

08.3

Влияние кислородных вакансий на формирование и структуру филамента в мемристорах на основе диоксида кремния

© Е.В. Окулич, В.И. Окулич, Д.И. Тетельбаум

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: eokulich@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2019 г.

В окончательной редакции 3 октября 2019 г.

Принято к публикации 3 октября 2019 г.

Установлен факт улучшения параметров мемристора на основе SiO_2 при создании каскадов смещения в приповерхностном слое пленки диоксида кремния в результате облучения ее ионами Xe^+ . Молекулярно-динамическое моделирование структуры аморфного SiO_2 , обогащенного кислородными вакансиями, показало возможность возникновения зародышей нанокластеров кремния, которые способны играть существенную роль в формировании и эволюции проводящих ток путей (филаментов) и тем самым влиять на параметры мемристора.

Ключевые слова: мемристивные структуры, диоксид кремния, филамент, ионное облучение, нанокластеры, молекулярно-динамическое моделирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48859.18003

В последние годы ведутся интенсивные исследования в области физики и техники нового класса приборов — мемристоров [1]. Интерес к этим приборам обусловлен тем, что их применение позволит произвести революцию в целом ряде важнейших областей техники: от компьютеров до нейробиологических систем. Усилия исследователей сосредоточены на разработке пригодных для практического применения мемристивных устройств с использованием пленок неорганических соединений, таких как оксиды кремния, титана, тантала, гафния, циркония; проводятся также исследования других, в том числе органических, соединений [2]. Наиболее совместимыми с технологией интегральных схем являются мемристоры на основе аморфного диоксида кремния [3,4].

В настоящее время одним из основных недостатков мемристоров — структур, действие которых базируется на переходах из состояния с низким сопротивлением (СНС) в состояние с высоким сопротивлением (СВС) и обратно, — является плохая воспроизводимость параметров переключения при многократном (циклическом) воздействии напряжения. Наиболее вероятной причиной этого служит стохастический характер механизмов образования проводящих ток путей (филаментов) при первичной подаче напряжения (электроформовке) и последующих переключениях. Филаменты обычно зарождаются на концентраторах электрического поля, связанных с такими особенностями, как шероховатость границы раздела электрод–диэлектрик, флуктуации структуры и химического состава диэлектрика, что трудно контролировать при изготовлении мемристивных структур.

Основными атомарными агентами, участвующими в образовании и дальнейшей эволюции филаментов в мемристорах на основе аморфного оксида кремния, являются кислородные вакансии. Резонно предположить,

что управляемое создание таких вакансий в приповерхностной области диэлектрика (в качестве возможных концентраторов электрического поля) уменьшит неконтролируемое влияние причин низкой воспроизводимости. В принципе это можно реализовать с помощью ионной имплантации. При ионном облучении SiO_2 образуются так называемые каскады атомных смещений (что равносильно созданию высокой концентрации вакансий, в том числе кислородных). Можно предположить [5], что они будут играть роль зародышей филаментов, если обеспечить их пространственное разделение. Это требует выбора вида, энергии иона и дозы облучения. В настоящей работе экспериментально исследовано изменение параметров мемристора на основе SiO_2 под действием облучения ионами Xe^+ .

Высокая концентрация кислородных вакансий в области филамента [1,3,4] может существенно изменить локальную структуру SiO_2 и повлиять на механизм переключения. Молекулярно-динамическое моделирование позволяет оценить характер такой структурной перестройки. В работе приведены результаты соответствующего расчета.

Для создания мемристивной структуры на подложке $\text{TiN/SiO}_2/\text{Si}$ магнетронным распылением поверх TiN наносилась пленка SiO_2 толщиной 40 nm. Облучение проводилось ионами Xe^+ с энергией 5 keV, для которых средняя глубина максимума концентрации вакансий, согласно SRIM (the stopping and range of ions in matter) [6], равна 17 Å. Выбор тяжелых ионов (Xe^+) обусловлен стремлением к повышению концентрации вакансий в области каскада. После облучения методом магнетронного распыления через маску наносилось золото для создания верхних электродов площадью $\sim 10^{-2} \text{ cm}^2$. Нижним электродом служил слой TiN .

