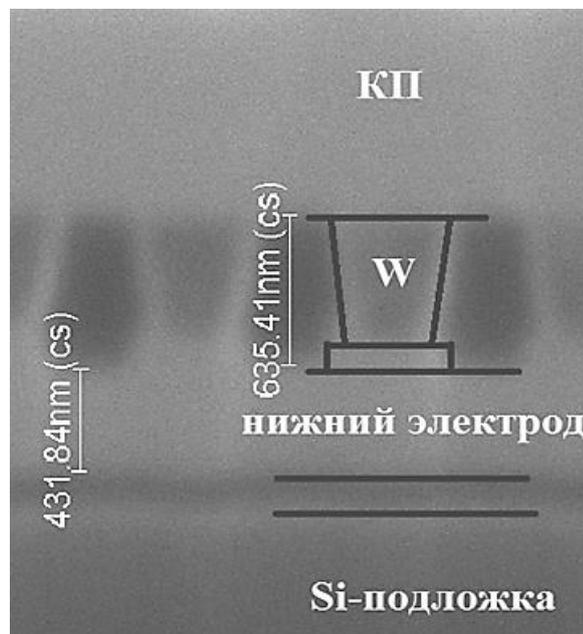


Рисунок 3.11. РЭМ-изображение поперечного сечения тестовой структуры со специальными контактными площадками

Одновременно с тестовыми структурами на основе нестехиометрического оксида кремния на той же самой пластине формировались и структуры для измерения последовательных паразитных сопротивлений, обусловленных вольфрамовыми «пробками», а также их контактами с КП и электродами конденсатора. Такие структуры в дальнейшем будем называть «перемычками» (рис. 3.12). «Перемычка» включает в себя две вольфрамовые «пробки», которые, с одной стороны связаны с контактными площадками, а с другой электрически замкнуты либо верхним электродом, либо нижним. Топология «перемычки» к верхнему электроду представлена на рис. 3.13.

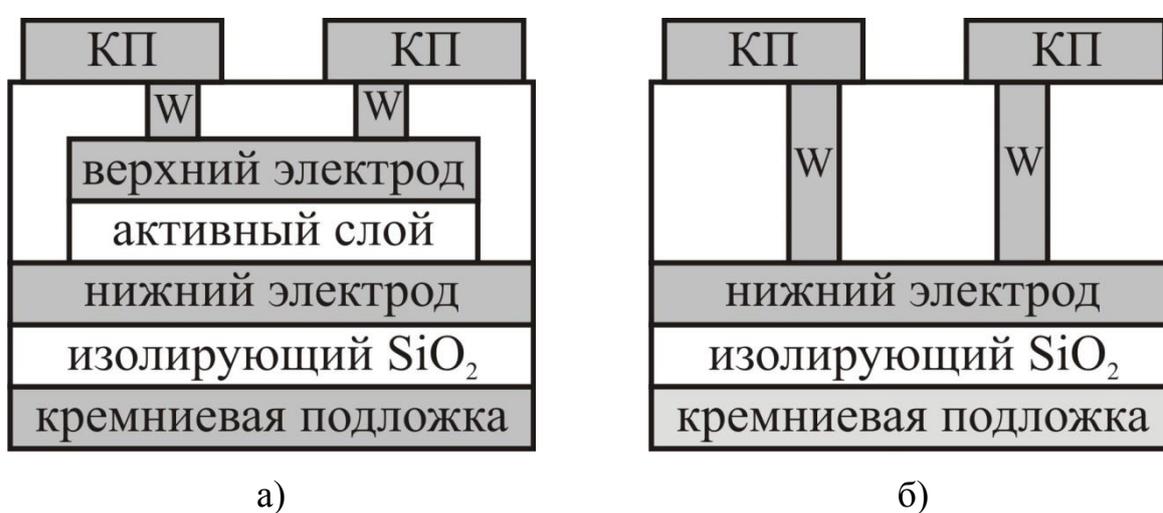


Рисунок 3.12. Поперечное сечение «перемычек» а) к верхнему и б) к нижнему электроду

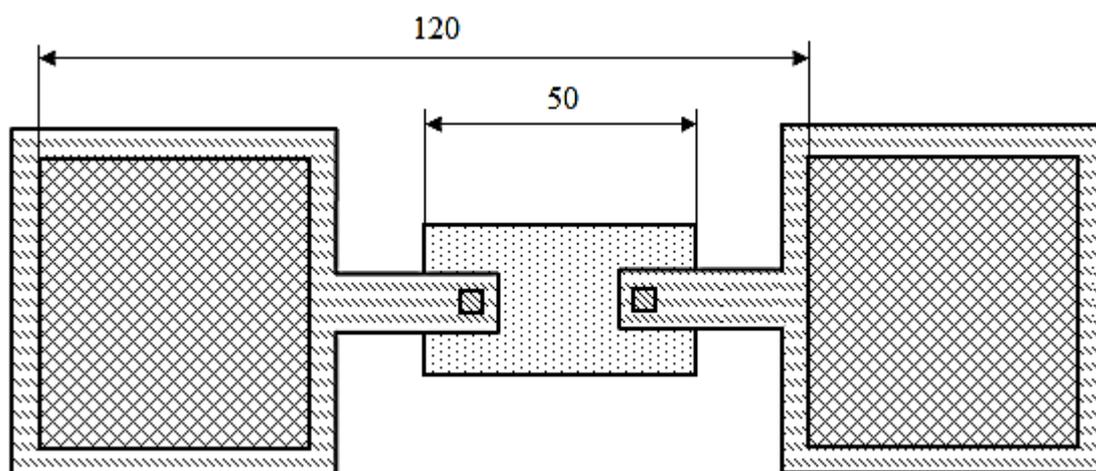


Рисунок 3.13. Топология «перемычки» к верхнему электроду

3.3. Измерение электрических характеристик

Измерение электрических характеристик рассмотренных тестовых структур выполнялось с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500, оснащённого четырьмя модулями источника/измерителя средней мощности (Medium Power Source/Monitor Unit, MPSMU) [102]. Модули MPSMU использовались либо в режиме источника напряжения и измерителя тока, либо в режиме источника тока и измерителя напряжения. Погрешности задания и измерения напряжения и тока не превышают 0,2 %.

Тестовые структуры на основе SiO_2 с локальным нарушением стехиометрии имеют N-образную ВАХ. Электрический ток в данном случае ограничивается самой структурой и не превышает единиц миллиампер. Поэтому в данном случае для измерения ВАХ использовался режим источника напряжения.

Поскольку эффект ОПЭП в структурах на основе SiO_2 наблюдается в условиях вакуума, измерение их электрических характеристик выполнялось в камере РЭМ FEI Quanta 200 3D (рис. 3.14). Во время измерений давление остаточной атмосферы в камере микроскопа поддерживалось на уровне 10^{-5} мм рт. ст. Контактное к структурам осуществлялось микроманипулятором OmniProbe, имеющий в своём составе вольфрамовый зонд.

Тестовые структуры на основе тонких плёнок оксида кремния с нестехиометрическим составом во всём объеме имеют N-образную ВАХ в режиме стирания и S-образную ВАХ в режиме записи. Кроме того, в режиме записи тестовые структуры скачкообразно переключаются в состояние с чрезвычайно низким сопротивлением, что может приводить к протеканию разрушающих электрических токов. В связи с этим для стирания применялся режим источника напряжения, а для записи – режим источника тока.

Как будет показано в гл. 4, эффект ОПЭП в структурах на основе SiO_x достигается в условиях атмосферного кислорода. Измерение ВАХ в этом случае проводилось на зондовой станции Cascade Summit 12000 AP (рис. 3.15), соединённой с анализатором Agilent B1500 посредством триаксиальных кабелей.

Зондовая станция оснащена нагревательным столиком, что позволяет исследовать ВАХ структур в диапазоне температур 25–300°C. Точность задания температуры во время измерений поддерживалась на уровне $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

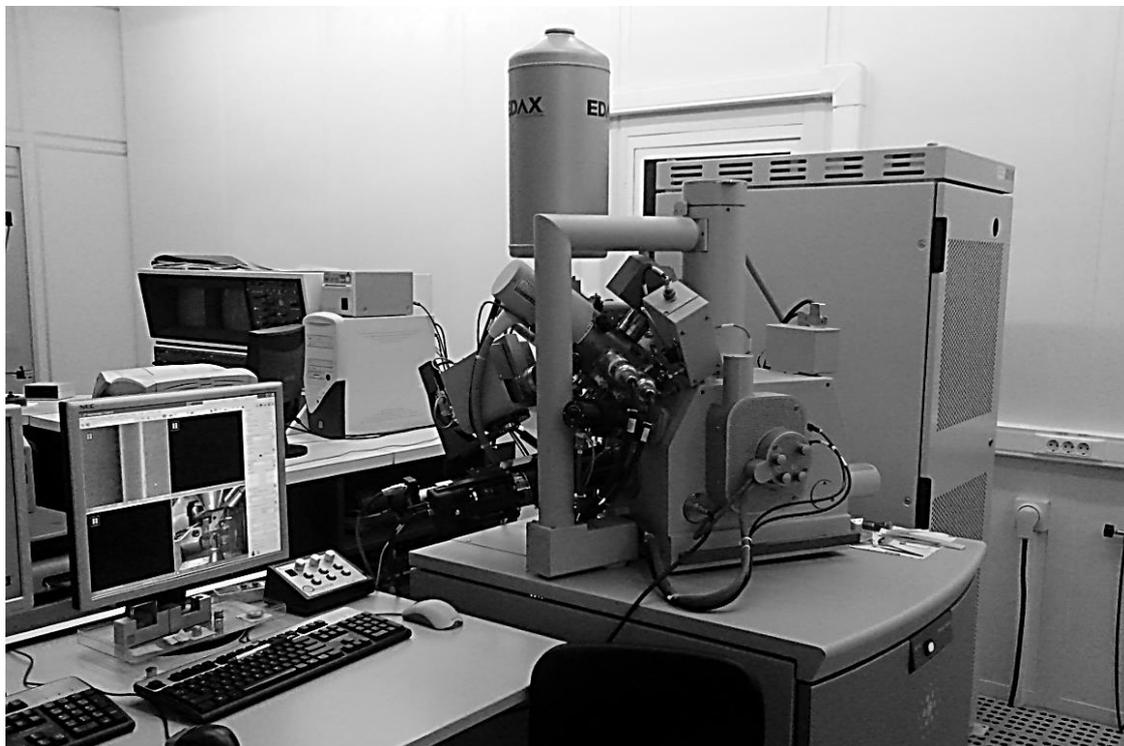


Рисунок 3.14. Растровый электронный микроскоп FEI Quanta 200 3D

Исследование температурной зависимости сопротивления логической «1» для структур с плёнкой SiO_x , имеющей нестехиометрический состав во всём объеме, связано с измерением сравнительно малых значений сопротивлений (несколько десятков ом) и их малых изменений. При этом существенную роль начинают играть паразитные факторы, в частности, последовательные сопротивления кабелей и контактов между вольфрамовыми зондами и контактными площадками. Последние, в свою очередь, меняются от контактирования к контактированию.

Исключить влияние последовательных паразитных сопротивлений позволяет четырёхзондовый метод, схема которого представлена на рис. 3.16. Модули MPSMU1 и MPSMU3, установленные в режим источника нулевого тока, играют роль вольтметра с большим сопротивлением. Отличный от нуля ток с

заданным значением вытекает из модуля MPSMU2 и втекает в MPSMU4, имеющий потенциал $\varphi=0$.

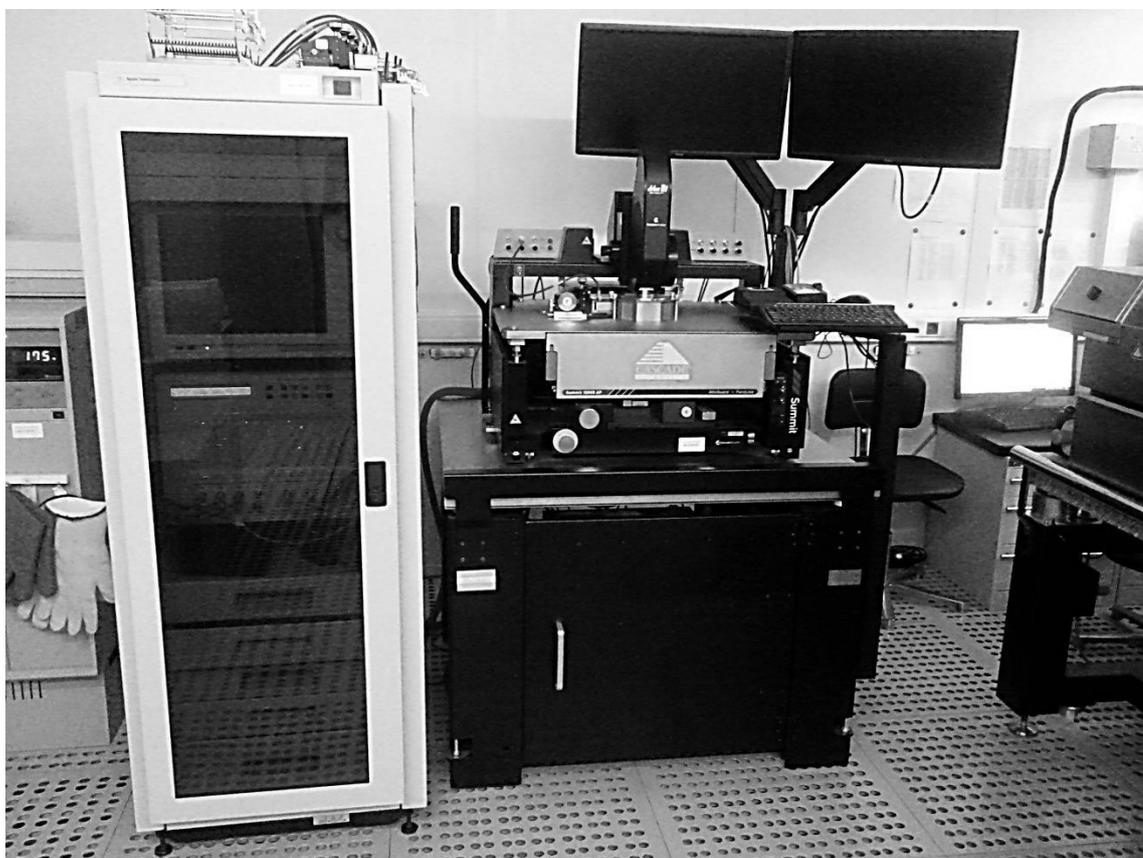


Рисунок 3.15. Зондовая станция Cascade Summit 12000 AP и стойка с анализатором характеристик полупроводниковых приборов Agilent B1500

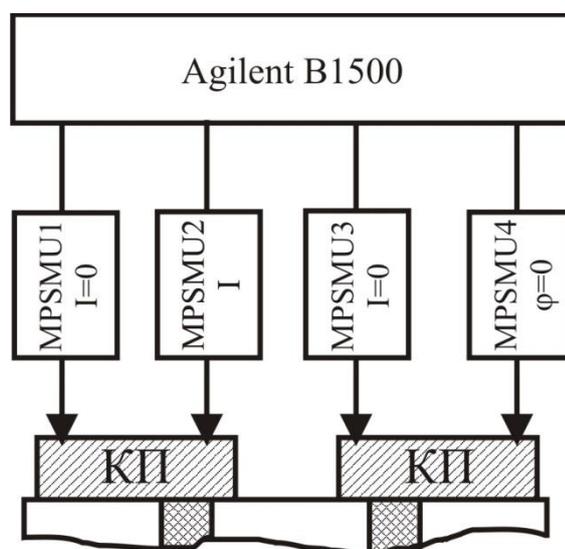


Рисунок 3.16. Схема четырёхзондового метода

3.4. Исследование состава активного слоя

Исследование химического состава нестехиометрического оксида кремния выполнялось тремя методами: рентгеноспектральным микроанализом (РМА) [103], ИК-спектроскопией [104] и угловой рефлектометрией (Beam Profile Reflectometry) [105].

Рентгеноспектральный микроанализ выполнен с помощью РЭМ FEI Quanta 200 3D (см. рис. 3.14), в состав которого входит твердотельный энергодисперсионный детектор рентгеновского излучения. Структуры, изготовленные для анализа, в своём составе имеют кремниевую подложку и плёнку SiO_x толщиной 1 мкм с «сильным» или «слабым» отклонением от стехиометрии. Чтобы исключить из исследуемого спектра рентгеновское излучение, обусловленное подложкой, между плёнкой и подложкой введены промежуточные металлические слои алюминия и титана толщиной 600 нм и 7 нм соответственно (рис. 3.17).

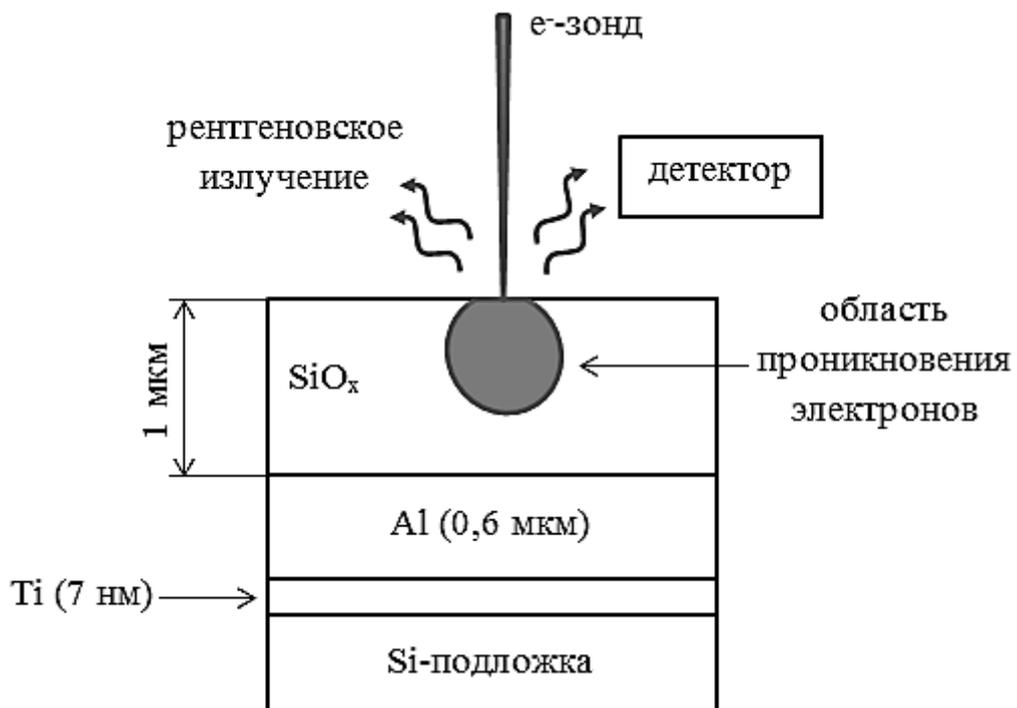


Рисунок 3.17. Схема измерения и исследуемая структура

Выбор ускоряющего напряжения электронной пушки для РМА основан на расчёте глубины проникновения электронов в оксид кремния (см. рис. 3.17). Результаты расчёта, выполненного по методу Монте-Карло в компьютерной программе Winxray [106], показывают (рис. 3.18), что для достоверного анализа исследуемой плёнки необходимо использовать ускоряющие напряжения не более 7,5 кВ. В противном случае вклад в спектр могут давать атомы нижележащих слоёв.

