

На правах рукописи

Гисматулин Андрей Андреевич

**ТРАНСПОРТ ЗАРЯДА В БЕСФОРМОВОЧНЫХ МЕМРИСТОРАХ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ**

1.3.11 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Гриценко Владимир Алексеевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Андреева Наталья Владимировна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», доцент кафедры Микро- и наноэлектроники, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

Игуменов Игорь Константинович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится 20 июня 2023 г в 16:30 на заседании диссертационного совета 24.1.134.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук: <https://www.isp.nsc.ru/obrazovanie/dissertatsionnyj-sovets/zasedaniya/gismatulin-andrej-andreevich>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы

Оксид кремния SiO_2 и нитрид кремния Si_3N_4 являются ключевыми диэлектриками в кремниевых приборах. Оксид кремния имеет низкую плотность поверхностных состояний на границе с кремнием и низкую концентрацию ловушек в объеме диэлектрика. Нитрид кремния, напротив, имеет высокую концентрацию электронных и дырочных ловушек. Способность локализовать электроны и дырки, инжектируемые в нитрид кремния, позволяет использовать его в качестве накопителя в флеш-памяти $\text{TaN-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ (TANOS). В настоящее время в приборах с длиной канала менее 45 нм в качестве подзатворного изолятора используются диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью. Однако между диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и подложкой нестехиометрический оксид кремния (SiO_x) толщиной 0,5-0,7 нм используется для обеспечения качественной границы раздела. Ширина запрещенной зоны аморфного SiO_x в зависимости от параметра x изменяется в диапазоне от 1,6 эВ в аморфном кремнии до 8,0 эВ в аморфном SiO_2 . Аморфный SiO_x , содержащий нанокластеры кремния, используется в качестве носителя информации в устройствах флеш-памяти. Нитрид кремния, так же, широко используется в кремниевой технологии. Физические свойства нестехиометрического нитрида кремния варьируются в широких пределах с изменением химического состава. Ширина запрещенной зоны SiN_x изменяется в диапазоне от 1,6 эВ до 4,5 эВ.

В настоящее время, с одной стороны, интенсивно развивается энергонезависимая флеш-память на основе мемристоров. С другой стороны, мемристор имитирует свойства синапса мозга, что открывает перспективы для создания нейроморфных электронных устройств на основе мемристоров. На основе матриц мемристоров разработана резистивная память с произвольным доступом (РППД, Resistive Random Access Memory (ReRAM) в англоязычной литературе). По сравнению с флеш-памятью, которая в настоящее время доминирует на рынке, РППД имеет высокую скорость работы (~ 100 пс), низкое энергопотребление (10 фДж) и большое количество циклов стирания/записи (до 10^{12} циклов). РППД, также, имеет большую емкость памяти, простую архитектуру ячеек, низкую стоимость, возможность хранения нескольких битов в одной ячейке, высокую радиационную стойкость, возможность трехмерной интеграции и совместимость с кремниевой технологией. Состояния с высоким и низким сопротивлением в РППД могут сохраняться без потребления энергии в течение 10 лет при 85°C .

Основным рабочим элементом РППД является мемристор. Принцип работы мемристора основан на переключении диэлектрической активной среды между логическими состояниями с высоким и низким сопротивлением. Одной из ключевых нерешенных проблем в мемристоре является процесс формовки. Процесс формовки (приложение импульса повышенной амплитуды по сравнению с рабочим напряжением переключения) предшествует переключению мемристора из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением и обратно. Например, амплитуда переключения мемристора на основе TaO_x толщиной 10 нм составляет 1,2 В, а процесс формовки требует 6 В [1]. Напряженность электрического поля в процессе формовки составляет 6×10^6 В/см, что близко к пробивному полю диэлектрика. Необходимость процесса формовки существенно снижает надежность устройств РППД.

Отсутствие процесса формовки существенно повышает надежность РППД. Дело в том, что процесс формовки имеет стохастический характер, и, следовательно, он может происходить при разных напряжениях от ячейки к ячейке, а величина напряжения формовки может значительно превышать амплитуду напряжения переключения мемристора. Это обстоятельство создает определенные трудности для потенциального коммерческого использования памяти РППД. Напряжение формовки можно значительно снизить, уменьшив толщину оксидного слоя. Другим способом решения этой проблемы

является принудительное введение дефектов (например, избыточной концентрации кислородных вакансий в оксидный слой во время изготовления структуры), которые играют ключевую роль в процессах формовки и резистивного переключения. Это достигается несколькими способами: введением активной металлической примеси (например, Al) в оксидный слой, добавлением нестехиометрического оксидного слоя к стехиометрическому слою и нанесением тонкого слоя с химически активным металлом на стехиометрический оксидный слой.

В процессе формовки происходит резкое изменение сопротивления мемристора. Известно, что сопротивление оксида уменьшается с обеднением кислородом (увеличение концентрации кислородных вакансий). Во время процесса формовки сопротивление диэлектрика уменьшается на несколько порядков так же, как это происходит, когда нестехиометрический диэлектрик обедняется кислородом. В [2] сообщается о бесформовочных мемристорах на основе нестехиометрического диэлектрика с достаточным содержанием кислородных вакансий.

Мемристоры могут быть получены на основе различных материалов. Эффект мемристора наблюдается в широком классе диэлектриков, таких как TiO_x , NiO_x , TaO_x , CuO_x , HfO_x , SiO_x , перовскит $SrTiO_3$ и др. В настоящее время установлена важная роль кислородных вакансий при переключении мемристора. Токи утечки мемристора в состояниях высокого и низкого сопротивления задают мощность, необходимую для переключения мемристора. Потребляемая мощность должна быть минимальной, особенно в устройствах для мобильных приложений. Ток утечки определяется механизмом транспорта заряда в мемристоре. Поэтому изучение механизма транспорта заряда в мемристоре является актуальной и важной задачей.

Преимущество оксида кремния и нитрида кремния перед другими материалами мемристора заключается в их совместимости с кремниевой технологией. Очень низкие токи в высокоомном и низкоомном состояниях при малых напряжениях (малые мощности питания) были достигнуты для мемристора на основе SiO_x в работе [3]. Механизм транспорта заряда в работе [3] объясняется прыжковой проводимостью. В работе [4] было показано, что столбчатая микроструктура в мемристоре на основе SiO_x играет важную роль. Мемристор на основе SiO_x со столбчатой структурой обладает большим количеством циклов стирания/записи (до 10^7 циклов). Однако такой мемристор требует процесса формовки. Была продемонстрирована высокая устойчивость мемристора SiO_x к ионизирующему излучению, что очень важно для атомной энергетики и космических применений [5].

Механизмы транспорта заряда в мемристорах на основе SiO_x изучались в работах [6; 7; 8; 9]. Прыжковая проводимость была предложена для объяснения проводимости в высокоомном состоянии [6; 7; 8]. Механизм термически облегченного туннелирования использовался для объяснения транспорта заряда при слабых электрических полях в мемристоре на основе SiO_x для низкоомного состояния и высокоомного состояния [9]. В сильных полях для этих же мемристоров использовался механизм Фаулера-Нордгейма для объяснения транспорта заряда [9]. В этой статье было установлено, что диаметр проводящего канала в SiO_x составляет 10 нм или меньше. Было показано, что мемристор на основе SiO_x переключается без процесса формовки при температуре жидкого азота [10]. Несмотря на многочисленные исследования, механизм транспорта заряда в мемристоре на основе SiO_x однозначно не установлен.

Механизмы транспорта заряда и свойства мемристора на основе нитрида кремния могут зависеть от технологии получения. Транспорт заряда в нитриде кремния описывается многофононным механизмом ионизации изолированной ловушки с энергией $W_T = 1,6$ эВ [11; 12]. Транспорт заряда в мемристоре на основе нитрида кремния в состоянии с низким сопротивлением интерпретировался в терминах модели эффекта Шоттки [13], как и на основе модели эффекта Френкеля [13]. Фонон-облегченное туннелирование между ловушками использовалось для объяснения транспорта заряда в работе [14]. В работах [15;

16] транспорт заряда мемристора интерпретируется на основе модели токов, ограниченных пространственным зарядом.

Преимущество оксида кремния SiO_x и нитрида кремния SiN_x , в качестве активной среды мемристора, перед другими материалами, заключается в совместимости их технологии с кремниевой. Несмотря на многочисленные исследования мемристоры на основе SiO_x и SiN_x до сих пор требуют процедуры формовки. Механизмы транспорта заряда в мемристорах на основе SiO_x и SiN_x так же до сих пор, однозначно, не установлены. Механизм транспорта заряда в мемристоре зависит от технологии получения слоев активной среды и материалов контактов. Однозначно установленный механизм транспорта во всех состояниях бесформовочного мемристора позволит прогнозировать запоминающие свойства мемристоров, полученных по конкретной технологии.

Цель диссертационной работы заключается в разработке бесформовочных мемристоров на основе SiO_x и SiN_x и установление механизмов транспорта заряда в них.

Основные задачи работы:

1. Установление механизмов транспорта в плазмохимических пленках SiO_x состава в диапазоне от $x = 0.3$ до $x = 1.8$, используемых в качестве активной среды мемристора. Определение энергии ионизации и концентрации ловушек в плазмохимических пленках SiO_x разного состава.
2. Разработка бесформовочных мемристоров на основе SiO_x и SiN_x .
3. Развитие теоретических моделей для описания экспериментальных данных по транспорту заряда в мемристорах с учетом наличия проводящих каналов.
4. Установление оптимального состава плазмохимического SiO_x по величине окна памяти, времени хранения информации и числу циклов перепрограммирования бесформовочного мемристора.
5. Установление механизма транспорта заряда в бесформовочном мемристоре на основе плазмохимического SiO_x оптимального состава. Определение энергии ионизации и концентрации ловушек в низкоомном и высокоомном состояниях этого мемристора.
6. Определение механизма транспорта заряда в бесформовочном мемристоре на основе плазмохимического SiN_x . Установление величин энергии ионизации и концентрации ловушек в низкоомном и высокоомном состояниях мемристора.
7. Введение туннельного оксида кремния в мемристоре на основе пиролитического нитрида кремния для улучшения окна памяти и напряжений переключений.
8. Установление механизма транспорта заряда в бесформовочном мемристоре на основе пиролитического нитрида кремния. Определение энергии ионизации и концентрации ловушек в низкоомном и высокоомном состояниях мемристора.