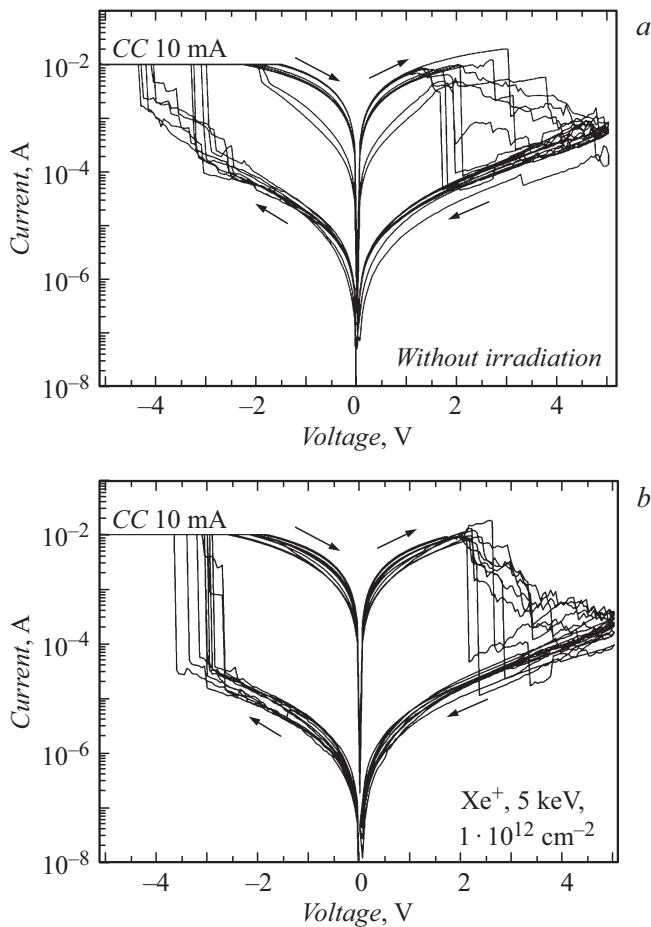


Рис. 1. Типичные ВАХ мемристивных устройств на основе SiO₂ без облучения (а) и при облучении ионами Xe⁺ с дозой $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (b).

Оценка дозы облучения, обеспечивающей пространственное (в среднем) разделение каскадов с использованием SRIM, проводилась следующим образом. Определялись координаты изоконцентрационной поверхности для усредненного (по $2 \cdot 10^5$ ионов) каскада атомных смещений, на которой концентрация вакансий кислорода (N_v) в 100 раз меньше ее максимальной величины ($N_{v \text{ max}}$). Результаты обрабатывались с помощью специально созданной программы. Для выбранной энергии ионов Xe⁺ (5 keV) расчет дал значение среднего расстояния от точки падения иона $r = 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ для глубины, отвечающей выполнению соотношения $N_{v \text{ max}}/N_v = 100$. Найденное значение r позволяет оценить верхнюю границу дозы (Φ_{max}), при которой каскады смещения еще можно считать неперекрывающимися. Соответствующая доза $\Phi_{\text{max}} \approx 1/(2r)^2 = 9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Экспериментально исследованы результаты облучения для доз в интервале $10^{11} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. На установке Agilent B1500A измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) мемристивных структур. Для исключения пробоя применялось ограничение по току (10 mA) в СНС.

Наиболее заметное положительное влияние ионного облучения было отмечено для дозы 10^{12} cm^{-2} . На рис. 1 представлены типичные ВАХ контрольных (не подвергнутых облучению) мемристивных структур и структур, модифицированных облучением с указанной дозой. Из рис. 1 следует, что ионное облучение улучшает воспроизводимость ВАХ при циклическом воздействии напряжения. Кроме того, наблюдается заметное увеличение отношения значений сопротивлений в СВС и СНС, измеренных при 0.5 V. Увеличение этого отношения является важным эффектом, поскольку снижается вероятность случайных сбоев при работе мемристоров в качестве устройств памяти.

Полученные результаты подтверждают влияние локального введения кислородных вакансий на этапе образования филамента (электроформовки), а также в процессах переключения, на что указывалось и в работе [3].

