

Захаров Павел Сергеевич

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

Специальность 05.27.01 –

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Акционерном обществе «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники» (АО «НИИМЭ») и в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)» (МФТИ)

Научный руководитель: д-р физ.-мат. наук Итальянцев Александр Георгиевич

Официальные оппоненты:

Павлов Дмитрий Алексеевич, д-р физ.-мат. наук, проф., Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ), заведующий кафедрой, профессор

Божко Сергей Иванович, канд. физ.-мат. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технологический институт Российской академии наук (ФТИАН РАН)

Защита состоится «__»_____2017 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.081.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, ИПТМ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПТМ РАН и на сайте http://www.iptm.ru/tes_council/diss.ru.html

Автореферат разослан «__» _____ г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.081.01,
кандидат химических наук

Л.А. Панченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, мало изученных закономерностей, например, зависимости электропроводности от крутизны фронтов воздействующих на пленку электрических импульсов. Единые модельные представления, способные объяснить совокупность таких эффектов до сих пор отсутствуют.

С прикладной точки зрения актуальность работы обусловлена использованием эффекта ОПЭП для создания востребованного класса электронных приборов – микросхем энергонезависимой резистивной памяти (Resistive Random Access Memory, ReRAM). Обычно в качестве активных материалов элемента хранения информации ReRAM используются материалы несвойственные «классической» кремниевой электронике, что может приводить к проблемам технологического характера или угрозе контаминации. На их фоне нестехиометрический оксид кремния отличается идеальной совместимостью с технологией кремниевой микро- и наноэлектроники. В связи с этим, построение ReRAM на основе пленок оксида кремния в том или ином его 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.

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:

- проведение теоретического анализа эффекта ОПЭП, 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 ОПЭП в тонких плёнках стехиометрического оксида кремния с локальными нарушениями стехиометрии на вакуумированной поверхности;
- разработка конструкционных и технологических принципов изготовления тестовых структур на основе тонких плёнок оксида кремния;
- экспериментальные исследования ВАХ тестовых структур элементов хранения ReRAM;
- аналитическая 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 твёрдым 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 $2,1 \cdot 10^{-3}$ К⁻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 твердым 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 $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. 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 ($0,6 \times 0,6$ 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 были 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 наноэлектроники».
- 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность работы, формулируется её цель и задачи, излагаются положения научной новизны, практической значимости, а также приводятся положения, выносимые на защиту. Кроме того, указываются сведения о личном вкладе автора, опубликованных статьях по теме диссертационной работы и её апробации.

В **первой главе** представлен аналитический обзор теоретического и экспериментального материала, предшествующего диссертационным исследованиям, изложено его современное состояние, поставлены основные задачи.

Обзор включает рассмотрение одной из первых публикаций [1], в которой на основе экспериментального исследования плоских конденсаторных структур с активным слоем (АС) в виде тонкой (≈ 50 нм) плёнки SiO_2 экспериментально обнаружены новые закономерности, не наблюдавшиеся ранее при ОПЭП в пленках оксидов переходных металлов. Среди таких закономерностей отмечается зависимость проводимости тестовой структуры от характеристик подаваемых электрических импульсов, в частности, длительности их фронтов. Кроме того, в [2] установлен, отличный от оксидов переходных металлов,

эффект: ОПЭП слабо зависит от материала электродов, а потому является неотъемлемым свойством оксида кремния. Показано [1], что эффект связан с образованием сильно локализованных каналов проводимости (филаментов). Филаменты образуются только вблизи вакуумированной поверхности АС, где в процессе электроформовки стехиометрия SiO_2 нарушается. Методами просвечивающей микроскопии и электронной дифрактометрии установлено, что в области филамента содержатся включения в виде Si-нанокристаллитов, которые отсутствуют в соседних областях матрицы SiO_2 .