Научная новизна работы

В ходе выполнения диссертационной работы впервые:

1. Установлено, что на стадии синтеза на основе плазмохимического осаждения слоев SiO_x и SiN_x формируются проводящие каналы, исходное сопротивление которых ниже низкоомного сопротивления мемристора. Мемристоры на основе таких слоев не требуют процедуры формовки.
2. Определено, что в плазмохимических пленках SiO_x разного состава транспорт заряда количественно описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом в режиме заполненных ловушек. Определены величины энергии ионизации ловушек. Оценены изменения концентрации ловушек и относительной диэлектрической проницаемости в зависимости от состава пленок плазмохимического SiO_x .
3. Показано, что мемристор на основе плазмохимического SiO_x ($x=1.1$) обладает наилучшей величиной окна памяти, длительным хранением информации и максимальным числом циклов переключений по сравнению с мемристорами на основе плазмохимического SiO_x других составов.

4. Установлено, что механизм транспорт заряда в мемристорах на основе плазмохимических SiO_x и SiN_x описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом. Определены величины энергии ионизации ловушек в исходном, низкоомном и высокоомном состояниях мемристоров.
5. Показано, что введение туннельного оксида в мемристор на основе пиролитического SiN_x приводит к уменьшению напряжения перепрограммирования, увеличению окна памяти и к отсутствию процедуры формовки.
6. Установлено, что механизм транспорта заряда в мемристоре на основе пиролитического нитрида кремния количественно описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом. Определены величины энергии ионизации ловушек в низкоомном и высокоомном состояниях мемристора.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные результаты указывают на то, что изменение сопротивления при переключении мемристоров на основе плазмохимических SiO_x и SiN_x и пиролитического Si_3N_4 осуществляется по филаментарной модели. Установление механизмов транспорта в высокоомном и низкоомном состояниях мемристоров на основе плазмохимических SiO_x и SiN_x и пиролитического Si_3N_4 открывает возможность прогнозирования энергопотребления матриц памяти. Полученные величины энергий ионизации ловушек в разных состояниях мемристоров на основе плазмохимических SiO_x и SiN_x и пиролитического Si_3N_4 представляют интерес для определения природы ловушек. Определен оптимальный состав плазмохимической пленки SiO_x ($x = 1.1$), применяемой в качестве активной среды мемристора, при котором запоминающиеся свойства мемристора (окно памяти, число циклов перепрограммирования, время хранения информации) являются наилучшими. Оптимальный состав плазмохимической пленки $\text{SiO}_{1.1}$ может быть использован для разработки и производства матрицы памяти на основе нестехиометрического SiO_x . Сведения о мемристорах на основе плазмохимических SiO_x и SiN_x и пиролитического Si_3N_4 не требующих процедуры формовки, могут использоваться при разработке матриц резистивной памяти.

Методология и методы исследования:

Предметом исследования являются мемристоры на основе нестехиометрических SiO_x и SiN_x , созданных плазмохимическим осаждением и металл-нитрид-оксид-полупроводниковый мемристор, в котором слой нитрида получен пиролизом.

Методы исследования.

Исследование мемристоров проводилось с использованием следующих методов:

- 1) измерение вольт-амперных характеристик мемристоров при разных температурах в разных состояниях,
- 2) сравнение экспериментальных вольт-амперных характеристик с теоретическими моделями транспорта заряда (определение механизма транспорта заряда в мемристорных структурах),
- 3) рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (определения параметра стехиометрии x диэлектрической пленки),
- 4) просвечивающая электронная микроскопия (исследование исходного состояния мемристорной структуры),
- 5) измерение количества циклов переключений,
- 6) измерение времени хранения информации при температуре 85°C .

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Нестехиометрические пленки SiO_x , полученные плазмохимическим осаждением, при $x=0,7-1,8$ обладают обратимым изменением сопротивления при протекании тока, характерным для мемристоров. Установлено, что мемристор на основе $\text{SiO}_{x=1,1}$

обладает наилучшими значениями величины окна памяти, времени хранения информации и числа циклов перепрограммирования по сравнению с другими составами.

2. Мемристоры на основе нестехиометрических плазмохимических SiO_x и SiN_x не требуют процедуры формовки. Транспорт заряда в исходном, высокоомном, промежуточном и низкоомном состояниях мемристоров на основе плазмохимических SiO_x и SiN_x описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом, в режиме заполнения ловушек. Энергии ионизации ловушек в различных режимах мемристора лежат в диапазоне от $0,06 \pm 0,01$ эВ до $0,11 \pm 0,01$ эВ.
3. Мемристор на основе пиролитического нитрида кремния не требует процедуры формовки. Транспорт заряда описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом, в режиме заполнения ловушек. Энергия ионизации ловушки в высокоомном состоянии имеет значение $0,5 \pm 0,01$ эВ.

Достоверность результатов обоснована использованием современных методов исследования свойств материалов и структур при работе с большим количеством образцов, контроле воспроизводимости, набором статистики, а также детальным анализом полученных данных. Результаты не противоречат известным литературным данным.

Апробация работы

Результаты научной работы были представлены и обсуждались на лабораторных и институтских семинарах ИФП СО РАН, конкурсах стипендий ИФП СО РАН, а также на международных конференциях в виде устных и стендовых докладов:

- Международная конференция New Trends in Nonequilibrium Stochastic Multistable Systems and Memristors (nes2019), Erice, Italy, 18-21 October 2019. Устный доклад, Charge transport mechanism of forming less $\text{SiO}_{1.09}$ -based memristor in various states. Стендовый доклад, Charge transport mechanism of SiN_x -based memristor in various states.
- Международная конференция Insulating films on semiconductors 2019 (INFOS 2019), Cambridge University, Cambridge, United Kingdom, 30th June - 3rd July 2019. Стендовый доклад, Charge transport mechanism of a SiO_x -based memristor in various resistance states.
- Российский Форум «Микроэлектроника 2021», г. Москва, 7-9 сентября 2021 предсессия, Алушта, Республика Крым, 3-7 октября 2021. Онлайн доклад, Оптимизация запоминающих свойств от состава мемристора на основе SiO_x , полученного плазмохимическим осаждением.
- XV Российская конференция по физике полупроводников, г. Нижний Новгород, 3-7 октября 2022. Устный доклад, Мемристорная память на основе оксидов и нитридов кремния.

Публикации:

Материалы работы были опубликованы в 4-х научных статьях [A1-A4], из которых 4 входит в перечень ВАК и представлены в 5 докладах на четырех конференциях. По исследованиям диссертации получен патент на изобретение в РФ [A5]. Кроме того, результаты исследований частично представлены в отдельной главе коллективной монографии [A6].

Личный вклад автора

Вклад автора в представляемую работу заключался в обсуждении целей и задач исследований. Обсуждение результатов и их интерпретация, а также подготовка материалов для конференций и публикаций в научных журналах проводились соискателем

совместно с научным руководителем и соавторами статей. Подавляющая часть экспериментальных данных была получена соискателем лично. Анализ области применимости теоретических моделей для описания экспериментальных данных и все сравнения экспериментальных данных с моделями проведены соискателем. Соискателем получена эмпирическая формула для одной из теоретических моделей.

Объём и структура работы

Работа состоит из введения, 4 основных глав, заключения и списка литературы. Общий объём работы составляет 156 страниц, включая 48 рисунков. Список литературы содержит 179 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель, поставлены задачи, приведена научная новизна и практическая ценность работы, изложены выносимые на защиту положения.

В Первой главе приведен литературный обзор мемристоров на основе различных материалов, рассмотрены основные механизмы процесса переключения сопротивления в мемристорах, представлены положительные и отрицательные стороны мемристоров на основе различных механизмов переключения сопротивления. В **разделе 1.2** приведен литературный обзор мемристоров на основе SiO_x и SiN_x , показан анализ свойств и современное состояние мемристоров на основе SiO_x и SiN_x . В **разделе 1.3** рассмотрены и проанализированы основные механизмы транспорта заряда в мемристорах на основе SiO_x и SiN_x .

Несмотря на глобальную проблему формовки мемристоров, мемристоры на основе SiO_x и SiN_x не требующие ее до сих пор не получены. И механизм транспорта заряда в мемристорах на основе SiO_x и SiN_x так же до сих пор не установлен однозначно. Этому препятствует несколько причин. Одна из них является сильная зависимость механизма транспорта заряда от технологии получения слоев прибора, а также от материалов слоев активной среды и материалов контактов. Следовательно, требуется не только получить мемристорные структуры одинаковыми технологиями не требующих процедуры формовки и с разумными приборными характеристиками, но и изучить транспорт заряда в полученных структурах. Сделан вывод об актуальности получения плазмохимическим и пиролитическим осаждением мемристоров на основе SiO_x и SiN_x не требующих процедуры формовки и установления механизмов транспорта заряда в этих мемристорах.

Во второй главе описаны методы получения мемристоров на основе SiO_x и SiN_x . В **разделе 2.1** рассмотрен плазмохимический метод получения пленок, его преимущества и также представлена установка ПСО-150, на которой получались нестехиометрические пленки SiO_x и SiN_x . В **разделе 2.2** подробно описан метод получения мемристоров на основе плазмохимических пленок SiO_x и SiN_x для различных измерений и разного состава. Также представлены измерительные приборы, на которых получались экспериментальные данные. В **разделе 2.3** представлена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, установка для получения спектров и подробно расписан метод определения стехиометрии из экспериментальных спектров. В **разделе 2.4** изложено описание метода определения максимального количества циклов переключений сопротивлений и хранения информации в мемристорах.