Было проведено молекулярно-динамическое моделирование структурной перестройки аморфного SiO₂ при избыточном содержании кислородных вакансий (SiO_x, $x = 1.2$). Размер моделируемого объекта SiO₂ составлял $60 \times 60 \times 60 \text{ \AA}$ и суммарно охватывал 11 616 узлов Si и O. Аморфная структура SiO₂ была смоделирована из структуры кристаллита стандартным методом: нагрев выше температуры плавления и последующее быстрое охлаждение [7]. Затем в центральной области объекта, имеющей размер $14 \times 14 \times 14 \text{ \AA}$, случайным образом убирались кислородные узлы в количестве, обеспечивающем стехиометрическую формулу SiO_{1.2} (в данном случае 24 узла). Размер области 14 \AA сопоставим с типичным радиусом филамента [1] и потому отражает реальную ситуацию. Далее моделируемый объект подвергался процедуре минимизации потенциальной энергии в режиме, обеспечивающем сохранение объема и заданной температуры (NVT-термостата), при температурах в интервале 300–900 K, поскольку, согласно имеющимся в литературе оценкам [5], температура в области филамента в процессе работы мемристора может достигать максимальных значений, лежащих в этом интервале. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом Терсоффа, модифицированным для SiO₂ [8]. Временной шаг в процессе интегрирования уравнений движения был равен 10^{-4} ps , а полное время моделирования составляло $\sim 10 \text{ ns}$, т.е. на пять порядков больше типичного периода тепловых колебаний. Расчет проводился на вычислительном кластере ННГУ им. Н.И. Лобачевского с использованием программного кода LAMMPS [9].

Для оценки характера структурных изменений, происходящих в области филамента с высоким содержанием кислородных вакансий при различных температурах, строились парциальные радиальные функции распределения (РФР) атомов кремния. Эти функции для тех же температур сравнивались с РФР, рассчитанными в отсутствие вакансий. Для устранения влияния колебательного движения атомов при расчете РФР использовались усредненные („статические“) координаты атомных