Особое место в обзоре отводится анализу существующих моделей эффекта ОПЭП в тонких пленках SiO_x [3-5]. Отмечается, что ни одна из этих моделей не в состоянии объяснить весь спектр экспериментально наблюдаемых закономерностей, например, зависимость проводимости АС от крутизны фронтов воздействующих электрических импульсов. В связи с этим одной из задач диссертационной работы выступает построение такой модели ОПЭП в SiO_2 , переходящем в SiO_x , которая, в отличие от известных из литературы моделей, адекватно описывала бы более широкий спектр экспериментальных данных.

Вторая глава включает два принципиально важных раздела. Первый – посвящен задаче теоретического исследования эффекта ОПЭП в индуцированной предварительным электрическим импульсом (электроформовкой) фазе SiO_x . Решение задачи включает разработку феноменологической и количественной модели эффекта. Во втором – описано сопоставление прогнозов модели с экспериментальными результатами, полученными автором диссертации и известными из литературы.

В развиваемых модельных представлениях фаза SiO_x рассматривается как пересыщенный твердый раствор атомов Si в стехиометрическом SiO_2 . Отмечается, что это представление не эквивалентно представлению матрицы SiO_2 с недостающими атомами кислорода. Посредством анализа основных возможных составляющих многокомпонентного раствора собственных точечных дефектов (ТД) в матрице SiO_x (рис. 1), выделены три компонента,

приводящие к избытку Si в фазе SiO_2 , а именно: междуузельный атом кремния (Si_I), кремний замещения кислорода (Si_O) и кислородная вакансия (V_O).

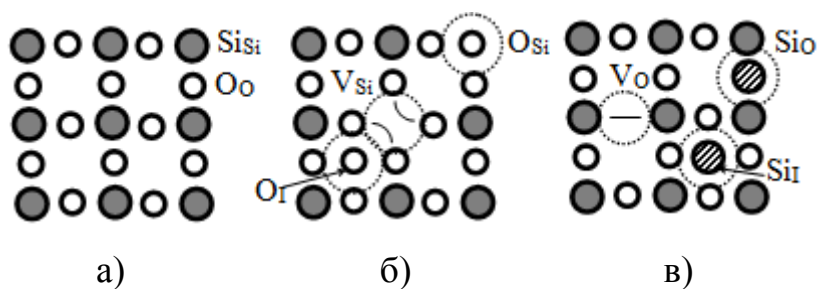


Рис. 1. Двумерное изображение кристаллической решётки а) идеального SiO_2 , б) SiO_x , где $x > 2$, и в) SiO_x , где $x < 2$ (пунктиром обведены ТД)

Построение феноменологических модельных представлений эволюции размеров Si-нанокристаллитов (кластеров), обуславливающей эффект ОПЭП, проводится в диффузионно-лимитируемом приближении с учетом их взаимодействия с трехкомпонентным раствором указанных подвижных ТД. На стадии построения феноменологии в качественном плане обсуждаются эффекты на резко выраженных неизотермических стадиях процесса перестройки Si-кластеров, включая возможные эффекты типа закалки.

При построении уравнения массового баланса на поверхности кластера рассматриваются два конкурирующих процесса – диффузионно-лимитируемая «конденсация» подвижных частиц раствора на поверхности кластера и тепловая эмиссия поверхностных атомов кластера в окружающую матрицу. Для описания процесса «конденсации» выделены три механизма, приводящие к увеличению числа частиц в кластере. Первый – связан с замещением Si_O позиции узла, занятого атомом O по обменному механизму (рис. 2а), второй – прямая «конденсация» Si_I на поверхность кластера (рис. 2б), третий – за счет прихода на поверхность кластера V_O с последующим встраиванием атома Si в ее позицию (рис. 2в).

При построении количественной модели кроме уравнения массового баланса использованы уравнения для описания концентрации компонентов твердого раствора ТД, а также уравнение, позволяющее определить

зависимость температуры от времени $T(t)$. Такая зависимость определяется параметрами импульса электрического напряжения перезаписи и сопутствующего ему электрического тока.