Раздел 2.5 посвящен основным механизмам транспорта заряда в диэлектрике. Контакт-ограниченные механизмы представлены моделями: модель Фаулера – Нордгейма, модель термически облегченного туннелирования на контакте и модель Шоттки. Объемно-ограниченные механизмы проводимости по ловушкам представлены аналитическими

моделями: эффект Френкеля; модель ионизации перекрывающихся кулоновских ловушек Хилла-Адачи; многофононная ионизация изолированной ловушки Макрама-Эбейда и Ланну; модель фонон-облегченного туннелирования между ловушками Насырова-Гриценко; модель протекания Шкловского-Эфроса; модель токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ).

Выражение для ТОПЗ описывается формулой:

$$I = Se\mu n_0 \frac{U}{d} + S \frac{9}{8} \mu \varepsilon_c \varepsilon_0 \theta \frac{U^2}{d^3}, \quad (1)$$

$$n_0 = \frac{2N_d}{1 + \sqrt{1 + \frac{4gN_d}{N_c} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}} \quad N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \theta = \frac{1}{\frac{1}{N_t} + \frac{N_t}{N_c} \exp\left(\frac{W_t}{kT}\right)},$$

где S – средняя эффективная проводящая площадь, e – заряд электрона, μ – подвижность электронов, n_0 – концентрация свободных носителей в диэлектрике, U – напряжение, d – толщина диэлектрика, ε_c – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая константа, θ – степень заполнения ловушек, N_d – концентрация донороподобных дефектов, g – фактор вырождения, N_c – эффективная плотность состояний, E_a – энергия ионизации донороподобных дефектов, k – постоянная Больцмана, T – температура, m^* – эффективная масса электронов и h – постоянная Планка, N_t – концентрация ловушек, W_t – энергия ионизации ловушек.

Для сравнения экспериментальных данных и теоретических моделей транспорта использовался метод наименьших абсолютных отклонений. Он заключается в процессе выбора параметров теоретической модели до достижения абсолютного отклонения максимального значения теории от эксперимента в 20% или меньше. В связи с тем, что текущие выражения для зависимости тока от напряжения в теоретических моделях описывается в логарифмической форме ($\text{Log } I \sim U$) или $I \sim e^U$, абсолютное отклонение имеет вид:

$$\Delta_{\text{max}} = \left| \text{Log} \frac{I_{\text{теория}}}{I_{\text{эксперимент}}} \right| \times 100\% \quad (2)$$

Вначале выбираются параметры теоретической модели для одной температуры, и затем проводится сравнение методом наименьших абсолютных отклонений. Энергия ионизации ловушки определяется независимо из температурной зависимости тока; чем больше число экспериментальных ВАХ при разных температурах, тем точнее определяется величина энергии ионизации ловушек. При трех, четырех температурных зависимостях тока точность энергии ионизации ловушки достигает второго знака после запятой. Подробно представлены варьируемые параметры моделей, их влияние на теоретические кривые и точность параметров при использовании метода наименьших абсолютных отклонений.

Третья глава посвящена исследованию механизма транспорта в мемристоре на основе SiO_x . Для сравнения запоминающих свойств в **разделе 3.1** мемристоров на основе SiO_x разного состава были измерены ВАХ для первых циклов переключения (Рисунок 1). В плёнке состава $\text{SiO}_{0,4}$ не наблюдалось мемристорных переключений. Начиная с состава $x=0,6$ начинают проявляться мемристорные свойства, но окно памяти в $\text{SiO}_{0,6}$ меньше одного порядка. В мемристоре на основе $\text{SiO}_{0,7}$ при первом цикле окно памяти составляет около 2 порядков, но при дальнейшем циклировании на 3 цикле окно памяти становится меньше одного порядка. В мемристорах на основе $\text{SiO}_{1,1}$ и $\text{SiO}_{1,2}$ окно памяти составляет 2 порядка и не меняется при циклировании. В мемристорах на основе $\text{SiO}_{1,8}$ окно памяти на 1 цикле составляет два порядка, но после 3 цикла окно памяти уменьшается до 1,5 порядка. Итак, продемонстрировано, что нестехиометрические пленки SiO_x проявляют

мемристорные свойства в диапазоне $x = 0,7 \div 1,8$. Наилучшие окна памяти получаются в нестехиометрических пленках SiO_x состава $x = 1,1$ [A1].

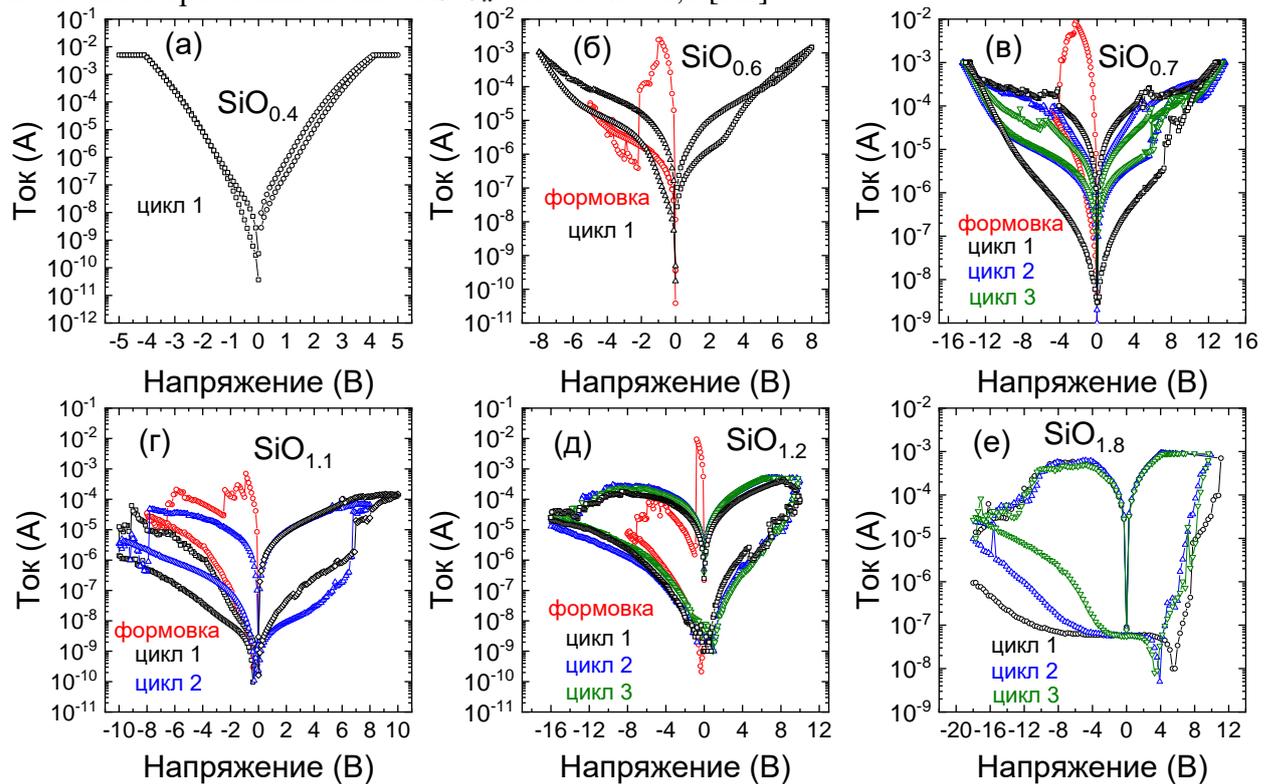


Рисунок 1. ВАХ нескольких циклов переключений мемристорных структур SiO_x разного состава: (а) $\text{SiO}_{0,4}$, (б) $\text{SiO}_{0,6}$, (в) $\text{SiO}_{0,7}$, (г) $\text{SiO}_{1,1}$, (д) $\text{SiO}_{1,2}$, (е) $\text{SiO}_{1,8}$.

Измерения времени хранения информации при 85°C были выполнены для четырех составов (Рисунок. 2 (а-d)): $\text{SiO}_{0,7}$, $\text{SiO}_{1,1}$, $\text{SiO}_{1,2}$ и $\text{SiO}_{1,8}$. По наклону кривой времени хранения информации кривые были продлены до 10 лет. Мемристор на основе $\text{SiO}_{0,7}$ может удерживать окно памяти только до 10^6 секунд. Мемристоры на основе $\text{SiO}_{1,1}$, $\text{SiO}_{1,2}$ и $\text{SiO}_{1,8}$ могут удерживать окно памяти к 10 годам с величиной окна памяти в 2 порядка в $\text{SiO}_{1,1}$, и в 1 порядок в $\text{SiO}_{1,2}$ и $\text{SiO}_{1,8}$ соответственно. Наилучшими свойствами хранения информации обладает мемристор на основе $\text{SiO}_{1,1}$.

Измерения числа циклов переключения мемристора также проводились для четырех составов: $\text{SiO}_{0,7}$, $\text{SiO}_{1,1}$, $\text{SiO}_{1,2}$ и $\text{SiO}_{1,8}$. Но мемристор на основе $\text{SiO}_{1,2}$ не имел окна памяти ни при каком переключении и ширине импульсов, поэтому на Рисунке 2(е-г) представлены только 3 образца. Мемристор на основе $\text{SiO}_{0,7}$ имел отношение сопротивления ВОС к НОС всего в 4 раза при импульсном режиме измерения, и после примерно 10^2 числа импульсов сопротивление начало дрейфовать; однако окно памяти осталось почти таким же, как и до 10^2 числа импульсов переключений. Мемристор на основе $\text{SiO}_{1,8}$ имеет окно памяти около 1 порядка в импульсном режиме, но после 10^2 числа импульсов окно памяти пропадает. Только мемристор на основе $\text{SiO}_{1,1}$ не имел проблем с величиной окна памяти после 10^2 импульсов переключений. Таким образом, наилучшими запоминающими свойствами обладает мемристор на основе пленки нестехиометрического SiO_x состава $x = 1,1$, полученного плазмохимическим осаждением [A1].

