

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 79—87.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-79-87

УДК 621.315.55

Моделирование вольт–амперной характеристики мемристора $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ при различной толщине токопроводящего канала

© 2021 г. А. Н. Алёшин¹, Н. В. Зенченко¹, О. А. Рубан¹✉

¹ *Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники
имени В.Г. Мокерова Российской академии наук,
Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия*

✉ Автор для переписки: mtux.05@mail.ru

Аннотация. Методом конечных элементов и с использованием в качестве математического базиса уравнений Максвелла в стационарном состоянии проведено моделирование работы биполярного мемристора $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$, что позволило изучить влияние толщины токопроводящего канала на форму вольт–амперной характеристики. За токопроводящий канал принималась обогащенная ионами Hf фаза HfO_x ($x < 2$), имеющая структуру фазы Магнели, и, соответственно, обладающая повышенной электропроводностью. Разработан механизм образования, роста и растворения фазы HfO_x в условиях биполярного режима работы мемристора, который позволяет управлять потоками кислородных вакансий. Токопроводящий канал имел форму цилиндра с радиусом, варьируемым в пределах 5—10 нм. Показано, что с увеличением толщины канала увеличивается и площадь гистерезисных петель вольт–амперной характеристики, что связано с возрастающей энергетической нагрузкой при работе мемристора. Разработана модель, которая позволяет проводить количественные расчеты и, следовательно, может быть использована при конструировании биполярных мемристоров для оценки тепловых потерь во время их работы.

Ключевые слова: уравнения Максвелла, метод конечных элементов, биполярный режим, проводящая фаза, тепловые потери

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19–29–03003 МК.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между ними.

Для цитирования: Алёшин А.Н., Зенченко Н.В., Рубан О.А. Моделирование вольт-амперной характеристики мемристора $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ при различной толщине токопроводящего канала. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 79—87. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-79-87>

Simulation of TiN/HfO₂/Pt memristor I–V curve for different conductive filament thickness

A. N. Aleshin¹, N. V. Zenchenko¹, O. A. Ruban¹,✉

¹ *Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS,
7, Bd 5, Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia*

✉ *Corresponding author: myx.05@mail.ru*

Abstract. The operation of the TiN/HfO₂/Pt bipolar memristor has been simulated by the finite elements method using the Maxwell steady state equations as a mathematical basis. The simulation provided knowledge of the effect of conductive filament thickness on the shape of the I–V curve. The conductive filament has been considered as the highly conductive Hf ion enriched HfO_x phase ($x < 2$) whose structure is similar to a Magneli phase. In this work a mechanism has been developed describing the formation, growth and dissolution of the HfO_x phase in bipolar mode of memristor operation which provides for oxygen vacancy flux control. The conductive filament has a cylindrical shape with the radius varying within 5–10 nm. An increase in the thickness of the conductive filament leads to an increase in the area of the hysteresis loop of the I–V curve due to an increase in the energy output during memristor operation. A model has been developed which allows quantitative calculations and hence can be used for the design of bipolar memristors and assessment of memristor heat loss during operation.

Keywords: Maxwell equations, finite elements method, bipolar mode, conductive phase, heat loss

Acknowledgments: The work was carried out with financial support from the Russian Basic Research Fund, Grant No. 19–29–03003 MK.

For citation: Aleshin A.N., Zenchenko N.V., Ruban O.A. Simulation of TiN/HfO₂/Pt memristor I–V curve for different conductive filament thickness. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 79–87. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-79-87>

Введение

В настоящее время активно ведутся разработки таких новых компьютерных технологий, как квантовые компьютеры и нейроморфные системы. Нейроморфная система представляет собой искусственный объект, который имитирует работу человеческого мозга. Принцип действия подобной системы заключается в «запоминании» новой информации путем изменения проводимости контактов между искусственными нейронами (синапсами). Один из возможных вариантов реализации подобной системы — массив мемристоров. Мемристор представляет собой функциональное устройство с двумя электродами. В процессе его работы на верхний электрод мемристора подается постоянное напряжение различного знака, а нижний электрод заземляется. В большинстве случаев в качестве рабочего тела мемристора используют оксиды переходных металлов: TiO₂, HfO₂, NiO, Ta₂O₅. После отключения напряжения мемристор не изменяет своего состояния и, таким образом, «запоминает» последнее значение сопротивления. В процессе работы мемристора происходит переключение ре-

жима его работы из высокоомного состояния HRS (**HRS** — *High Resistance State*) в низкоомное LRS (**LRS** — *Low Resistance State*) и обратно. Принцип переключения режима работы мемристора реализуется за счет образования и разрушения в его рабочем теле токопроводящих каналов (**ТК**). Такие каналы представляют области повышенной проводимости в виде или кластеров положительно заряженных кислородных вакансий со специфическими механизмами переноса электрических зарядов [1], или отдельной фазы, обладающей более высокой проводимостью по сравнению с рабочим телом мемристора [2–4]. К образующимся в виде ТК фазам относятся обогащенная ионами титана фаза Магнели Ti₄O₇ [2], упорядоченная в структурном отношении фаза HfO_x ($x < 2$) [3], а также фаза TaO_x [4]. Для двух последних фаз точное содержание ионов кислорода в них не определено, однако, подобно фазе Магнели, обе эти фазы обогащены ионами Hf [3] или Ta [4] соответственно. Экспериментальные исследования электропроводности фазы Ti₄O₇, выполненные на массивных образцах, показали, что в этом веществе происходит ряд фазовых переходов по типу металл—полупроводник с реализацией

проводимости металлического типа в интервале температур 150—300 К [5, 6]. Что касается фаз HfO_x и TaO_x , то систематических исследований их проводимости на массивных образцах не проводилось. Однако сам факт образования этих фаз в виде ТК и более высокое содержание в них металлических ионов по сравнению с оксидами HfO_2 и Ta_2O_5 свидетельствуют об их повышенной проводимости металлического типа.