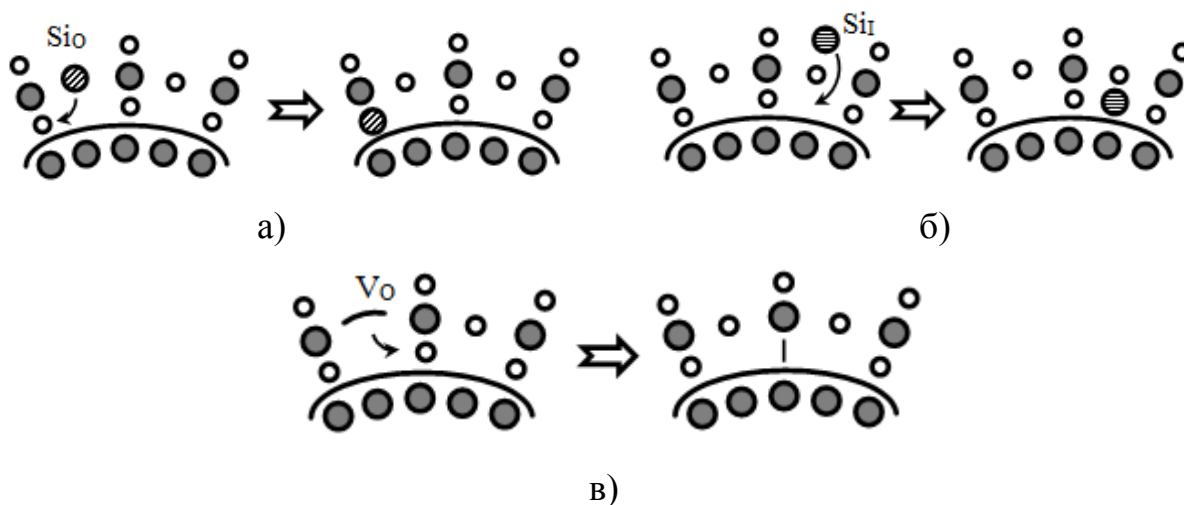


Рис. 2. Иллюстрация механизмов «конденсации» подвижных частиц трехкомпонентного твердого раствора на поверхности кремниевого кластера

Уравнение массового баланса для кластера в форме шара радиуса r с учетом скорости «конденсации» R трех видов ТД (Si_I , Si_O и V_O), а также с учетом скорости G обратного процесса – эмиссии атомов Si из кластера, имеет вид:

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

В (1) t – время; ω – объем, приходящийся на одну частицу в кластере; $r_{исх}$ – исходное значение радиуса кластера. Далее, кроме сферического приближения геометрии кластера, сделано еще одно допущение: состояние коллектива Si -кластеров в области филамента следует за динамикой изменения размеров одиночного кластера, описываемой уравнением (1) т.е. все кластеры в коллективе одинаковы.

Для записи величины «конденсации» R использовано классическое приближение диффузионно-лимитируемой теории [6], используемой при описании эволюции размеров частиц второй фазы при распаде твердых растворов:

$$R_i = D_i \frac{C_i}{r}. \quad (2)$$

В (2) $D = D_0 \cdot \exp[-E_d/(k_B T)]$ – коэффициент диффузии ТД с энергией миграции E_d , C_i – средняя концентрация i -го компонента в растворе на середине расстояния между кластерами, r – радиус кластеров. Из (2) следует, что объемный кластер радиуса r возмущает пространственное распределение подвижных частиц твердого раствора на расстоянии порядка своего радиуса r .

Скорость эмиссии частиц из кластера аналогично [7] определяется их поверхностной концентрацией m_s и энергией связи E_b в кластере:

$$G = m_s v \cdot \exp\left[-\frac{E_b}{k_B T(t)}\right], \quad (3)$$

где v – частота тепловых колебаний частиц в кластере. Значение v принято равным дебаевской частоте ($\approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$), т.к. процесс фазовых перестроек рассматривается в области высоких температур.