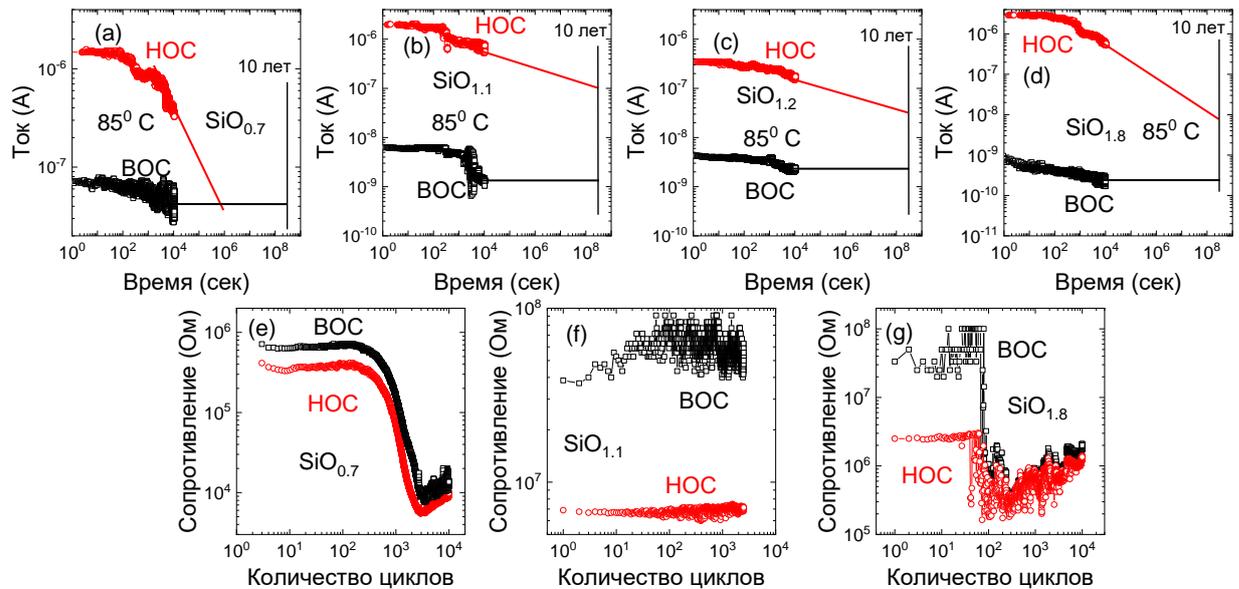


Рисунок 2. Измерения числа циклов переключения мемристора для различных составов SiO_x : (a) $\text{SiO}_{0.7}$, (b) $\text{SiO}_{1.1}$, (c) $\text{SiO}_{1.2}$ и (d) $\text{SiO}_{1.8}$. Считываемое значение напряжения составляет -1 В. Измерения времени хранения информации для различных составов SiO_x : (e) $\text{SiO}_{0.7}$, (f) $\text{SiO}_{1.1}$ и (g) $\text{SiO}_{1.8}$. (e) значение импульсного напряжения переключения составляет +15 В для НОС и -15 В для ВОС. (f) значение импульсного напряжения переключения составляет +12 В на НОС и -12 В на ВОС. (g) значение импульсного напряжения переключения составляет +18 В для НОС и -21 В для ВОС.

Для мемристора состава $x=1,1$ в разделе 3.2 были подробно исследованы исходное состояние (высокорастворяющая электронная микроскопия) ВРЭМ и измерены температурные зависимости тока во всех состояниях мемристора для определения механизма транспорта заряда.

ВРЭМ (высокорастворяющая электронная микроскопия) на поперечном срезе оксидного слоя толщиной 130 нм в структуре $\text{SiO}_{1.1}/\text{Si}$ показана на Рисунке 3. Вблизи подложки, примерно до середины слоя $\text{SiO}_{1.1}$, изначально присутствуют чередующиеся темные и светлые линии. На Рисунке 3 заметно, что в подложке и слоях эпоксидного клея отсутствуют дефекты, вызванные механической полировкой, что указывает на разное происхождение наблюдаемых линий. Поэтому наиболее вероятное объяснение этих светлых линий состоит в том, что они имеют разный состав SiO_y , причем светлые линии близки к SiO_2 , а темные – более обогащены кремнием. Из микроскопии видно, что линии продолжаются до толщины слоя $\text{SiO}_{1.1}$ около 60 нм. Мемристоры же на основе $\text{SiO}_{1.1}$ имеют толщину оксидного слоя 40 нм в отличие от структуры $\text{SiO}_{1.1}/\text{Si}$ для оптических измерений. Следовательно, подобная структура оксида кремния характерная для метода плазмохимического осаждения и присутствует в мемристорной структуре.

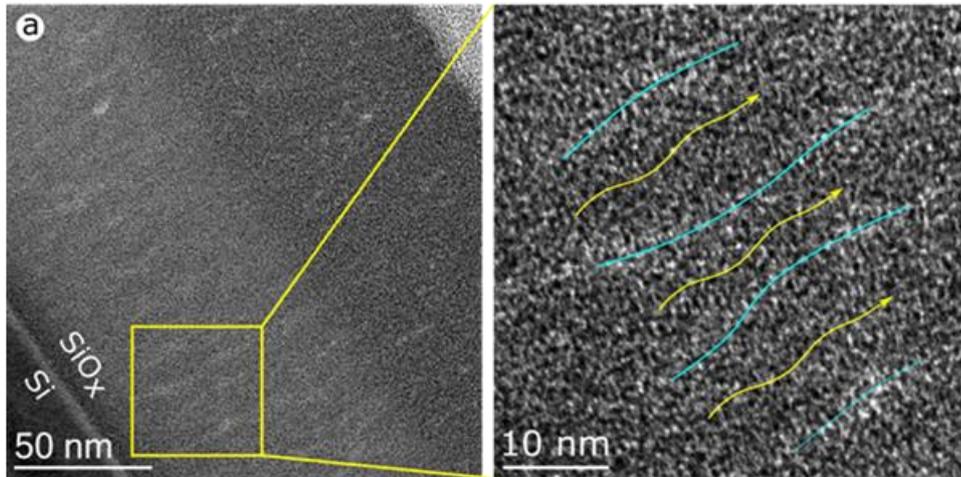


Рисунок 3. Изображение поперечного сечения ВРЭМ слоя $\text{SiO}_{1,1}$ толщиной 130 нм в структуре $\text{Si-SiO}_{1,1}$

Первый и второй циклы переключений для мемристора на основе $\text{SiO}_{1,1}$ с толщиной оксида 40 нм показаны на Рисунке 2. Мемристор сразу находится в высокопроводящем исходном состоянии (ИС). При приложении к нему отрицательного смещения на ВАХ начинается процесс переключения через промежуточные состояния. Если приложена достаточно большая амплитуда напряжения (около -10 В), мемристор переключается в ВОС. Дальнейшее увеличение отрицательного смещения не ведет к уменьшению сопротивления и приводит к пробоем при -18 В. Мемристор можно переключить в НОС, при приложении положительного смещения напряжения около +7 В. Дальнейшая развертка по напряжению после перехода в НОС не приводит к изменению сопротивления. Следует отметить, что проводимость НОС не изменяется существенно между циклами переключений, и это сопротивление всегда выше, чем сопротивление в ИС и сопротивления во время первых скачков тока в процессе формовки. Переход НОС-ВОС происходит при отрицательном смещении постепенно при напряжении около -10 В. Во время этого перехода мемристор может быть переключен в промежуточное состояние (ПС) путем ограничения приложенной амплитуды напряжения.

ВРЭМ и ВАХ показывают, что мемристор на основе $\text{SiO}_{1,1}$ уже имеет проводящие каналы в исходном состоянии (ИС) после стадии изготовления. Хотя мемристоры, полученные таким способом требуют процесса формовки, наблюдаемый процесс формовки отличается от обычного. Важно отметить, что значения напряжения формовки и значения напряжения переключения НОС-ВОС близки. Следовательно, можно утверждать, что мемристор на основе $\text{SiO}_{1,1}$, полученного плазмохимическим газофазным осаждением, является бесформовочным.

При измерении ВАХ напряжение подавалось на верхний никелевый электрод при заземленном нижнем электроде (Рисунок 4 (а)). Чтобы изучить механизм транспорта заряда мемристора, были измерены ВАХ при различных температурах для четырех резистивных состояний мемристора (Рисунки 4 (с-f)). Чтобы избежать осложнений при моделировании, связанных с областью пространственного заряда в подложке р-типа при положительном напряжении смещения, ВАХ измерялись при отрицательном напряжении смещения. Транспорт заряда анализировался на основе двух контакт-ограниченных моделей: эффекта Шоттки, модели термически облегченного туннелирования (ТОТ) [17] и шести объемно-ограниченных моделей: эффект Френкеля [18]; модель ионизации перекрывающихся кулоновских ловушек Хилла-Адачи; многофононная ионизация изолированной ловушки Макрама-Эбейда и Ланну [19]; модель фонон-облегченного туннелирования между ловушками Насырова-Гриценко [20]; модель протекания Шкловского-Эфроса [21; 22] и модели ТОПЗ [23; 24]. Все модели, кроме ТОПЗ, предсказывают параметры, которые не соответствуют пленкам на основе $\text{SiO}_{1,1}$ или не являются физическими. Например, при

моделировании транспорта заряда во всех состояниях мемристора на основе $\text{SiO}_{1,1}$ эффектом Френкеля наблюдались anomalно низкая концентрация ловушек ($N = 6,1 \div 20 \times 10^3 \text{ см}^{-3}$) и anomalно высокое значение высокочастотной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_\infty = 50 \div 60$) Только модель ТОПЗ предсказывает разумные подгоночные параметры модели для мемристора на основе $\text{SiO}_{1,1}$ во всех состояниях [A2].

