

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ /
MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 290—299.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202308.550

УДК 621.315.55

**Активационные процессы при работе
ионного мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$
с самоформирующимся токопроводящим каналом**© 2023 г. А. Н. Алёшин¹, О. А. Рубан^{1,2,✉}

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

² *МИРЭА – Российский технологический университет,
просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: tux.05@mail.ru

Аннотация. В мемристоре ионного типа $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ определена энергия активации двух основных процессов, ответственных за его работу, а именно: энергия активации образования токопроводящего канала и энергия активации деградации мемристора. С помощью измерения вольт–амперных характеристик оценена электропроводность мемристора в низко– и высокоомном режимах работы. Для определения энергии активации использованы закон Аррениуса и положения термодинамики необратимых процессов, в частности второй постулат Онзагера, согласно которому скорость роста необратимой части энтропии стремящейся к равновесию системы пропорциональна сумме произведений протекающих в системе потоков на соответствующую каждому потоку обобщенную термодинамическую силу. За равновесное состояние мемристора принимали состояние, в котором мемристор терял способность функционировать как ячейка резистивной памяти. В качестве потока вещества использовали поток ионов Ag^+ — электромиграцию. Для первого процесса энергия активации составляла 0,24 эВ, а для второго — 1,16 эВ. Разные значения энергии активации отражают различие между агломерационным механизмом формирования токопроводящего канала, типичным для мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$, и «стандартным» механизмом переноса вещества на основе группы точечных дефектов, сопровождающим процесс деградации мемристора.

Ключевые слова: электропроводность, твердый электролит, аморфная матрица, энергия активации, агломерационный механизм

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-03003 МК).

Для цитирования: Алёшин А.Н., Рубан О.А. Активационные процессы при работе ионного мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ с самоформирующимся токопроводящим каналом *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 290—299. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.550>

© 2023 National University of Science and Technology “MISIS”.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Activation processes during operation of an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W ion memristor with a self-directed current-conducting channel

A. N. Aleshin¹, O. A. Ruban^{1,2,✉}

¹ *Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences, 7–5 Nagorny Passage, Moscow 117105, Russian Federation*

² *MIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Ave., Moscow 119571, Russian Federation*

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

Abstract. In an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W ionic type memristor, the activation energy of two main processes responsible for its operation has been determined, namely: the activation energy for the formation of a conductive channel and the activation energy for memristor degradation. By measuring the current–voltage characteristics, the electrical conductivity of the memristor in low– and high–resistance operating modes was assessed. To determine the activation energy, the Arrhenius law and the provisions of the thermodynamics of irreversible processes were used, in particular the second postulate of Onsager, according to which the growth rate of the irreversible part of the entropy of a system tending to equilibrium is proportional to the sum of the products of the flows occurring in the system and the generalized thermodynamic force corresponding to each flow. The equilibrium state of the memristor was taken to be the state in which the memristor lost the ability to function as a resistive memory cell. The flow of Ag⁺ ions – electromigration was used as a substance flow. For the first process, the activation energy was 0.24 eV, and for the second, 1.16 eV. The different values of activation energy reflect the difference between the agglomeration mechanism of formation of a current-conducting channel, typical of an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W memristor, and the “standard” mechanism of substance transfer based on a group of point defects, which accompanies the process of memristor degradation.

Keywords: electrical conductivity, solid electrolyte, amorphous matrix, activation energy, agglomeration mechanism

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 19-29-03003 МК.

For citation: Aleshin A.N., Ruban O.A. Activation processes during operation of an Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W ion memristor with a self-directed current-conducting channel. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 290–299. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.550>

Введение

Мемристоры — это активные элементы, которые характеризуются способностью изменять свою электропроводность в зависимости от приложенного к ним напряжения. В процессе работы мемристора происходит переключение режима 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 ТК форми-

руются в виде или проводящих фаз (например, в мемристорах на основе оксида титана ТК являются фазы Магнели Ti_nO_{2n-1} [1, 2]), или металлических нитей, формирующихся в твердых электролитах (As—S, Ge—Se, Ge—S) при использовании их в виде электролитических ячеек (**ЭЯ**) с активным (Ag, Au, Cu) и инертным (W, Pt) электродами [3, 4]. Мемристоры на основе оксидов переходных металлов классифицируются как мемристоры вакансионного типа (в них в процессе формирования ТК принимают участие кислородные вакансии), а ЭЯ-мемристоры относятся к мемристорам ионного 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: HRS и LRS.

В работах [5, 6] описана термодинамическая модель работы мемристора на основе оксида гафния, в которой были получены соотношения между напряжением «включения» мемристора, рабочим током, протекающим в мемристоре, и термодинамическими свойствами описываемой системы, различные состояния которой определяются различными состояниями ТК. Наряду с использованием методов термодинамики, представляется актуальным определение кинетических констант процессов, протекающих в мемристоре при его работе, в частности определение энергии активации. Связь между термодинамическими свойствами мемристора и энергией активации (точнее энтальпией активации) возникает при описании переходного состояния (например, в рамках теории абсолютных скоростей реакции [7]), в котором находятся дрейфующие в электрическом поле положительно заряженные кислородные вакансии (в мемристорах вакансионного типа) или ионы активного электрода (в мемристорах ионного типа) при преодолении энергетического барьера в процессе элементарного диффузионного акта. Энергия активации процессов массопереноса в твердом теле, в основе которых лежат термически активируемые диффузионные прыжки (например, электромиграция), является

структурно-чувствительной величиной [8], и ее корректное определение позволяет глубже понять механизм структурных изменений, сопровождающих работу мемристора. В мемристорах как вакансионного, так и ионного типа к процессам, важной характеристикой которых является энергия активации, следует отнести процессы формирования ТК и деградации мемристора.