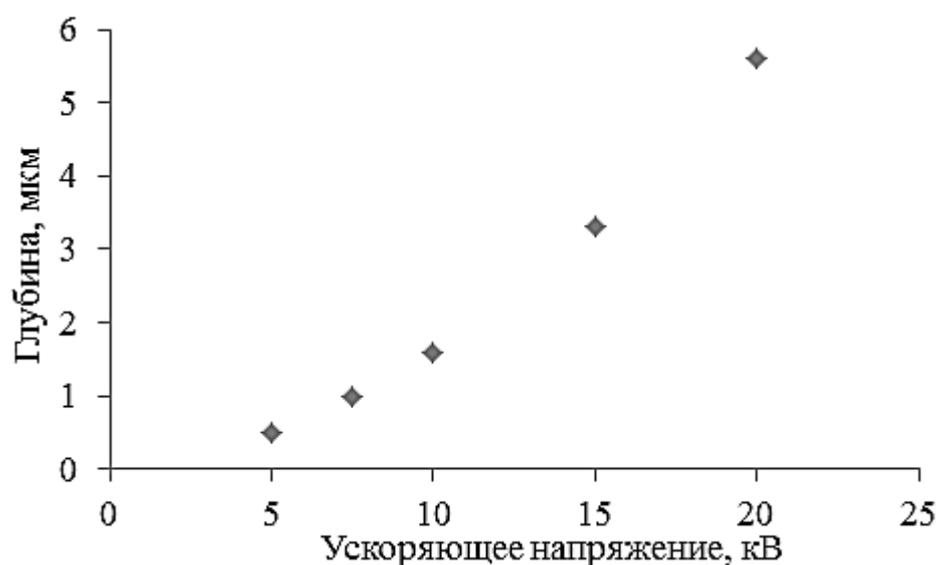


Рисунок 3.18. Зависимость глубины проникновения электронов в оксид кремния от ускоряющего напряжения

Микроанализ проведён в растровом режиме, т.е. при сканировании электронным зондом поверхности плёнки нестехиометрического оксида кремния. Результаты исследования, а именно, атомное отношение O/Si, в зависимости от ускоряющего напряжения в диапазоне 5–15 кВ представлены на рис. 3.19. Следует отметить, что при напряжении 10 кВ и выше в спектре появляется пик, связанный с атомами алюминия. Кроме того, с уменьшением глубины проникновения электронов в образец, т.е. при малых ускоряющих напряжениях, наблюдается увеличение отношения O/Si. Данная зависимость может быть объяснена, если допустить, что приповерхностные слои исследуемой плёнки окислены атмосферным кислородом. В таком случае, с ростом ускоряющего

напряжения и увеличением глубины проникновения электронов в образец вклад излучения, обусловленного приповерхностными слоями, а вместе с ним и отношение O/Si, будет уменьшаться. На основе проведенного анализа можно заключить, что для плёнок нестехиометрического оксида кремния с «сильным» отклонением от стехиометрии отношение O/Si находится на уровне 0,6–0,8, а для плёнок со «слабым» отклонением – превышает 1,4.

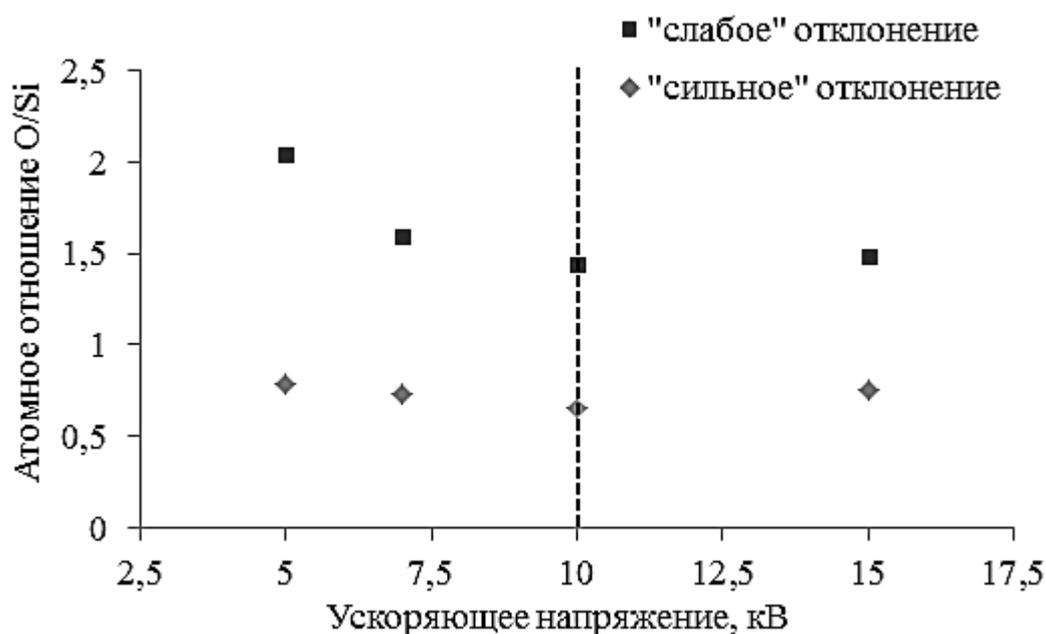


Рисунок 3.19. Зависимость результатов микроанализа от ускоряющего напряжения

ИК-спектроскопия выполнена с помощью фурье-спектрометра типа «ФСМ 1201». Образцы для исследования представляли собой кремниевые подложки с расположенными на них плёнками оксида кремния как стехиометрического (в качестве эталона), так и нестехиометрического состава, имеющие толщину порядка 1 мкм. Кроме того, исследовались спектры отдельных подложек. Измерения интенсивности прошедшего через образцы излучения проводились в диапазоне волновых чисел $k=450-4000 \text{ см}^{-1}$ с шагом 2 см^{-1} . Интенсивность поглощения ИК-излучения плёнкой SiO_x вычислялась как разница интенсивностей пропускания кремниевой подложки и подложки с плёнкой.

Установлено, что пик поглощения ИК-излучения смещается в сторону меньших волновых чисел по мере отклонения состава плёнки от стехиометрического (рис. 3.20). Вместе с тем наблюдается и расширение пика.

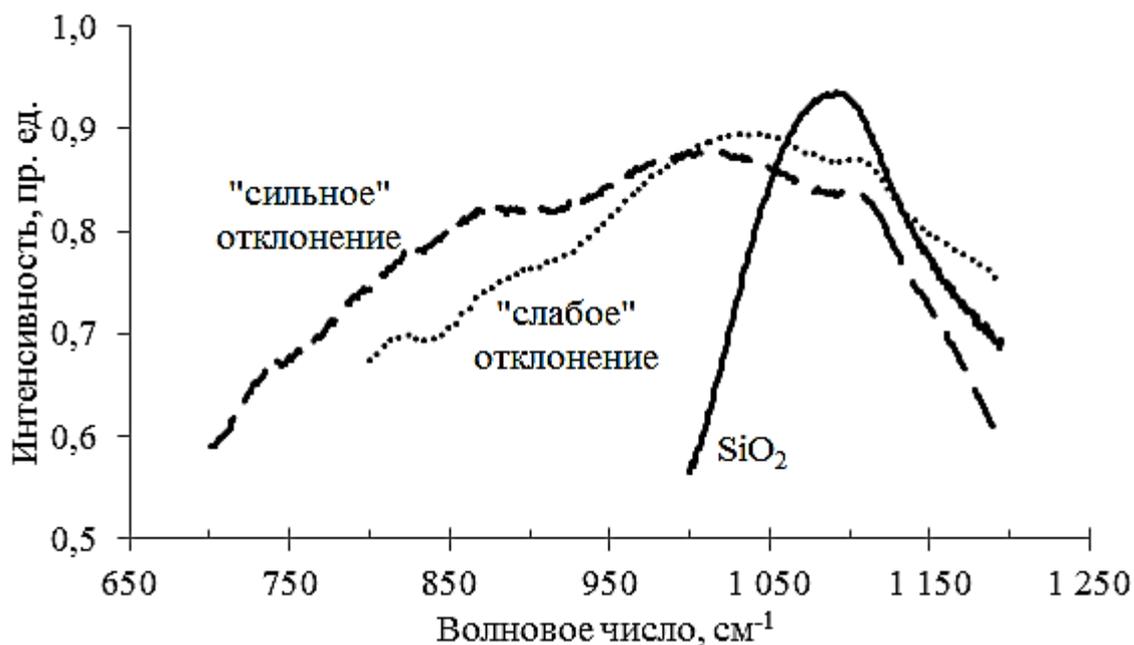


Рисунок 3.20. Спектры ИК-поглощения

Полученные зависимости можно объяснить с точки зрения структуры нестехиометрического оксида кремния, осаждённого при относительно низких температурах. В данном случае SiO_x целесообразно рассматривать как совокупность элементарных структурных единиц, представляющих собой тетраэдры, в центре которых располагаются атомы кремния, а в вершинах – либо кремния, либо кислорода. При этом возможны пять типов тетраэдров: Si_5 , Si_4O , Si_3O_2 , Si_2O_3 , SiO_4 (рис. 3.21), вероятность нахождения которых в оксиде с заданным атомным отношением O/Si удовлетворяет статистическому распределению [65] (рис. 3.22).

Известно [66], что пик поглощения, находящийся в диапазоне 900–1100 см^{-1} , вызван модой растяжения, обусловленной смещением атома кислорода, связанного с двумя атомами кремния, вдоль линии, проходящей через эти атомы. Частота поглощаемого излучения определяется энергией связи Si-O , которая в

свою очередь зависит, в том числе, и от окружения кремниевых атомов. Таким образом, существует взаимосвязь между химическим составом оксида кремния и его пиком ИК-поглощения. Согласно результатам, представленным в [66], можно заключить, что плёнкам SiO_x со «слабым» отклонением от стехиометрии соответствует атомное отношение O/Si на уровне 1,4, а плёнкам с «сильным» отклонением – 0,65.

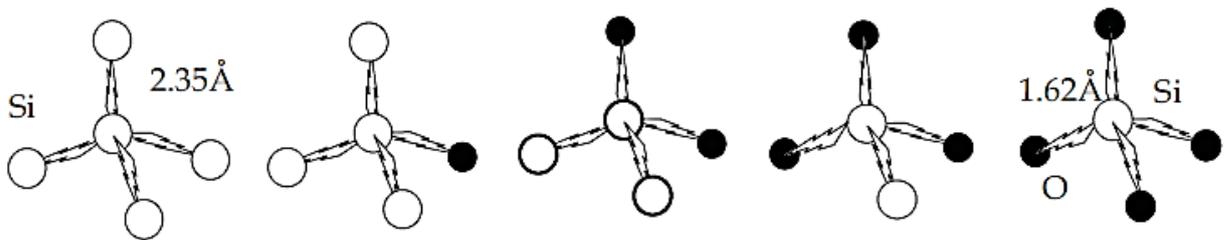


Рисунок 3.21. Структурные единицы, входящие в состав SiO_x [66]

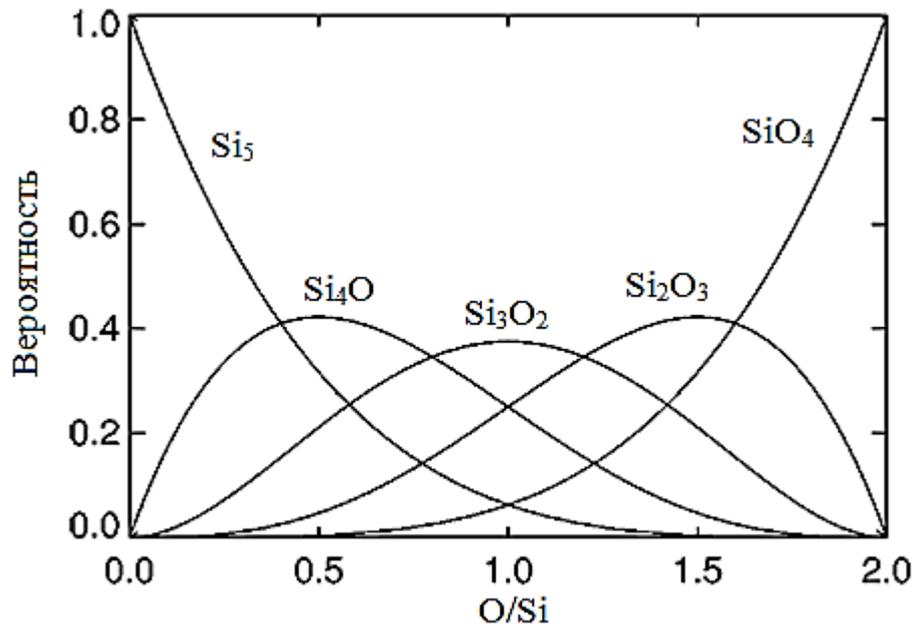


Рисунок 3.22. Вероятность распределения структурных единиц в SiO_x [65]

Наконец, методом угловой рефлектометрии были измерены показатели преломления плёнок оксида кремния на длине волны полупроводникового лазера 673 нм. Установлено, что показатель преломления для плёнок с «сильным» и «слабым» отклонением приблизительно равен 1,95 и 1,55 соответственно. Снова,

прибегая к зависимости оптической плотности от химического состава SiO_x , можно определить атомное отношение кислорода к кремнию. Обобщая результаты, приведенные в [65, 107], скажем, что отношение O/Si для плёнок с «сильным» отклонением» составляет не более 1, для плёнок со «слабым» отклонением превышает 1,5.

Характеристики исследуемых плёнок нестехиометрического оксида кремния, а также результаты оценок их химического состава сведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Характеристики исследуемых плёнок оксида кремния

Отклонение от стехиометрии	показатель преломления (n)	пик поглощения (k), см^{-1}	атомное отношение O/Si		
			n	k	PMA
без отклонения	1,47	1085	$2^{[107]}$	$2^{[66]}$	-
слабое	1,55	1033	$1,5^{[66]}$ $1,9^{[107]}$	$1,4^{[66]}$	>1,4
сильное	1,95	1009	$1^{[66]}$ $<0,9^{[107]}$	$0,65^{[66]}$	0,6–0,8

3.5. Выводы по третьей главе

Разработана оригинальная приборная структура элемента хранения ReRAM на основе исходно стехиометрической тонкой (10–60 нм) пленки SiO_2 , защищенная патентом на полезную модель №157291, имеющая герметичную полость, которая формируется в технологическом процессе микроэлектроники в конденсаторной структуре, и в отличие от известных аналогов обеспечивающая реализацию устойчивого механизма переключения логического состояния без ее вакуумирования.

На основе нестехиометрического SiO_x толщиной 20–40 нм впервые получены элементы резистивной памяти с субмикронными топологическими размерами (0,6×0,6 мкм).

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ SiO_x

В данной главе приводятся результаты экспериментального исследования тестовых структур на основе тонких пленок оксида кремния, имеющих как локальное нарушение стехиометрии, индуцированное электроформовкой, так и исходно нестехиометрический состав во всем объеме. Если в первом случае (исходный материал SiO_2) отклонение от стехиометрии, достигаемое путём электроформовки, носит произвольный характер, а переключение проводимости наблюдается в условиях вакуума, то во втором случае (исходный материал SiO_x с наперёд заданным химическим составом) следует ожидать, что эффект ОПЭП проявится в условиях атмосферного кислорода, возможно, и без проведения электроформовки.

Глава начинается с описания экспериментальных результатов, полученных на тестовых структурах с локальным нарушением стехиометрии активного слоя (АС), индуцированным электроформовкой, и направленных на верификацию модельных представлений, которые разработаны во второй главе. В дальнейших разделах рассматриваются структуры с исходно нестехиометрическим составом АС. Приводятся результаты экспериментов, направленных на установление ряда геометрических и электрофизических параметров филаментов в пленках SiO_x , а также получение нового комплекса электрических характеристик, включающего температурные зависимости напряжений и токов переключения логических состояний. На основе систематизации установленных закономерностей и проведенных оценок демонстрируются принципиальные различия эффектов ОПЭП для исходного и индуцированного электроформовкой нестехиометрического оксида кремния в части устойчивости логических состояний при различных температурах, а также величины и температурной зависимости удельного сопротивления каналов поперечной проводимости.

4.1. Переключение проводимости в структурах с индуцированным локальным нарушением стехиометрии вблизи вакуумированной торцевой поверхности активного слоя

Рассмотрим эффект переключения проводимости в структурах с вакуумированной поверхностью активного слоя (исходно стехиометрического SiO_2), имеющего локальное нарушение стехиометрии и полученного как термическим окислением кремния, так и плазмохимическим осаждением (см. гл. 3). Сразу отметим, что с точки зрения эффекта ОПЭП оба типа структур имеют подобные электрические характеристики. Для ясности изложения дальнейшего материала напомним, что эффект переключения наблюдается в «рабочем» режиме структуры, в который она переходит после проведения предварительной процедуры, называемой электроформовкой.

Электроформовка в исследуемых структурах может достигаться либо серией электрических импульсов с коротким задним фронтом ($\tau_{зф} < 50$ нс), либо подачей одиночного импульса с длинным задним фронтом ($\tau_{зф} > 1$ с).

На рис. 4.1 представлены ВАХ структуры с термическим оксидом кремния, измеренные при подаче серии электрических импульсов треугольной формы, имеющих короткий задний фронт. Следует отметить, что амплитуда импульсов в данном случае выбиралась на основании двух условий. Во-первых, она не должна превышать 30 В, что соответствует критическому значению, при котором в условиях атмосферного кислорода наступает необратимый пробой исследуемых плёнок SiO_2 . Во-вторых, уровень тока, протекающего через структуру при напряжениях вблизи амплитудного значения, не должен меняться существенным образом.

В исходном состоянии структура характеризуется сравнительно малыми токами утечки ($\approx 10^{-9}$ А) (кривая 1, рис. 4.1). Однако при напряжении 27 В наблюдается резкий скачок проводимости. Подача последующих электрических импульсов (кривые 2–4, рис. 4.1) также сопровождается увеличением проводимости структуры. В результате ВАХ структуры перестаёт меняться

существенно (кривая 5, рис. 4.1), что указывает на завершение процесса электроформовки.