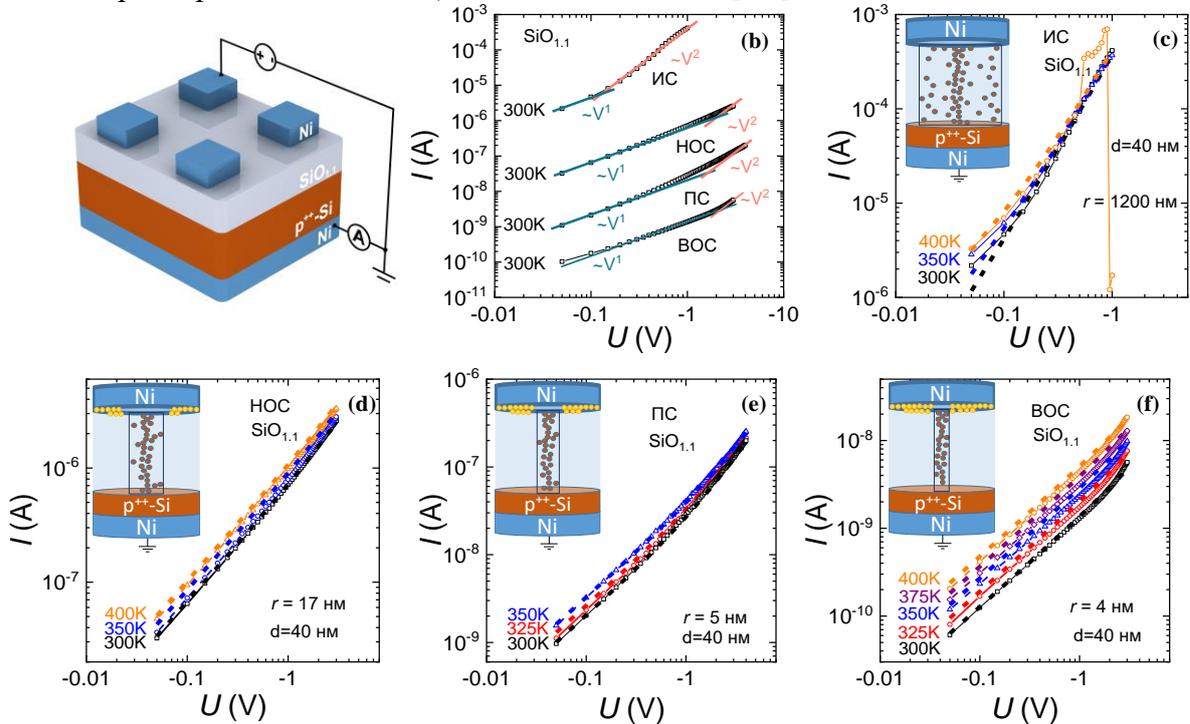


Рисунок 4. (а) Мемристорная структура на основе $\text{SiO}_{1,1}$, (б) ВАХ мемристора на основе $\text{SiO}_{1,1}$ во всех состояниях, экспериментальные данные (точки) и модельные данные (ТОПЗ, штриховые линии) при 300 К, ВАХ мемристора на основе $\text{SiO}_{1,1}$ в (с) ИС, (д) НОС, (е) ПС и (ф) ВОС при разной температуре. На вставке: $\text{SiO}_{1,1}$ – синий, кислородные вакансии – желтый, проводящие каналы с $\text{SiO}_{x<1,1}$ – коричневый. $S = \pi r^2$ – средняя эффективная площадь поперечного сечения проводящего канала, r – радиус проводящего канала, d – толщина диэлектрика.

Как видно из Рисунка 4 (б), ВАХ для всех резистивных состояний подчиняются закону Ома ($I \sim V$) в области низких напряжений и закону Мотта-Герни ($I \sim V^2$) в области высоких напряжений. Более того, проводимость мемристора быстро увеличивается при приложении напряжения включения (Рисунок 4 (б)). В классическом случае механизм ТОПЗ объясняет подобный скачок проводимости при определенном напряжении при заполнении ловушек. Мы предполагаем, что при переходе ВОС-НОС в мемристоре не только заполняются ловушки, но и изменяется размер проводящего канала. В этом случае наблюдаемые особенности ВАХ можно объяснить в рамках модели ТОПЗ [23; 24]. Таким образом, проводимость ВОС описывается моделью ТОПЗ с незаполненными ловушками ($\theta < 1$), и при переключении с ВОС на НОС или ПС ловушки полностью заполняются и, в результате, все инжектированные носители заряда становятся свободными. В этом случае ток соответствует модели ТОПЗ с заполненной ловушкой ($\theta = 1$).

Ток в ИС мемристора на основе $\text{SiO}_{1,1}$, как видно из Рисунка 4 (с), имеет слабую температурную зависимость при малых напряжениях, и с увеличением напряжения перестает зависеть от температуры. Такое поведение ВАХ типично для модели ТОПЗ с заполненными ловушками. При моделировании экспериментальной ВАХ для ИС оказалось, что ток протекает локально, так как площадь поперечного сечения активной области оказалась намного меньше площади электродов мемристора. На рисунке 38 (а) мы видим наличие большого количества проводящих каналов, но для упрощения расчетов в

модели ТОПЗ мы заменяем их все большой цилиндрической областью с эффективным радиусом r . Эта область соединяет оба электрода мемристора и отличается от окружающего ее объема составом и количеством дефектов.

Эффективная область должна определять механизм переноса заряда мемристора в ИС. Экспериментальные ВАХ в ИС могут быть описаны в рамках модели ТОПЗ с учетом эффективной области (см. Рисунок 4 (с)). Моделирование показало, что радиус эффективной области r составлял 1200 нм, концентрация в ней донорных примесей (дефектов) $N_d = 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а их энергия ионизации $E_a = 0,42 \text{ эВ}$, эффективная масса при этих параметрах равна $m^* = 0,42 m_0$. При моделировании экспериментальной ВАХ для ИС выяснилось, что ток течет локально, так как площадь поперечного сечения эффективной области оказалась намного меньше всей площади электрода. Значение диэлектрической проницаемости $\epsilon_c = 5$ характерно для аморфного оксида кремния SiO_x . Учитывая, что активная мемристорная область в ИС должна содержать большое количество кремниевых нитей, было выбрано значение $\mu = 1 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$ (типичная подвижность электронов в аморфном кремнии).

Как видно из Рисунка 2, во время процесса формовки мемристора происходит резкое уменьшение тока, и резистивное состояние мемристора становится низким. На основании этого факта можно сделать вывод, что в процессе формовки проводящая область, изначально присутствующая в диэлектрике, сильно нагревается и, в конечном итоге, разрывается, оставляя после себя тонкую полупроводниковую нить. Действительно, сопротивление мемристора в НОС невелико, но оно все равно уменьшается с увеличением температуры (см. Рисунок 4 (d)). Как отмечалось выше, перенос заряда мемристора в этом состоянии хорошо описывается моделью ТОПЗ с заполненными ловушками. Подгонка экспериментальных ВАХ для НОС показала, что радиус эффективного проводящего канала r составлял 17 нм, энергия ионизации доноров – 50 мэВ, их концентрация – $N_d = 8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а остальные параметры остались прежними.

Из Рисунка 4 (d), следует, что температурная зависимость тока мемристора в ПС также оказалась слабой. Скорее всего, структура мемристора в этом состоянии качественно аналогична НОС с основным отличием в радиусе проводящего канала. Действительно, моделирование экспериментальных ВАХ показало, что в ПС радиус проводящего канала уменьшился до $r = 5 \text{ нм}$, концентрация доноров уменьшилась до $N_d = 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а их энергия ионизации увеличилась до 120 мэВ.

Температурная зависимость тока мемристора в ВОС сильнее, чем температурная зависимость тока в ИС, ПС и НОС: при повышении температуры от 300 до 400 К ток увеличился примерно в 5 раз в ВОС (Рисунок 4 (e)). Моделирование показало, что в ВОС состояние радиус проводящего канала равен 3 нм. Концентрация доноров составляла $4,9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а их энергия ионизации – 0,23 эВ. В ВОС ток ТОПЗ протекает в режиме незаполненных ловушек, с концентрацией ловушки $N_t = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и глубиной (энергия ионизации ловушки) 110 мэВ. Из-за наличия незаполненных ловушек некоторые из инжектированных носителей будут захвачены ($\theta < 1$). Наличие незаполненных ловушек так же объясняет сильную температурную зависимость тока в ВОС.

В **четвёртой главе** описано исследование транспорта заряда в мемристоре на основе SiN_x . В **разделе 4.1** описаны мемристоры структуры $p^+ \text{-Si/SiN}_x/\text{Ni}$ на основе нестехиометрического SiN_x толщиной в 33 нм. На Рисунке 5 показаны ВАХ полного цикла переключения мемристора. Когда отрицательное напряжение прикладывается к никелевому электроду, мемристорная структура находится в состоянии наивысшей проводимости. ВАХ аналогичны ВАХ мемристорных структур на основе плазмохимического SiO_x .

Для идентификации механизма переноса заряда были измерены температурные зависимости токов во всех состояниях (Рисунок 6). Температурная зависимость тока в ИС мала при малых напряжениях и отсутствует при высоких (Рисунок 6 (a)). Но при повышении температуры ток при малых напряжениях в ИС все еще увеличивается. ВАХ

мемристора на основе полученного плазмохимическим газофазным осаждением SiN_x в VS аналогичны ВАХ мемристора на основе полученного плазмохимическим газофазным осаждением SiO_x в ИС. Проводящий канал может состоять только из Si или SiN_y с более высоким содержанием кремния, чем в SiN_x .