Ниже представлены результаты изучения указанных выше процессов в ионном мемристоре на основе твердого электролита Ge_2Se_3 , находящегося в аморфном состоянии химического вещества с температурой стеклования $340\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. В химическом отношении такой мемристор может быть описан формулой $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$, а Ag и W являются активным и инертным электродами соответственно. Особенностью этого мемристора является самопроизвольный характер формирования ТК [10], и, следовательно, его использование не требует проведения электроформовки. (В работе [10] мемристор $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ был отнесен к мемристорам с самоформирующимся каналом, СФК-мемристорам). Цель работы заключалась в определении энергии активации процессов формирования ТК (в виде серебряной нити) и деградации СФК-мемристора. В экспериментальном отношении исследование сводилось к измерению ВАХ и определению электропроводности СФК-мемристора в состояниях LRS и HRS при разных температурах. Обобщающим моментом для процессов формирования ТК и деградации СФК-мемристора является то обстоятельство, что в их основе лежит электромиграция ионов Ag^+ , которая является базовым для мемристоров ионного типа процессом. Электромиграцию использовали для определения энергии активации деградации на основе применения термодинамики необратимых процессов.

Образцы и методы исследования

Исследовали СФК-мемристоры производства фирмы Knowm Inc. (США). Мемристоры — это двухполюсники в керамических корпусах, конструкция мемристоров описана в работах [10, 11] и показана на рис. 1. Межэлектродное расстояние составляет 15 нм [11]. Слой SnSe является источником ионов Sn^{2+} , присутствие которых в твердом электролите Ge_2Se_3 (ионы Sn^{2+} попадают в твердый электролит в процессе электромиграции) ускоряет процесс консолидации ТК [12, 13]. Согласно работе [10], формирование ТК в СФК-мемристоре основано на образовании в процессе электромиграции агломерационных областей (пространственных скоплений) ионов Ag^+ , которые с течением времени увеличиваются в размерах и перекрываются, образуя единую монолитную серебряную нить.

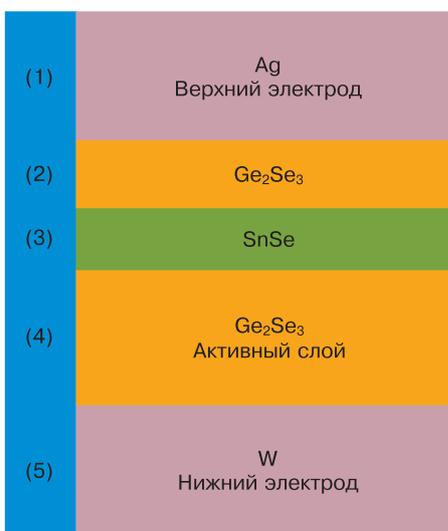


Рис. 1. Последовательность слоев и их функциональное назначение в СФК-мемристоре $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$: активный серебряный электрод (1), спейсер (2), источник ионов Sn^{2+} (3), твердый электролит Ge_2Se_3 (активный слой) (4), инертный вольфрамовый электрод (5). Межэлектродное пространство составляет 15 нм

Fig. 1. Sequence of layers and their functional purpose in a memristor with a self-forming $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ channel: (1) active silver electrode, (2) spacer, (3) Sn^{2+} ion source, (4) Ge_2Se_3 solid electrolyte (active layer), (5) inert tungsten electrode. Interelectrode space is 15 nm