Вольт–амперная характеристика (**ВАХ**) биполярного мемристора образует петлю гистерезиса, что лежит в основе использования этого электротехнического устройства в качестве ячейки с резистивной памятью. Разные ветви ВАХ соответствуют двум разным режимам работы мемристора: LRS и HRS. В работе [7] методом атомно–силовой микроскопии исследовали локальные морфологические изменения в мемристоре на основе TiO_2 , вызванные процедурой электроформовки. Реализация в эксперименте различных по форме ВАХ, измеренных непосредственно в области электрического воздействия, позволила авторам работы [7] сделать вывод о взаимосвязи формы ВАХ и характера повреждений. Можно предположить, что наряду с «внешними» морфологическими изменениями в области ТК, обусловленными воздействием электроформовки, на форму ВАХ также влияет и толщина ТК. Однако какие–либо конкретные сведения о влиянии толщины ТК на форму ВАХ отсутствуют. В то же время толщина ТК может оказаться критически значимой величиной, так как она в значительной степени определяет условия тепловыделения при работе мемристора [8].

Цель работы — изучение влияния толщины токопроводящего канала на форму ВАХ в биполярном мемристоре на основе оксида гафния $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ путем проведения численного моделирования работы мемристора методом конечных элементов при использовании в качестве математического базиса уравнений Максвелла в стационарном состоянии. Такой подход можно квалифицировать как моделирование ВАХ из «первых принципов». За ТК принимали обогащенную Hf фазу HfO_x ($x < 2$). Оксид гафния широко используется при создании биполярных мемристоров, в которых, в отличие от мемристоров на базе оксида титана, используется более широкий спектр пар электродов: $\text{Hf}–\text{TiN}$ [3, 9], $\text{Pt}–\text{TiN}$ [10], $\text{TiN}–\text{TiN}$ [11, 12], $\text{Ni}–\text{TaN}$ [13], что облегчает подбор электродов при модельном описании работы биполярного мемристора.

Модель мемристора

Уравнения Максвелла для стационарного случая имеют вид

$$\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E}; \operatorname{div} \mathbf{i} = 0; \mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi; \operatorname{div} \mathbf{E} = \rho / \varepsilon \varepsilon_0, \quad (1)$$

где $\mathbf{i}$ — вектор плотности электрического тока; σ — удельная электропроводность; $\mathbf{E}$ — вектор напряженности электрического поля; φ — электрический потенциал; ε_0 — электрическая постоянная; ε — относительная диэлектрическая постоянная; ρ — плотность электрического заряда. Уравнения Максвелла позволяют рассчитать протекающий в мемристоре электрический ток I в зависимости

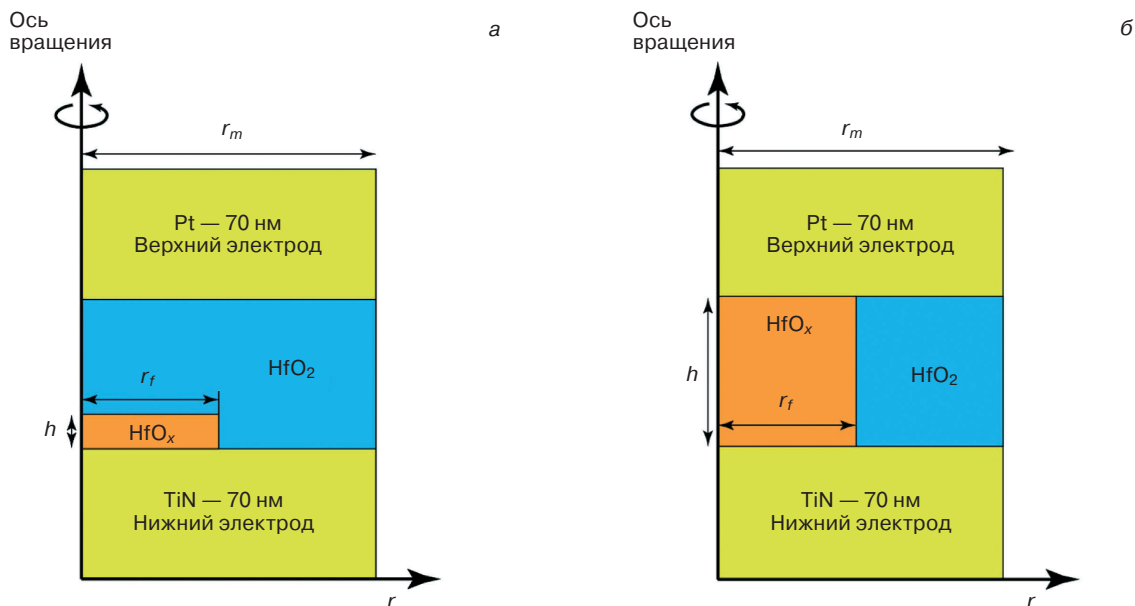


Рис. 1. Схематическое изображение конечно–элементной модели в цилиндрической системе координат: а — начало формирования токопроводящего канала; б — полностью сформированный токопроводящий канал. r_f , r_m — радиусы токопроводящего канала и мемристора соответственно

Fig. 1. Schematic diagram of finite elements model in cylindrical coordinate system: (a) start of conductive filament formation; (b) complete conductive filament. r_f and r_m are conductive filament and memristor radii, respectively

от подаваемого на верхний электрод мемристора напряжения U при различной высоте ТК. При моделировании мемристор рассматривался как конденсатор, состоящий из двух электродов, между которыми располагался слой HfO_2 .