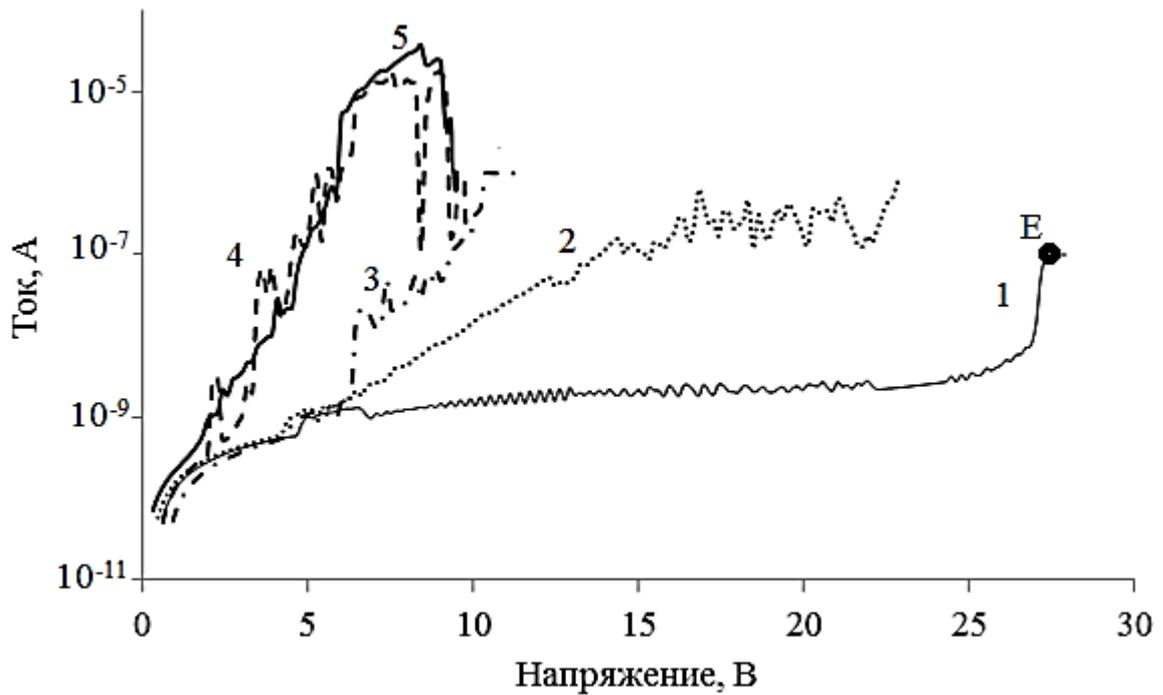


Рисунок 4.1. ВАХ в режиме электроформовки, выполняемой серией импульсов с коротким задним фронтом

На рис. 4.2 представлена ВАХ структуры с плазмохимическим SiO_2 в режиме электроформовки, выполняемой одиночным импульсом с длинным задним фронтом. В данном случае исходное состояние структуры характеризуется более высокими утечками по сравнению с термическим SiO_2 . В связи с этим резкий скачок проводимости на полке импульса электроформовки не наблюдается. Однако при выключении импульса ВАХ структуры уже не повторяет характеристику, соответствующую исходному состоянию. Так, например, снижение напряжения с 25 В до 6 В сопровождается протеканием тока на уровне 10^{-7} А (см. рис. 4.2). Кроме того, примерно при 5 В наблюдается скачок проводимости, связанный с переключением структуры в «рабочий» режим (логическая «1»).

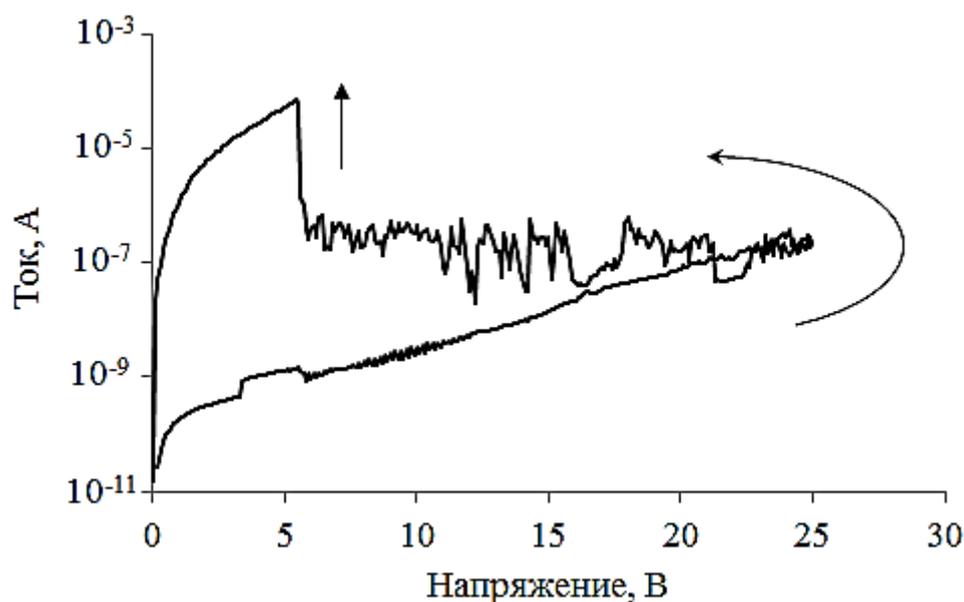


Рисунок 4.2. ВАХ в режиме электроформовки, выполняемой импульсом с длинным задним фронтом

Таким образом, результат электроформовки зависит от длительности заднего фронта электрического импульса: одиночный импульс с коротким задним фронтом тестовую структуру в «рабочий» режим не переводит, что полностью соответствует прогнозам разработанной феноменологической модели (см. п. 2.2).

В «рабочем» режиме структура имеет ВАХ, представленную на рис. 4.3. Переключение в логическую «1», т.е. запись, происходит при напряжениях из диапазона 3,9–5,3 В. При напряжениях свыше 5,3 В структура переключается в логический «0», т.е. происходит стирание. Импульсы с амплитудой менее 3,9 В логическое состояние не изменяют и могут быть использованы для чтения. Следует отметить, что исход стирания также как и электроформовки зависит от длительности заднего фронта импульса. В случае резкого выключения импульса стирания структура сохранит состояние логического «0». В случае плавного — переключится в логическую «1». В режиме записи такая зависимость не наблюдается. Напомним, что именно такой исход событий и предсказывает количественная модель, разработанная во второй главе.

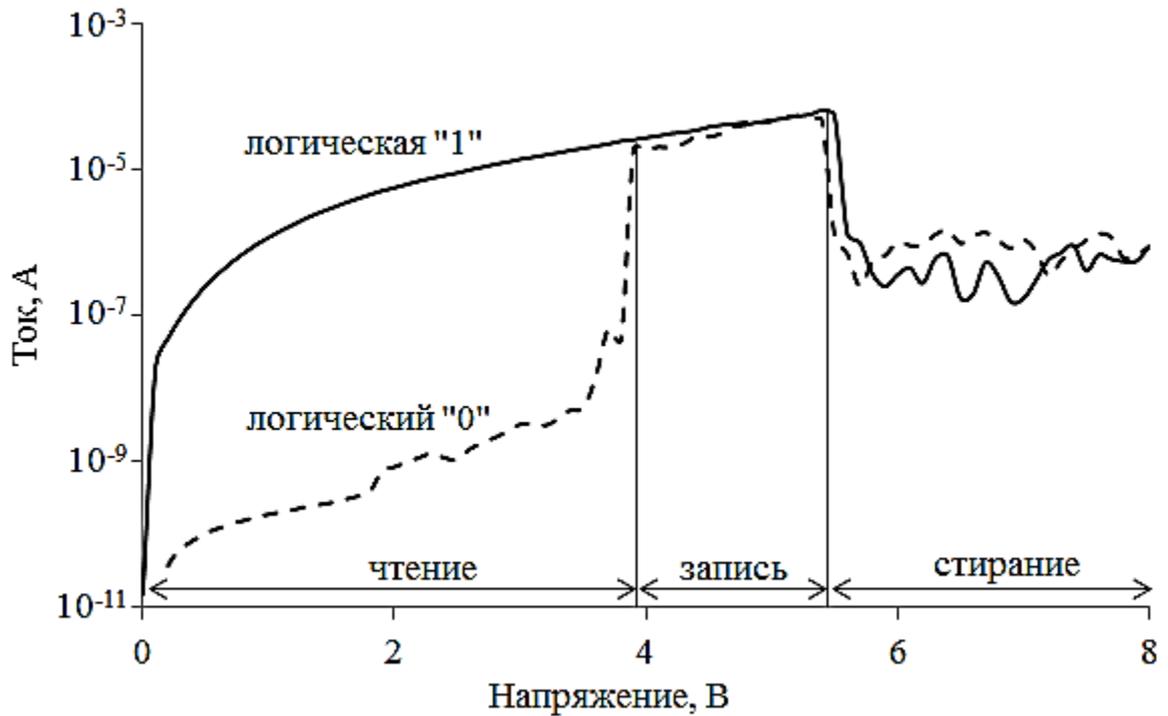


Рисунок 4.3. ВАХ в «рабочем» режиме

4.2. Эффект ОПЭП в исходно нестехиометрическом SiO_x. Влияние химического состава активного слоя и материала электродов

Исследование влияния химического состава активного слоя (x в SiO _{x}) на эффект переключения проводимости выполнено на тестовых структурах двух типов. В обоих случаях структуры имели плоскую конденсаторную конструкцию с вольфрамовыми электродами, контактирование к которым осуществлялось непосредственным образом (см. п. 3.2). Отличие тестовых структур состоит в химическом составе их активного слоя. В первом случае SiO _{x} имел «сильное» отклонение от стехиометрии, а во втором – «слабое» (см. п. 3.4).

Проведём анализ электрических характеристик тестовых структур в исходном состоянии. Ток через структуру с активным слоем, имеющим «сильное» отклонение от стехиометрии, наилучшим образом аппроксимируется зависимостью Пула-Френкеля [108, 109]:

$$I = AU \exp \left[- \frac{q(\varphi_B - \sqrt{qU/(\pi\epsilon\epsilon_0 d)})}{k_B T} \right], \quad (4.1)$$

где A – константа, не зависящая от напряжения, U – напряжение на электродах, B ; $q \approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; ϕ_B – высота энергетического барьера, обусловленного локализованными состояниями в запрещённой зоне активного слоя, эВ; ϵ – высокочастотная относительная диэлектрическая проницаемость активного слоя; $\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; $d = 4 \cdot 10^{-8}$ м – толщина активного слоя; $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $T \approx 300$ К – температура активного слоя.

Построив ВАХ в координатах $\ln(I/U) \sim U^{1/2}$ (рис. 4.4) и определив угловой коэффициент k , получим, что для активного слоя с «сильным» отклонением от стехиометрии ϵ находится на уровне 3,46 и соответствует показателю преломления $n = \epsilon^{0,5} \approx 1,86$. Вычисленное значение показателя преломления близко к значению $n=1,95$, измеренному по методу BPR (см. п. 3.4).

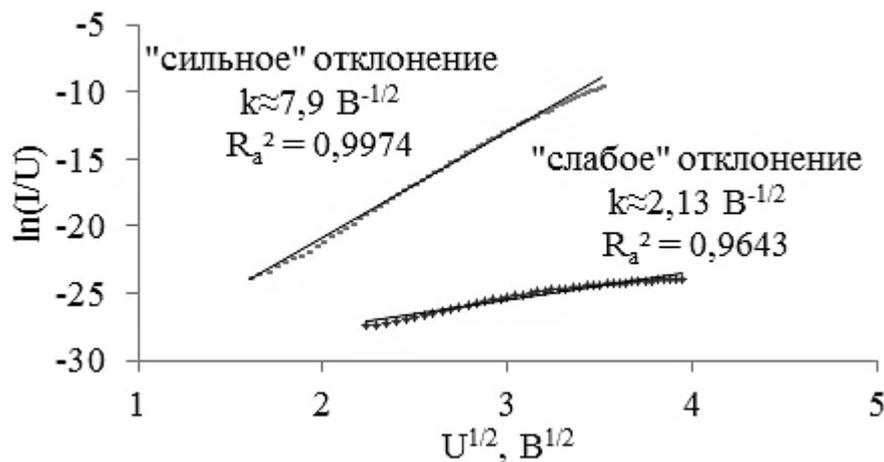


Рисунок 4.4. ВАХ в координатах Пула-Френкеля для тестовых структур в исходном состоянии (k и R_a^2 – угловой коэффициент и достоверность аппроксимации соответственно)

Повторив указанную последовательность действий для ВАХ, соответствующей активному слою со «слабым» отклонением от стехиометрии, получим сильное расхождение расчетного ($n=6,9$) и измеренного ($n=1,55$) значений показателя преломления. Наилучшая аппроксимация данной ВАХ

достигается в координатах $I \sim U^2$ (рис 4.5), что указывает на протекание токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [108].

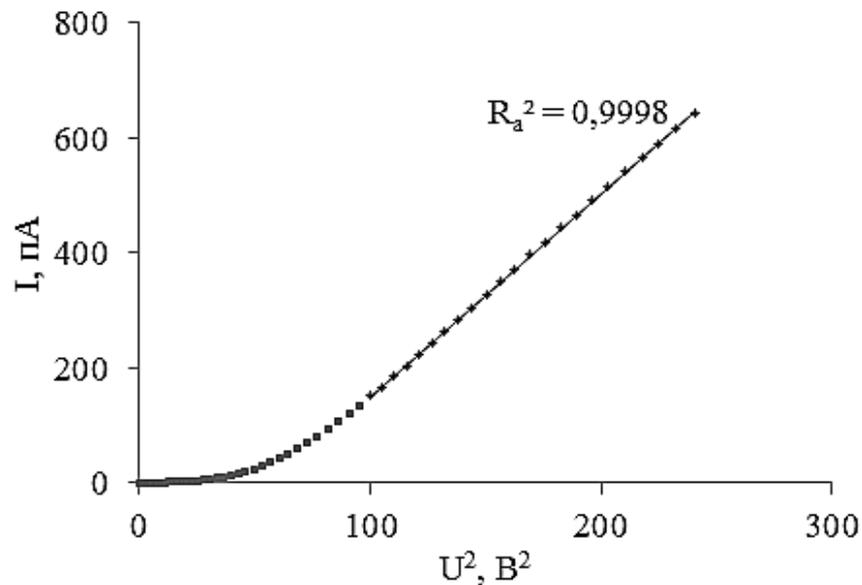


Рисунок 4.5. ВАХ структур на основе SiO_x со «слабым» отклонением в исходном состоянии (R_a^2 – достоверность аппроксимации)

Таким образом, в исходном состоянии тестовые структуры на основе SiO_x с «сильным» и «слабым» отклонением обладают различными механизмами проводимости. В случае АС с «сильным» отклонением от стехиометрии протекание токов обусловлено механизмом Пула-Френкеля, который представляет собой ускоренное электрическим полем термовозбуждение электронов с ловушек в зону проводимости АС. В случае «слабого» отклонения токи через АС ограничены пространственным зарядом.

Подача электрического импульса тока, обеспечивающего на электродах напряжение выше некоторого критического значения ($\approx 14 \text{ В}$ и $\approx 16 \text{ В}$ для «сильного» и «слабого» отклонения соответственно), вызывает необратимые изменения в тестовых структурах. Такие изменения, называемые электроформовкой, заключаются в повышении электрической проводимости (рис 4.6), а также в её способности обратимо изменяться под действием электрических импульсов, подаваемых в дальнейшем.

Перечислим некоторые особенности электроформовки в структурах на основе нестехиометрического оксида кремния. Во-первых, если в структурах на основе SiO_2 электроформовка происходит при вакуумировании активного слоя, то в структурах на основе SiO_x она достигается в условиях атмосферного кислорода. Во-вторых, если в структурах на основе SiO_2 исход электроформовки зависит от скорости выключения электрического импульса, то в структурах на основе нестехиометрического оксида кремния такой зависимости нет, результатом электроформовки всегда является логическая «1». Чтобы предотвратить разрушение структуры вследствие протекания достаточно больших токов, электроформовку необходимо выполнять источником тока. При этом увеличение проводимости проявляется в резком уменьшении напряжения на электродах при практически неизменном значении тока (см. рис 4.6).

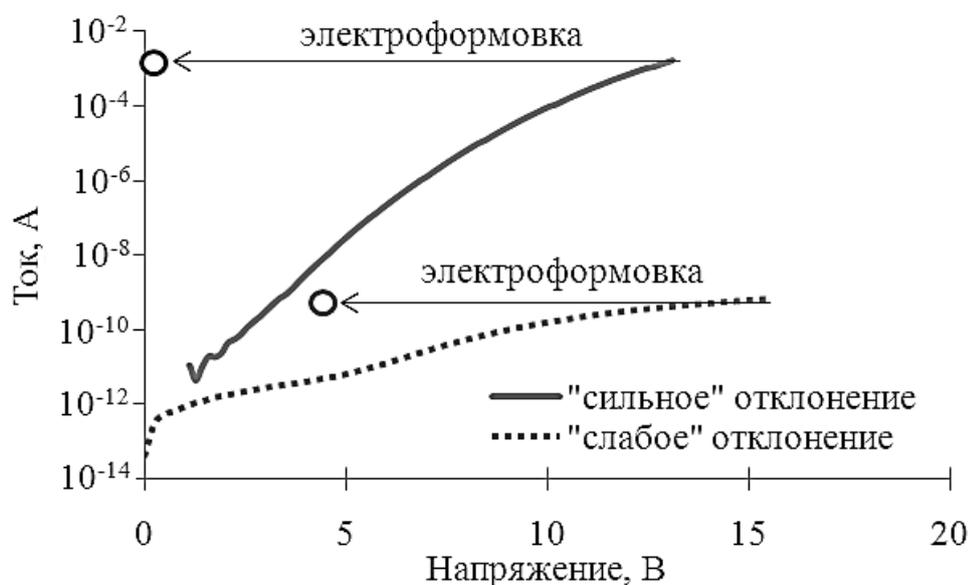


Рисунок 4.6. ВАХ в режиме электроформовки для структур на основе SiO_x с различным отклонением от стехиометрии

После электроформовки структуры переходят в «рабочий» режим, в котором наблюдается эффект ОПЭП. Перечислим некоторые характерные признаки, которые отличают «рабочий» режим для структур на основе SiO_x от рабочего режима в структурах на основе SiO_2 . Во-первых, «рабочий» режим

достигается в условиях атмосферного кислорода. Во-вторых, в процессе записи ток не ограничивается самой структурой на безопасном уровне. Поэтому запись, также как и электроформовку, необходимо осуществляется импульсом тока. В-третьих, результат стирания не зависит от скорости выключения импульса, как это имело место в стехиометрическом оксиде кремния. Наконец, в-четвертых, напряжение записи превышает напряжение стирания, а электрическая мощность, выделяемая в процессе стирания, существенно выше мощности записи. Последний факт позволяет предполагать, что движущей силой в процессе записи является электрическое поле, а в процессе стирания – джоулево тепло [110].