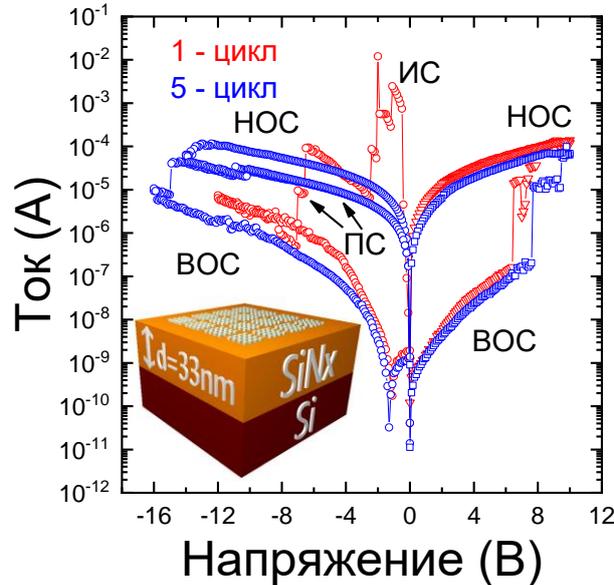


Рисунок 5. ВАХ цикла переключения мемристора p^+ -Si/SiN_x/Ni.

Все модели транспорта заряда в мемристоре на основе плазмохимического SiN_x , как и в мемристоре на основе плазмохимического SiO_x , кроме ТОПЗ, предсказывают параметры, которые не являются физическими. Только модель ТОПЗ предсказывает параметры модели для мемристора на основе плазмохимического SiN_x во всех состояниях.

В ИС мемристора на основе плазмохимического SiN_x ВАХ имеет 2 участка квадратичной области и переходную область между ними. Зная напряжения переходной области, толщину образца и относительную диэлектрическую проницаемость можно оценить концентрацию ловушек по следующей формуле [24]:

$$N_t = 1,1 \times 10^6 \frac{\epsilon_c U_{ПЗЛ}}{d^2} \quad (3)$$

Где $U_{ПЗЛ}$ – напряжение полного заполнения ловушек. Для ИС напряжение заполнения лежит в диапазоне $U_{ПЗЛ} \approx (0,1 \div 1)$ В. Значение статической диэлектрической проницаемости 9 для SiN_x было взято из диапазона 7 для Si_3N_4 и 12 для Si. При таких параметрах по оценке концентрация ловушек лежит в диапазоне от $1,2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $9,1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Для описания механизма транспорта заряда в мемристоре на основе плазмохимического SiN_x в ИС использовалась следующая эмпирическая формула, полученная из ТОПЗ [24]:

$$I = S \frac{9}{8} \mu \epsilon_c \epsilon_0 \theta \frac{U^2}{d^3} \tanh\left(\frac{U-A}{B} + C\right) \quad (4)$$

Где A , B , C – эмпирические параметры переходной области для сшивания двух квадратичных областей.

В модели ТОПЗ много варьируемых параметров. Чтобы уменьшить их число, значение эффективной массы приняли за $m^* = 0,5 m_e$, а подвижность носителей в проводящем канале – за подвижность аморфного кремния $\mu = 1 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$. Вторая квадратичная область в ИС использовалась для получения других параметров. Сравнивая эксперимент и модель ТОПЗ, мы получили параметры: $N_t = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $W_t = 0,06 \text{ эВ}$ и $r = 4200 \text{ нм}$. С учетом предыдущей оценки из $U_{ПЗЛ}$ и возможной ошибки расчета получаем неплохое согласие величины концентрации ловушек полученной из модели ТОПЗ.

Различные эмпирические параметры А, В, С были получены для разных температур (Таблица 1). Чтобы получить более точную формулу для переходной области, необходимо численно решить систему уравнений из безразмерных тока и напряжения и трех безразмерных параметров [24].

Таблица 1 Эмпирические параметры переходной области для модели ТОПЗ в ИС.

ИС	Температура	А	В	С
	300К	0,5	0,1	1,05
	320К	0,5	0,1	1,06
	340К	0,5	0,1	1,07
	360К	0,5	0,1	1,085
	380К	0,47	0,1	1,01
400К	0,44	0,1	1,012	

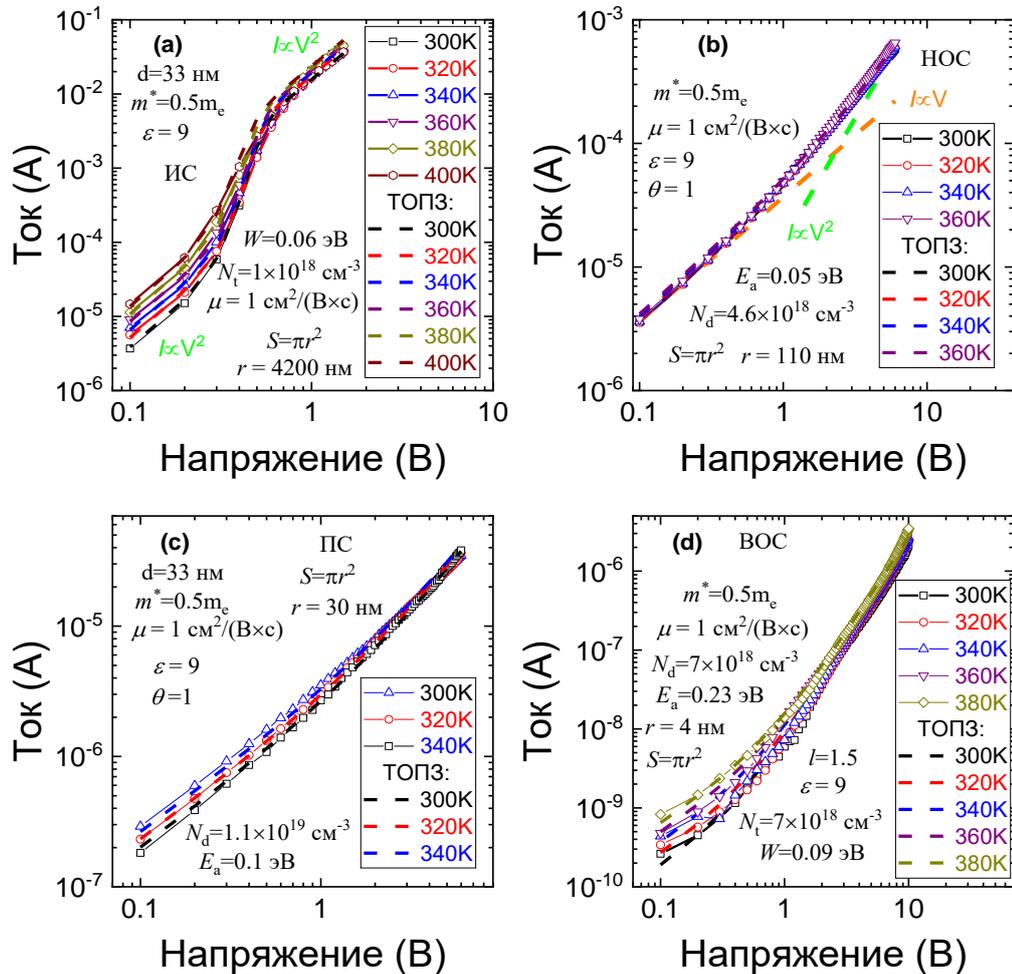


Рисунок 6. ВАХ p^+ -Si/SiN_x/Ni мемристора и теоретические кривые по модели ТОПЗ в состояниях (а) ИС, (б) НОС, (с) ПС, (д) ВОС.

Ток в НОС описывается моделью ТОПЗ [24] с омической и квадратичной частями. Ток в НОС имеет слабую температурную зависимость при низком напряжении, и с ростом напряжения перестает зависеть от температуры (Рисунок 6 (b)). Такое поведение ВАХ характерно для модели ТОПЗ с заполненными ловушками [24]. Это означает, что параметр θ равен 1. Моделирование экспериментальных ВАХ для НОС показала, что радиус проводящего канала r составлял 110 нм, энергия ионизации донорного дефекта равна $E_a=0,05$ эВ, их концентрация - $N_d = 8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и остальные параметры остались, как и при моделировании ИС.

Ток в ПС также имеет слабую температурную зависимость при низком напряжении (Рисунок 6 (с)). Это состояние также описывается моделью ТОПЗ с заполненными ловушками [24]. Радиус проводящего канала $r = 30$ нм уменьшается по сравнению с НОС. Параметр энергии ионизации донороподобного дефекта составлял $E_a = 0,1$ эВ, а концентрация донороподобного дефекта составляла $N_d = 1,1 \times 10^{19}$ см⁻³.

В ВОС температурная зависимость является самой сильной из всех состояний, и формула применяется для степени заполнения ловушек (Рисунок 6 (d)). При высоких напряжениях наклон кривой не пропорционален квадрату, то есть необходимо использовать формулу для случая ТОПЗ для экспоненциального распределения ловушек [24]:

$$I = Se\mu n \frac{U}{d} + S \frac{9}{8} \mu \epsilon_c \epsilon_0 \theta \frac{U^2}{d^3} + SN_c \mu e^{1-l} \left(\frac{\epsilon_c l}{N_c (l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (4)$$

где $l = T_l/T$, T_l является температурным параметром, который характеризует экспоненциальное распределение ловушек.

Из наклона ВАХ на Рисунке 43 (d) для ВОС получаем показатель степени напряжения U равным 2,5. Следовательно, параметр l равен 1.5. Моделирование показало, что при переходе в это состояние радиус проводящего канала уменьшается до 4 нм. Концентрация донороподобных дефектов составляла 7×10^{18} см⁻³, а энергия их активации составляла 0.23 эВ. В состоянии HRS ток описывается моделью ТОПЗ с ловушкой с концентрацией ловушек $N_t = 7 \times 10^{18}$ см⁻³ и энергией ионизации ловушки 0,09 эВ.