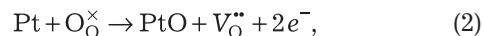
Модель мемристора была построена в цилиндрической системе координат (рис. 1). Радиус r_f растущего в виде цилиндра слоя фазы HfO_x варьировался в пределах 5–10 нм, при этом радиус всей цилиндрической конструкции $r_m = 2r_f$. Высота слоя HfO_2 принималась равной 5 нм, а высота ТК h варьировалась в пределах 0–5 нм. Высота верхнего и нижнего электродов мемристора составляла 70 нм. При достижении $h = 5$ нм электрическая цепь замыкалась, мемристор переходил в низкоомное состояние LRS, а протекающий в цепи ток подчинялся закону Ома. Принятые в модели размеры элементов конструкции мемристора соответствуют реально создаваемым объектам [3, 9–11]. Толщину ТК при моделировании варьировали в пределах размеров структурных дефектов, образующихся при электроформовке мемристоров [2–4, 14].

На рис. 2 показана сетка конечных элементов, построенная для описанной выше конструкции мемристора и соответствующая системе уравнений Максвелла для стационарного случая. Поведение отдельных элементов сетки рассматривалось как результат линейного взаимодействия соседних узлов под действием внешних сил (напряженности электрического поля) и описывалось соответствующими матричными уравнениями [15]. Минимальный размер ячейки в токопроводящем канале составил 0,2 нм, а в остальных областях модели — 4 нм. Подобный выбор параметров сетки обусловлен высокими градиентами плотности тока и электрического поля, которые потенциально могли возникнуть при значениях h , близких к краевым. Приведенная на рис. 2 конечно-элементная сетка была построена в программной среде Comsol.

Выбор материала для электродов мемристора

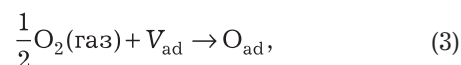
Материалом для верхнего электрода служила платина Pt, а для нижнего — нитрид титана TiN. Выбор платины в качестве верхнего электрода основывался на ее универсальных свойствах. В разных условиях платина может как блокировать ионы кислорода [16], так и пропускать их через электрод (т. е. быть прозрачной) [17], что способствует протеканию окислительно-восстановительных реакций в области границы раздела «платина — оксид переходного металла», которые играют важную роль при работе мемристоров [8, 17], регулируя скорость вакансионных потоков. Платина, обладая степенью окисления «+2» (при соответствующей энергии ионизации 18,56 эВ), под действием положительного

электрического потенциала вступает в химическую реакцию с анионами кислорода HfO_2 , которая в обозначениях Крёгера [18] имеет вид:



где $\text{O}_\text{O}^\times$ — узловый анион кислорода (согласно представлениям Ф. Крёгера [18], изначально узловые катионы и анионы в решетке ионного кристалла находятся в нейтральном состоянии); $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ — положительно заряженная кислородная вакансия.

Важным обстоятельством использования Pt в качестве верхнего электрода мемристора на основе оксида гафния является ее способность проявлять свойства катализатора, разлагая в силу хемосорбции молекулы адсорбированного на ее поверхности газа. Согласно работе [17], хемосорбция молекул кислорода, находящихся в воздухе, протекает в соответствии со следующей реакцией:



где V_ad — вакантное адсорбционное место в платине; O_ad — адсорбированный нейтральный атом (адатом) кислорода. В результате диффузии адатома кислорода в глубь платинового электрода (происходящей преимущественно по границам зерен) на поверхности платины остается вакантное адсорбционное место. Адатом кислорода, захватывая на своем пути электроны из зоны проводимости платины, приобретает отрицательный заряд и далее путем рекомбинации с имеющейся в приповерхностной области

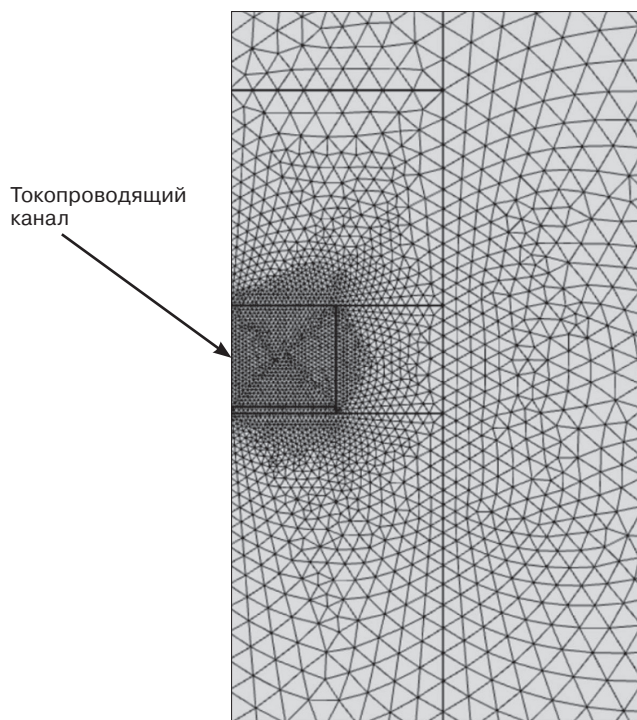


Рис. 2. Конечно-элементная сетка в области токопроводящего канала

Fig. 2. Finite elements array in the vicinity of conductive filament

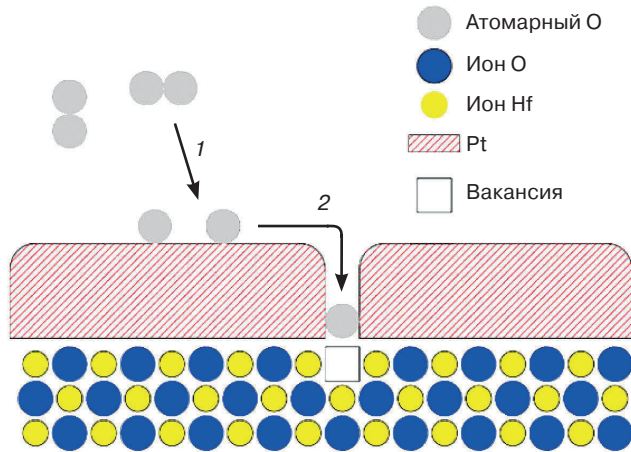
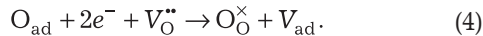