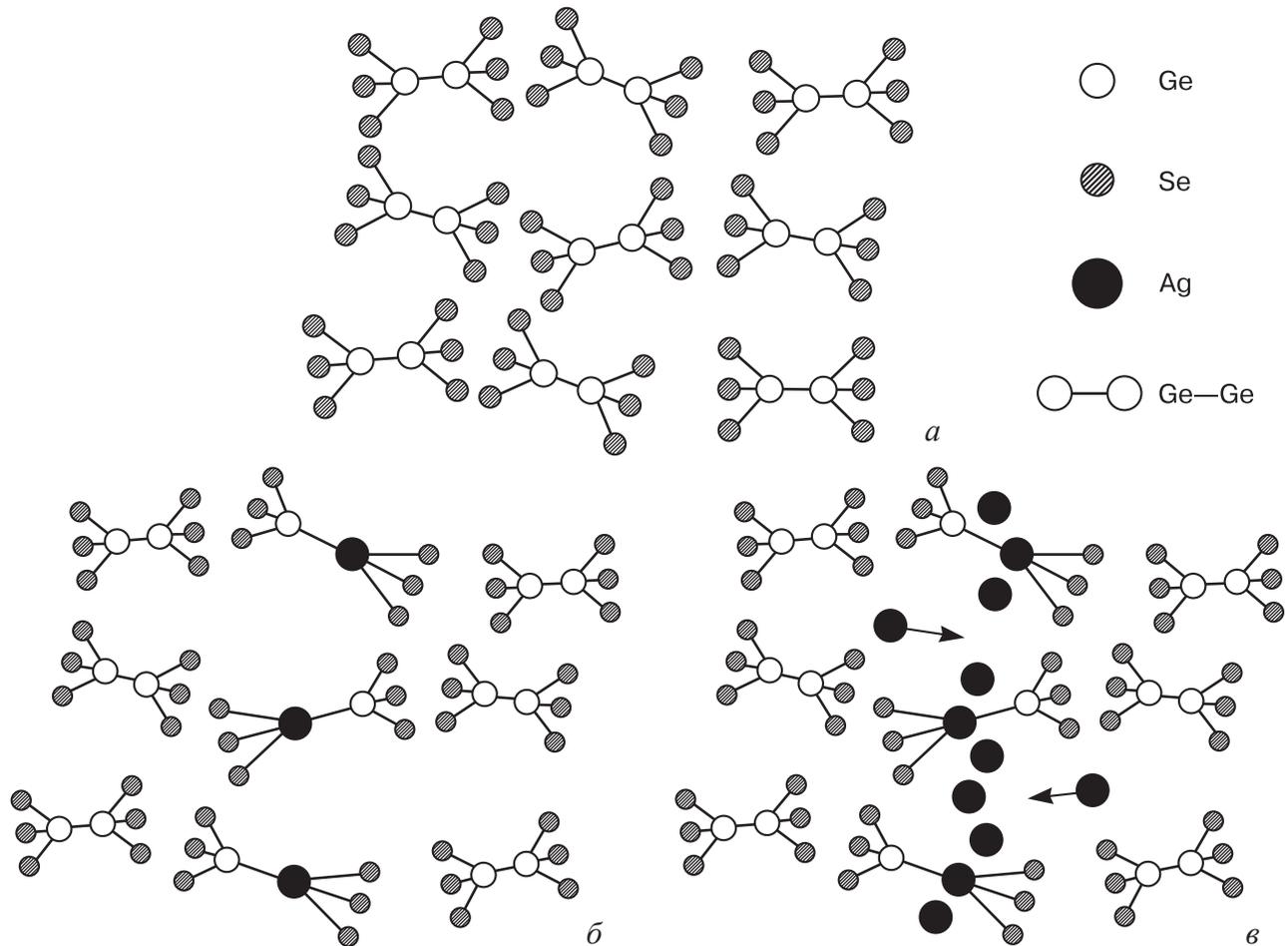


Рис. 2. Схематическое изображение начальных стадий процесса агломерации ионов Ag^+ в аморфной матрице Ge_2Se_3 : а — невозмущенный ближний порядок аморфной матрицы; б — образование микрополости при замене атома Ge на атом Au в одном из димеров Ge—Ge; в — скопление ионов Ag^+ вокруг микрополости. Стрелки — направления перемещения ионов Ag^+ вблизи микрополости из соседних («параллельных») участков аморфной матрицы. Рисунок создан авторами статьи на основе данных работы [10]

Fig. 2. Schematic representation of the initial stages of the process of agglomeration of Ag^+ ions in an amorphous matrix Ge_2Se_3 : (a) unperturbed short-range order of the amorphous matrix; (b) formation of a microcavity when a Ge atom is replaced by an Au atom in one of the Ge—Ge dimers; (c) accumulation of Ag^+ ions around the microcavity. Arrows show the directions of movement of Ag^+ ions near the microcavity from neighboring (parallel) regions of the amorphous matrix. The figure was created by the authors of the article based on data [10]

Процесс формирования ТК на основе механизма перекрытия агломерационных областей показан на рис. 2. Движущей силой образования агломерационных областей являются поля упругих напряжений, возникающие в микрообъемах при замене в процессе электромиграции в димерах Ge—Ge малоразмерных атомов Ge на более крупные атомы Ag. Димеры Ge—Ge — основная структурная единица ближнего порядка в структурных блоках аморфной матрицы Ge_2Se_3 (моделирование кристаллического состояния тонких слоев Ge_2Se_3 выполнено в работе [13]). При замене атома Ge на атом Ag в микрообъемах аморфной матрицы возникают микрополости (см. рис. 2, б), которые являются центрами зарождения агломерационных областей. По мере протекания электромиграции к микрополостям под воздействием упругих напряжений притягиваются мигрирующие ионы Ag^+ из соседних («параллельных») участков

аморфной матрицы (см. рис. 2, в). Таким образом, в СФК-мемристоре отсутствует финальный этап формирования металлической нити, который имеет место в «стандартном» ионном мемристоре, когда электролитические осадки, осаждаемые на инертном электроде, растут в направлении активного электрода [3, 4]. Токпроводящие каналы формируется непосредственно в процессе электромиграции ионов Ag^+ при приложении положительного электрического потенциала к активному Ag-электроду. Число стадий образования ТК в СФК-мемристоре снижено. Данное обстоятельство позволяет реализовать высокую скорость работы СФК-мемристора.

Исследование мемристоров проводили на автоматизированном измерительном стенде, который состоял из осциллографа Tertroniks TDS 2042C, генератора-осциллографа Digilent Analog Discovery 2, а также компьютера для управле-

ния измерительными приборами и обработки результатов. Такая установка позволяет выполнять многократные и непрерывные измерения ВАХ мемристора при различных частотах переключения и температурах. Изучение влияния температуры на работу мемристора проводили в камере климатической установки СМ-60/150 80 ТХ.