Было обнаружено, что модель Френкеля ионизации изолированной кулоновской ловушки, модель перекрывающихся кулоновских потенциалов Хилла-Адачи, модель многофононной ионизации изолированной ловушки Макрама-Эбейда и Ланно, модель фонон-облегченного туннелирования между соседними ловушками Насырова-Гриценко, модель протекания Шкловского-Эфроса, модель Шоттки и модель ТОТ не описывают транспорт заряда в мемристоре на основе SiN_x, поскольку значения моделируемых параметров являются нефизичными или не соответствуют параметрам материала SiN_x.

Все состояния мемристора описываются моделью ТОПЗ; переключение между различными состояниями сопротивления объясняется уменьшением площади проводящего канала. В состоянии ИС радиус проводящего канала равен $r = 4200$ нм. Мы предполагаем, что большая эффективная площадь проводящего канала с таким радиусом объясняется наличием большего числа проводящих каналов в исследуемом мемристоре. При переключении в НОС проводящая область уменьшается ($r = 110$ нм), то есть большинство проводящих каналов разрушается, и в последующем в транспорте заряда участвуют, только, несколько основных проводящих каналов. При моделировании, мы предполагаем, что только основной проводящий канал участвует в дальнейших переключениях сопротивления. Чтобы вернуться к начальному сопротивлению от ВОС, необходимо подать напряжение намного выше, чем рабочее напряжение переключения, что приводит к необратимому пробою структуры. Концентрация донороподобных дефектов задает наклон теоретической ВАХ в омической части, а энергия активации донороподобного дефекта задает токовую температурную зависимость. Концентрация ловушек и энергия ионизации ловушки дают зависимость наклона ВАХ и зависимость тока от температуры в квадратичной части ТОПЗ.

Следующие допущения были сделаны для моделирования всех состояний в модели ТОПЗ. Толщина проводящего канала не изменяется, хотя в реальном мемристоре, особенно в ВОС, проводящий канал разрушается частично или полностью. Кроме того, мы не учитывали возможность структурных изменений в проводящем канале при переключении сопротивления.

В разделе 4.2 исследовался механизм транспорта заряда в металл-нитрид-окисел полупроводник (МНОП) мемристоре с тонким слоем пиролитического Si₃N₄. Введение туннельного оксида в мемристоре на основе пиролитического Si₃N₄ привело к уменьшению

напряжения перепрограммирования, увеличению окна памяти и к отсутствию процедуры формовки (Рисунок 7 (а)). При измерении ВАХ МНОП мемристора наблюдалось (Рисунок 7 (б)) только 2 состояния: исходное высокоомное состояние и низкоомное состояние, промежуточного состояния не наблюдалось. Окно памяти МНОП мемристора в размере около 3-х порядков сохраняется до 1000 циклов. Измерение хранения информации проводились после термического нагрева при 85 °С в разное время от 10 до 10⁵ сек при напряжении 0,5 В. Ток в состоянии НОС не изменяется в течение 10⁵ сек. Ток в состоянии ВОС увеличивается, то есть окно памяти увеличивается во времени, и, следовательно, невозможно экстраполировать данные, чтобы оценить время хранения информации.

Для изучения механизма переноса заряда в мемристоре Ni/Si₃N₄/SiO₂/p⁺-Si были измерены температурные зависимости токов для состояний ВОС и НОС мемристора. Для определения механизма транспорта заряда в мемристоре использовались как контакт-ограниченные модели, так и объемно-ограниченные модели. Механизм транспорт заряда анализировался с помощью двух контакт-ограниченных моделей и шести объемно-ограниченных моделей. Чтобы упростить моделирование механизма транспорта заряда в МНОП мемристоре, мы моделировали транспорт заряда только в слое Si₃N₄. Для этого падение напряжения на слое SiO₂ вычиталось из падения напряжения мемристорной структуры. Для моделирования ВАХ использовалась только часть с отрицательными напряжениями, чтобы исключить область пространственного заряда, возникающего при положительных напряжениях в подложке р-типа.

Модель ТОПЗ имеет много параметров. Чтобы уменьшить количество варьируемых параметров, некоторые параметры взяты из литературных данных. Значения эффективной массы ($m^* = 0,5m_e$) и статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 7$) были взяты из типичных значений для Si₃N₄ [25; 26]. Поскольку в МНОП-мемристоре отсутствует процедура формовки, в состоянии ВОС мы принимаем параметр S в качестве всего контакта ($r = 100$ мкм). Мы предполагаем модель проводимости по проводящим каналам в структуре МНОП мемристора в НОС, где проводящие каналы представляют собой аморфный кремний. Поэтому для случая НОС взята подвижность, равная подвижности в аморфном кремнии ($\mu = 1$ см² / (В × с)).

Вольт-амперные характеристики мемристора МНОП в ВОС хорошо описываются моделью ТОПЗ с концентрацией донороподобных дефектов $N_d = 1 \times 10^{19}$ см⁻³, энергией их активации $E_a = 0,91$ эВ, концентрацией ловушек $N_t = 5 \times 10^{18}$ см⁻³ и их энергией ионизации $W_t = 0,5$ эВ (Рисунок 7 (в)). Транспорт заряда проходит через всю площадь контакта, и подвижность, полученная из модели ТОПЗ, представляет собой подвижность, равную $\mu = 2,5 \times 10^{-4}$ см² / (В × с). Энергия ионизации донороподобных дефектов из модели ТОПЗ довольно велика из-за глубоких ловушек. Все это указывает на то, что транспорт заряда происходит через материал нитрида кремния.

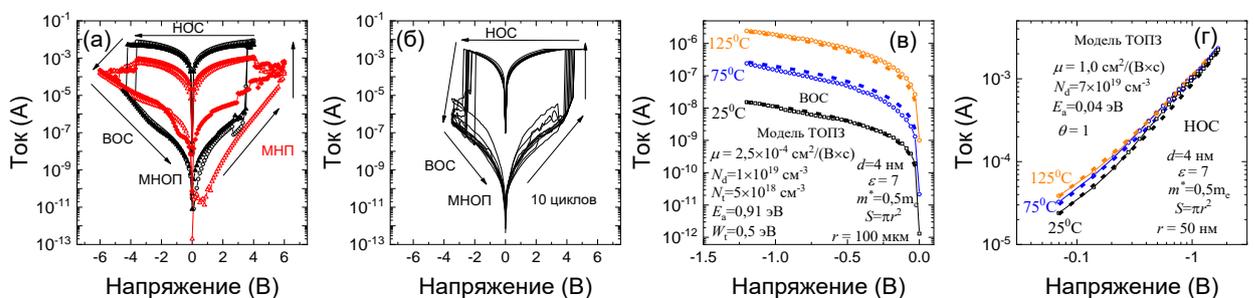


Рисунок 7. (а) ВАХ мемристоров на основе Ni/Si₃N₄/p⁺-Si и Ni/Si₃N₄/SiO₂/p⁺-Si (б) ВАХ 10 циклов мемристора Ni/Si₃N₄/SiO₂/p⁺-Si. Результаты моделирования транспорта заряда в МНОП мемристоре в (в) ВОС и в (г) ВОС моделью ТОПЗ

Ток МНОП-мемристора в НОС слабо зависит от температуры, поэтому в модели ТОПЗ $\theta = 1$ (Рисунок 7 (г)). Хотя НОС слабо зависит от температуры, с ростом температуры ток при малых напряжениях в омической части кривой ВАХ увеличивается, и это указывает на то, что природа проводящего канала ближе к полупроводнику, чем к металлу. По сравнению эксперимента с теорией модель ТОПЗ дает следующие параметры: концентрация донороподобных дефектов $N_d = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и энергия их активации $E_a = 0,06 \text{ эВ}$. Если взять параметр подвижности, как для аморфного кремния, то эффективный радиус токопроводящего канала в соответствии с моделью ТОПЗ будет равным $r = 50 \text{ нм}$.

В заключении представлены основные результаты и выводы:

1. Показано, что ток утечки мемристоров на основе плазмохимических SiO_x и SiN_x в исходном состоянии больше тока утечки в низкоомном состоянии. Установлено, что это обусловлено наличием проводящего канала, полученного во время синтеза пленок SiO_x и SiN_x . Это явление лежит в основе получения бесформовочного мемристора на основе SiO_x и SiN_x .

2. Установлено, что пленки SiO_x нестехиометрического состава, полученные плазмохимическим осаждением, обладают резистивными переключениями при $x = 0,7-1,8$. Показано, что наилучшими значениями величины окна памяти, времени хранения информации и максимальным числом циклов переключений обладает мемристор на основе SiO_x состава $x = 1,1$ по сравнению с другими составами.

3. Установлено, что механизм транспорта заряда в мемристорах на основе плазмохимических нестехиометрических оксида и нитрида кремния в высокоомном состоянии количественно описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом, в режиме частичного заполнения ловушек. Показано, что транспорт заряда в исходном, низкоомном и промежуточном состояниях описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом в режиме заполненных ловушек. Определены концентрация и энергии ионизации ловушек для мемристоров на основе плазмохимических нестехиометрических SiO_x и SiN_x .

4. Предложена эмпирическая формула модели тока, ограниченного пространственным зарядом для описания переходной области вольт-амперной характеристики в исходном состоянии для мемристора на основе плазмохимического SiN_x . Значения концентрации ловушки полученных из напряжения полного заполнения ловушек и эмпирической формулы согласуются между собой.

5. Установлено, что мемристор на основе пиролитического нитрида кремния не требует процедуры формовки. Показано, что механизм транспорта заряда в этом мемристоре в высокоомном состоянии количественно описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом в режиме частичного заполнения ловушек, в низкоомном состоянии механизм транспорта заряда описывается моделью тока, ограниченного пространственным зарядом в режиме заполненных ловушек. Энергия ионизации ловушки в высокоомном состоянии в мемристоре на основе пиролитического нитрида кремния составляет $0,5 \pm 0,01 \text{ эВ}$.