Рис. 3. Графическое изображение последовательных стадий процесса вторичного окисления (обусловленного каталитическими свойствами платины) в прилегающей к аноду области рабочего тела мемристора на основе оксида гафния:

1 — стадия хемосорбции молекул кислорода на поверхности Pt-электрода; 2 — миграция адатома кислорода в глубь Pt-электрода

Fig. 3. Graphical representation of process stage sequence for secondary oxidation (caused by catalytic effect of platinum) in anode region of hafnium oxide memristor working body. (1) is stage of oxygen molecule chemisorptions on Pt surface and (2) is oxygen adatom migration inward Pt electrode

положительно заряженной кислородной вакансией превращается в нейтральный узловой анион. Соответствующая реакция имеет следующий вид [17]:



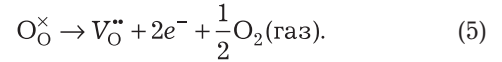
Таким образом, каталитические способности Pt приводят к вторичному окислению оксида гафния, т. е. к процессу замещения образованных в результате протекания реакции (2) кислородных вакансий ионами кислорода, резервуаром для которых является окружающая среда. Процесс вторичного окисления иллюстрирует рис. 3. При приложении к верхнему Pt-электроду отрицательного напряжения скорость обмена адатома кислорода, имеющего два захваченных электрона, с положительно заряженной кислородной вакансией в силу законов электростатики возрастает. Используемый в качестве нижнего электрода нитрид титана в рамках рассматриваемой модели обладал инертными свойствами.

Формирование, рост и растворение токопроводящего канала

В работе [3] вопросы, связанные с кристаллографическим строением фазы HfO_x , не рассматривались. В то же время понятно, что обогащения ионами Hf исходной решетки HfO_2 можно достичь двумя путями:

- прямой заменой части ионов кислорода на ионы гафния;
- увеличением числа кислородных вакансий.

Мы предполагали, что при формировании фазы HfO_x обогащение исходной решетки HfO_2 ионами Hf осуществляется по второй схеме. Механизм образования кислородной вакансии в решетке ионного кристалла описывается реакцией



Результатом такой реакции является поступление двух свободных электронов в зону проводимости, что обуславливает возрастание проводимости металлического типа в образующейся при работе мемристора фазе HfO_x . При достаточном количестве кислородных вакансий и условии упорядоченного строения вакансионной подсистемы (что является отличительной чертой фаз Магнели Ti_nO_{2n-1} [19]) фаза HfO_x в структурном отношении должна быть похожа на фазы типа Ti_nO_{2n-1} , что способствует реализации механизма электронной проводимости металлического типа.

Работа мемристора определялась двухполярным сигналом треугольного профиля (рис. 4). На участке I двухполярного сигнала непрерывно генерируемые в области Pt-электрода кислородные вакансии в результате дрейфа собираются в области инертного TiN-электрода (в данном случае являющегося катодом) и таким образом создают предпосылки для образования и роста обедненной в отношении кислорода фазы HfO_x . На участках II и III сигнала, вплоть до подачи на верхний Pt-электрод мемристора максимального (по абсолютной величине) отрицательного напряжения,

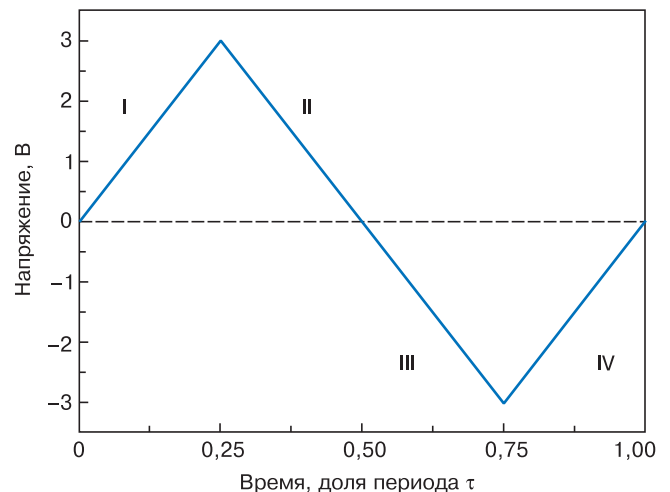


Рис. 4. Двухполярный сигнал треугольного профиля, развернутый во времени с периодом τ и подаваемый на верхний электрод мемристора при моделировании ВАХ.

I–IV — различные участки сигнала, соответствующие положительному (I и IV) и отрицательному (II и III) склонам профиля

Fig. 4. Time-deconvoluted triangular shape bipolar signal with period τ fed to memristor top electrode for I–V curve simulation. I–IV are different sections of signal corresponding to positive (I and IV) and negative (II and III) signal slopes

сформированный на участке I электрического сигнала ТК (фаза HfO_x) в силу инерционности процессов фазообразования оставался стабильным. При этом на участке II сигнала генерация кислородных вакансий продолжалась, вследствие чего в ТК образовались избыточные вакансии (по отношению к концентрации «структурных» кислородных вакансий в фазе HfO_x). При смене полярности напряжения на Pt-электроде избыточные вакансии, образующиеся на участке II сигнала, будут нивелированы на участке III сигнала, так как в этом случае в области, прилегающей к Pt-электроду, усиливается процесс вторичного окисления и в системе начинают работать дополнительные вакансионные стоки. На участке IV в ТК (в силу продолжающейся работы вакансионных стоков) вакансионные потоки, направленные от инертного TiN-электрода к Pt-электроду, захватывают «структурные» кислородные вакансии, что приводит к растворению фазы HfO_x .