Обращается внимание на то, что в рассматриваемом случае температура является ярко выраженной функцией времени $T(t)$, которую еще предстоит определить. Для количественной оценки характерных значений температуры, достигаемых в области филамента, а также определения вида функции $T(t)$ используется уравнение теплопроводности:

$$c(x, y, z) \rho(x, y, z) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (k(x, y, z) \text{grad } T) + p(x, y, z), \quad (4)$$

где c – удельная теплоёмкость среды; ρ – плотность; k – теплопроводность, p – удельная мощность источника тепла, приходящаяся на единицу объема; x, y, z – пространственные координаты. Результат решения уравнения (4) в дальнейшем использован при решении системы уравнения массового баланса (1) с уравнением для концентрации каждого из компонентов раствора подвижных ТД (5) в матрице SiO_x , которое в общем виде записано как

$$\frac{\partial C_i(t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + d \cdot (\alpha_i G - R_i) \cdot 4\pi r^2 \quad C_i(\mathbf{0}) = C_i^{\text{исх}}, \quad (5)$$

где \mathbf{j}_i – диффузионный поток i -го компонента в растворе; d – концентрация кластеров в области филамента; α_i – доля эмитированных из кластера частиц, вошедших в твёрдый раствор в качестве i -го компонента ($\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$); $C_i^{\text{исх}}$ –

исходная макроскопическая концентрация i -го компонента. Поток i -го компонента через границы филамента полагается равным нулю.

В материалах главы приведены результаты численного решения уравнения (4). Типичное распределение $T(x, y, z)$ в трехслойной конденсаторной структуре представлено на рис. 3.

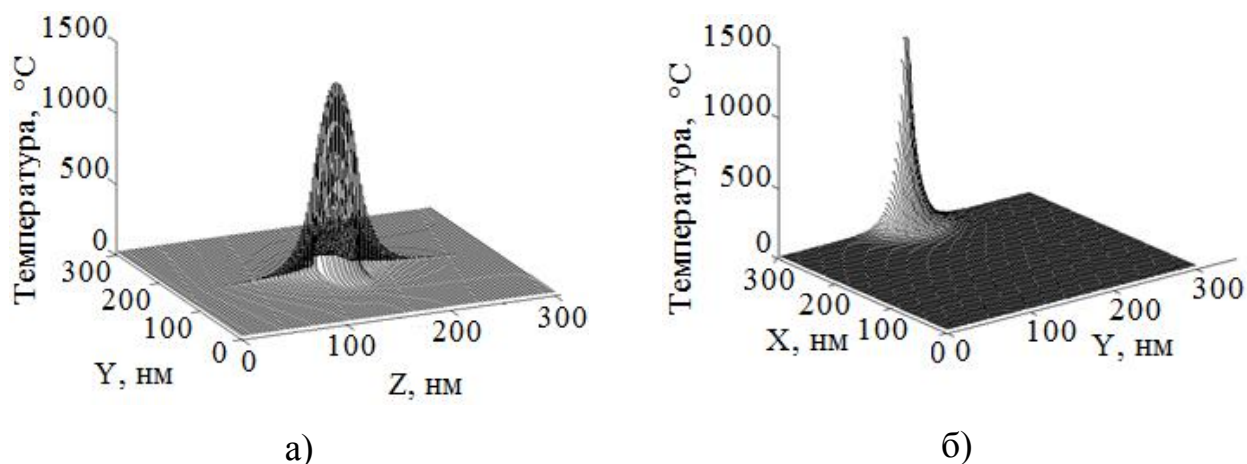


Рис. 3. Результаты численного расчета распределения температуры для режима стирания а) в плоскости вакуумированной поверхности, б) в плоскости параллельной и равноудаленной от электродов

Анализ зависимости $T(t)$ показывает, что в режиме электроформовки и стирания микроскопическая область филамента достигает стационарного теплового состояния за время порядка 5 нс и 0,5 нс, а нижний предел значений пиковой температуры составляет 800°C и 1050°C соответственно. Важным результатом выполненного расчета следует считать, что температура в области филамента в процессе переключения проводимости достигает значений, обеспечивающих существенную диффузионную подвижность компонентов твердого раствора. При этом время выхода в стационарный режим не превышает длительности используемых на практике электрических импульсов.

