

СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 5, 2021

КВАНТОВАЯ ИНФОРМАТИКА

Разложение Шмидта и когерентность интерферирующих альтернатив

Д. В. Фастовец, Ю. И. Богданов, Н. А. Богданова, В. Ф. Лукичев 323

ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Исследование плазмостойкости электронного резиста HSQ высокого разрешения для прототипирования приборов нанoeлектроники

*А. В. Мяконьких, А. В. Шишлянников, А. А. Татаринцев,
В. О. Кузьменко, К. В. Руденко, Е. С. Горнев* 333

Особенности кинетики реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в смеси CF₄ + O₂ в режиме малой вкладываемой мощности

А. М. Ефремов, В. Б. Бетелин, К.-Н. Kwon 339

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

К вопросу о деградации состояний HRS и LRS мемристоров и времени хранения данных

А. В. Фадеев, К. В. Руденко 347

Компьютерное исследование влияния неоднородностей металлического контакта на резистивные переключения в гетероструктуре на основе селенида висмута

В. В. Сироткин 363

МАТЕРИАЛЫ

Тонкопленочные твердотельные литий-ионные аккумуляторы системы LiCoO₂/LiPON/Si@O@Al

*А. С. Рудый, А. А. Мироненко, В. В. Наумов, И. С. Федоров,
А. М. Скундин, Ю. С. Торцева* 370

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Влияние точечных дефектов на возникновение электромиграции в проводнике с примесью

Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев 376

Физико-топологическое моделирование объемной конденсаторной структуры с барьером Шоттки

С. Ш. Рехвиашвили, Д. С. Гаев, А. Н. Бойко 384

Применение интерполяции в микросхеме считывания сигналов GEM детекторов

В. В. Шумихин, Э. В. Аткин, Д. А. Азаров, П. Ю. Иванов, Д. Д. Норманов 390

Энергетические и шумовые характеристики конверторного преобразователя SEPIC/Cuck с биполярным выходом

В. П. Бабенко, В. К. Битюков 394

РАЗЛОЖЕНИЕ ШМИДТА И КОГЕРЕНТНОСТЬ ИНТЕРФЕРИРУЮЩИХ АЛЬТЕРНАТИВ

© 2021 г. Д. В. Фастовец^а *, Ю. И. Богданов^а **, Н. А. Богданова^а, В. Ф. Лукичев^а

^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской АН,
Нахимовский проспект, 34, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: fast93@mail.ru

**E-mail: bogdanov_yurii@inbox.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 27.02.2021 г.

Принята к публикации 01.03.2021 г.

Разложение Шмидта и корреляционный анализ на его основе позволяют выявлять статистические зависимости между различными подсистемами единой физической системы. В качестве рассматриваемых систем могут выступать как квантовые состояния, так и классические распределения вероятностей. В рамках настоящей работы рассмотрены две различные физические системы: квантовые состояния котов Шредингера и двухщелевая интерференция микрочастиц. Показано, что рассмотренные системы имеют единую внутреннюю структуру и могут быть описаны в общем виде в терминах интерферирующих альтернатив. Разработан эффективный подход, который позволяет рассчитывать такие оптические характеристики интерференции, как видность и когерентность. Показано, что скалярное произведение состояний окружения интерферирующих альтернатив выступает в качестве естественного обобщения классического комплексного параметра когерентности световых колебаний, определяющего видность интерференционной картины. Получена простая количественная связь между видностью интерференционной картины и числом Шмидта, определяющим уровень связи между квантовой системой и ее окружением. Разработанные подходы обобщены на случай многомерных состояний котов Шредингера.