Рассмотрим электрические характеристики «рабочего» режима для тестовых структур с активным слоем, имеющим «слабое» отклонение от стехиометрии. После электроформовки структура находится в состоянии логической «1». Данное состояние характеризуется токами порядка 0,1 мкА и устойчиво к воздействию электрических импульсов напряжения амплитудой до 16 В (рис 4.7).

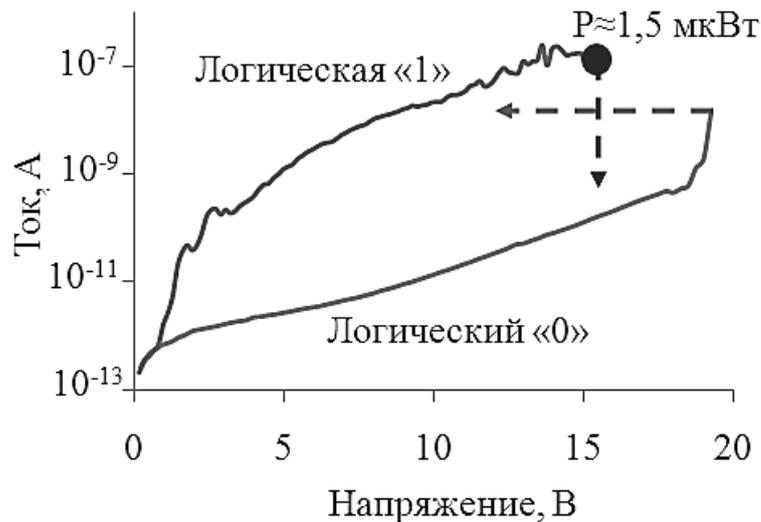


Рисунок 4.7. ВАХ в «рабочем» режиме для структур на основе SiO_x со «слабым» отклонением от стехиометрии

При воздействии электрических импульсов с амплитудой свыше 16 В структура переключается в состояние логического «0», т.е. происходит процесс

стирания. Проводимость при этом падает резко, более чем в 10 раз. Состояние логического «0» устойчиво к воздействию импульсов напряжения с амплитудой до 18 В. При больших значениях происходит процесс записи, а структура переключается в логическую «1». Напомним, что в ходе данной операции возможно протекание больших токов, способных вызвать разрушение структуры. Во избежание сказанного запись необходимо выполнять импульсом тока с амплитудой порядка 100 нА. Следует отметить, что структуры на основе SiO_x со «слабым» отклонением от стехиометрии имеют чрезвычайно низкий ресурс переключений (менее 10). Причиной этому, вероятно, являются сравнительно высокие напряжения в процессе записи, которые приводят к полному отказу.

ВАХ структуры, содержащей АС с «сильным» отклонением от стехиометрии представлена на рис 4.8. После электроформовки структура также находится в состоянии логической «1», которое устойчиво к воздействию импульсов напряжения с амплитудой не более 1 В. Токи в указанном состоянии достигают уже десятков миллиампер.

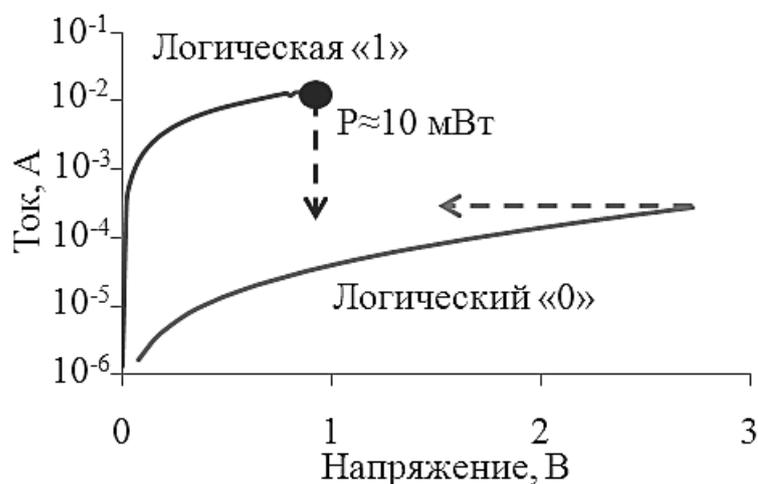


Рисунок 4.8. ВАХ в «рабочем» режиме для структур на основе SiO_x с «сильным» отклонением от стехиометрии

Подача импульса напряжения с амплитудой свыше 1 В вызывает процесс стирания, структура переключается в состояние логического «0». Проводимость при этом падает примерно на 3 порядка. Состояние логического «0» устойчиво к

электрическим импульсам с амплитудой до 2,5 В. При более высоких значениях напряжения происходит запись, т.е. структура переключается обратно в логическую «1». И снова, процесс записи необходимо выполнять источником тока во избежание разрушения структуры. Амплитуда импульса при этом должна превышать пороговое значение (≈ 200 мкА). В противном случае запись может не произойти.

Ресурс переключений для структур на основе SiO_x с «сильным» отклонением от стехиометрии, существенно превышает таковой для структур с оксидом, имеющим «слабое» отклонение.

Рассмотрим отличия электрических характеристик структур с «сильным» и «слабым» отклонением в «рабочем» режиме. Увеличение степени отклонения активного слоя от стехиометрии, во-первых, повышает проводимость логического «0». ВАХ структуры на основе SiO_x с «сильным» отклонением в состоянии логического «0» удовлетворительно аппроксимируется зависимостью (4.1) ($R_a^2 = 0,9996$), что указывает на электрическую проводимость согласно механизму Пула-Френкеля и позволяет говорить о высокой дефектности активного слоя по сравнению с SiO_x , имеющим «слабое» отклонение.

Во-вторых, чем сильнее отклонение от стехиометрии, тем более низкие напряжения необходимы для записи, иными словами процесс переключения в логическую «1» и образование канала проводимости происходит легче.

С другой стороны, чем больше содержание кремния в АС, тем труднее разрушить канал проводимости. Как упоминалось ранее, электрический импульс стирания характеризуется более высокой мощностью P , чем мощность, выделяемая в процессе записи ($\approx 0,26$ мкВт и $\approx 0,27$ мВт для «слабого» и «сильного» отклонения соответственно). Основываясь на этом факте можно предположить, что движущей силой в процессе стирания является джоулево тепло. В таком случае следует ожидать, что чем сильнее отклонение от стехиометрии, тем выше должна быть электрическая мощность импульса стирания. Именно это наблюдается экспериментально: в случае «слабого»

отклонения $P \approx 1,5$ мкВт (см. рис 4.7), а в случае «сильного» отклонения $P \approx 10$ мВт (см. рис 4.8).

Исследование влияния материала электродов на эффект ОПЭП в тонких плёнках SiO_x проведено на структурах в виде плоского конденсатора с активным слоем «сильного» отклонения от стехиометрии. Помимо структур с вольфрамовыми электродами были исследованы структуры с электродами из алюминия и платины [111]. С точки зрения электрических характеристик процесса электроформовки и «рабочего» режима указанные структуры ведут себя подобным образом.

Напряжение электроформовки слабо зависит от материала электродов в указанных структурах (табл. 4.1). Однако детальный анализ ВАХ «рабочего» режима показывает, что имеются существенные отличия в значениях напряжений записи и стирания. Например, как видно из рис 4.9, стирание в структурах с Al-электродами происходит при меньших напряжениях ($U_c \approx 0,4$ В), чем в структурах с Pt-электродами (U_c превышает 2 В). То же касается и напряжений записи, находящихся на уровне 2 В и 10 В соответственно.

Таблица 4.1. Зависимость характеристик ОПЭП SiO_x от материала электродов

Характеристика	Материал электродов / работа выхода, эВ / ионный радиус, пм		
	W/4,5/68	Pt/5,4/64	Al/4,2/57
Напряжение электроформовки, В	10–14	10–14	11–16
Напряжение записи, В	2–6	9–14	1–3
Напряжение стирания, В	0,8–2	2–8	0,15–0,6
Ресурс переключений	<100	<100	>100

ВАХ состояния логической «1» в исследованных структурах удовлетворяет закону Ома при значениях тока, не превышающих единицы миллиампер (рис 4.10). При более высоких значениях наблюдается уменьшение проводимости и отклонение ВАХ от линейной зависимости.

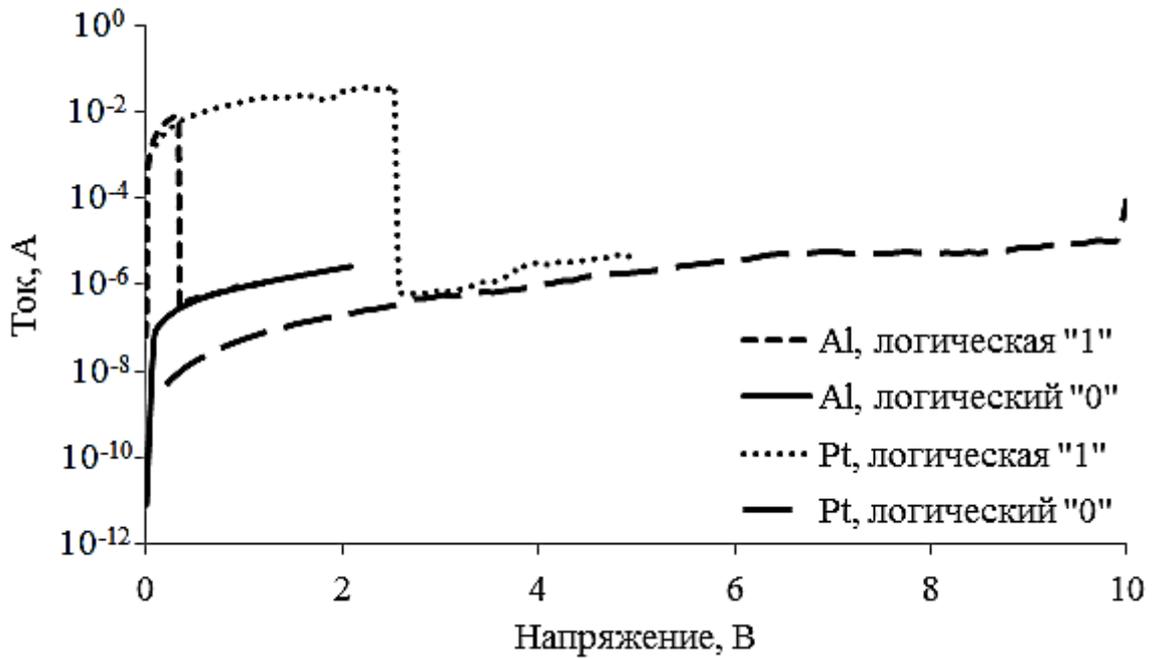


Рисунок 4.9. ВАХ для структур с Al- и Pt-электродами в «рабочем» режиме

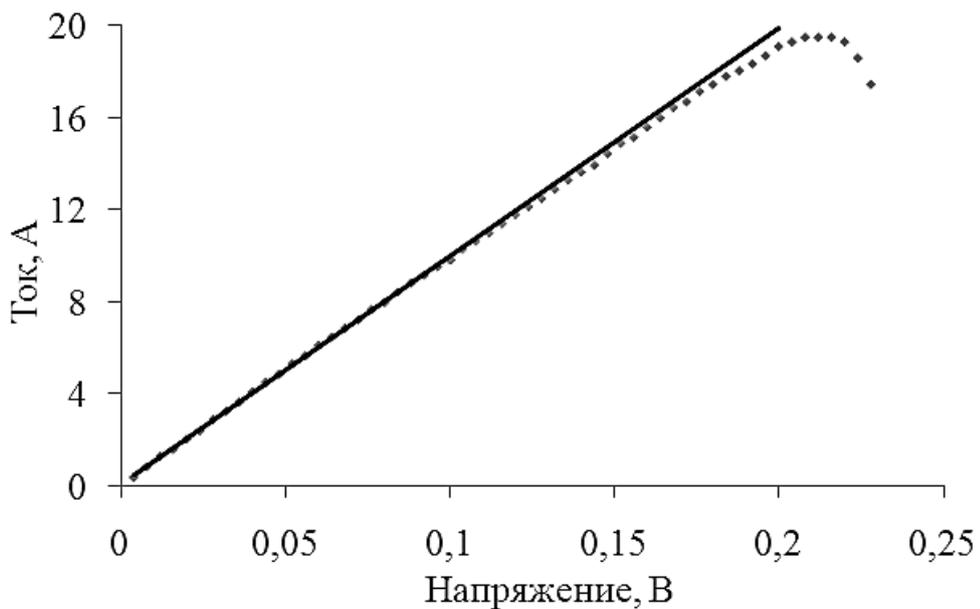


Рисунок 4.10. ВАХ состояния логической «1» для структуры с Al-электродами

Зависимость тока от напряжения, подчиняющаяся закону Ома, в состоянии логической «1» позволяет предположить, что канал проводимости в тонких плёнках SiO_x с «сильным» отклонением от стехиометрии обусловлен электромиграцией атомов металла из электродов в активный слой. Кроме того, наблюдающееся при высоких токах отклонение ВАХ от линейной зависимости,

вызванное, вероятно, джоулевым разогревом, также говорит в пользу «металлической» природы канала проводимости. Тем не менее, гипотеза об электромиграции атомов металла исключается отсутствием корреляции между электрическими характеристиками (напряжением электроформовки и напряжениями записи/стирания) и радиусом ионов, входящих в состав электродов [112] (см. табл. 4.1). В самом деле, увеличение радиуса и соответствующее снижение подвижности ионов должно затруднять процессы электроформовки и записи, а именно приводить к росту их напряжения [113, 114]. Таким образом, делается вывод, что эффект переключения в структурах на основе нестехиометрического оксида кремния является свойством АС также, как и в структурах на основе SiO_2 с локальным нарушением стехиометрии.

Объяснить омическую зависимость тока от напряжения в состоянии логической «1» можно, если предположить, что возникновение канала проводимости приводит к образованию мини-зоны в запрещённой зоне АС.

С этих же позиций объясняется и наблюдаемая на практике зависимость напряжения записи и стирания от материала электродов. Контакт электрода с каналом проводимости может приводить к образованию контактной разности потенциалов на границе раздела электрод-активный слой. Указанная разность потенциалов означает появление энергетического барьера, величина которого зависит от разницы работ выхода металла и активного слоя, содержащего канал проводимости. Таким образом, падение напряжения на тестовой структуре (U) можно представить как сумму напряжений, падающих на активном слое (U_{AC}) и двух контактах активного слоя с электродами (U_K). Указанные в табл. 4.1 величины работы выхода металлов, использованных в тестовых структурах, коррелируют с напряжениями записи и стирания.

4.3. Масштабирование тестовых структур с исходно нестехиометрическим оксидом кремния

Исследованные до сих пор тестовые структуры имеют недостаток, а именно большой разброс характеристик переключения от цикла к циклу. Так, например, разброс напряжения и тока стирания в структурах с алюминиевыми электродами составляет $0,3 \pm 0,1$ В и 24 ± 17 мА соответственно. Контактное к электродам конденсаторной структуры в этих экспериментах осуществлялось непосредственно вольфрамовыми зондами, поэтому нельзя достоверно сказать, обусловлен ли наблюдаемый разброс физическими эффектами формирования каналов проводимости или артефактами эксперимента, связанными с зондами.

Для ответа на данный вопрос изготовлены и исследованы тестовые структуры с Al-электродами и специальными контактными площадками (см. п. 3.2). Выбор алюминия в качестве материала электродов обусловлен, с одной стороны, сравнительно высоким ресурсом переключения таких структур, с другой стороны, возможностью их изготовления в цикле металлизации современной кремниевой микроэлектроники (Back End of Line, BEOL) [115]. Кроме того, данное конструктивное исполнение, о котором до сих пор не сообщалось в открытых источниках литературы, позволяет получить ряд геометрических и электрических параметров каналов поперечной проводимости, обуславливающих состояние логической «1» в структурах на основе тонких плёнок нестехиометрического оксида кремния.

Определение геометрических параметров канала проводимости в SiO_x с «сильным» отклонением выполнено на тестовых структурах, имеющих различные топологические размеры ($0,6 \times 0,6$ мкм²; $1,2 \times 1,2$ мкм²; 6×6 мкм² и 60×60 мкм²), включая структуры с одинаковой площадью ($S_{\text{вз}} = 1,44$ мкм²), но разными периметрами верхнего электрода ($P_{\text{вз}} = 4,8$ мкм и $9,6$ мкм). В последнем случае различие в периметрах при постоянстве площади достигалось путём расщепления верхнего электрода на 4 равных квадрата ($4 \times 0,6 \times 0,6$) [116].

Установлено, что ток чтения, измеренный при напряжении 50 мВ, а, значит, и проводимость состояния логической «1» слабо зависят от площади и периметра верхнего электрода (рис 4.11). Данный факт говорит о том, что образующиеся в активном слое каналы проводимости представляют собой филаменты, т.е. имеют поперечные размеры существенно меньшие поперечных размеров верхнего электрода. На основе исследования тестовой структуры с самыми малыми топологическими размерами ($0,6 \times 0,6$ мкм²) впервые делается оценка, показывающая, что верхний предел характерного поперечного размера филамента, называемого далее диаметром (D), в тонких плёнках SiO_x находится на уровне $D_{\max} = 600$ нм.

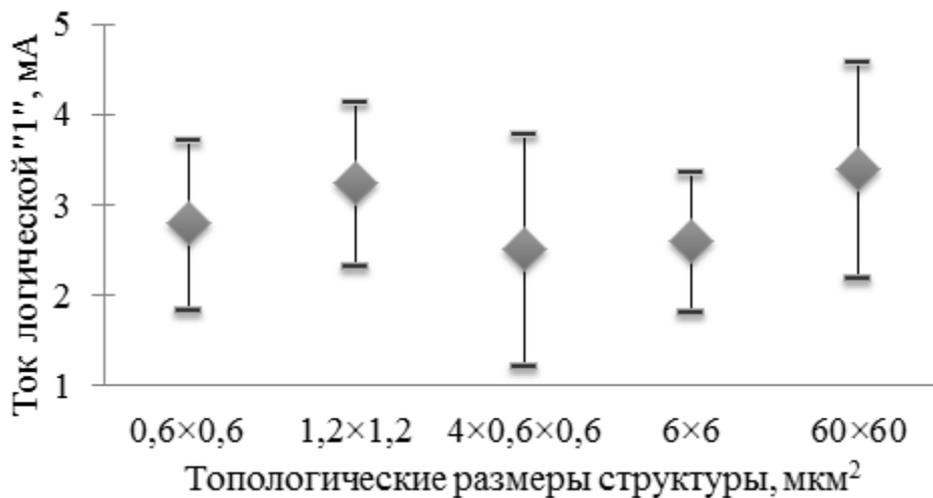


Рисунок 4.11. Зависимость тока чтения логической «1» от топологических размеров тестовых структур

Полученные сведения о диаметре филамента позволяют оценить максимальное значение его удельного сопротивления:

$$\rho_{\max} = \frac{U_{\text{ч}}}{I_{\text{ч}}} \times \frac{\pi D_{\max}^2}{4l} \quad (4.2)$$

где $U_{\text{ч}} = 50$ мВ – напряжение чтения, $I_{\text{ч}} \approx 3$ мА – ток чтения логической «1», $l = 2 \cdot 10^{-8}$ м – длина филамента, равная толщине активного слоя. Из (4.2) следует, что

верхний предел удельного сопротивления филамента находится на уровне $2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, что более чем на 6 порядков меньше удельного сопротивления собственного кремния [108]. Отметим, что ρ_{\max} для филамента в структурах с локальным нарушением стехиометрии (см. гл. 2) находится на уровне 10^7 Ом·см, что почти на два порядка превышает удельное сопротивление собственного кремния.