Список публикаций автора:

[A1] Гриценко, В. А. Запоминающие свойства мемристоров на основе оксида и нитрида кремния / В. А. Гриценко, А. А. Гисматулин, О. М. Орлов // РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ. 2021. — Т. 16 — № 6 — 751 с.

[A2] Gismatulin, A. A. Electronic structure and charge transport mechanism in a forming-free SiO_x -based memristor / A. A. Gismatulin, V.A. Voronkovskii, G.N. Kamaev, Y.N. Novikov, V.N. Kruchinin, G.K. Krivyakin, V.A. Gritsenko, I.P. Prosvirin, A. Chin // Nanotechnology. 2020. — Т. 31. — № 50.

[A3] **Gismatulin, A. A.** Charge transport mechanism in the forming-free memristor based on silicon nitride / **A. A. Gismatulin**, G.N. Kamaev, V.N. Kruchinin, V.A. Gritsenko, O.M. Orlov, A. Chin // *Scientific Reports*. 2021. — Т. 11.

[A4] **Gismatulin, A. A.** Charge transport mechanism in the metal–nitride–oxide–silicon forming-free memristor structure / **A. A. Gismatulin**, O. M. Orlov, V. A. Gritsenko, G. Ya. Krasnikov, // *Chaos, Solitons & Fractals*. 2021. — Т. 142.

Патент:

[A5] Камаев, Г. Н. Способ получения активной структуры элемента энергонезависимой резистивной памяти: патент 2749028 С9 Рос. Федерация: МПК G11С 13/00, H01L 27/24, H01L 21/8239 / Г. Н. Камаев, **Гисматулин А. А.**, Гриценко В. А., Володин В. А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук (ИФП СО РАН) (RU). — № 2020125960; заявл. 29.07.2020; опубл. 03.06.2021, — Бюл. № 16.

Глава в монографии:

[A6] Volodin, V.A. Silicon Nanocrystals and Amorphous Nanoclusters in SiO_x and SiN_x: Atomic, Electronic Structure, and Memristor Effects: Nanocrystalline Materials: глава в монографии / V.A. Volodin, V.A. Gritsenko, **A.A. Gismatulin**, A. Chin; Edited by Behrooz Movahedi 2020. — 352 с. — DOI: 10.5772/intechopen.86508.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Diokh, T. Study of resistive random access memory based on TiN/TaO_x/TiN integrated into a 65 nm advanced complementary metal oxide semiconductor technology / T. Diokh, E. Le-Roux, S. Jeannot, C. Cagli, V. Jousseume, J. F. Nodin, M. Gros-Jean, C. Gaumer, M. Mellier, J. Cluzel, C. Carabasse, P. Candelier, B. De Salvo. // *Thin Solid Films*. — 2013. — Т. 533. — 24-28 с.
- [2] Baek, G. H. Oxide stoichiometry-controlled TaO_x-based resistive switching behaviors / G. H. Baek, A. R. Lee, T. Y. Kim, H. S. Im, J. P. Hong. // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Т. 109. — № 14.
- [3] Yao, J. In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch / J. Yao, L. Zhong, D. Natelson, J. M. Tour. // *Scientific Reports*. — 2012. — Т. 2.
- [4] Munde, M. S. Intrinsic Resistance Switching in Amorphous Silicon Suboxides: The Role of Columnar Microstructure / M. S. Munde, A. Mehonc, W. H. Ng, M. Buckwell, L. Montesi, M. Bosman, A. L. Shluger, A. J. Kenyon. // *Scientific Reports*. — 2017. — Т. 7.
- [5] Mikhaylov, A. N. Field- and irradiation-induced phenomena in memristive nanomaterials / A. N. Mikhaylov, E. G. Gryaznov, A. I. Belov, D. S. Korolev, A. N. Sharapov, D. V. Guseinov, D. I. Tetelbaum, S. V. Tikhov, N. V. Malekhonova, A. I. Bobrov, D. A. Pavlov, S. A. Gerasimova, V. B. Kazantsev, N. V. Agudov, A. A. Dubkov, C. M. M. Rosario, N. A. Sobolev, B. Spagnolo. // *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics*, Vol 13 No 10-12. — 2016. — Т. 13. — № 10-12. — 870-881 с.
- [6] Mikhaylov, A. N. Bipolar resistive switching and charge transport in silicon oxide memristor / A. N. Mikhaylov, A. I. Belov, D. V. Guseinov, D. S. Korolev, I. N. Antonov, D. V. Efimovych, S. V. Tikhov, A. P. Kasatkin, O. N. Gorshkov, D. I. Tetelbaum, A. I. Bobrov, N. V. Malekhonova, D. A. Pavlov, E. G. Gryaznov, A. P. Yatmanov. // *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*. — 2015. — Т. 194. — 48-54 с.
- [7] Wang, Y. F. Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO_x ($x < 0.75$) films based on silicon dangling bonds percolation model / Y. F. Wang, X. Y. Qian, K. J. Chen, Z. H. Fang, W. Li, J. Xu. // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Т. 102. — № 4.
- [8] Zackriya, V. M. A Novel Read Scheme for Large Size One-Resistor Resistive Random Access Memory Array / V. M. Zackriya, H. M. Kittur, A. Chin. // *Scientific Reports*. — 2017. — Т. 7.
- [9] Mehonc, A. Resistive switching in silicon suboxide films / A. Mehonc, S. Cuff, M. Wojdak, S. Hudziak, O. Jambois, C. Labbe, B. Garrido, R. Rizk, A. J. Kenyon. // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Т. 111. — № 7.
- [10] Belov, A. I. Resistive switching in Au/SiO_x/TiN/Ti memristive structures with varied geometric parameters and stoichiometry of dielectric film / A. I. Belov, A. N. Mikhaylov, D. S. Korolev,

- V. A. Sergeev, I. N. Antonov, O. N. Gorshkov, D. I. Tetelbaum. // *Technical Physics Letters*. — 2016. — Т. 42. — № 5. — 505-508 с.
- [11] Nasyrov, K. A. Two-bands charge transport in silicon nitride due to phonon-assisted trap ionization / K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, Y. N. Novikov, E. H. Lee, S. Y. Yoon, C. W. Kim. // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Т. 96. — № 8. — 4293-4296 с.
- [12] Gritsenko, V. A. Nature of traps responsible for the memory effect in silicon nitride / V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, O. M. Orlov, G. Y. Krasnikov. // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Т. 109. — № 6.
- [13] Kim, S. Fully Si compatible SiN resistive switching memory with large self-rectification ratio / S. Kim, S. Cho, B. G. Park. // *Aip Advances*. — 2016. — Т. 6. — № 1.
- [14] Gismatulin, A. A. Charge transport mechanism in SiN_x-based memristor / A. A. Gismatulin, V. A. Gritsenko, T. J. Yen, A. Chin. // *Applied Physics Letters*. — 2019. — Т. 115. — № 25.
- [15] Kim, S. Nano-cone resistive memory for ultralow power operation / S. Kim, S. Jung, M. H. Kim, T. H. Kim, S. Bang, S. Cho, B. G. Park. // *Nanotechnology*. — 2017. — Т. 28. — № 12.
- [16] Tikhov, S. V. Role of highly doped Si substrate in bipolar resistive switching of silicon nitride MIS-capacitors / S. V. Tikhov, A. N. Mikhaylov, A. I. Belov, D. S. Korolev, I. N. Antonov, V. V. Karzanov, O. N. Gorshkov, D. I. Tetelbaum, P. Karakolis, P. Dimitrakis. // *Microelectronic Engineering*. — 2018. — Т. 187. — 134-138 с.
- [17] Gritsenko, V. A. Thermally assisted hole tunneling at the Au-Si₃N₄ interface and the energy-band diagram of metal-nitride-oxide-semiconductor structures / V. A. Gritsenko, E. E. Meerson, Y. N. Morokov. // *Physical Review B*. — 1998. — Т. 57. — № 4. — R2081-R2083 с.
- [18] Френкель, Я. И. К теории электрического пробоя в диэлектрических и электронных полупроводниках / Я. И. Френкель. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 1938. — Т. 8. — № 12. — 1292-1301 с.
- [19] Makram-Ebeid, S. S. Quantum model for phonon-assisted tunnel ionization of deep levels in a semiconductor / S. S. Makram-Ebeid, M. Lannoo. // *Physical Review B*. — 1982. — Т. 25. — 6406 с.
- [20] Nasyrov, K. A. Charge transport in dielectrics via tunneling between traps / K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko. // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Т. 109. — № 9.
- [21] Шкловский, Б. И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях / Б. И. Шкловский, // *ФТП* — 1979. — Т. 13. — № 1. — 93-96 с.
- [22] Шкловский, Б. И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. // *УФН*. — 1975. — Т. 117. — № 3. — 401-435 с.
- [23] Mott, N. F. Electronic Processes in Ionic Crystals / N. F. Mott, R. W. Gurney. // *J. Phys. Chem.* — 1941. — Т. 45. — № 7. — 1142-1142 с.
- [24] Ламперт, М. Инжекционные токи в твердых телах. / М. Ламперт, П. Марк, перевод с англ. Розенталь А.И., Парицкий Л.Г., Рывкин С.М., под ред. Телеснин Н.Л. — Москва: Издательство Мир, 1973.
- [25] Shaposhnikov, A. V. Electronic band structure and effective masses of electrons and holes in the alpha and beta phases of silicon nitride / A. V. Shaposhnikov, I. P. Petrov, V. A. Gritsenko, C. W. Kim. // *Physics of the Solid State*. — 2007. — Т. 49. — № 9. — 1628-1632 с.
- [26] Гриценко, В. А. Электронная структура нитрида кремния / В. А. Гриценко. // *УФН* — 2012. — Т. 55. — № 5. — 498-507 с.