DOI: 10.31857/S0544126921040062

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерференция квантовых состояний является одним из краеугольных камней концепции квантовых вычислений [1, 2]. Использование этого эффекта в сочетании с запутанностью и квантовым параллелизмом позволяет эффективно решать различные задачи, недоступные для классического вычислителя. Интерференционные эффекты проявляются в самых различных системах, таких как дифракционная решетка, бифотонные поля, двухлучевой электронный интерферометр [3] и др. Важно также отметить интерференционные эффекты, проявляющиеся в квантовых состояниях “кота Шредингера”, представляющих собой суперпозицию когерентных состояний [4] и активно используемых в квантовой оптике [5–7]. Состояния “кота Шредингера” представляют большой интерес в квантовых коммуникациях и квантовой оптике и применяются в различных областях, таких как квантовые вычисления в непрерывных переменных [8–10], квантовые коды коррекции ошибок [11, 12] и прецизионные измерения [13, 14]. Эти практические приложения объясняют быстрое развитие теории квантовых

корреляций в двухчастичных (двухсоставных) квантовых состояниях. Обобщение двухмодовых суперпозиций на когерентные состояния с более чем двумя степенями свободы осуществляется довольно просто, однако содержит в себе ряд скрытых свойств [15, 16], в том числе связанных с многочастичной запутанностью, являющейся наиболее ценным ресурсом для решения коммуникационных и вычислительных задач. Многомодовые запутанные когерентные состояния могут служить ресурсом для реализации GHZ и W состояний [17], а также в качестве кластерных состояний [18]. Разработан метод расчета когерентности интерферирующих квантовых систем. Предлагаемый подход основан на формализме корреляций Шмидта [19] и позволяет оценить степень взаимосвязи двух различных подсистем. Исследована связь между квантовыми состояниями котов Шредингера и квантовой интерференцией в двухщелевом эксперименте.

Разработан метод, который позволяет эффективно рассчитывать такие оптические характеристики интерференции, как видность и когерентность. Предложенный метод обобщен на случай

многомерных состояний котов Шредингера. В рамках этого обобщения получены аналитические формулы, позволяющие моделировать и рассчитывать возникающие интерференционные картины и характеристики. Полученные результаты могут быть использованы при разработке высокомерных квантовых систем обработки информации.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ ШМИДТА

Математический аппарат, связанный с разложением Шмидта, дает удобный инструмент, который позволяет анализировать запутанность квантовых состояний, а также корреляции в классических распределениях [20]. Пусть, $|\psi\rangle$ – квантовое состояние двухчастичной (двухсоставной) системы, состоящей из подсистем A и B . Тогда разложение Шмидта задается в виде [2]:

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^s \sqrt{\lambda_k} |\psi_k^A\rangle |\psi_k^B\rangle, \quad (1)$$

где λ_k – весовые коэффициенты Шмидта, отсортированные в порядке убывания (невозрастания), $|\psi_k^A\rangle$ и $|\psi_k^B\rangle$ – соответствующие моды Шмидта подсистем A и B , s – размерность наименьшей из подсистем, $s = \min(\dim A, \dim B)$. На основе набора коэффициентов Шмидта вводится характеристика, описывающая эффективное количество мод – число Шмидта:

$$K = \frac{1}{\sum_k \lambda_k^2}. \quad (2)$$

Число Шмидта лежит на отрезке $[1, s]$ и позволяет оценить степень взаимосвязи двух подсистем: $K = 1$ соответствует только одному отличному от нуля члену в разложении (1) и, следовательно, отсутствию корреляции и квантовой запутанности; $K = s$ соответствует максимальной корреляции и запутанности между подсистемами.

Рассматриваемый математический инструментарий в сочетании с корневым подходом, позволяет анализировать вероятностные распределения и осуществлять статистический анализ данных [19, 21].

3. КОГЕРЕНТНОСТЬ ИНТЕРФЕРИРУЮЩИХ АЛЬТЕРНАТИВ

Важный случай использования разложения Шмидта (1) отвечает ситуации, когда в качестве подсистемы B выступает окружение изучаемой системы A . Рассмотрение запутанности между изучаемой квантовой системой и ее окружением

позволяет пролить свет на природу когерентности интерферирующих квантовых состояний.