Взаимосвязь результатов анализа фазовых перестроек с эффектом ОПЭП базируется на двух экспериментально подтвержденных фактах [8]. Первый из них: после электроформовки в состоянии логической «1» структура активного слоя в локальных областях содержит систему включений из Si-кластеров, находящуюся в крупнодисперсном состоянии (КДС). Второй: в состоянии

логического «0» такая система характеризуется мелкодисперсным состоянием (МДС).

Показано, что именно такую картину следует ожидать исходя из разработанной модели. Это подтверждено расчетами для импульсов трапецевидной формы с длительностью переднего фронта $\tau_{пф}$, заднего фронта $\tau_{зф}$ и «полки» $\tau_{п}$, значения которых представлены на рис. 4. Развивающиеся в зоне филамента предельные температуры при этом могут достигать значений порядка 1400°C и 1050°C соответственно. В данной задаче принято начальное значение радиуса кластера в состоянии логической «1» $r \approx 2$ нм, что соответствует [8]. Как видно из результатов вычисленной динамики $r(t)$ (рис. 4а), на «полке» импульса стирания (10–60 нс) r уменьшается до значений ниже 1 нм. Это означает, что система на промежуточном этапе эволюции переходит в МДС, соответствующее логическому «0». Косвенное экспериментальное подтверждение такой картины перестройки кластеров следует из полученной в диссертации ВАХ (рис. 5а). Конечный же результат стирания зависит от крутизны заднего фронта импульса. В случае резкого заднего фронта ($\tau_{зф}=10$ нс), состояние логического «0» сохраняется (рис. 4а), как в случае закалки структурного состояния при резком охлаждении. В случае же плавного заднего фронта $\tau_{зф}=300$ нс расчет предсказывает (рис.4а) возврат системы кластеров в исходное КДС, соответствующее логической «1». Такая же картина наблюдается экспериментально.

В режиме записи, т.е. при переходе от «0» к «1», амплитуда электрического и, соответственно, теплового импульса меньше, чем при стирании. Однако, по расчетам (график №1 и №2 на рис. 4б) и такое тепловое воздействие достаточно для структурной перестройки системы из МДС в КДС (рис. 5б). Результат записи в этом случае уже не зависит от длительности заднего фронта электрического импульса: система, перейдя в логическую «1», в ней и останется. Данное положение расчета в диссертации подтверждено экспериментально. Отметим, что в случае достаточно коротких импульсов (график №3 на рис. 4б) модель предсказывает неполную структурную

перестройку, которой соответствует установление промежуточного значения проводимости АС: меньше, чем в логической «1», но больше, чем в логическом «0». Экспериментальное подтверждение сказанному дано в работе [9].