Исследована также зависимость тока чтения логического «0» (I_0), измеренного при тех же условиях, от площади верхнего электрода. Из рис 4.12 видно, что плотность тока ($I_0/S_{вэ}$) достаточно слабо меняется с топологическими размерами структуры.

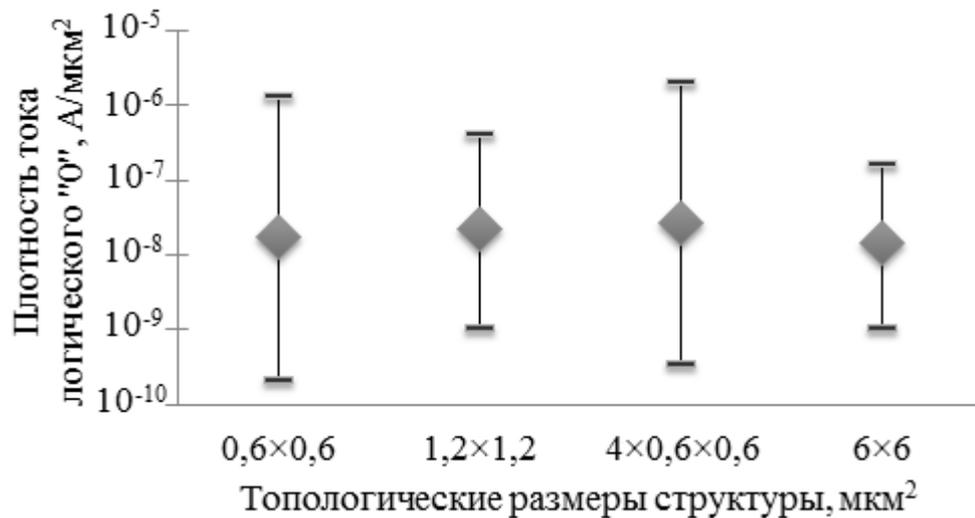


Рисунок 4.12. Зависимость плотности тока логического «0» от топологических размеров тестовых структур

Для объяснения данного факта мысленно разделим площадь активного слоя, которая численно совпадает с $S_{вэ}$, на две части: содержащую (S_{ϕ}) и не содержащую филамент ($S_{вэ} - S_{\phi}$). В результате возникает два пути протекания электрического тока через структуру. Первый путь – это филамент, проводимость которого зависит от логического состояния структуры. Второй путь обусловлен утечкой активного слоя, которая зависит уже не от состояния, а от площади тестовой структуры ($I_{ут} = j_y \cdot (S_{вэ} - S_{\phi})$), где j_y – плотность тока утечки активного

слоя). Обозначим плотность тока, протекающего через филамент через j_ϕ , тогда суммарный ток логического «0» запишется в следующем виде:

$$I_0 = j_\phi \times S_\phi + j_y \times (S_{вэ} - S_\phi). \quad (4.3)$$

Поделив левую и правую часть (4.3) на площадь верхнего электрода получим выражение для плотности тока логического «0», которую можно считать постоянной величиной (см. рис 4.12). Таким образом:

$$\frac{I_0}{S_{вэ}} = \frac{S_\phi}{S_{вэ}} \times (j_\phi - j_y) + j_y = const. \quad (4.4)$$

Из (4.4) следует, что

$$\frac{S_\phi}{S_{вэ}} \times (j_\phi - j_y) \ll j_y, \quad (4.5)$$

или

$$\frac{j_\phi}{j_y} - 1 \ll \frac{S_{вэ}}{S_\phi}. \quad (4.6)$$

Поскольку проводимость структуры после электроформовки существенно превышает проводимость в исходном состоянии, можно считать, что $j_\phi \gg j_y$. Поэтому из неравенства (4.6) следует, что площадь поперечного сечения филамента существенно меньше площади верхнего электрода. Таким образом, получено еще одно доказательство того, что возникающие в активном слое каналы проводимости имеют сильно локализованный характер.

Установленная пропорциональная зависимость тока логического «0» от площади верхнего электрода, а также постоянство тока логической «1» позволяют заключить, что «окно памяти» возрастает с уменьшением топологических размеров тестовой структуры.

Рассмотрим теперь зависимости основных параметров режима записи и стирания. Представленное на рис 4.13 напряжение записи слабо зависит от топологических размеров тестовой структуры и находится на уровне 1,5 В. Что касается стирания, то здесь, как видно из рис 4.14 и 4.15, с уменьшением размеров верхнего электрода уменьшается разброс напряжений и токов стирания, которые для структуры « $0,6 \times 0,6 \text{ мкм}^2$ » составляют $0,17 \pm 0,04 \text{ В}$ и $10 \pm 7,8 \text{ мА}$ соответственно.

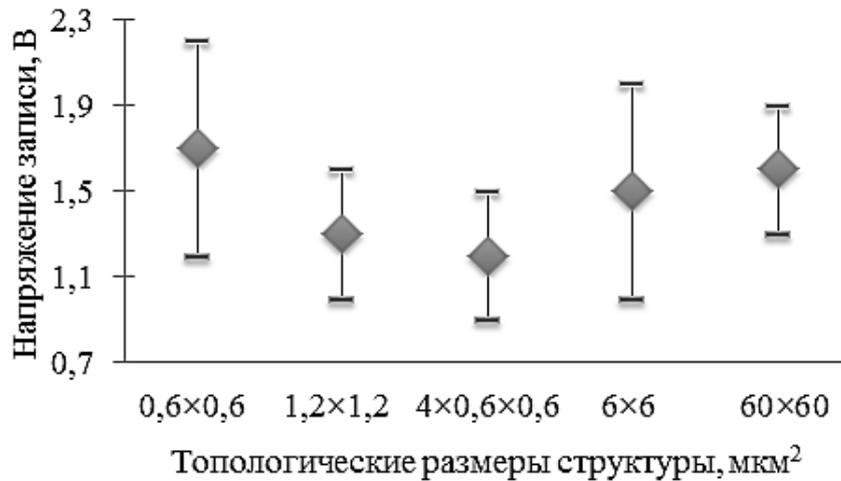


Рисунок 4.13. Зависимость напряжения записи от топологических размеров тестовых структур

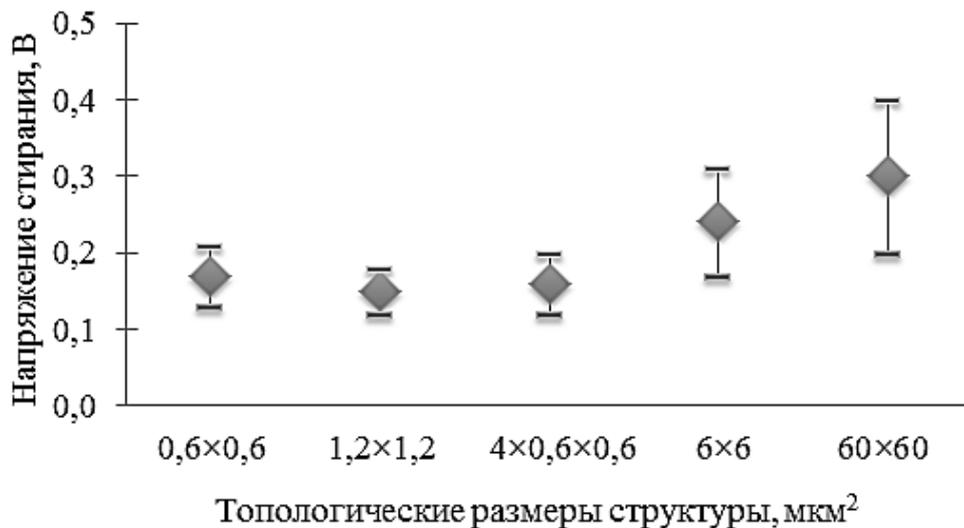


Рисунок 4.14. Зависимость напряжения стирания от топологических размеров тестовых структур

Установленная закономерность связана, вероятно, с тем, что в сравнительно больших структурах существует большее разнообразие мест, благоприятных для образования канала проводимости. Филамент, например, может сформироваться вблизи торцевой поверхности активного слоя или же в отдалении от неё. Окружающие условия, такие как теплопроводность, дефектность и др., при этом будут отличаться, давая вклад в наблюдаемый разброс характеристик.

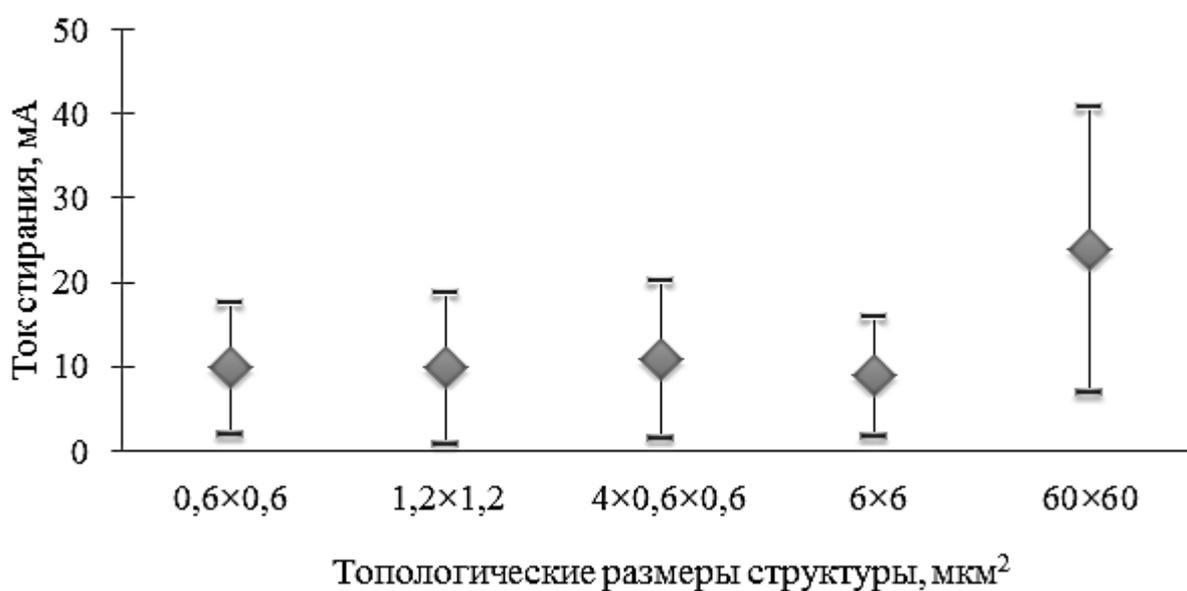


Рисунок 4.15. Зависимость тока стирания от топологических размеров тестовых структур

Таким образом, масштабирование в область субмикронных размеров значительно улучшает функциональные характеристики тестовых структур, включая ширину «окна памяти» и разброс тока стирания.

4.4. Температурные характеристики эффекта в исходно нестехиометрическом оксиде кремния

Исследование температурной зависимости проводимости логических состояний выполнено на структурах со специальными контактными площадками (см. п. 3.2). Проводимость определялась четырехзондовым методом при

протекании электрического тока порядка 3 нА и 500 мкА в состояниях логического «0» и логической «1» соответственно. Измерения проводились в диапазоне температур 298–398 К [117, 118].

Отметим, что полное сопротивление тестовой структуры включает в себя сопротивление активного слоя и паразитные величины, среди которых сопротивление контактных площадок, вольфрамовых пробок, соединяющих контактные площадки с электродами структуры, а также контактные сопротивления, возникающие между данными конструктивными элементами. Сумма паразитных сопротивлений находится на уровне единиц ом, что не превышает 1 % от полного сопротивления структуры в состоянии логического «0». Однако в случае логической «1», когда полное сопротивление структуры составляет всего лишь десятки ом, паразитная величина оказывается существенной. Для её учёта проведены дополнительные измерения проводимости так называемой «перемычки» (см. п. 3.2). Проводимость активного слоя, полученная с учётом паразитных сопротивлений, представлена на рис 4.16.

Установлено, что в состоянии логической «1» проводимость активного слоя уменьшается с ростом температуры, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) находится на уровне $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Для сравнения на рис 4.16 представлены результаты измерения относительной проводимости «перемычки». Различие в углах наклона аппроксимирующих прямых ещё раз свидетельствует о том, что филамент в активном слое имеет природу, отличную от алюминия, из которого состоят электроды структуры. «Металлический» характер проводимости в состоянии логической «1» согласуется с представленным на рис 4.10 отклонением ВАХ от линейной зависимости при высоких токах. Положительный ТКС также можно объяснить с точки зрения образования мини-зоны в запрещённой зоне активного слоя, находящегося в логической «1». В состоянии логического «0» проводимость активного слоя увеличивается с ростом температуры. Следует отметить, что полученные зависимости согласуются с результатами, представленными в [59].

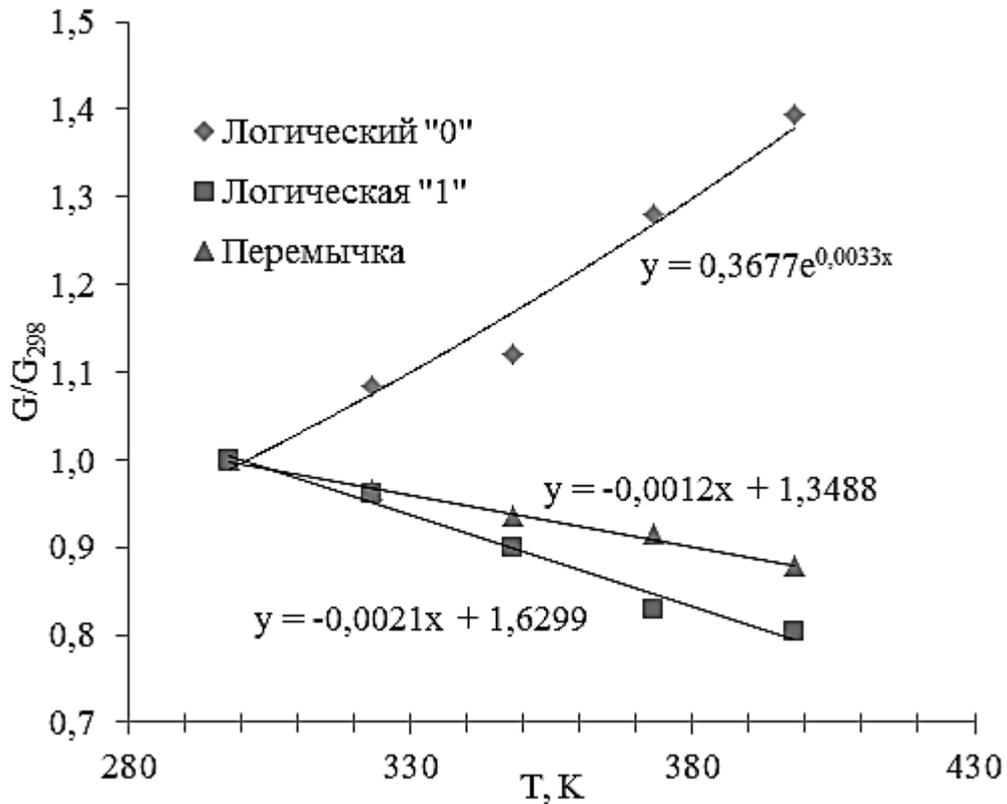


Рисунок 4.16. Температурная зависимость относительной проводимости активного слоя и металлической «перемычки»

Проведено многократное циклическое переключение тестовых структур при различных температурах (298 К, 323 К, 348 К, 373 К и 473 К) (рис 4.17). Исследовались как структуры со специальными контактными площадками (4 шт.), так и структура с непосредственным контактированием (1 шт.). Переключение структур осуществлялось по 100 раз при каждой температуре. Режим записи осуществлялся подачей треугольного импульса тока с амплитудой порядка 100 мкА, а режим стирания – подачей треугольного импульса напряжения с амплитудой 0,8 В. При переключении определялись следующие параметры: напряжения и токи в режиме записи и стирания, а также ток логической «1» и «0» при напряжении чтения 20–50 мВ. Установлены следующие закономерности. Во-первых, с ростом температуры «окно памяти» увеличивается. «Окно памяти» (ОП) в данном случае определялось как отношение сопротивлений логического «0» и логической «1», усреднённых по всем циклам переключений для данной тестовой структуры.