Рассмотрим данный случай детальнее. Пусть имеются две интерферирующие альтернативы $|\phi_1\rangle$ и $|\phi_2\rangle$, запутанные с состояниями окружения $|e_1\rangle$ и $|e_2\rangle$ соответственно (мы предполагаем, что все указанные состояния нормированы на единицу):

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + q_1 q_2 + q_1^* q_2^*}} (|\phi_1, e_1\rangle + |\phi_2, e_2\rangle), \quad (3)$$

где $q_1 = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ – амплитуда вероятности обнаружить альтернативу $|\phi_1\rangle$ при условии, что была приготовлена альтернатива $|\phi_2\rangle$. Аналогично $q_2 = \langle e_1 | e_2 \rangle$ – амплитуда вероятности совпадения состояний окружения $|e_1\rangle$ и $|e_2\rangle$. Частный случай, когда альтернативы идеально различимы ($q_1 = 0$), соответствует результатам, изложенным в работах [22, 23].

Рассматриваемая задача сводится к исследованию двухкубитной системы, независимо от сложности интерферирующих состояний и состояний окружения самих по себе. При этом, первый кубит задают интерферирующие альтернативы, а второй – соответствующие им состояния окружения. Путем ортогонализации нетрудно получить базисные состояния рассматриваемых кубитов.

Для кубита, связанного с интерферирующими альтернативами, получаем следующие состояния логического ноля и логической единицы:

$$|0\rangle_1 = |\phi_1\rangle, \quad |1\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{1 - |q_1|^2}} (|\phi_2\rangle - q_1 |\phi_1\rangle). \quad (4)$$

Аналогично, для кубита окружения имеем:

$$|0\rangle_2 = |e_1\rangle, \quad |1\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - |q_2|^2}} (|e_2\rangle - q_2 |e_1\rangle). \quad (5)$$

В результате двухкубитовое состояние (3) можно представить в виде:

$$|\psi\rangle = c_{00} |00\rangle + c_{01} |01\rangle + c_{10} |10\rangle + c_{11} |11\rangle,$$

где

$$c_{00} = \frac{1 + q_1 q_2}{\sqrt{2 + q_1 q_2 + q_1^* q_2^*}}, \quad c_{01} = \frac{q_1 \sqrt{1 - |q_2|^2}}{\sqrt{2 + q_1 q_2 + q_1^* q_2^*}},$$

$$c_{10} = \frac{q_2 \sqrt{1 - |q_1|^2}}{\sqrt{2 + q_1 q_2 + q_1^* q_2^*}}, \quad c_{11} = \frac{\sqrt{(1 - |q_1|^2)(1 - |q_2|^2)}}{\sqrt{2 + q_1 q_2 + q_1^* q_2^*}}.$$

Нетрудно показать [23], что для числа Шмидта справедлива следующая формула:

$$K = \frac{1}{1 - 2\Delta}, \quad (6)$$

где $\Delta = |c_{00} c_{11} - c_{01} c_{10}|^2$.

Из представленных выражений следует, что квадрат модуля детерминанта есть:

$$\Delta = \frac{(1 - |q_1|^2)(1 - |q_2|^2)}{(2 + q_1 q_2 + q_1^* q_2^*)^2}.$$

Заметим, что в случае хорошо различимых альтернатив, например, для узких щелей в эксперименте Юнга ($q_1 = 0$), получим: $\Delta = (1 - |q_2|^2)/4$. Через значения Δ и K можно выразить все остальные основные величины. Например, веса Шмидта будут иметь вид:

$$\lambda_0 = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{2-K}{K}} \right) = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1-4\Delta}), \quad \lambda_1 = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{2-K}{K}} \right) = \frac{1}{2} (1 - \sqrt{1-4\Delta}). \quad (7)$$

С явлением интерференции, в теории оптических явлений, неразрывно связано понятие видности интерференционной картины V [24]. Этот параметр характеризует модуляцию интенсивности интерференционными полосами. Видность изменяется в пределах от 0 до 1. Значение видности, равное нулю, соответствует равномерно освещенному экрану и, следовательно, отсутствию интерференционной картины. Значение видности, равное единице, говорит о контрастности и четкости интерференционной картины на экране. Видность интерференционной картины (для узких щелей) определяется в классической оптике формулой [24]:

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}. \quad (8)$$

Здесь I_{\max} и I_{\min} – максимальная и минимальная интенсивность регистрируемого оптического сигнала. На языке разложения Шмидта в качестве полезного сигнала I_{\max} выступает вес λ_0 основной (нулевой) моды, а в качестве шума I_{\min} выступает вес λ_1 первой моды, поэтому получаем следующую связь между видностью и числом Шмидта [22]:

$$V = \lambda_0 - \lambda_1 = \sqrt{\frac{2-K}{K}} = \sqrt{1-4\Delta}. \quad (9)$$

Заметим, что непосредственное рассмотрение интерференционной картины от двух узких щелей [22] показывает, что данное нами определение видности (9) полностью согласуется с классическим определением. Для хорошо различимых альтернатив (для узких щелей в эксперименте Юнга), когда $q_1 = 0$, имеем следующую простую связь между видностью и когерентностью состояний окружения:

$$V = |q_2| = |\langle e_1 | e_2 \rangle|. \quad (10)$$

Сравнивая представленное описание интерферирующих квантовых альтернатив с классическим описанием явления когерентности, мы видим, что скалярное произведение состояний окружения $q_2 = \langle e_1 | e_2 \rangle$ выступает в качестве естественного обобщения классического комплексного параметра γ , называемого степенью когерентности световых колебаний [25].

Разработанный математический аппарат может быть применен к любой системе, в которой присутствует интерференция двух различных альтернатив. В рамках настоящей работы рассматриваются многомодовые состояния кота Шредингера и их связь с двухщелевым экспериментом (разделы 4 и 5).

Для полноты картины, представим еще обобщение полученных формул на случай, когда амплитуды альтернатив f_1 и f_2 различные. Вместо формулы (3) получим:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{|f_1|^2 + |f_2|^2 + f_1^* f_2 q_1 q_2 + f_1 f_2^* q_1^* q_2^*}} (f_1 |\varphi_1, e_1\rangle + f_2 |\varphi_2, e_2\rangle).$$

В этом случае амплитуды вероятностей базисных состояний будут даваться следующими формулами:

$$c_{00} = \frac{f_1 + f_2 q_1 q_2}{\sqrt{|f_1|^2 + |f_2|^2 + f_1^* f_2 q_1 q_2 + f_1 f_2^* q_1^* q_2^*}}, \quad c_{01} = \frac{f_2 q_1 \sqrt{1 - |q_2|^2}}{\sqrt{|f_1|^2 + |f_2|^2 + f_1^* f_2 q_1 q_2 + f_1 f_2^* q_1^* q_2^*}},$$

$$c_{10} = \frac{f_2 q_2 \sqrt{1 - |q_1|^2}}{\sqrt{|f_1|^2 + |f_2|^2 + f_1^* f_2 q_1 q_2 + f_1 f_2^* q_1^* q_2^*}}, \quad c_{11} = \frac{f_2 \sqrt{(1 - |q_1|^2)(1 - |q_2|^2)}}{\sqrt{|f_1|^2 + |f_2|^2 + f_1^* f_2 q_1 q_2 + f_1 f_2^* q_1^* q_2^*}}.$$