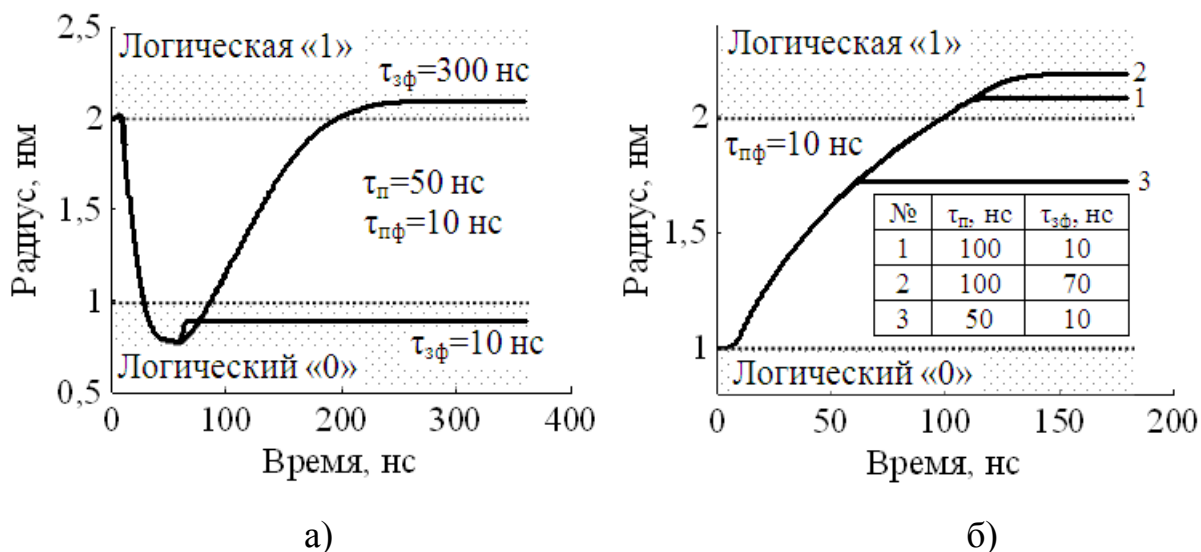


Рис. 4. Решения уравнения массового баланса для различных параметров электрических импульсов а) стирания и б) записи

Следует отметить, что полученная картина динамики изменения размеров кластеров в тепловых режимах записи и стирания устойчива к вариации параметров, входящих в уравнения (2), (3) модели. Такими параметрами являются энергия связи частиц в кластере E_b и энергия миграции частиц в растворе E_d . Характер расчетных кривых $r(t)$ сохраняется, если $E_b \leq 1,7$ эВ и $E_d \leq 1,5$ эВ хотя бы для одного из компонентов.

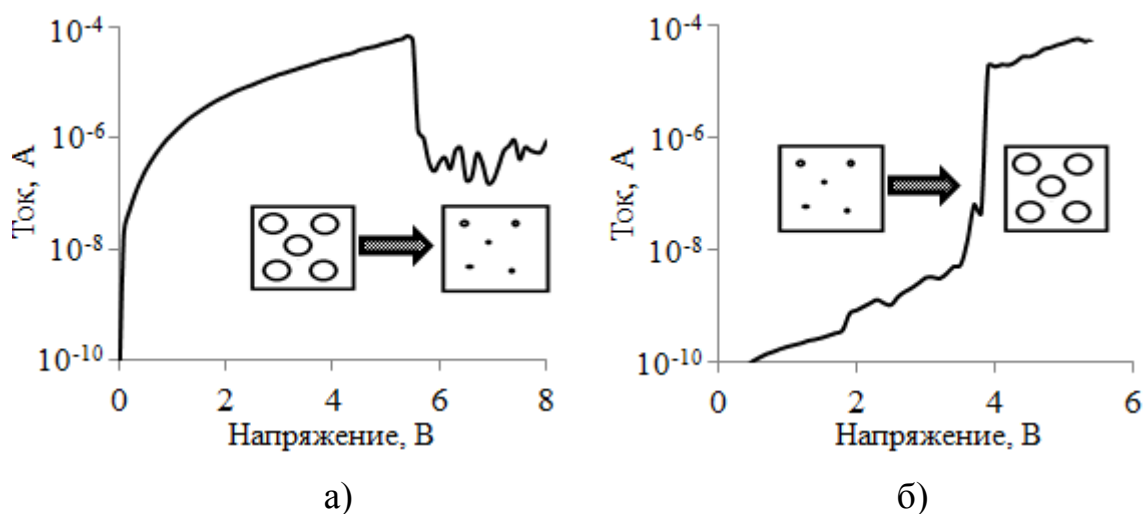


Рис. 5. Измеренные ВАХ а) в режиме стирания и б) в режиме записи

Таким образом, развитые модельные представления и теоретические расчеты на их основе адекватно описывают ожидания и экспериментальные факты записи и стирания логических состояний и даже предсказывают неустойчивые результаты таких операций и адекватно связывают их с параметрами электрических импульсов.

Третья глава посвящена разработке конструктивных и технологических принципов изготовления структур элементов хранения ReRAM на основе как исходно стехиометрического, так и нестехиометрического оксида кремния. Представлены методы измерения их электрических характеристик и химического состава активного слоя SiO_x на основе рентгеновского микроанализа, ИК фурье-спектроскопии и угловой рефлектометрии.