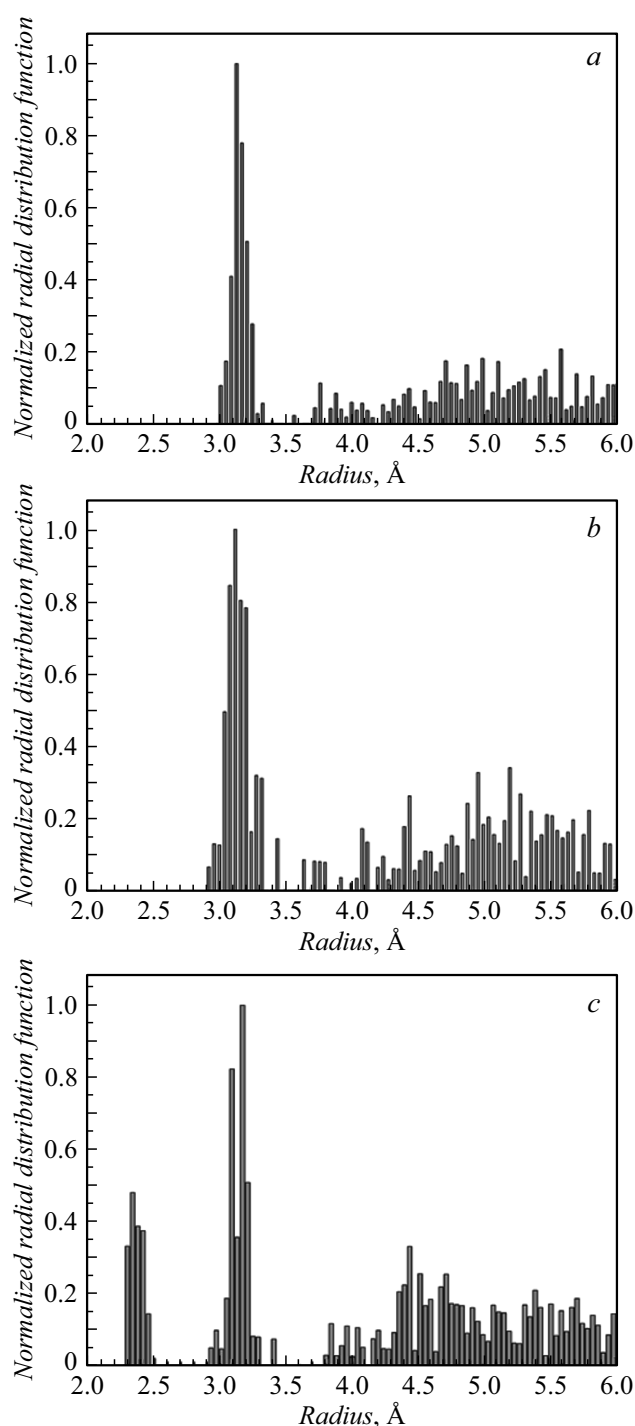


Рис. 2. РФР, нормированные на максимальные значения радиальной функции распределения узлов кремния, в моделируемой области размером $14 \times 14 \times 14 \text{ \AA}$ без вакансий при температурах 300 (a) и 900 К (b), а также с 24 вакансиями при температуре 900 К (c).

узлов, полученные для последних 10^4 временных шагов расчета.

На рис. 2 в виде гистограмм приведены РФР, нормированные на максимальные значения этой функции, для модельного объема без вакансий при температурах 300

и 900 К и с вакансиями при температуре 900 К. Отчетливо видно, что высокая концентрация вакансий привела к значительной перестройке взаимного расположения атомов. При этом после перестройки значение среднего межатомного расстояния для первой координационной сферы весьма близко к значению длины межатомной связи в кристаллическом кремнии (2.34 \AA). Такую трансформацию структуры можно трактовать как начальный этап формирования кремниевых нанокластеров — так называемых прекурсоров. Результаты расчетов показали нарастание степени указанной трансформации с увеличением температуры. В отсутствие вакансий образования прекурсоров не наблюдается, но с ростом температуры имеет место ожидаемое уширение пика РФР.

Интервал времени ($\sim 10 \text{ ns}$), за который произошло образование прекурсоров, дает основание считать, что обнаруженная в модельном эксперименте трансформация структуры имеет место и в реальных филаментах, тем более что времена, характерные для формовки и переключения, во много раз больше [10].

В ряде работ [11,12] отмечена и экспериментально подтверждена важная роль нанокластеров кремния в процессах переключения в условиях отклонения их состава от стехиометрического (недостаток кислорода). Результаты расчета подтверждают возможность образования нанокластеров кремния в тонких пленках оксида кремния, используемых в мемристивных структурах.

Полученные результаты свидетельствуют также о возможности управления параметрами мемристоров на основе SiO_2 методом ионной имплантации за счет контролируемого введения не только кислородных вакансий, но и избыточных атомов кремния.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-37-00456.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Lee J.S., Lee S., Noh T.W. // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2. N 3. P. 031303 (1–57). DOI: 10.1063/1.4929512
- [2] Ерохин В.В. Органические мемристорные приборы и нейроморфные системы. Автореф. докт. дис. М.: НИЦ „Курчатовский институт“, 2018. 42 с.
- [3] Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. N 43. P. 1801187 (1–21). DOI: 10.1002/adma.201801187
- [4] Gao D.Z., El-Sayed A.-M., Shluger A.L. // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. N 50. P. 505207 (1–7). DOI: 10.1088/0957-4484/27/50/505207

- [5] *Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D., Kirsch P., Vandelli L., Padovani A., Larcher L., McKenna K., Shluger A., Iglesias V., Porti M., Nafria M.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. N 12. P. 124518 (1–12). DOI: 10.1063/1.3671565
- [6] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.srim.org/>
- [7] *Cruz-Chu E.R., Aksimentiev A., Schulten K.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 43. P. 21497–21508. DOI: 10.1021/jp063896o
- [8] *Munetoha Sh., Motooka T., Moriguchi K., Shintani A.* // *Comp. Mater. Sci.* 2007. V. 39. N 2. P. 334–339. DOI: 10.1016/j.commatsci.2006.06.010
- [9] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://lammmps.sandia.gov/>
- [10] *Montesi L., Buckwell M., Zarudnyi K., Garnett L., Hudziak S., Mehonic A., Kenyon A.J.* // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2016. V. 15. N 3. P. 428–434. DOI: 10.1109/tnano.2016.2539925
- [11] *Manolov E., Paz-Delgadillo J., Dzhurkov V., Nedev N., Nesheva D., Curiel-Alvarez M., Valdez-Salas B.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1186. P. 012023 (1–6). DOI: 10.1088/1742-6596/1186/1/012023
- [12] *Гисматулин А.А., Камаев Г.Н.* // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. В. 11. С. 73–81.