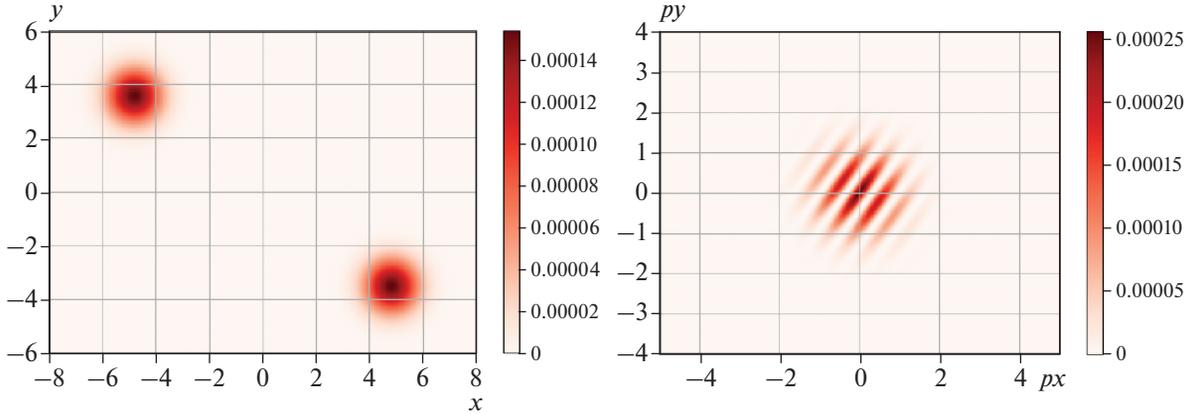


Рис. 1. Вероятностное распределение при $\alpha = 3.4, \beta = -2.5$. Слева – координатное распределение. Справа – импульсное распределение.

Квадрат модуля детерминанта теперь есть:

$$\Delta = \frac{|f_1|^2 |f_2|^2 (1 - |q_1|^2)(1 - |q_2|^2)}{(|f_1|^2 + |f_2|^2 + f_1^* f_2 q_1 q_2 + f_1 f_2^* q_1^* q_2^*)^2}.$$

Отметим, что в случае, когда $f_1 = f_2 = 1$, мы получаем теорию, изложенную выше. Заметим также, что f_1 и f_2 являются относительными амплитудами. Все представленные формулы остаются инвариантными при умножении амплитуд на произвольную комплексную константу C : $f_1 \rightarrow Cf_1, f_2 \rightarrow Cf_2$ (при этом фаза числа C приведет к умножению обеих амплитуд состояния на несущественный одинаковый фазовый множитель).

4. КВАНТОВОЕ СОСТОЯНИЕ ДВУХМОДОВОГО КОТА ШРЕДИНГЕРА

Состояние кота Шредингера представляет собой суперпозицию когерентных состояний, отличающихся по фазе на π (см., например, [26, 27]):

$$|cat_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + 2q_\alpha}} (|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle), \tag{11}$$

где $q_\alpha = \langle \alpha | -\alpha \rangle = \exp(-2|\alpha|^2)$.

Существенный практический интерес представляют многомодовые состояния, образованные несколькими подсистемами (модами). Наличие запутанности в таких состояниях делает их универсальным инструментом для использования в различных квантовых алгоритмах [28]. Наиболее простым состоянием такого рода, представляющим систему из двух запутанных когерентных состояний, является двухмодовое состояние кота Шредингера [29]:

$$|cat_{\alpha\beta}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + 2q_\alpha q_\beta}} (|\alpha, \beta\rangle + |-\alpha, -\beta\rangle). \tag{12}$$

Визуализировать двухмодовое состояние кота Шредингера удобно при использовании координатного и импульсного представлений волновой функции (см. рис. 1). Волновая функция в координатном представлении имеет вид (опущен несущественный фазовый множитель):

$$\Psi_{\alpha\beta}(x, y) = \frac{\sqrt{2}C_{\alpha\beta}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2}\right) \cosh((\alpha x + \beta y)\sqrt{2}), \tag{13}$$

где $C_{\alpha\beta} = (\exp(2\bar{\alpha}^2 + 2\bar{\beta}^2) + \exp(-2\bar{\alpha}^2 - 2\bar{\beta}^2))^{-1/2}$ – нормировочный множитель, в котором введены следующие обозначения для действительных и мнимых частей амплитуд когерентных состояний: $\bar{\alpha} = \text{Re}(\alpha), \bar{\alpha} = \text{Im}(\alpha), \bar{\beta} = \text{Re}(\beta), \bar{\beta} = \text{Im}(\beta)$.