Тестовые структуры имеют конструкцию плоского конденсатора с толщиной АС (SiO_2 или SiO_x) в диапазоне 20–40 нм. Планарные размеры структур с исходно стехиометрическим SiO_2 составляют 100×100 мкм, а с исходно нестехиометрическим оксидом SiO_x – лежат в диапазоне от $0,6 \times 0,6$ мкм до 60×60 мкм. При формировании АС в виде исходного SiO_2 использовано пирогенное окисление кремния при $T=820^\circ\text{C}$, либо плазмохимическое осаждение (ПХО) при 450°C . В случае исходного SiO_x использовано ПХО.

В главе представлена оригинальная приборная структура элемента хранения ReRAM SiO_2 , защищенная патентом №157291. Ее отличительная особенность – наличие одного или нескольких сквозных отверстий, боковая поверхность которых сформирована торцами АС. Образованные полости технологически закрыты, как показано на рис. 6. Филамент возникает вблизи поверхности полости, которая не подвержена воздействию атмосферы внешней среды, что позволяет достигать эффекта ОПЭП без использования герметичных корпусов.

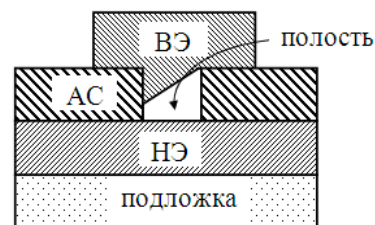


Рис. 6. Структура на основе герметичной полости с верхним (ВЭ) и нижним (НЭ) электродами

Измерение электрических характеристик тестовых структур выполнено с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500. Погрешности задания и измерения напряжения и тока не превышали 0,2 %. При изготовлении тестовых структур использованы слои исходного SiO_x двух типов: с атомным отношением $\text{O/Si} \leq 1$ и $\text{O/Si} > 1,5$.

В четвёртой главе представлены результаты экспериментального исследования структур ReRAM на основе оксида кремния, включая количественные оценки геометрических и электрических характеристик филаментов, определяющих эффект ОПЭП в тонких плёнках исходно нестехиометрического оксида кремния.

Экспериментально показано, что структуры с исходно нестехиометрическим составом АС обладают напряжениями переключения менее 3 В, «окном памяти» выше 10^3 и верхним пределом рабочих температур вплоть до 200°C . Электрическая проводимость в состоянии логической «1» в таких структурах слабо зависит от площади и периметра верхнего электрода, что позволяет сделать оценку сверху диаметра филамента на уровне 0,6 мкм.

При этом удельное сопротивление филамента не должно превышать $2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, что более чем на 6 порядков меньше удельного сопротивления собственного кремния. Показано, что температурная зависимость проводимости филамента в состоянии логической «1» имеет «металлический» характер с $\text{TKC} \approx 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (рис. 7).

Впервые показано, что ReRAM на основе SiO_2 и SiO_x обладают различными механизмами потери работоспособности на верхней границе рабочих температур: в первом случае это связано с неустойчивостью логического «0», во втором – логической «1».

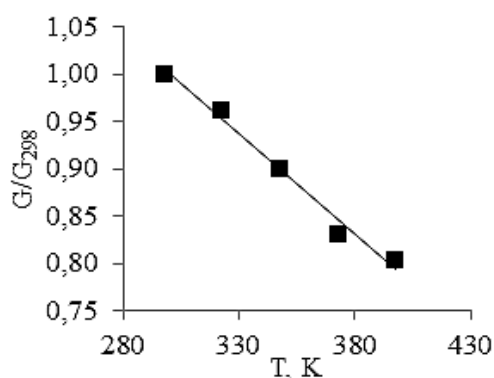


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости тестовой структуры в логической «1»

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.

ПУБЛИКАЦИИ 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 приборо- 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. – Черногоровка, 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. 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.
2. Yao J., Zhong L., Zhang Z., He T., Jin Z., Wheeler P. J., Natelson D., Tour J. M. Resistive Switching in Nanogap Systems on SiO₂ Substrates // *Small.* – 2009. – V. 5. – P. 2910–2915.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Винецкий, В.Л. Радиационная физика полупроводников / В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. – Киев: Наукова думка, 1979. – 335 с.
7. 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.
8. 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.
9. 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