Предложенный механизм перехода работы мемристора в режим LRS, основанный на образовании и росте токопроводящей фазы HfO_x , относится к гетерогенным процессам, которые характеризуются различными стадиями, которые могут происходить как последовательно, так и параллельно [20]. Важный аспект гетерогенных процессов — это то обстоятельство, что одна из стадий процесса является, как правило, лимитирующей [20]. Принимая во внимание, что процесс дрейфа вакансий естественным образом связан со скоростью роста фазы HfO_x (в простейшем случае $h = vt$, где v — скорость дрейфа вакансий; t — время), необходимо выяснить, при каких условиях процесс превращения фазы HfO_2 в фазу HfO_x может быть исключен из анализа проблемы. Наиболее разработаны в плане теоретического описания двухстадийные гетерогенные процессы. Рассматриваемый случай можно охарактеризовать двумя последовательными стадиями: дрейфом кислородных вакансий и стадией образования фазы HfO_x .

Будем считать, что образование фазы HfO_x в области катода происходит в результате химической реакции первого порядка $\text{HfO}_2 \rightarrow \text{HfO}_x$, скорость которой ω_2 подчиняется уравнению $\omega_2 = kc_x$, где k — постоянная скорости реакции, $[k] = \text{с}^{-1}$; c_x — равновесная концентрация кислородных вакансий в фазе HfO_x , выраженная в молярных долях. Так как при образовании фазы HfO_x происходит определенный расход кислородных вакансий, необходимым условием протекания реакции $\text{HfO}_2 \rightarrow \text{HfO}_x$ является неравенство $c_0 > c_x$, где c_0 — концентрация кислородных вакансий вдали от границы раздела двух фаз. Это условие приводит к концепции узкого пограничного слоя, примыкающего к границе раздела, в котором скорость подвода вещества характеризуется коэффициентом массопереноса β ($[\beta] = \text{с}^{-1}$). При этом скорость подвода вещества

ω_1 в пограничном слое определяется выражением $\omega_1 = \beta(c_0 - c_x)$. Если подвод вакансий к границе раздела является лимитирующей стадией процесса ($\beta \ll k$), то в стационарном случае ($\omega_1 = \omega_2$) $\omega_2 = \beta c_0$ [20], т. е. образование фазы HfO_x определяется исключительно условиями внешнего массопереноса. Таким образом, в стационарном случае скорость реакции $\text{HfO}_2 \rightarrow \text{HfO}_x$ можно исключить из анализа процесса, и базовым выражением для моделирования ВАХ будет выражение для скорости дрейфа кислородных вакансий в электрическом поле. Следует отметить, что наложенные нами ограничения на процесс образования фазы HfO_x (лимитирующий характер стадии подвода вакансий к границе раздела фаз и стационарность процесса в целом) являются общепринятыми и не противоречат представлениям о природе гетерогенных процессов.

Построение вольт-амперной характеристики

Общее выражение для скорости дрейфа заряженных вакансий v под действием электрического поля E имеет вид [21]

$$v = \frac{2D_v}{a} \sinh\left(\frac{qaE}{2k_B T}\right), \quad (6)$$

где a — период кристаллической решетки; D_v — коэффициент диффузии кислородных вакансий; q — заряд кислородной вакансии; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Введя характерную величину электрического поля $E_0 = 2k_B T / qa$, а также используя такую кинетическую константу дрейфующей в электрическом поле вакансии, как подвижность m_v ($m_v = qD_v / k_B T$), выражение (6) можно представить в виде

$$v = m_v E_0 \sinh\left(\frac{E}{E_0}\right), \quad (7)$$

который удобен для моделирования. Для миграции кислородных вакансий в оксиде гафния при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) $E_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ В/м}$, что для рассматриваемой модели мемристора соответствует напряжению $U_0 = 0,25 \text{ В}$. Величину E_0 обычно используют для характеристики электрических полей, при которых работает то или иное электротехническое устройство. Для слабых электрических полей напряженность поля E много меньше величины E_0 ($E \ll E_0$), в то время как поля, для которых справедливо соотношение $E \approx E_0$, следует относить к сильным полям [22]. Для наших целей выражение (7) необходимо переформатировать, связав v с переменной U .

Выражение для высоты слоя фазы HfO_x в зависимости от времени, $h = vt$, справедливо при постоянном значении U . В случае представления h в виде двухпараметрической функции $h = h(U, t)$ (что соответствует поставленной задаче), и учитывая, что