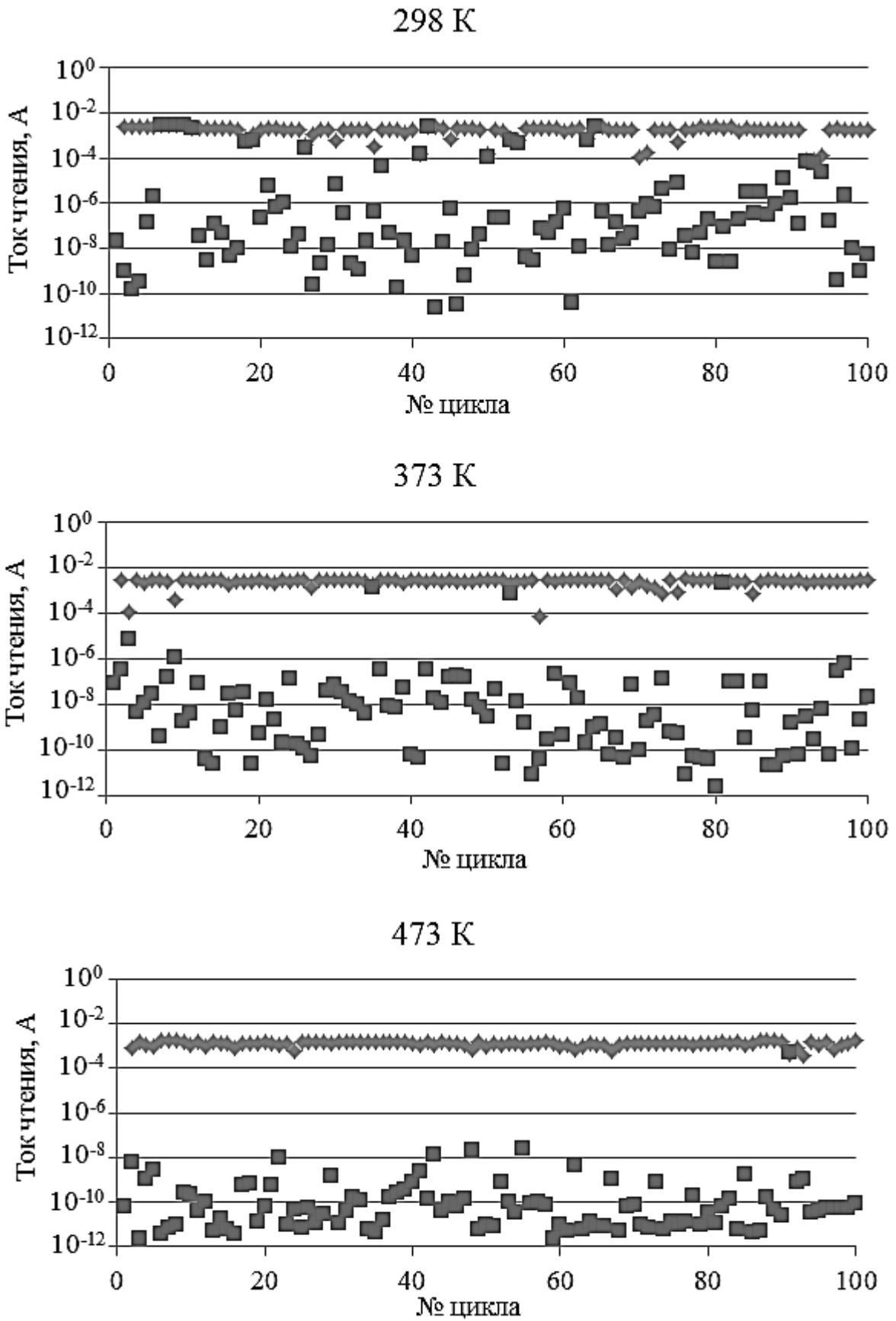


Рисунок 4.17. Циклическое переключение проводимости при температурах $T = 298 \text{ К}$, 373 К и 473 К

Поскольку сопротивление логической «1» имеет сравнительно низкий разброс, будем использовать его среднеарифметическое значение. С другой стороны, разброс сопротивления логического «0» достигает нескольких порядков, поэтому его усреднение целесообразно проводить по формуле:

$$\overline{R_0} = 10^{\frac{\sum_{i=1}^n \lg(R_{0i})}{n}}, \quad (4.7)$$

где R_{0i} – i -е значение сопротивления логического «0», полученное при i -ом замере, n – количество измерений. Во-вторых, разброс сопротивлений логического «0» с ростом температуры уменьшается. В-третьих, количество отказов стирания с ростом температуры также уменьшается. Под отказом стирания понимается сохранение низкого сопротивления (десятки ом) после подачи импульса стирания.

Установлено также, что «окно памяти» изменяется главным образом за счёт изменения сопротивления логического «0» (рис 4.18). Сопротивление логической «1», а также параметры процесса стирания (рис 4.19 и 4.20) с температурой меняются слабо. Поскольку исходное состояние структуры (сопротивление логической «1») практически не зависит от температуры, можно заключить, что результат процесса стирания (сопротивление логического «0») является функцией только температуры. Данный результат позволяет сделать некоторые выводы о механизме переключения проводимости, которые подробно будут рассмотрены в п. 4.4. Касаемо процедуры записи скажем, что рост температуры приводит к росту напряжения и снижению тока, при котором происходит переключение в логическую «1» (рис 4.21 и 4.22). Однако сделать какие-либо выводы о механизме записи здесь не удаётся, поскольку вместе с температурой процесса меняется и исходное состояние (сопротивление логического «0»).

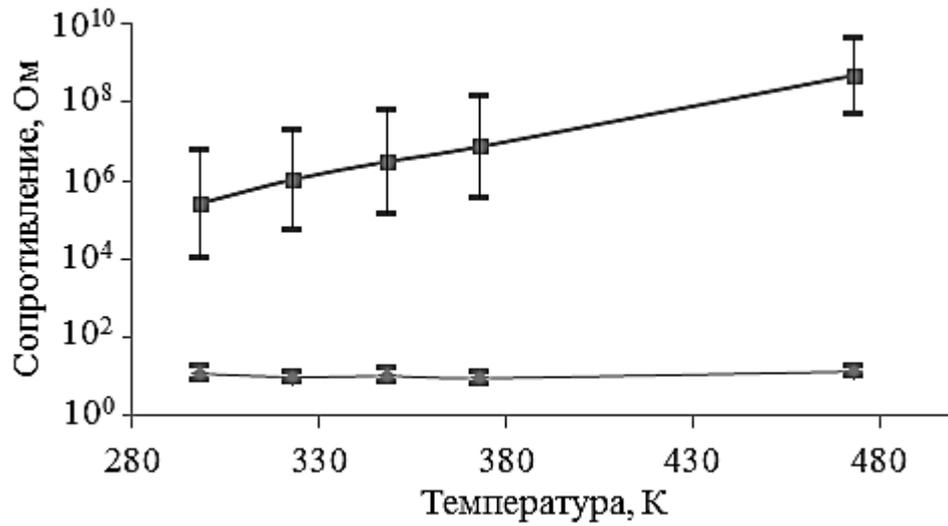


Рисунок 4.18. Температурная зависимость сопротивления логической «1» и «0»

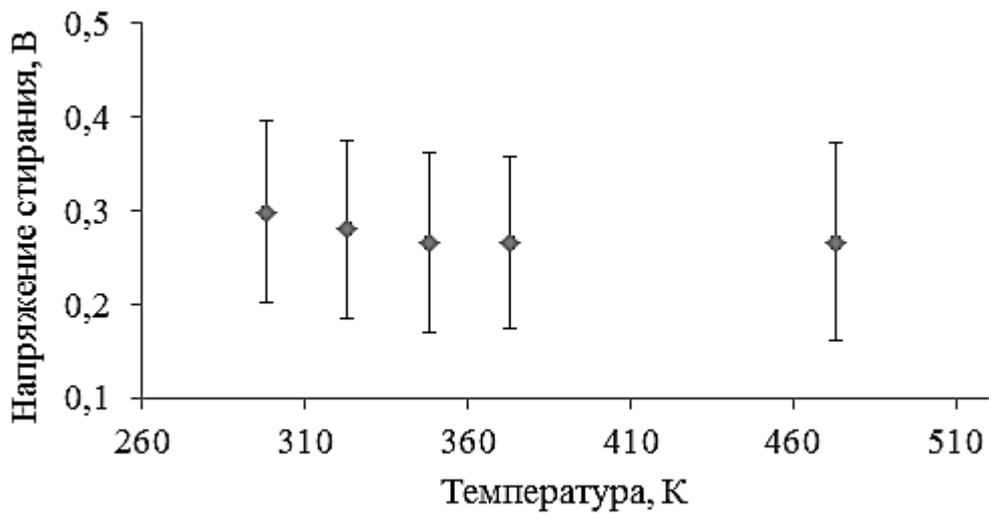


Рисунок 4.19. Температурная зависимость напряжения стирания

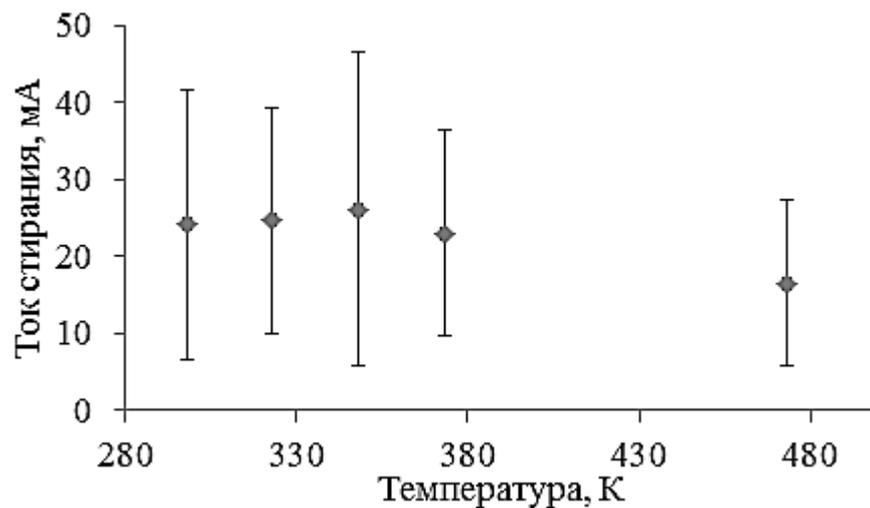


Рисунок 4.20. Температурная зависимость тока стирания

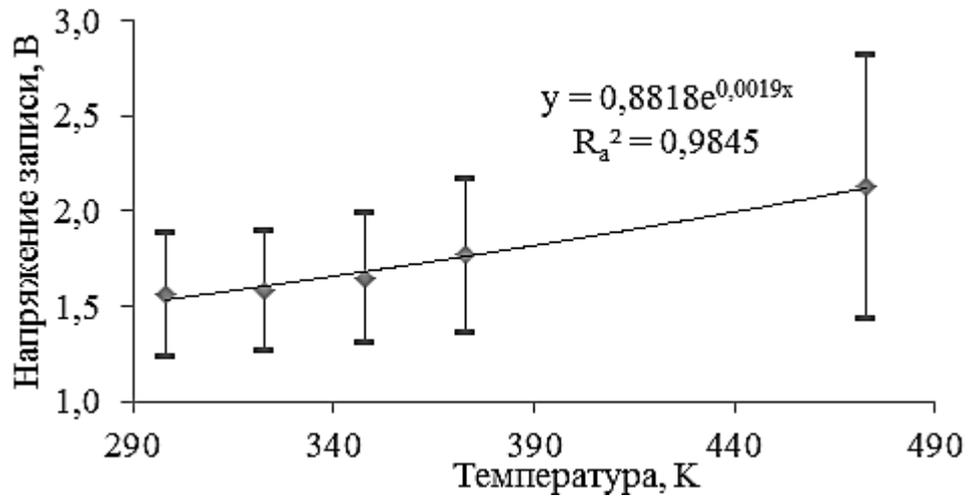


Рисунок 4.21. Температурная зависимость напряжения записи

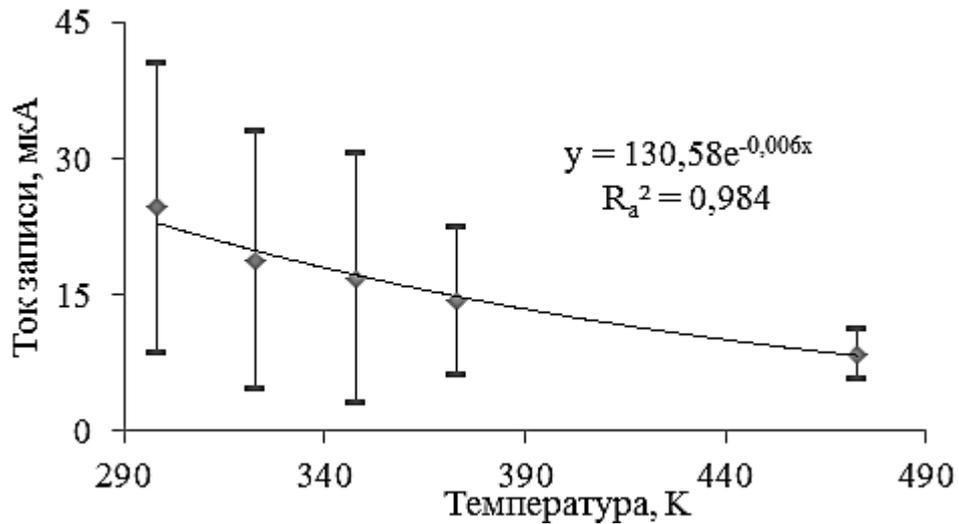


Рисунок 4.22. Температурная зависимость тока записи

График зависимости сопротивления логического «0» от температуры процесса стирания в аррениусовских координатах $\ln(R_0) \sim e/\kappa_B T$ аппроксимируется прямой линией (рис 4.23) с высокой достоверностью на уровне 0,99. Это даёт возможность предположить, что стирание – термоактивационный процесс [119, 120]. Однако вопрос о точном значении энергии активации остаётся открытым, т.к. температура проводящего канала в момент стирания превышает температуру окружающей среды на $R_{TH} \cdot P_c$, где R_{TH} – тепловое сопротивление структуры, P_c –

тепловая мощность, выделяемая во время стирания. Оценка энергии активации без учета джоулева разогрева даёт значение на уровне 0,5 эВ.

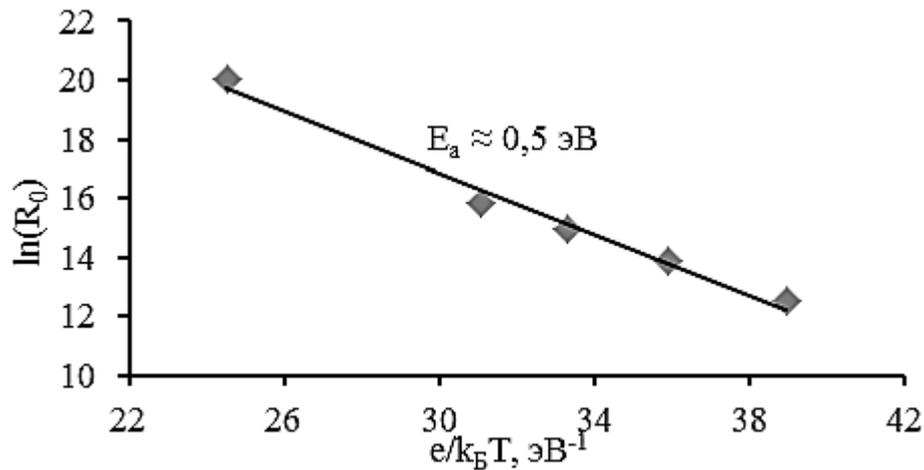


Рисунок 4.23. Температурная зависимость сопротивления логического «0» в аррениусовских координатах

Для учёта джоулева разогрева необходимо оценить тепловое сопротивление структуры. Из решения стационарного уравнения теплопроводности для одномерной задачи имеем:

$$R_{TH} = \frac{t}{8 \times k \times S}, \quad (4.8)$$

где $t=2 \cdot 10^{-8}$ м – толщина активного слоя, k – теплопроводность активного слоя (предполагается равной теплопроводности диоксида кремния, т.е. ≈ 1 Вт/(К·м)), S – площадь поперечного сечения проводящего канала, которая не превышает площади верхнего электрода, т.е. $0,6 \times 0,6$ мкм². В результате минимальное значение теплового сопротивления составляет $\approx 7 \cdot 10^3$ К/Вт. С учетом этого минимальное значение энергии активации процесса стирания достигает 0,6 эВ.

Одним из центральных вопросов, связанных с эффектом обратимого переключения проводимости, является вопрос о составе филамента. На основе исследования конденсаторных структур с электродами из различных материалов было показано, что образование проводящих каналов не связано с

электромиграцией атомов металла из электродов в активный слой. В работах [59, 121] предполагается, что высокая проводимость филамента обусловлена атомами кремния с оборванными химическими связями, возникшими под действием электрического поля, а в [51] филамент рассматривается как цепь кремниевых нанокластеров в активном слое.

Не опираясь в данной работе на предположения других авторов, введём понятие центра проводимости как элементарной структурной единицы, образующей филамент. При этом сопротивление филамента тем меньше, чем больше в нём центров проводимости. Тот факт, что с ростом температуры сопротивление логического «0» становится выше, позволяет выдвинуть гипотезу о том, что стирание обусловлено термическим воздействием на центры проводимости. Для её подтверждения проведены два эксперимента.

В первом эксперименте изучалась устойчивость высоко проводящего состояния при комнатной температуре (298 К). Восемь тестовых структур были установлены в состояние логической «1». При этом их электрическое сопротивление, измеряемое через каждые 8 часов, менялось слабо. В результате установлено, что состояние логической «1» не деградирует при комнатной температуре в течение не менее 72 часов (рис 4.24, а).

Во втором эксперименте 10 тестовых структур, установленных в состояние логической «1» при комнатной температуре, подвергались термическому отжигу. Нагрев до 573 К происходил ступенчато в течение 4 часов. Измерение сопротивления при максимальной температуре показало, что половина структур находится в состоянии логического «0» (рис 4.24, б). После самопроизвольного остывания сопротивление структур не изменилось. Кроме того, деградировавшие ячейки могли обратимо переключаться, однако для первого процесса записи требовалось напряжение свыше 5 В. Напомним, что напряжение записи в структурах, не подвергавшихся термической обработке, составляет $\approx 1,5$ В.

Учитывая результаты первого эксперимента, а также скорость нагрева во втором эксперименте, можно сделать вывод: термический отжиг приводит к переключению структур в состояние логического «0» без протекания через них

электрического тока. Таким образом, проведенные эксперименты находятся в согласии с выдвинутой гипотезой.

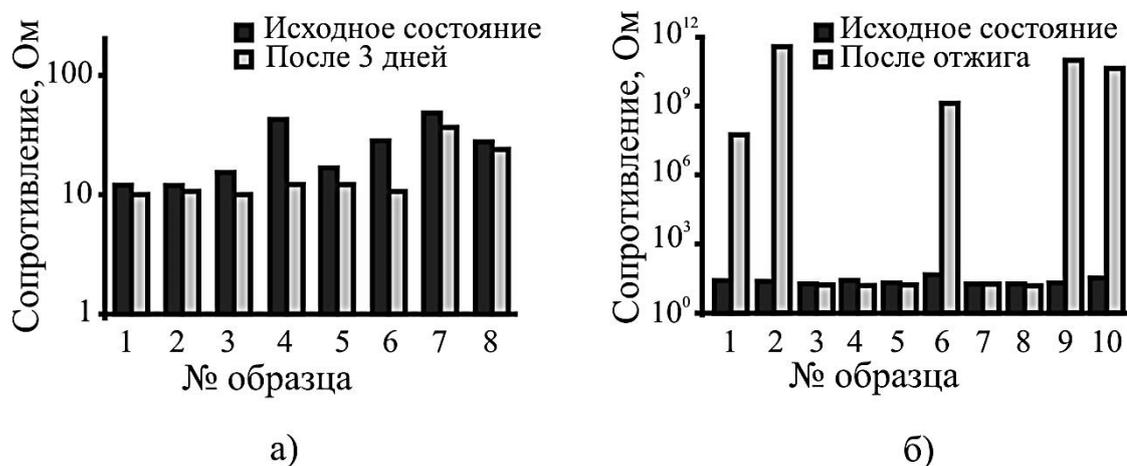


Рисунок 4.24. а) Устойчивость логической «1» при комнатной температуре и б) произвольные переключения в логический «0» при термическом отжиге

4.5. Принципиальные различия эффектов ОПЭП для исходного и индуцированного электроформовкой SiO_x

На основе экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе, а также в работах других авторов, проведем сравнение эффектов ОПЭП для структур на основе исходно стехиометрического и нестехиометрического оксида кремния в части электрофизических характеристик филамента в состоянии логической «1», а также характеристик переключения логических состояний в различных условиях (табл. 4.2).