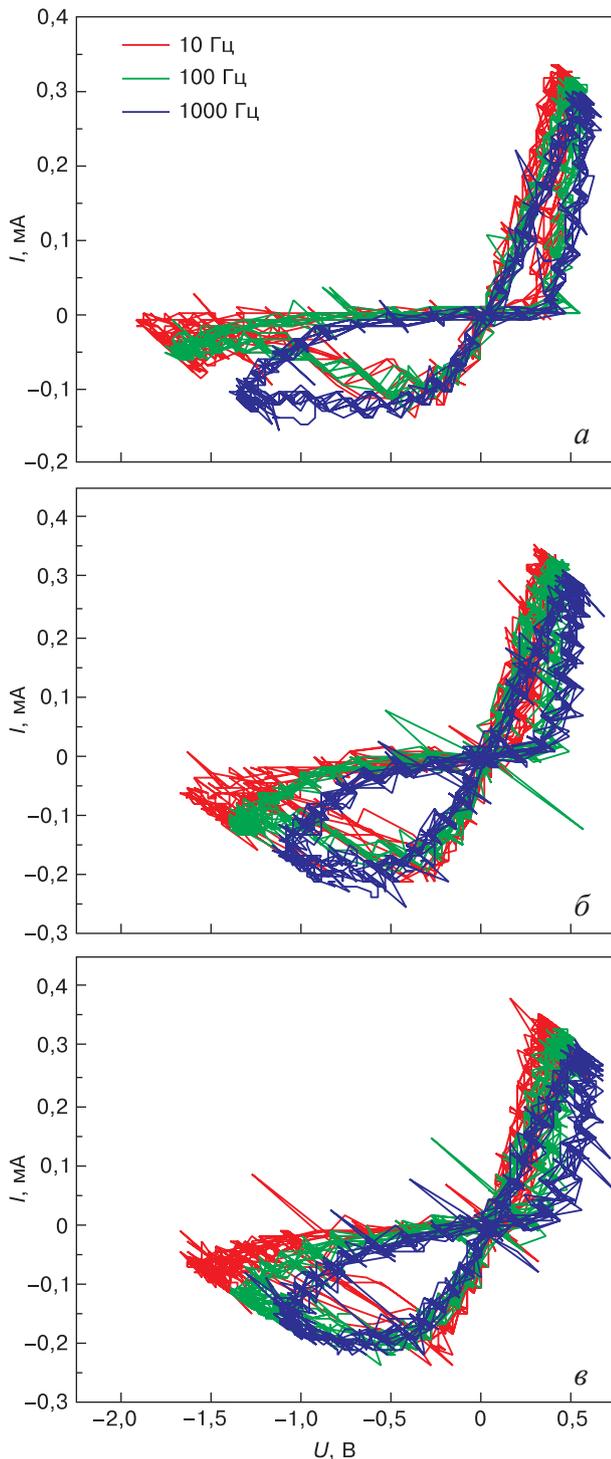


Рис. 3. Изменение формы ВАХ, вызванное изменением частоты переключения СФК-мемристора при температуре 22 (а), 50 (б) и 75 (в) °С

Fig. 3. Change in the I-V curve shape caused by a change in the switching frequency of the memristor with a self-forming channel at temperatures of (a) 22 °C, (b) 50, and (c) 75

При измерении ВАХ на верхний электрод мемристора подавалось напряжение, изменяющееся во времени по двухполярному треугольному профилю. Нижний электрод мемристора был заземлен. Измерения ВАХ, направленные на определение энергии активации формирования ТК, выполняли при частотах переключения 10, 100 и 1000 Гц (набор из трех частот является условием проведения эксперимента) при температуре 22 (комнатная температура), 50 и 75 °С, а в экспериментах по изучению влияния деградации на работоспособность СФК-мемристора — при температуре 22, 35, 50 и 65 °С и частоте переключения 100 Гц. В процессе измерения ВАХ осуществлялась непрерывная регистрация подаваемого на верхний электрод электрического потенциала и реализуемого при этом тока. Значение электропроводности для каждого из режимов работы СФК-мемристора рассчитывали на основе группы ВАХ, объединяющей десять последовательных рабочих циклов в одно целое.

Формирование токопроводящего канала

В работе [14] в частотном эксперименте (в интервале частот переключения 10^0 — 10^4 Гц) было установлено, что в СФК-мемристоре Ag/SnSe/Ge₂Se₃/W при комнатной температуре в режиме LRS между электропроводностью G и временем рабочего цикла мемристора τ (величиной, обратной частоте переключения) в полулогарифмической системе координат существует четко выраженная линейная зависимость:

$$\Delta G = \frac{\sigma}{l} \frac{dS}{dt} \Delta \lg \tau, \quad (1)$$

где σ — удельная электропроводность серебра; S — площадь поперечного сечения ТК; dS/dt — кинетическая константа, определяющая скорость изменения площади поперечного сечения ТК; t — время; l — длина ТК. Кинетическую константу dS/dt можно определить, используя выражение

$$\frac{dS}{dt} = \frac{l}{\sigma} \frac{dG}{d \lg \tau}, \quad (2)$$

что требует измерения ВАХ как минимум при трех частотах переключения. Существование кинетической константы dS/dt , ответственной за изменение площади поперечного сечения ТК во времени, позволяет привлечь для определения энергии активации процесса формирования ТК закон Аррениуса [15]:

$$\frac{d \ln(dS/dt)}{dT} = \frac{Q}{kT^2}, \quad (3)$$

где Q — энергия активации процесса формирования ТК; T — термодинамическая температура; k — постоянная Больцмана.

Как уже говорилось выше, эксперимент по определению кинетической константы dS/dt был выполнен на трех частотах переключения 10, 100 и 1000 Гц при температуре 22, 50 и 75 °С. На рис. 3 показаны ВАХ СФК–мемристора $Ag/SnSe/Ge_2Se_3/W$ для указанных выше температур и частот переключения. Из рис. 3 видно, что при всех температурах по мере увеличения частоты переключения угол наклона ветви ВАХ для режима LRS относительно оси абсцисс уменьшается, что свидетельствует об уменьшении электропроводности мемристора. При этом увеличение частоты переключения практически не затрагивает наклон ветви ВАХ, соответствующей состоянию HRS. На рис. 4 приведены зависимости $G(\tau)$, построенные в полулогарифмической системе координат, для всех трех исследованных температур. Из рис. 4 видно, что по мере повышения температуры величина $dG/dlgt$ (а следовательно, и величина dS/dt) возрастает, т. е. кинетическая константа dS/dt ведет себя подобно большинству кинетических констант, подчиняющихся закону Аррениуса, таких как коэффициент диффузии, подвижность границ зерен, постоянная скорости химической реакции.

Закон Аррениуса для кинетической константы dS/dt , рассчитанной в соответствии с выражением (2) с учетом температурной поправки для удельной электропроводности серебра σ , показан на рис. 5. Энергия активации составляет 0,24 эВ. Низкое значение энергии активации процесса формирования ТК соответствует способности СФК–мемристора $Ag/SnSe/Ge_2Se_3/W$ сохранять резистивную память при высоких частотах переключения, вплоть до 10^5 Гц [10]. Это значение энергии активации удовлетворяет предположению, что основным механизмом переноса ионов Ag^+ в аморфной матрице твердого электролита Ge_2Se_3 является их миграция по границам раздела структурных блоков. Границы раздела структурных блоков в аморфной матрице, подобно границам зерен в металлах, характеризуются большими углами разориентации [16] и могут обладать избыточным свободным объемом [17], обеспечивая тем самым самую высокую скорость массопереноса вдоль этих границ. Высокая скорость диффузии характеризуется низким значением энергии активации, что, в свою очередь, отражается на значении энергии активации формирования ТК.