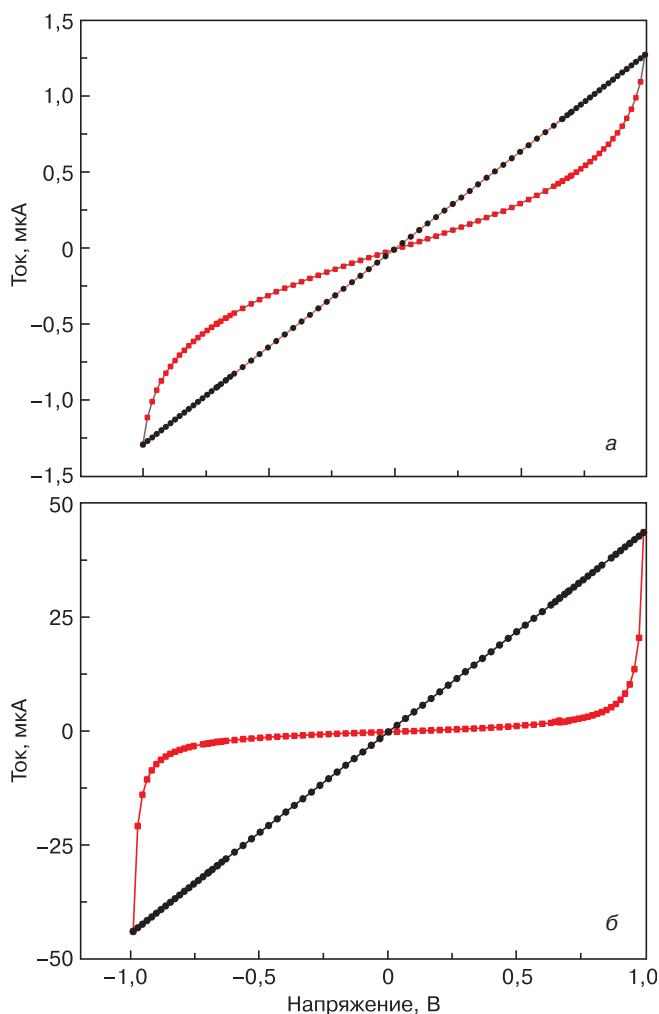


Рис. 5. Модельные ВАХ мемристора на основе оксида гафния для двух ТК, каждый из которых имеет форму цилиндра (моделирующего фазу HfO_x) с радиусами r_f , равными 5 (а) и 10 (б) нм. Красным цветом обозначены ветви ВАХ, соответствующие работе мемристора в режиме HRS, черным — в режиме LRS

Fig. 5. Simulated I-V curves of hafnium oxide based memristor for two conductive filaments having cylindrical shapes (simulating HfO_x phase) with radii r_f of (a) 5 and (б) 10 nm. Red I-V curve branches correspond to HRS memristor operation mode and black one, to LRS memristor operation mode

$y = \sinh(U/U_0)$ имеет экспоненциальный характер, выражение $h = h(U, t)$ можно представить в виде

$$h = K_0 \sinh\left(\frac{U}{U_0}\right), \quad (8)$$

где K_0 — полуэмпирическая константа, включающая в себя характерное время рабочего цикла мемристора. Использование выражения (8) при расчете ВАХ позволяет исключить время из задачи.

Для биполярных мемристоров на основе HfO_2 напряжение переключения в состояние LRS составляет 1,0—1,5 В [3, 9—12]. При моделировании мы ограничивались напряжением переключения, равным 1,0 В. Подставляя в уравнении (8) $h = 5$ нм и $U = 1,0$ В, получаем $K_0 = 0,183$ нм. Это значение K_0 использовали при расчете тока I при всех значениях

U и для любых линейных (в рамках сделанных ограничений) размеров мемристора. Данные об электрических и диэлектрических свойствах веществ (TiN , Pt , HfO_2 и HfO_x), определяющих архитектуру мемристора [23, 24], представлены в таблице. Расчетные ВАХ (для ТК различного диаметра) показаны на рис. 5. Из рис. 5 видно, что ВАХ имеют вид петли гистерезиса. На участках II и III сигнала наличие в структуре мемристора ТК с металлическим типом проводимости обеспечивало выполнение закона Ома.

Свойства веществ, используемых в модели [23, 24] [Properties of materials used in model]

Вещество	Удельная электропроводность, См/м	Относительная диэлектрическая постоянная
TiN	10^6	-10^6
HfO ₂	9	25
HfO _x	$2 \cdot 10^{4*}$	-10^6
Pt	$5 \cdot 10^6$	-10^6

* Значение σ для фазы HfO_x было рассчитано на основании ВАХ, приведенной в работе [9] и в соответствии с данными о размерах ТК, приведенными в работе [3].

Характер изменения ВАХ на участках I и IV сигнала близок к экспоненциальному. Для $r_f = 5$ нм ВАХ характеризуется максимальным значением тока соответствия 1,5 мкА, а для $r_f = 10$ нм — 45 мкА. При различных толщинах ТК при приложении одного и того же сигнала в мемристорах протекает различный ток, причем не только в состоянии LRS, но и в состоянии HRS. Таким образом, модельная ВАХ чувствительна к толщине ТК и, следовательно, разработанная модель позволяет учитывать не только «прямую» связь между током и напряжением, но и влияние толщины ТК на протекающий в мемристорах ток. Последнее обстоятельство представляется важным при конструировании мемристора в связи с анализом тепловых потерь при его работе.

Заключение

Проведено моделирование работы биполярного мемристора на основе оксида гафния методом конечных элементов при использовании в качестве математического базиса уравнений Максвелла для стационарного случая. Токопроводящий канал представлял собой фазу HfO_x , обладающую металлическим типом проводимости. Режим работы мемристора состоял из четырех последовательных временных интервалов, соответствующих различным участкам двухполярного сигнала треугольного профиля. Моделирование проводили при различной толщине ТК, которую варьировали в пределах 5—10 нм. Модельные ВАХ мемристора имели вид петли гистерезиса, что соответствует известным

экспериментальным данным, причем большей толщине ТК соответствовали более широкие гистерезисные петли, что свидетельствует о возрастающей энергетической нагрузке при работе мемристора. На участках I и IV двухполярного сигнала зависимость тока $I(U)$ имела экспоненциальный характер, а на участках II и III выполнялся закон Ома. В зависимости от толщины ТК в одном и том же интервале напряжения в мемристоре протекал различный ток, причем не только в состоянии LRS, но и в состоянии HRS. Описанная процедура расчета ВАХ может быть полезной для анализа тепловых потерь при работе мемристора.