Что касается характеристик филамента в состоянии логической «1», то здесь следует отметить гигантскую разницу между оценками его удельного сопротивления (см. п. 4.3): $\rho_{\max}=10^7$ Ом·см для SiO_2 и $\rho_{\max}=2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см для SiO_x . Кроме того, филамент имеет принципиально разные характеры температурных зависимостей сопротивления в состоянии логической «1»: «полупроводниковый» для SiO_2 [122] и «металлический» для SiO_x (см. п. 4.4). Сказанное отражено в п. 2 и 3 табл. 4.2 и позволяет предполагать, что филаменты в тонких пленках SiO_x с

исходно стехиометрическим и нестехиометрическим составом обладают различной структурой и/или составом.

Таблица 4.2. Сравнение характеристик эффекта ОПЭП

Характеристики	Исходный материал активного слоя	
	SiO ₂	SiO _x
1. Структура активного слоя		
в логической «1»	крупнодисперсная ^[34]	нет данных
в логическом «0»	мелкодисперсная ^[34]	нет данных
2. Удельное сопротивление канала в «1»	$\rho_{\max} > \rho_{\text{Si}}$	$\rho_{\max} \ll \rho_{\text{Si}}$
3. Зависимость сопротивления логической «1» от температуры	полупроводниковая ^[122]	металлическая
4. Влияние термического отжига на состояние логической «1»	нет	есть
5. Влияние заднего фронта импульса стирания и электроформовки	есть	нет
6. Влияние роста температуры на переключение проводимости		
«окно памяти»	сужается ^[123]	расширяется
проводимость «0»	растёт ^[123]	падает

Анализируя п. 4–6 табл. 4.2 можно заключить: на верхней границе рабочих температур ReRAM на основе исходного SiO_x характеризуется неустойчивостью логической «1», а ReRAM на основе исходного SiO_2 – неустойчивостью логического «0». В самом деле, согласно разработанным модельным представлениям и работе [31] нагрев в инертной среде с последующим плавным охлаждением не изменяет проводимость логической «1» в структурах с исходно стехиометрическим составом АС. Однако в структурах с исходным SiO_x картина иная: проводимость падает (см. п. 4.4). С другой стороны при условии плавного выключения импульса стирания и, соответственно, локального нагрева состояние логического «0» не сохраняется в структурах с исходно стехиометрическим АС. В случае же исходного SiO_x состояние логического «0» сохраняется всегда.

4.6. Выводы по четвёртой главе

Впервые экспериментально установлены размерные и электрофизические характеристики филаментов в исходно нестехиометрических пленках SiO_x в низкоомном состоянии, включая их диаметр – оценка сверху 600 нм, удельное электрическое сопротивление $2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, а также «металлический» характер температурной зависимости электрического сопротивления в диапазоне температур 298–398 К с температурным коэффициентом сопротивления филамента $2,1 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} , позволяющие прогнозировать минимальный топологический размер элемента хранения памяти на основе SiO_x , а также электрическую проводимость в состоянии логической «1» в диапазоне рабочих температур.

Кроме того, установлено различие между ReRAM на основе исходного и индуцированного SiO_x в части механизмов потери логических состояний на верхней границе рабочих температур: ReRAM на основе исходного SiO_x характеризуется неустойчивостью логической «1», ReRAM на основе исходного SiO_2 – неустойчивостью логического «0».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом диссертационной работы является решение актуальной научной и технической задачи, направленной на теоретическое и экспериментальное исследование механизма обратимого переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния, имеющей существенное значение для разработки перспективных микросхем энергонезависимой резистивной памяти, максимально совместимой с методами кремниевой микроэлектроники.

По результатам выполненной работы получены следующие положения научной новизны:

1. Построена оригинальная феноменологическая модель, описывающая фазовые превращения в SiO_x -матрице, индуцированной электроформовкой вблизи открытой поверхности тонкой (10–60 нм) плёнки SiO_2 . В основу таких фазовых превращений положено диффузионно-лимитируемое взаимодействие многокомпонентного твёрдого раствора подвижных точечных дефектов типа Si_i , Si_o и V_o с кластерами кремния в SiO_2 , впервые позволившее адекватно прогнозировать экспериментально наблюдаемое изменение степени дисперсности коллектива Si-включений и связанное с ней состояние продольной и поперечной электрической проводимости SiO_x .
2. Впервые разработана количественная модель динамики изменения размеров кремниевых включений в неизотермическом процессе локальных фазовых перестроек в SiO_x -матрице, позволяющая с единых позиций описать зависимость степени дисперсности Si-включений и связанной с ней электрической проводимости от амплитуды, длительности и крутизны заднего фронта электрического импульса перезаписи. Модель включает систему уравнений, в том числе уравнение массового баланса на поверхности Si-кластера при его обмене точечными дефектами с их твёрдым раствором, а также уравнение для изменения температуры в области филамента.

3. Впервые экспериментально установлены размерные и электрофизические характеристики филаментов в исходно нестехиометрических пленках SiO_x в низкоомном состоянии, включая их диаметр – оценка сверху 600 нм, удельное электрическое сопротивление $2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, а также «металлический» характер температурной зависимости электрического сопротивления в диапазоне температур 298–398 К с температурным коэффициентом сопротивления филамента $2,1 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} , позволяющие прогнозировать минимальный топологический размер элемента хранения памяти на основе SiO_x , а также электрическую проводимость в состоянии логической «1» в диапазоне рабочих температур.

4. Впервые установлено различие между ReRAM на основе исходного и индуцированного SiO_x в части механизмов потери логических состояний на верхней границе рабочих температур: ReRAM на основе исходного SiO_x характеризуется неустойчивостью логической «1», ReRAM на основе исходного SiO_2 – неустойчивостью логического «0».

Основные практически значимые результаты работы:

1. Разработана оригинальная приборная структура элемента хранения ReRAM на основе исходно стехиометрической тонкой (10–60 нм) пленки SiO_2 , защищенная патентом на полезную модель №157291, имеющая герметичную полость, которая формируется в технологическом процессе микроэлектроники в конденсаторной структуре, и в отличие от известных аналогов обеспечивающая реализацию устойчивого механизма переключения логического состояния без ее вакуумирования.

2. Впервые получены и экспериментально исследованы элементы резистивной памяти на основе нестехиометрического SiO_x толщиной 20–40 нм, имеющие субмикронные топологические размеры элемента хранения $0,6 \times 0,6$ мкм близкие к размеру единичного филамента, обладающие напряжениями переключения менее 3 В и «окном памяти», характеризующимся отношением проводимости в состоянии логической «1» и «0», выше 10^3 с устойчивой работой вплоть до 200°C.

В ходе диссертационной работы достигнута её цель, а именно: выполнены теоретические и экспериментальные исследования по всему комплексу поставленных задач механизма обратимого переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния, получены результаты в области построения физико-математических моделей изучаемого эффекта, экспериментальных исследований и анализа физических механизмов, обладающие высоким уровнем научной новизны, а также предложены практически значимые решения в области разработки новых приборных структур на основе SiO_2 и SiO_x .

Результаты диссертационной работы могут быть положены в основу дальнейших физических и технологических исследований в области создания перспективных структур энергонезависимой памяти.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

NMP – n-Methylpyrrolidone, n-метилпирролидон

ReRAM – Resistive Random Access Memory, резистивная память с произвольным доступом

АС – активный слой

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ВЭ – верхний электрод

ЖХТ – жидкостное химическое травление

КДС – крупнодисперсное состояние

КП – контактная площадка

МДС – мелкодисперсное состояние

НЭ – нижний электрод

ОП – «окно памяти»

ОПЭП – обратимое переключение электрической проводимости

ПО – переходные отверстия

ПЗУ – постоянные запоминающие устройства

ПХО – плазмохимическое осаждение

ПХТ – плазмохимическое травление

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

РМА – рентгеноспектральный микроанализ

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ТД – точечный дефект

ТКС – температурный коэффициент сопротивления

ФЛ – фотолитография

ФР – фоторезист

ХМП – химико-механическая полировка

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мемристорная структура на основе оксида кремния [Текст]: пат. 157291 Рос. Федерация: МПК Н 01 L 45/00 / Красников Г.Я., Захаров П.С., Итальянцев А.Г., Янович С.И.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация. - № 2015125036; заявл. 25.06.15; опубл. 27.11.2015, Бюл. № 33. – 1 с.: ил.
2. Захаров П.С., Орлов С.Н. Формирование вакуумированных структур резистивной памяти на основе оксида кремния с использованием технологии микромеханики // Электроника-2015. Международная научно-техническая конференция: тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2015. – С. 76.
3. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Математическое моделирование распределения температуры в ячейке резистивной памяти на основе оксида кремния // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2015. – №160. – С. 69–72.
4. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Математическое моделирование распределения температуры в ячейке резистивной памяти на основе оксида кремния // Десятая научно-техническая конференция молодых специалистов Росатома «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе»: материалы конференции 2015 г. – Н. Новгород: «Дятловы горы», 2015. – С. 117–121.
5. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Эффект резистивного переключения в структурах памяти на основе оксида кремния // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2015. – №159. – С. 5–10.
6. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Модель эффекта переключения электрической проводимости в структурах резистивной памяти на основе нестехиометрического оксида кремния // Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА. – 2016. – Т. 21. – № 4. – С. 309–315.
7. Захаров П.С. Эффект обратимого переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния //

- Сборник тезисов XI конференции «Кремний-2016». – Новосибирск, 2016. – С. 105.
8. Захаров П.С., Проколкин Е.В., Токарев А.Е., Блажук Н.С. Исследование проводимости тонких пленок аморфного оксида кремния // Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы региональной научно-технической конференции 18–19 апреля 2012 г. Т.3. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – С. 15.
 9. Захаров П.С. Модели переключения электрической проводимости в структурах резистивной памяти на основе оксида кремния // Электроника-2015. Международная научно-техническая конференция: тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2015. – С. 22.
 10. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл–диэлектрик–металл на основе нестехиометрического оксида кремния // ТРУДЫ МФТИ. – 2015. – Т. 7. – № 2. – С. 113–118.
 11. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл–диэлектрик–металл на основе нестехиометрического оксида кремния // Сборник тезисов VI-й Всероссийской конференции молодых ученых «Микро-, нанотехнологии и их применение» им. Ю.В. Дубровского. – Черноголовка, 2014. – С. 24.
 12. Захаров П.С., Итальянцев А.Г., Красников Г.Я. Элементы резистивной памяти на основе нестехиометрического оксида кремния // Сборник тезисов докладов Международной конференции «Микроэлектроника 2015». Интегральные схемы и микроэлектронные модули: проектирование, производство и применение. – М.: Техносфера, 2015. – С. 268.
 13. Захаров П.С. Температурная зависимость характеристик переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния // Микроэлектроника и информатика – 2016. 23-я

Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2016. – С. 36.

14. Захаров П.С. Характеристики переключения электрической проводимости в тонких пленках нестехиометрического оксида кремния // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2016. – №162. – С. 60–64.
15. Захаров П.С. Электрические характеристики переключения проводимости элементов резистивной памяти на основе нестехиометрического оксида кремния // XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2016». Секция «Физика». Сборник тезисов. Т.2. – М. Физический факультет МГУ, 2016. – С. 140–141.
16. Захаров П.С. Разрушение канала проводимости в элементах резистивной памяти на основе тонких плёнок нестехиометрического оксида кремния // Инженерная физика. – 2016. – № 7. – С. 53–56.
17. Захаров П.С., Зайончковский В.С., Баскаков В.С. Свойства проводящего канала в тонких пленках субоксида кремния [Электронный ресурс] // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Вып. 6. – С.1–6. – Режим доступа: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/797.html>

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simmons J. G., Verderber R. R. New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films // Proc. R. Soc. A. – 1967. – V. 301. – P. 77–102.
2. Dearnaley G. A theory of the oxide-coated cathode // Thin Solid Films. – 1969. – V. 3. – P. 161–174.
3. Dearnaley G., Stoneham A. M., Morgan D. V. Electrical phenomena in amorphous oxide films // Rep. Prog. Phys. – 1970. – V. 33. – P. 1129–1191.
4. Dearnaley G., Morgan D. V., Stoneham A. M. A model for filament growth and switching in amorphous oxide films // J. Non-Cryst. Solids. – 1970. – V. 4. – P. 593–621.
5. Mikolajick T., Salinga M., Kund M. and Kever T. Nonvolatile Memory Concepts Based on Resistive Switching in Inorganic Materials // Advanced engineering materials. – 2009. – V. 11. – No. 4. – P. 235–240.
6. Strukov D.B., Kohlstedt H. Resistive switching phenomena in thin films: Materials, devices, and applications // MRS Bulletin. – 2012. – V. 37. – P.108–114.
7. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // Materials Today. – 2008. – V. 11. – N. 6. – P. 28–36.
8. Zhu X.-J., Shang J., Li R.-W. Resistive Switching Effects in Oxide Sandwiched Structures // Front. Mater. Sci. – 2012. – V. 6. – P. 183–206.
9. Waser R. and Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories // Nature materials. – 2007. – V. 6. – P. 833–840.
10. Liu, T. Nonvolatile and Volatile Resistive Switching — Characterization, Modeling, Memristive Subcircuits: PhD dissertation (Electrical Engineering) / Tong Liu. – Virginia, 2013. – 173 p.
11. Kim, K. High density crossbar structure for memory application: PhD dissertation (Electrical Engineering) / Kuk-Hwan Kim. – Michigan, 2011. – 128 p.

12. Can Li, Hao Jiang, and Qiangfei Xia. Low voltage resistive switching devices based on chemically produced silicon oxide // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 103. – P. 062104.
13. Huang R., Zhang L., Gao D., Pan Y., Qin S. Tang P., Cai Y., Wang Y. Resistive switching of silicon-rich-oxide featuring high compatibility with CMOS technology for 3D stackable and embedded applications // *Appl. Phys. A*. – 2011. – V. 102. – P. 927–931.
14. Бердников А.Е., Гусев В.Н., Мироненко А.А., Попов А.А., Перминов А.В., Рудый А.С., Черномордик В.Д. Эффект переключения проводимости в МДП структурах с диэлектриками на базе кремния, полученными методом низкочастотного плазмохимического осаждения // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47. – С. 626–632.
15. Белов А.И., Михайлов А.Н., Королев Д.С., Сергеев В.А., Окулич Е.В., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Грязнов Е.Г., Ятманов А.П., Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И.. Влияние облучения ионами H^+ и Ne^+ на резистивное переключение в мемристивных структурах ”металл–диэлектрик–металл“ на основе SiO_x // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 41. – С. 81–89.
16. Park W. I., Yoon J. M., Park M., Lee J., Kim S. K., Jeong J. W., Kim K., Jeong H. Y., Jeon S., No K. S., Lee J. Y., and Jung Y. S. Self-Assembly-Induced Formation of High-Density Silicon Oxide Memristor Nanostructures on Graphene and Metal Electrodes // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 1235–1240.
17. Yang J., Strukov D. and Stewart D. Memristive devices for computing // *Nature nanotechnology*. – 2013. – V. 8. – P. 13–24.
18. Zhuge F., Li K., Fu B., et al. Mechanism for resistive switching in chalcogenide-based electrochemical metallization memory cells // *AIP ADVANCES*. – 2015. – V. 5. – P. 057125.
19. Waser R., Dittmann R., Staikov G., and Szot K. Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2632–2663.

20. Орлов О.М., Чуприк А.А., Батулин А.С., Горнев Е.С., Булах К.В., Егоров К.В., Кузин А.А., Негров Д.В., Зайцев С.А., Маркеев А.М., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. Ячейка энергонезависимой памяти на эффекте резистивного переключения в оксидных плёнках $\text{Hf}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$ // Журнал "Микроэлектроника". – 2014. – Т. 43. – № 4. – С. 243–249.
21. Орлов О.М., Горнев Е.С., Шадрин А.В., Зайцев С.А., Морозов С.А., Заблоцкий А.В. Эффект резистивного переключения в структурах $\text{TiN}/\text{Hf}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ и структурах $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$ // Журнал "Микроэлектроника". – 2014. – Т.43. – № 5. – С. 337–342.
22. Ielmini D., Bruchhaus R. and Waser R. Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections // *Phase Transitions*. – 2011. – V. 84. – N. 7. – P. 570–602.
23. Yao J., Zhong L., Zhang Z., He T., Jin Z., Wheeler P. J., Natelson D., Tour J. M. Resistive Switching in Nanogap Systems on SiO_2 Substrates // *Small*. – 2009. – V. 5. – P. 2910–2915.
24. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M. Silicon Oxide is a Non-innocent Surface for Molecular Electronics and Nanoelectronics Studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 941–948.
25. Wang G., Raji A.-R. O., Lee J.-H., and Tour J. M. Conducting-Interlayer SiO_x Memory Devices on Rigid and Flexible Substrates // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – P. 1410–1418.
26. Wang G., Yang Y., Lee J.-H., Abramova V., Fei H., Ruan G., Thomas E. L., and Tour J. M. Nanoporous Silicon Oxide Memory // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P. 4694–4699.
27. Mordvintsev V. M. and Kudryavtsev S. E. Highly Doped $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{W}$ Sandwich Structures with an Exposed Insulator Edge: Electrical Transport and Electroforming // *Russian Microelectronics*. – 2007. – V. 36. – N. 6. – P. 371–383.
28. Mordvintsev V. M. and Kudryavtsev S. E. Investigation of Electrical Characteristics of Memory Cells Based on Self-Forming Conducting