Деградация СФК–мемристора

Изучение деградации СФК–мемристора выполняли при частоте 100 Гц и температуре 22, 35, 50 и 65 °С при непрерывной регистрации ВАХ в течение 30, 7, 1 и 0,142 ч соответственно. Измерения ВАХ заканчивали при их вырождении, которое заключалось в сильном сближении (в ряде слу-

чаев в полном слиянии) различных ветвей ВАХ. Соответствующее время ξ принимали за время окончания построения деградационных кривых. Переход от классической формы ВАХ (см. рис. 3) к вырожденной происходил за короткий промежуток времени (относительно всего времени измерения ВАХ), который варьировался от 1 ч при 22 °С до 30 с при 65 °С. Таким образом, время, затрачиваемое на фиксацию изменения формы ВАХ, составляло незначительную часть общего времени, в течение которого изучался процесс деградации СФК–мемристора. Принималось, что вырождение ВАХ предопределяет потерю СФК–мемристором способности выполнять функцию ячейки резистивной памяти. Представленная графически последовательность значений электропроводности в состояниях LRS и HRS во времени при его пересчете на число рабочих циклов определяла дегра-

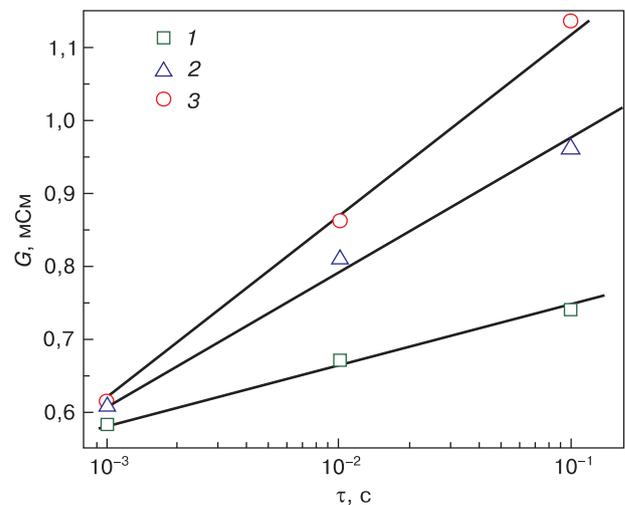


Рис. 4. Зависимости электропроводности G от времени τ рабочего цикла мемристора для температур 22 (1), 50 (2) и 75 (3) °С

Fig. 4. Dependence of electrical conductivity G on time τ of the memristor operating cycle for temperatures of 22 °C (1), 50 (2) and 75 (3)

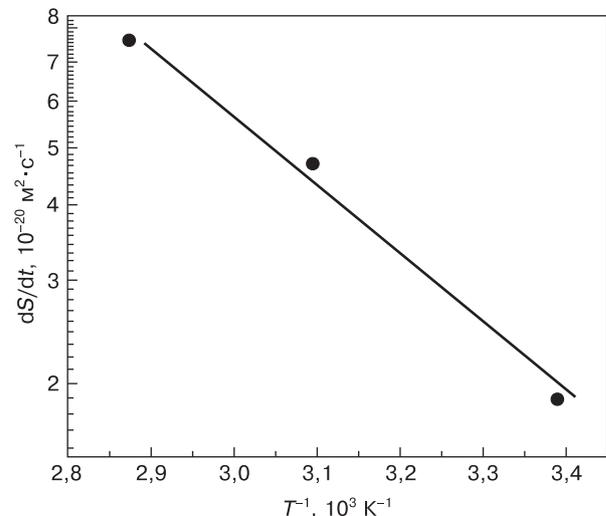


Рис. 5. Закон Аррениуса для кинетической константы dS/dt
Fig. 5. Arrhenius law for the kinetic constant dS/dt

дационную кривую. Деградационные кривые для температур 22, 35, 50 и 65 °C приведены на рис. 6. Их характерной особенностью является тот факт, что при повышенных температурах изменение их формы наблюдается не только за счет изменения состояния LRS, но и HRS. Кроме того, из рис. 6 видно, что по мере протекания процесса деградации мемристора деградационные кривые для режимов LRS и HRS сближаются. Более подробно процесс деградации СФК–мемристора описан в работе [18].

Для определения энергии активации деградации были использованы положения термодинамики необратимых процессов, в частности второй постулат Онзагера, который математически выражается следующим образом [15]:

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{irrev}} = jX, \quad (4)$$

где j — поток частиц; X — обобщенная термодинамическая сила; s — энтропия системы, отнесенная

к единице объема. Поток положительно заряженных ионов серебра j_{Ag} в стационарном состоянии равен cv (где c — концентрация ионов серебра; v — скорость их дрейфа), а обобщенной термодинамической силой в данном случае является электрическая сила qE (где q — заряд иона Ag^+ ; E — электрическое поле). Согласно закону Нернста [19], скорость дрейфа ионов Ag^+ v в электрическом поле (т. е. электромиграция) определяется выражением

$$v = \left(\frac{qD_{\text{Ag}}}{kT} \right) E, \quad (5)$$

где D_{Ag} — коэффициент диффузии ионов Ag^+ в аморфном электролите Ge_2Se_3 . Рассматривая в качестве основного процесса, контролирующего структурные изменения при работе СФК–мемристора, электромиграцию, можно показать, что в изотермических условиях между скоростью роста необратимой части энтропии $(\partial s / \partial t)_{\text{irrev}}$ системы, в которой протекает электромиграция,