Библиографический список

1. 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. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties. *J. Appl. Phys.*, 2011; 110(12): 124518. <https://doi.org/10.1063/1.3671565>
2. Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.-S., Park G.-S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*, 2010; 5(2): 148—153. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.456>
3. Privetera S., Bersuker G., Butcher B., Kalantarian A., Lombardo S., Bongiorno C., Geer R., Gilmer D.C., Kirsch P.D. Microscopy study of the conductive filament in HfO_2 resistive switching memory devices. *Microelectronic Engineering*, 2013; 109: 75—78. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.03.145>
4. Miao F., Strachan J.P., Yang J.J. Zhang M.-X., Goldfarb I., Torrezan A.C., Eschbach P., Kelley R.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor. *Advanced Materials*, 2011; 23(47): 5633—5640. <https://doi.org/10.1002/adma.201103379>
5. Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides. *Phys. Rev.*, 1969; 187(3): 828—833. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.187.828>
6. Lakkis S., Schlenker C., Chakraverty B.K., Buder R., Marezio M. Metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance. *Phys. Rev. B*, 1976; 14(4): 1429—1440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.1429>
7. Münstermann R., Yang J.J., Strachan J.P., Medeiros-Ribeiro G., Dittmann R., Waser R. Morphological and electrical changes in TiO_2 memristive devices induced by electroforming and switching. *Phys. Status Solidi RRL*, 2010; 4(1–2): 16—18. <https://doi.org/10.1002/pssr.200903347>
8. Kim K.M., Jeong D.S., Hwang C.S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook. *Nanotechnology*, 2011; 22(25): 254002. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254002>
9. Wouters D.J., Zhang L., Fantini A., Degraeve R., Goux L., Chen Y.-Y., Govorenau B., Kar G.S., Groeseneken G.V., Jurczak M. Analysis of complementary RRAM switching. *IEEE Electron Device Letters*, 2012; 33(8): 1186—1188. <https://doi.org/10.1109/LED.2012.2198789>
10. Goux L., Chen Y.-Y., L. Pantisano L., Wang X.-P., Groeseneken G., Jurczak M., Wouters D.I. On the gradual unipolar and bipolar resistive switching of $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ memory systems. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010; 13(6): G54—G56. <https://doi.org/10.1149/1.3373529>
11. Nardi F., Larentis S., Balatti S., Gilmer D.C., Ielmini D. Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM — part I: experimental study. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2012; 59(9): 2461—2467. <https://doi.org/10.1109/TED.2012.2202319>
12. Egorov K.V., Kirtaev R.V., Lebedinskii Yu.Yu., Markeev A.M., Matveyev Yu.A., Orlov O.M., Zablotskiy A.V., Zenkevich A.V. Complementary and bipolar regimes of resistive switching in $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ stacks grown by atomic-layer deposition. *Phys. Status Solidi A*, 2015; 212(4): 809—816. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431674>
13. Voronovskii V.A., Aliev V.S., Gerasimova A.K., Islamov D.R. Conduction mechanisms of $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ memristors. *Materials Research Express*, 2019; 6(7): 076411. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab11aa>
14. Park G.-S., Li X.-S., Kim D.-C., Jung R.-J., Lee M.-J., Seo S. Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film. *Appl. Phys. Lett.*, 2007; 91(22): 222103. <https://doi.org/10.1063/1.2813617>
15. Шурина Э.П., Великая М.Ю., М.П. Федорук М.П. Об алгоритмах решения уравнений Максвелла на неструктурированных сетках. *Вычислительные технологии*, 2000; 5(6): 99—116.
16. Föti G., Jaccoud A., Falgairette C., Comninellis C. Charge storage at the Pt/YSZ interface. *J. Electroceram.*, 2009; 23: 175—179. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9352-7>
17. Jeong D.S., Schroeder H., Breuer U., Waser R. Characteristic electroforming behavior in $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ resistive switching cells depending on atmosphere. *J. Appl. Phys.*, 2008; 104(12): 123716. <https://doi.org/10.1063/1.3043879>
18. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969, 654 с.
19. Liborio L., Harrison N. Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: a first-principles study. *Phys. Rev. B*, 2008; 77(10): 104104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104104>
20. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. М.: ЧеРо, 2001, 232 с.
21. Noman M., Jiang W., Salvador P.A., Skowronski M., Bain J.A. Computational investigations into the operating window for memristive devices based on homogeneous ionic motion. *Appl. Phys. A*, 2011; 102: 877—883. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6270-y>
22. Strukov D.B., Williams R.S. Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin-film memristors. *Appl. Phys. A*, 2009; 94: 515—519. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4975-3>
23. CRC handbook of chemistry and physics. Ed. by D.R. Lide. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2008, 2475 p.
24. Yaws C.L. *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015, 832 p.