- Nanostructures in a Form of the TiN–SiO₂–W Open Sandwich Structure // Russian Microelectronics. – 2013. – V. 42. – N. 2. – P. 68–78.
29. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M. Etching-Dependent Reproducible Memory Switching in Vertical SiO₂ Structures // *App. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 253101.
30. Yao, J. Resistive Switching and Memory Effects in Silicon Oxide Based Nanostructures: PhD dissertation / Jun Yao. – Texas, 2011. – 199 p.
31. Yao J., Sun Z., Zhong L., Natelson D., Tour J.M. Resistive Switches and Memories from Silicon Oxide // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 4105–4110.
32. Wang G., Lauchner A. C., Lin J., Natelson D., Palem K. V., and Tour J. M. High-Performance and Low-Power Rewritable SiO_x 1 kbit One Diode–One Resistor Crossbar Memory Array // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 4789–4793.
33. Wang Y., Fowler B., Zhou F., Chang Y.-F., Chen Y.-T., Xue F., and Lee J. C. Effects of sidewall etching on electrical properties of SiO_x resistive random access memory // *App. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 213505.
34. He C., Li J., Wu X., Chen P., Zhao J., Yin K., Cheng M., Yang W., Xie G., Wang D., Liu D., Yang R., Shi D., Li Z., Sun L., and Zhang G. Tunable Electroluminescence in Planar Graphene/SiO₂ Memristors // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 5593.
35. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M. In situ Imaging of the Conducting Filament in a Silicon Oxide Resistive Switch // *Nature Scientific Reports.* – 2012. – V. 2. – P. 242.
36. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M. Intrinsic resistive switching and memory effects in silicon oxide // *Appl. Phys. A.* – 2011. – V. 102. – P. 835–839.
37. Wang Y., Fowler B., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., and Lee J. C. Effect of hydrogen/deuterium incorporation on electroforming voltage of SiO_x resistive random access memory // *Applied Physics Letters.* – 2012. – V. 101. – P. 183505.
38. Chen Y.-T., Fowler B., Wang Y., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., and Lee J. C. Random Process of Filamentary Growth and Localized Switching Mechanism in

- Resistive Switching of SiO_x Thin Films // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2012. – V. 1. – P. 148–151.
39. Chang Y.-F., Fowler B., Chen Y.-C., Chen Y.-T., Wang Y., Xue F., Zhou F., and Lee J. C. Intrinsic SiO_x-based unipolar resistive switching memory. I. Oxide stoichiometry effects on reversible switching and program window optimization. // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – P. 043708.
40. Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., et al. Memory switching properties of e-beam evaporated SiO_x on N⁺⁺ Si substrate // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 083502.
41. Chang Y.-F., Chen P.-Y., Chen Y.-T., Xue F., Wang Y., Zhou F., Fowler B., and Lee J. C. Study of polarity effect in SiO_x-based resistive switching memory // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 101. – P. 052111.
42. Chen Y.-T., Fowler B., Wang Y., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Chen P.-Y., and Lee J. C. Tristate Operation in Resistive Switching of SiO₂ Thin Films // IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS. – 2012. – V. 33. – N. 12. – P.1702–1704.
43. Chang Y.-F., Chen P.-Y., Fowler B., Chen Y.-T., Xue F., et al. Understanding the resistive switching characteristics and mechanism in active SiO_x-based resistive switching memory // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 112. – P. 123702.
44. Chang Y.-F., Ji L., Wu Z.-J. Zhou F., Wang Y. et al. Oxygen induced bi-modal failure phenomenon in SiO_x-based resistive switching memory // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 033521.
45. Zhou F., Chang Y.-F., Byun K., Fowler B., and Lee J. C. Characterization of external resistance effect and performance optimization in unipolar type SiO_x-based resistive switching memory // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105. – P. 133501.
46. Zhou F., Chang Y.-F., Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Fowler B. W., and Lee J. C. Discussion on device structures and hermetic encapsulation for SiO_x random access memory operation in air // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105. – P. 163506.

47. Fowler B. W., Chang Y.-F., Zhou F., Wang Y., Chen P.-Y., Xue F., Chen Y.-T., Bringham B., Pozder S., and Lee J.C. Electroforming and resistive switching in silicon dioxide resistive memory devices // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 21215–21236.
48. Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B. W., Byun K., and Lee J. C. Stabilization of multiple resistance levels by current-sweep in SiO_x-based resistive switching memory // *Applied Physics Letters.* – 2015. – V. 106. – P. 063508.
49. Chen, Y.-T. A Study of Electrical and Material Characteristics of High-k / III-V MOSFETs and SiO₂ RRAMs: PhD dissertation / Yen-Ting Chen. - Austin, 2012. – 150 p.
50. Mehonic A., Cuff S., Wojdak M., Hudziak S., Labbé C., Rizk R. and Kenyon A. J. Electrically tailored resistance switching in silicon oxide // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – P. 455201.
51. Mehonic A., Buckwell M., Montesi L., Garnett L., Hudziak S., Fearn S., Chater R., McPhail D., and Kenyon A.J. Structural changes and conductance thresholds in metal-free intrinsic SiO_x resistive random access memory // *Journal of Applied Physics.* – 2015. – V. 117. – P. 124505.
52. Mehonic A., Vrajitoarea A., Cuff S., Hudziak S., Howe H., Labbe' C., Rizk R., Pepper M., and Kenyon A. J. Quantum Conductance in Silicon Oxide Resistive Memory Devices // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 2708.
53. Miranda E., Mehonic A., Suñé J., and Kenyon A. J. Multi-channel conduction in redox-based resistive switch modelled using quantum point contact theory // *Applied Physics Letters.* – 2013. – V. 103. – P. 222904.
54. Buckwell M., Montesi L., Mehonic A., Reza O., Garnett L., Munde M., Hudziak S., and Kenyon A. J. Microscopic and spectroscopic analysis of the nature of conductivity changes during resistive switching in silicon-rich silicon oxide // *Phys. Status Solidi C.* – 2015. – V. 12. – N. 1–2, P. 211–217.
55. Tappertzhofen S., Linn E., Menzel S., Kenyon A. J., Waser R., and Valov I. Modeling of Quantized Conductance Effects in Electrochemical Metallization

- Cells // IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY. – 2015. – V. 14. – N. 3. – P. 505–512.
56. Miranda E., Mehonic A., Blasco J., Sune J., and Kenyon A. J. Multiple Diode-Like Conduction in Resistive Switching SiO_x -Based MIM Devices // IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY. – 2015. – V. 14. – N. 1. – P. 15–17.
57. Пат. WO 2013/005040 A1, МКИ G11C 13/00 & H01L 45/00. Oxide memory resistor including semiconductor nanoparticles / Kenyon A.J., Mehonic A.; заявитель и патентообладатель UCL BUSINESS PLC. – PCT/GB2012/051574; заявл. 05.07.11; опубл. 10.01.13.
58. Mehonic, A. Resistive Switching in Silicon-rich Silicon Oxide: PhD dissertation / Adnan Mehonic. – London, 2013. – 160 p.
59. Wang Y., Qian X., Chen K., Fang Z., Li W., and Xu J. Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO_x ($x < 0,75$) films based on silicon dangling bonds percolation mode // Applied Physics Letters. – 2013. – V. – 102. – P. 042103.
60. Wang Y., Chen K., Qian X., Fang Z., Li W., and Xu J. The x dependent two kinds of resistive switching behaviors in SiO_x films with different x component // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – P. 012112.
61. Wang Y., Chen K., Qian X., Fang Z., Li W., and Xu J. The role of biasing electric field in intrinsic resistive switching characteristics of highly silicon-rich a- SiO_x films // Can. J. Phys. – 2014. – V. 92. – P. 589–592.
62. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Эффект резистивного переключения в структурах памяти на основе оксида кремния // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2015. – №159. – С. 5–10.
63. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Модель эффекта переключения электрической проводимости в структурах резистивной памяти на основе нестехиометрического оксида кремния // Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА. – 2016. – Т. 21. – № 4. – С. 309–315.

64. Захаров П.С. Эффект обратимого переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния // Сборник тезисов XI конференции «Кремний-2016». – Новосибирск, 2016. – С. 105.
65. Napert J. J., Vredenberg A. M., Faassen E. E., Tomozeiu N. Role of spinodal decomposition in the structure of SiO_x // PHYSICAL REVIEW B. – 2004. – V. 69. – P. 245202.
66. интернет-ресурс: <http://www.intechopen.com/books/optoelectronics-materials-and-techniques/silicon-oxide-siox-0-x-2-a-challenging-material-for-optoelectronics>
67. Красников, Г.Я. Система кремний – диоксид кремния в субмикронных СБИС / Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев. – М.: Техносфера, 2003. – 384 с.
68. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. – М.: «Металлургия», 1974. – 280 с.
69. Tsoukalas D., Tsamis C, and Normand P. Diffusivity Measurements of Silicon in Silicon Dioxide Layers Using Isotopically Pure Material // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 7809–7813.
70. Brebec G., Seguin R., Sella C., Bevenot J., and Martin J.C. Diffusion of Silicon in Vitreous Silica // Acta Metall. – 1980. – V. 28. – P. 327–333.
71. Jaoul J., Bejina F., Elie F., and Abel F. Silicon Self-Diffusion in Quartz // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 74. – N. 11. – P. 2038–2041.
72. Celler G.K. and Trimble L.E. Catalytic effect of SiO on thermomigration of impurities in SiO_2 // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54. – P. 1427–1429.
73. Takahashi T., Fukatsu S., and Itoha K.M. Self-diffusion of Si in thermally grown SiO_2 under equilibrium conditions // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – N. 6. – P. 3674–3676.
74. Yu, D. Multiscale Modeling of Formation and Structure of Oxide Embedded Silicon and Germanium Nanocrystals: PhD dissertation / Decai Yu. – Austin, 2005. – 140 p.

75. Yao J., Lin J., Dai Y., Ruan G., Yan Z., Li L., Zhong L., Natelson D., and Tour J.M. Highly transparent nonvolatile resistive memory devices from silicon oxide and graphene // *Nat. Commun.* – 2012. – V.3. – P. 1101.
76. Итальянцев А.Г., Мордкович В.Н. Трансформация размеров кластеров собственных точечных дефектов в полупроводниках // *Физика и техника полупроводников.* – 1983. – Т. 17. – С. 217–222.
77. Итальянцев А.Г., Мордкович В.Н. Эмиссионная модель аннигиляции агломератов точечных дефектов в условиях быстрого нагрева кристалла // *Журнал технической физики.* – 1983. – Т. 53. – С. 937–939.
78. Итальянцев А.Г. Взаимодействие собственных точечных дефектов с их кластерами в элементарных полупроводниках при внешних воздействиях // *Сборник «VI Конференция по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок».* Т. 2. – Новосибирск, 1982. – С. 19–20.
79. Italyantsev A.G. Solid-phase reaction on silicon surface. Accompanying processes // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – P. 2369–2375.
80. Italyantsev A.G., Kuznetsov A.Yu. Point defects generation during the solid phase epitaxial silicides growth // *J. Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 73. – P. 203
81. Italyantsev A.G., Kuznetsov A.Yu. Point defects generation at the silicon-growing silicide layer interface // *Proc. Thir. Int. Conf. «Metallization in ULSI Application».* – Murray Hill, NJ, 1991. – P. 181–187.
82. Итальянцев А.Г. Генерация вакансий, стимулированная химическим травлением поверхности кристалла // *Поверхность.* – 1991. – В. 10. – С. 122–127.
83. Винецкий, В.Л. Радиационная физика полупроводников / В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. – Киев: Наукова думка, 1979. – 335 с.
84. Курганский С.И., Борщ Н.А. Геометрическая структура и спектральные характеристики электронных состояний кремниевых наночастиц // *ФТП.* – 2004. – Т. 38. – С. 580–584.

85. Raghavachari K. and Logovinsky V. Structure and Bonding in Small Silicon Clusters // *PHYSICAL REVIEW LETTERS*. – 1985. – V.55. – N. 26. – P. 2853–2856.
86. Quirk, M. Semiconductor manufacturing technology / Michael Quirk, Julian Serda. – New Jersey: Prentice Hall, 2001. – 666 p.
87. Russo U., Ielmini D., Cagli C., and Lacaíta A.L. Self-accelerated thermal dissolution model for reset programming in unipolar resistive-switching memory (RRAM) devices // *IEEE Trans. Electron Devices*. – 2009. – V. 56. – P. 193–200.
88. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Математическое моделирование распределения температуры в ячейке резистивной памяти на основе оксида кремния // *Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника*. – 2015. – №160. – С. 69–72.
89. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Математическое моделирование распределения температуры в ячейке резистивной памяти на основе оксида кремния // *Десятая научно-техническая конференция молодых специалистов Росатома «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе»: материалы конференции 2015 г.* – Н. Новгород: «Дятловы горы», 2015. – С. 117–121.
90. Физические величины. Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
91. Калиткин, Н. Н. Численные методы: учеб. пособие / Н. Н. Калиткин. – 2-е изд., исправленное. – СПб.: БХВ-Петербург, 2011. – 586 с.
92. Piltz R.O., Maclean J.R., Clark S.J., Ackland G.J., Hatton P.D., and Crain J. Structure and properties of silicon XII: A complex tetrahedrally bonded phase // *PHYSICAL REVIEW B*. – 1995. – V. 52. – N. 6. – P. 4072–4085.
93. Yin M. T. Si-III (BC-8) crystal phase of Si and C: Structural properties, phase stabilities, and phase transitions // *PHYSICAL REVIEW B*. – 1984. – V. 30. – N. 4. – P. 1773–1776.

94. Nesbit L.A. Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – V. 46. – P. 38–40.
95. Iacona F., Bongiorno C., Spinella C., Boninelli S., and Priolo F. Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO_x films // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 3723–3732.
96. Comedi D., Zalloum O.H., Irving E.A., Wojcik J., Roschuk T., Flynn M.J., and Mascher P. X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides // *Journal of applied physics.* – 2009. – V. 99. – P. 023518.
97. Тетельбаум Д.И., Горшков О.Н., Касаткин А.П., Михайлов А.Н., Белов А.И., Гапонова Д.М., Морозов С.В. О влиянии процесса коалесценции и характера исходного оксида на фотолюминесценцию ионно-синтезированных нанокристаллов Si в SiO₂ // *Физика твердого тела.* – 2005. – Т.47. – С. 17–21.
98. Технология СБИС: В 2-х кн. Кн. 1. Пер. с англ. / Под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – 404 с.
99. Plummer, J.D. Silicon VLSI technology. Fundamentals, Practice and Modeling / J.D. Plummer, M.D. Deal, P.B. Griffin. – New Jersey: Prentice Hall Electronics and VLSI Series, 2000. – 806 p.
100. Мемристорная структура на основе оксида кремния [Текст]: пат. 157291 Рос. Федерация: МПК Н 01 L 45/00 / Красников Г.Я., Захаров П.С., Итальянцев А.Г., Янович С.И.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация. - № 2015125036; заявл. 25.06.15; опубл. 27.11.2015, Бюл. № 33. – 1 с.: ил.
101. Захаров П.С., Орлов С.Н. Формирование вакуумированных структур резистивной памяти на основе оксида кремния с использованием технологии микромеханики // *Электроника-2015. Международная научно-техническая конференция: тезисы докладов.* – М.: МИЭТ, 2015. – С. 76.
102. Интернет-ресурс: <http://www.ntnk.ru/agilent/parametr/B1500A.pdf>

103. Количественный электронно-зондовый микроанализ: Пер. с англ. / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. – М.: Мир, 1986. – 352 с.
104. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* / B. H. Stuart. – Wiley, 2004. – 242 p.
105. Rosencwaig A., Opsal J., Willenborg D. L., Kelso S. M., and Fanton J. T. Beam profile reflectometry: A new technique for dielectric film measurements // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60. – P. 1301–1303.
106. интернет-ресурс:
<http://montecarlomodeling.mcgill.ca/software/winxray/winxray.html>
107. Pavesi, L. *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications* / L. Pavesi, R. Turan. – Wiley-VCH, 2010. – 648 p.
108. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. / С. Зи. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
109. Захаров П.С., Проколкин Е.В., Токарев А.Е., Блажук Н.С. Исследование проводимости тонких пленок аморфного оксида кремния // *Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы региональной научно-технической конференции 18–19 апреля 2012 г. Т.3.* – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – С. 15.
110. Захаров П.С. Модели переключения электрической проводимости в структурах резистивной памяти на основе оксида кремния // *Электроника-2015. Международная научно-техническая конференция: тезисы докладов.* – М.: МИЭТ, 2015. – С. 22.
111. Захаров П.С., Итальянцев А.Г. Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл–диэлектрик–металл на основе нестехиометрического оксида кремния // *ТРУДЫ МФТИ.* – 2015. – Т. 7. – № 2. – С. 113–118.
112. Справочник химика: в 7 т. Т.1. Общие сведения строения вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1966. – 1072 с.

113. Liu T., Kang Y., Verma M., and Orłowski M. Novel highly Nonlinear Memristive Circuits for Neural Networks // WCCI 2012 IEEE World Congress on Computational Intelligence. – Brisbane, 2012.
114. Fang Z., Yu H. Y., Liu W. J., Wang Z. R., Tran X. A., Gao B., and Kang J. F. Temperature Instability of Resistive Switching on HfO_x -Based RRAM Devices // IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS. – 2010. – V. 31. – N. 5. – P. 476–478.
115. Красников, Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов: в 2-х ч. / Г.Я. Красников. – М.: Техносфера, 2002 - 2004. Ч.2. – 2004. – 536 с.
116. Захаров П.С., Итальянцев А.Г., Красников Г.Я. Элементы резистивной памяти на основе нестехиометрического оксида кремния // Сборник тезисов докладов Международной конференции «Микроэлектроника 2015». Интегральные схемы и микроэлектронные модули: проектирование, производство и применение. – М.: Техносфера, 2015. – С. 268.
117. Захаров П.С. Температурная зависимость характеристик переключения электрической проводимости в тонких плёнках нестехиометрического оксида кремния // Микроэлектроника и информатика – 2016. 23-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2016. – С. 36.
118. Захаров П.С. Характеристики переключения электрической проводимости в тонких пленках нестехиометрического оксида кремния // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2016. – №162. – С. 60–64.
119. Захаров П.С. Электрические характеристики переключения проводимости элементов резистивной памяти на основе нестехиометрического оксида кремния // XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2016». Секция «Физика». Сборник тезисов. Т.2. – М. Физический факультет МГУ, 2016. – С. 140–141.

120. Захаров П.С. Разрушение канала проводимости в элементах резистивной памяти на основе тонких плёнок нестехиометрического оксида кремния // Инженерная физика. – 2016. – № 7. – С. 53–56.
121. Захаров П.С., Зайончковский В.С., Баскаков В.С. Свойства проводящего канала в тонких пленках субоксида кремния [Электронный ресурс] // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Вып. 6. – С.1–6. – Режим доступа: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/797.html>
122. Chang Y.-F., Fowler B., Chen Y.-C. et al. Intrinsic SiO_x-based unipolar resistive switching memory. II. Thermal effects on transport and characterization of multilevel programming // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 043709.
123. He C., Shi Z., Zhang L. et al. Multilevel resistive switching in planar graphene/SiO₂ nanogap structures // ACS Nano. – 2012. – V. 6. – N. 5. – P. 4214–4221.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 157291

**МЕМРИСТОРНАЯ СТРУКТУРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА
КРЕМНИЯ**

Патентообладатель(ли): *Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство промышленности и торговли
Российской Федерации (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2015125036

Приоритет полезной модели 25 июня 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации 05 ноября 2015 г.

Срок действия патента истекает 25 июня 2025 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Излиев Г.П. Излиев



Автор(ы): *Красников Геннадий Яковлевич (RU), Захаров Павел Сергеевич (RU), Итальянцев Александр Георгиевич (RU), Янович Сергей Игоревич (RU)*