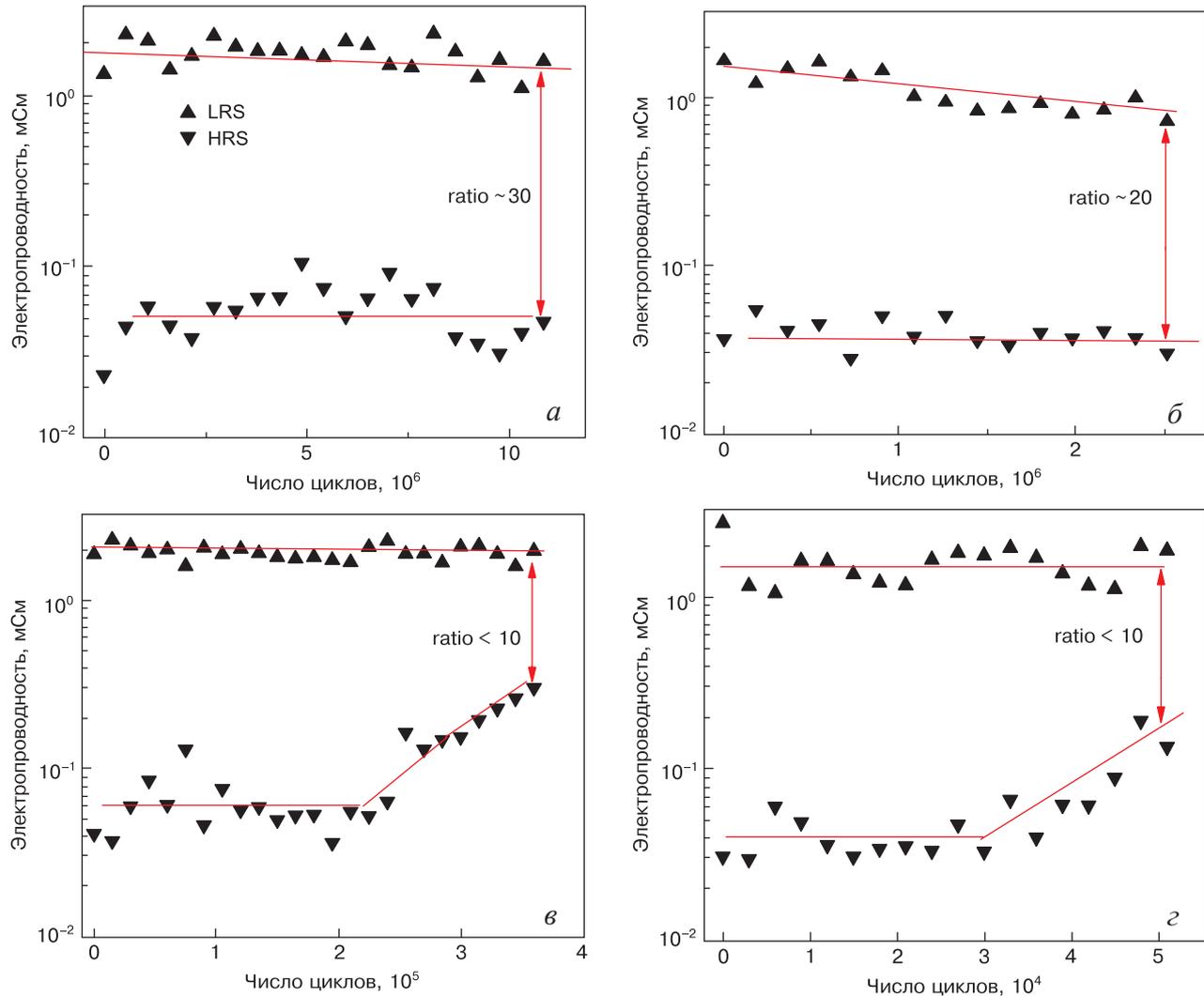


Рис. 6. Деградационные кривые для состояний LRS и HRS при частоте 100 Гц, полученные при разной температуре и разном времени испытаний: а — 22 °C, 30 ч; б — 35 °C, 7 ч; в — 50 °C, 1 ч; г — 65 °C, 0,142 ч

Fig. 6. Degradation curves for the LRS and HRS states at a frequency of 100 Hz, obtained at different temperatures and different test times: (a) 22 °C, 30 h; (б) 35 °C, 7 h; (в) 50 °C, 1 h; (г) 65 °C, 0.142 h

и энергией активации электромиграции существует соотношение

$$T^2 \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{irrev}} \propto \exp \left(-\frac{W}{kT} \right), \quad (6)$$

где W — энергия активации электромиграции. Таким образом, при электромиграции с увеличением температуры скорость роста необратимой части энтропии $(\partial s/\partial t)_{\text{irrev}}$ системы возрастает. Величина $(\partial s/\partial t)_{\text{irrev}}$ отражает скорость стремления системы к равновесию, что в случае мемристора означает потерю способности функционировать в качестве ячейки резистивной памяти. Мемристор переходит в вырожденное состояние. Аналогично $(\partial s/\partial t)_{\text{irrev}}$ ведет себя параметр ξ^{-1} (величина, обратная времени перехода мемристора в вырожденное состояние): с увеличением температуры параметр ξ^{-1} растет. Поскольку вырожденное состояние СФК-мемристора при всех температурах одно и то же, то можно сделать вывод, что $(\partial s/\partial t)_{\text{irrev}} \propto \xi^{-1}$. Заменяя в выражении (6) $(\partial s/\partial t)_{\text{irrev}}$ на ξ^{-1} , получим

$$T^2 \xi^{-1} \propto \exp \left(-\frac{U}{kT} \right), \quad (7)$$

где U — энергия активации деградации. Зависимость между произведением $T^2 \xi^{-1}$ и обратной термодинамической температурой — закон Аррениуса для деградации СФК-мемристора — показана на рис. 7. Величина U составляет 1,16 эВ. Подход с использованием электромиграции в качестве основного процесса, определяющего работу СФК-мемристора, был успешно применен нами ранее при моделировании работы биполярного мемристора на основе оксида гафния HfO_2 [20, 21], что косвенным образом подтверждает справедливость соотношений (6) и (7) для определения энергии активации деградации.

Значение U практически на порядок превышает энергию активации образования ТК в СФК-мемристоре, что позволяет предположить существование другого механизма переноса ионов Ag^+ в твердом электролите Ge_2Se_3 , отличного от миграции ионов по границам структурных блоков аморфной матрицы, например с участием точечных дефектов, характерных для кристаллического состояния вещества. Такого рода электромиграция может происходить время от времени самопроизвольно из-за локальной спонтанной кристаллизации аморфной матрицы (вызванной, например, термическими флуктуациями, упругими напряжениями, градиентом электрического поля и т.д.). Согласно простейшей модели гетерофазных флуктуаций [22], в металлах с ГЦК-решеткой объем, захватываемый термическими флуктуациями, способными изменить фазовое состояние вещества, содержит 15—20 атомов, что сопоставимо по размеру со структурным блоком аморфной матрицы.