References

1. 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. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties. *J. Appl. Phys.*, 2011; 110(12): 124518. <https://doi.org/10.1063/1.3671565>
2. Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.-S., Park G.-S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*, 2010; 5(2): 148—153. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.456>
3. Privetera S., Bersuker G., Butcher B., Kalantarian A., Lombardo S., Bongiorno C., Geer R., Gilmer D.C., Kirsch P.D. Microscopy study of the conductive filament in HfO_2 resistive switching memory devices. *Microelectronic Engineering*, 2013; 109: 75—78. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.03.145>
4. Miao F., Strachan J.P., Yang J.J. Zhang M.-X., Goldfarb I., Torrezan A.C., Eschbach P., Kelley R.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S. Anatomy of a nanoscale conduction

channel reveals the mechanism of a high-performance memristor. *Advanced Materials*, 2011; 23(47): 5633—5640. <https://doi.org/10.1002/adma.201103379>

5. Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides. *Phys. Rev.*, 1969; 187(3): 828—833. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.187.828>

6. Lakkis S., Schlenker C., Chakraverty B.K., Buder R., Marezio M. Metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance. *Phys. Rev. B*, 1976; 14(4): 1429—1440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.1429>

7. Münstermann R., Yang J.J., Strachan J.P., Medeiros-Ribeiro G., Dittmann R., Waser R. Morphological and electrical changes in TiO_2 memristive devices induced by electroforming and switching. *Phys. Status Solidi RRL*, 2010; 4(1–2): 16—18. <https://doi.org/10.1002/pssr.200903347>

8. Kim K.M., Jeong D.S., Hwang C.S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook. *Nanotechnology*, 2011; 22(25): 254002. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254002>

9. Wouters D.J., Zhang L., Fantini A., Degraeve R., Goux L., Chen Y.-Y., Govorenau B., Kar G.S., Groeseneken G.V., Jurczak M. Analysis of complementary RRAM switching. *IEEE Electron Device Letters*, 2012; 33(8): 1186—1188. <https://doi.org/10.1109/LED.2012.2198789>

10. Goux L., Chen Y.-Y., L. Pantisano L., Wang X.-P., Groeseneken G., Jurczak M., Wouters D.I. On the gradual unipolar and bipolar resistive switching of $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ memory systems. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010; 13(6): G54—G56. <https://doi.org/10.1149/1.3373529>

11. Nardi F., Larentis S., Balatti S., Gilmer D.C., Ielmini D. Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM — part I: experimental study. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2012; 59(9): 2461—2467. <https://doi.org/10.1109/TED.2012.2202319>

12. Egorov K.V., Kirtaev R.V., Lebedinskii Yu.Yu., Markeev A.M., Matveyev Yu.A., Orlov O.M., Zablotskiy A.V., Zenkevich A.V. Complementary and bipolar regimes of resistive switching in $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ stacks grown by atomic-layer deposition. *Phys. Status Solidi A*, 2015; 212(4): 809—816. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431674>

13. Voronovskii V.A., Aliev V.S., Gerasimova A.K., Islamov D.R. Conduction mechanisms of $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ memristors. *Materials Research Express*, 2019; 6(7): 076411. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab11aa>

14. Park G.-S., Li X.-S., Kim D.-C., Jung R.-J., Lee M.-J., Seo S. Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film. *Appl. Phys. Lett.*, 2007; 91(22): 222103. <https://doi.org/10.1063/1.2813617>

15. Shurina E.P., Velikaya M.Yu., Fedoruk M.P. On algorithms for the solution of Maxwell equations on non-structured grids. *Computational Technologies*, 2000; 5(6): 99—116. (In Russ.)

16. Föti G., Jaccoud A., Falgairrette C., Comninellis C. Charge storage at the Pt/YSZ interface. *J. Electroceram.*, 2009; 23: 175—179. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9352-7>

17. Jeong D.S., Schroeder H., Breuer U., Waser R. Characteristic electroforming behavior in $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ resistive switching cells depending on atmosphere. *J. Appl. Phys.*, 2008; 104(12): 123716. <https://doi.org/10.1063/1.3043879>

18. Kröger F.A. *The chemistry of imperfect crystals*. North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1964.

19. Liborio L., Harrison N. Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: a first-principles study. *Phys. Rev. B*, 2008; 77(10): 104104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104104>

20. Bokshtein B.S., Mendeleev M.I. *Kratkii kurs fizicheskoi khimii* [Short course of physical chemistry]. Moscow: CheRo, 2001, 232 p. (In Russ.)

21. Noman M., Jiang W., Salvador P.A., Skowronski M., Bain J.A. Computational investigations into the operating window for memristive devices based on homogeneous ionic motion. *Appl. Phys. A*, 2011; 102: 877—883. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6270-y>

22. Strukov D.B., Williams R.S. Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin-film memristors. *Appl. Phys. A*, 2009; 94: 515—519. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4975-3>

23. *CRC handbook of chemistry and physics*. Ed. by D.R. Lide. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2008, 2475 p.

24. Yaws C.L. *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015, 832 p.

Информация об авторах / Information about the authors

Алёшин Андрей Николаевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низко-размерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A^3B^5 », Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова РАН, Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия; e-mail: a.n.aleshin@mail.ru

Зенченко Николай Владимирович — научный сотрудник лаборатории «Исследований и разработок методов моделирования и проектирования наногетероструктурных СВЧ-транзисторов и МИС, и исследования их характеристик в см- и мм-диапазонах», Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова РАН, Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия; e-mail: zenchenko.nikolay@yandex.ru

Рубан Олег Альбертович — старший научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низко-размерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A^3B^5 », Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова РАН, Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия; e-mail: myx.05@mail.ru

Andrey N. Aleshin — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Laboratory for Basic Research of Low-Dimensional Electronic Systems in Nanoheterostructures of A^3B^5 Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, 7–5 Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia; e-mail: a.n.aleshin@mail.ru

Nikolay V. Zenchenko — Researcher, Laboratory of Research and Development of Methods for Modeling and Design of Nanoheterostructure Microwave Transistors and MICs, and Research of Their Characteristics in cm and mm Ranges, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, 7–5 Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia; e-mail: zenchenko.nikolay@yandex.ru

Oleg A. Ruban — Senior Researcher, Laboratory for Basic Research of Low-Dimensional Electronic Systems in Nanoheterostructures of A^3B^5 Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, 7–5 Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia; e-mail: myx.05@mail.ru