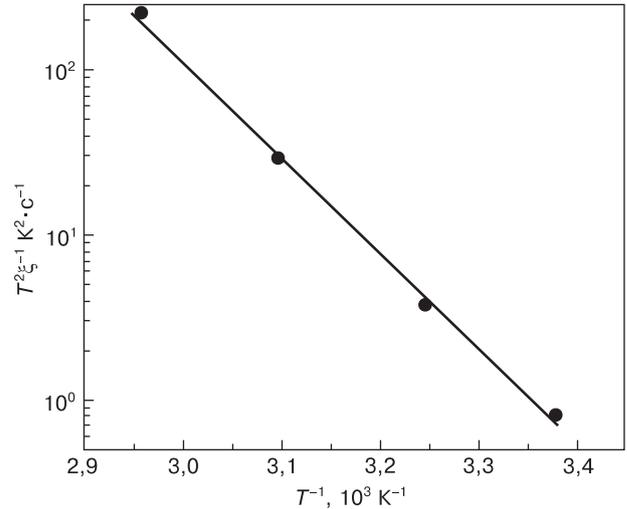


Рис. 7. Закон Аррениуса для процесса деградации СФК-мемристора $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$

Fig. 7. Arrhenius law for the degradation process of memristor with a self-forming $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ channel

Спонтанная локальная кристаллизация (захватывающая области, превышающие размер структурных блоков аморфной матрицы) разрушает пути быстрой диффузии и способствует протеканию «стандартного» (для вещества, находящегося в кристаллическом состоянии) диффузионного акта, основанного на участии точечных дефектов в процессе переноса ионов Ag^+ и характеризующегося более высоким значением энергии активации. Это приводит к сбою агломерационного механизма формирования ТК, что обуславливает в конечном счете деградацию СФК-мемристора.

Заключение

Исследованы активационные процессы в СФК-мемристоре $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$, что позволило оценить энергию активации формирования ТК и энергию активации деградации СФК-мемристора. Измерены ВАХ и определена электропроводности СФК-мемристора в режимах LRS и HRS. Для оценки энергии активации обоих процессов использован закон Аррениуса, а также привлечены положения термодинамики необратимых процессов. Энергия активации формирования ТК составляет 0,24 эВ, а энергия активации деградации — 1,16 эВ. Низкое значение энергии активации формирования ТК соответствует способности СФК-мемристора сохранять эффект резистивной памяти при высоких частотах переключения, вплоть до 10^5 Гц. Оно соответствует также агломерационному механизму формирования ТК, реализация которого связана с миграцией ионов Ag^+ по границам раздела структурированных в пределах первой координационной сферы блоков аморфной матрицы твердого электролита Ge_2Se_3 . Напротив, высокое значение энергии активации деградации мемристора соот-

ветствует представлениям о дрейфе ионов Ag^+ непосредственно в теле аморфной матрицы (например, через механизм локальной кристаллизации), что свидетельствует о сбое в агломерационном механизме формирования ТК. Это обстоятельство

является причиной деградации СФК–мемристора и отражает факт отклонения поведения системы $\text{Ag}/\text{SnSe}/\text{Ge}_2\text{Se}_3/\text{W}$ (при длительном пропускании через нее постоянного электрического тока) от идеальной.

Библиографический список

1. 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>
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. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. Redox-based resistive switching memories — nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*. 2009; 21(25–26): 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>
4. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Electrochemical metallization memories – fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*. 2011; 22(25): 254003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254003>
5. Karpov V.G., Niraula D., Karpov I.V., Kotlyar R. Thermodynamics of phase transitions and bipolar filamentary switching in resistive random-access memory. *Physical Review Applied*. 2017; 8(2): 024028. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024028>
6. Niraula D., Karpov V.J. Comprehensive numerical modeling of filamentary RRAM devices including voltage ramp-rate and cycle-to-cycle variations. *Physical Review Applied*. 2018; 12(17): 174502. <https://doi.org/10.1063/1.5042789>
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. М.: Государственное издательство иностранной литературы; 1948. 583 с.
8. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия; 1974. 280 с.
9. Feltz A. Amorphous inorganic materials and glasses. N.Y.; Weinheim: VCH Publishers Inc.; 1993. 446 p.
10. Campbell K.A. Self-directed channel memristor for high temperature operation. *Microelectronics Journal*. 2017; 59(4): 10–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2016.11.006>
11. Patent (US) 7151273B2. Campbell K.A., Moore J.T. Silver-selenide/chalcogenide glass stack for resistance variable memory. Appl.: 12.04.2002; publ.: 21.08.2003. URL: <https://patents.google.com/patent/US7151273B2/en>
12. Devasia A., Kurinec S., Campbell K.A., Raoux S. Influence of Sn migration on phase transition in GeTe and Ge_2Se_3 thin films. *Applied Physics Letters*. 2010; 96(5): 141908. <https://doi.org/10.1063/1.3385781>
13. Edwards A.H., Campbell K.A., Pineda A.C. Self-trapping of single and paired electrons in Ge_2Se_3 . *Journal of Physics Condensed Matter*. 2012; 24(19): 195801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195801>
14. Алешин А.Н., Рубан О.А. Температурно-частотное исследование мемристоров на основе селенида германия с самоформирующимся токопроводящим каналом. *Микроэлектроника*. 2022; 51(2): 101–109. <https://doi.org/10.31857/S0544126922020028>
15. Бокштейн Б.С., Менделев М.И., Похвиснев Ю.В. Физическая химия: термодинамика и кинетика. М.: Изд. Дом МИСиС; 2012. 258 с.
16. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы. *Успехи физических наук*. 1990; 160(9): 75–110. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0160.199009b.0075>
17. Shvindlerman L.S., Gottstein G., Ivanov V.A., Molodov D.A., Kolesnikov D., Lojkowski W. Grain boundary excess free volume — direct thermodynamic measurement. *Journal of Materials Science*. 2006; 41(23): 7725–7729. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0563-0>
18. Алешин А.Н., Рубан О.А. Деградационные процессы в мемристоре на основе селенида германия с самоформирующимся токопроводящим каналом. *Письма в журнал технической физики*. 2023; 49(4): 39–42. <https://doi.org/10.21883/PJTTF.2023.04.54526.19423>
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа; 1975. 416 с.
20. Алешин А.Н., Зенченко Н.В., Рубан О.А. Численное моделирование вольт-амперной характеристики биполярного мемристора на основе оксида гафния. *Письма в журнал технической физики*. 2021; 47(13): 39–42. <https://doi.org/10.21883/PJTTF.2021.13.51121.18415>
21. Алешин 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 высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2021; 24(2): 79–87. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-79-87>
22. Клиninger Л.М. Диффузия и гетерофазные флуктуации. *Металлофизика*. 1984; 6(5): 11–18.

References

1. 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>
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. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. Redox-based resistive switching memories — nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*. 2009; 21(25–26): 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>

4. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Electrochemical metallization memories — fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*. 2011; 22(25): 254003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254003>
5. Karpov V.G., Niraula D., Karpov I.V., Kotlyar R. Thermodynamics of phase transitions and bipolar filamentary switching in resistive random-access memory. *Physical Review Applied*. 2017; 8(2): 024028. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024028>
6. Niraula D., Karpov V.J. Comprehensive numerical modeling of filamentary RRAM devices including voltage ramp-rate and cycle-to-cycle variations. *Physical Review Applied*. 2018; 124(17): 174502. <https://doi.org/10.1063/1.5042789>
7. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The theory of rate processes. N.Y.; London: McGraw-Hill Book Company, Inc.; 1941. 611 p. (Russ. transl.: Glesston C., Leidler K., Eiring G. Teoriya absolyutnykh skorostei reaktsii. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1948. 583 p.)
8. Bokshtein B.S., Bokshtein S.Z., Zhukhovitskii A.A. Thermodynamics and kinetics of diffusion in solids. Moscow: Metallurgiya; 1974. 280 p. (In Russ.)
9. Feltz A. Amorphous inorganic materials and glasses. N.Y.; Weinheim: VCH Publishers Inc.; 1993. 446 p.
10. Campbell K.A. Self-directed channel memristor for high temperature operation. *Microelectronics Journal*. 2017; 59(4): 10—14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2016.11.006>
11. Patent (US) 7151273B2. Campbell K.A., Moore J.T. Silver-selenide/chalcogenide glass stack for resistance variable memory. Appl.: 12.04.2002; publ.: 21.08.2003. URL: <https://patents.google.com/patent/US7151273B2/en>
12. Devasia A., Kurinec S., Campbell K.A., Raoux S. Influence of Sn migration on phase transition in GeTe and Ge₂Se₃ thin films. *Applied Physics Letters*. 2010; 96(5): 141908. <https://doi.org/10.1063/1.3385781>
13. Edwards A.H., Campbell K.A., Pineda A.C. Self-trapping of single and paired electrons in Ge₂Se₃. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2012; 24(19): 195801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195801>
14. Aleshin A.N., Ruban O.A. Temperature-frequency study of germanium selenide memristors with a self-directed current-conducting channel. *Russian Microelectronics*. 2022; 51(2): 59—67. <https://doi.org/10.31857/S0544126922020028>
15. Bokshtein B.S., Mendeleev M.I., Pokhvisnev Yu.V. Physical chemistry: thermodynamics and kinetics Moscow: Izd. Dom MISiS; 2012. 258 p. (In Russ.)
16. Zolotukhin I.V., Kalinin Yu.E. Amorphous metallic alloys. *Physics-Uspeski*. 1990; 33(9): 720—738. <https://doi.org/10.1070/PU1990v033n09ABEH002628>
17. Shvindlerman L.S., Gottstein G., Ivanov V.A., Molodov D.A., Kolesnikov D., Lojowski W. Grain boundary excess free volume — direct thermodynamic measurement. *Journal of Materials Science*. 2006; 41(23): 7725—7729. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0563-0>
18. Aleshin A.N., Ruban O.A. Degradation processes in a memristor based on germanium selenide with a self-forming conductive channel. *Technical Physics Letters*. 2023; 49(2): 72—75. <https://doi.org/10.21883/TPL.2023.02.55377.19423>
19. Damaskin B.B., Petrii O.A. Introduction to electrochemical kinetics. Moscow: Vysshaya shkola; 1975, 416 p. (In Russ.)
20. Aleshin A.N., Zenchenko N.V., Ruban O.A. Numerical simulation of the current-voltage characteristic of a bipolar hafnium-oxide memristor. *Technical Physics Letters*. 2021; 47(9): 636—640. <https://doi.org/10.1134/S1063785021070026>
21. Aleshin A.N., Zenchenko N.V., Ruban O.A. Simulation of TiN/HfO₂/Pt memristor I-V curve for different conductive filament thickness. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(2): 45—51. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.2.73289>
22. Klinger L.M. Diffusion and heterophase fluctuations. *Metallofizika*. 1984; 6(5): 11—18. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Алешин Андрей Николаевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низкоразмерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A³B⁵», Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова Российской академии наук, Нагорный пр., д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Российская Федерация; e-mail: a.n.aleshin@mail.ru

Рубан Олег Альбертович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низкоразмерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A³B⁵», Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова Российской академии наук, Нагорный пр., д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Российская Федерация; доцент кафедры физики и технической механики, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Российская Федерация; 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 A³B⁵ Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences, 7–5 Nagorny Passage, Moscow 117105, Russian Federation; e-mail: a.n.aleshin@mail.ru

Oleg A. Ruban — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory for Basic Research of Low-Dimensional Electronic Systems in Nanoheterostructures of A³B⁵ Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences, 7–5 Nagorny Passage, Moscow 117105, Russian Federation; Associate Professor of the Department of Physics and Technical Mechanics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of the MIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Ave., Moscow 119571, Russian Federation; e-mail: myx.05@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2023; поступила после доработки 01.09.2023; принята к публикации 21.09.2023
Received 8 August 2023; Revised 1 September 2023; Accepted 21 September 2023