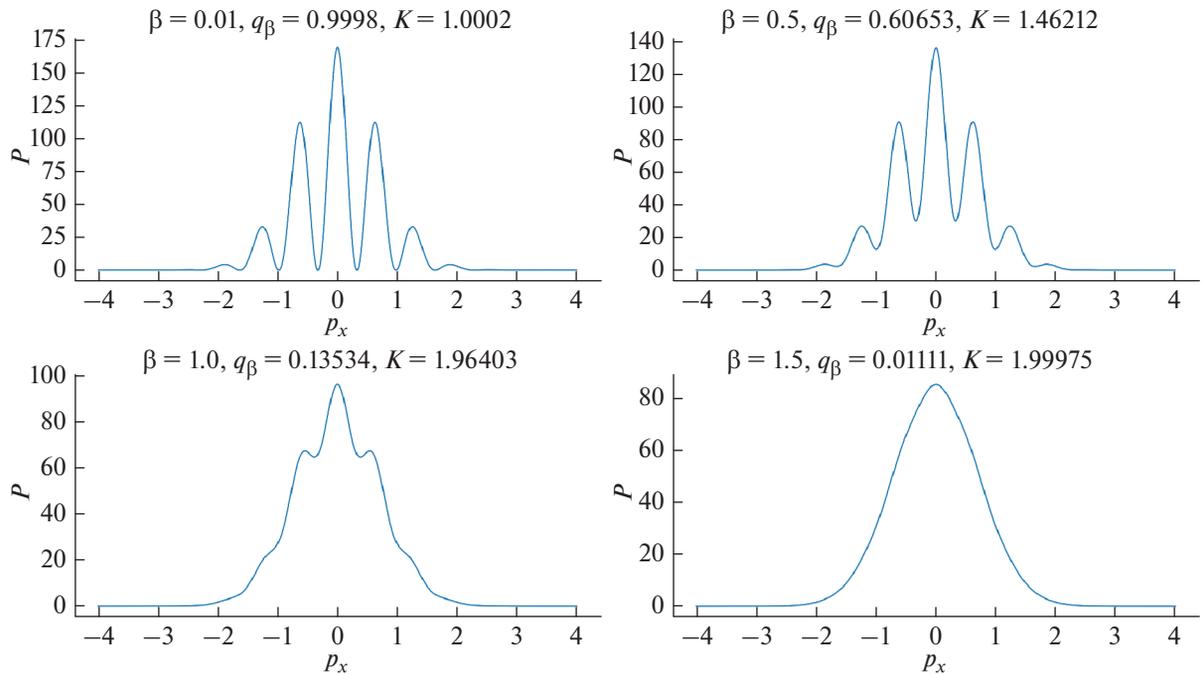


Рис. 2. Иллюстрация исчезновения интерференционной картины при увеличении параметра β ($\alpha = 3.4$).

Представленная формула является прямым следствием формулы (12) без учета несущественного фазового множителя. Фурье-образ этой функции соответствует волновой функции состояния (12) в импульсном представлении:

$$\tilde{\Psi}_{\alpha\beta}(p_x, p_y) = \frac{\sqrt{2}\tilde{C}_{\alpha\beta}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2}{2}\right) \cos((\alpha p_x + \beta p_y)\sqrt{2}), \tag{14}$$

где $\tilde{C}_{\alpha\beta} = (\exp(2\bar{\alpha}^2 + 2\bar{\beta}^2) + \exp(-2\bar{\alpha}^2 - 2\bar{\beta}^2))^{-1/2}$ – нормировочный множитель. Можно заметить, что константы $C_{\alpha\beta}$ и $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ переходят друг в друга, если $\bar{\alpha}^2$ и $\bar{\beta}^2$ (а также $\bar{\beta}^2$ и $\bar{\alpha}^2$) меняются местами. Более подробно, при повороте когерентного состояния на угол $\pi/2$, координата переходит в импульс $x \rightarrow p$, а амплитуда α_j переходит в некоторую новую амплитуду α'_j : $\alpha_j \rightarrow \alpha'_j = \exp(i\pi/2)\alpha_j = i\alpha_j$, поэтому $\bar{\alpha}'_j = -\bar{\alpha}_j$, а $\bar{\alpha}'_j = \bar{\alpha}_j$. При таком преобразовании координатная волновая функция (13) переходит в импульсную волновую функцию (14).

На рис. 1 отчетливо видны интерференционные полосы в импульсном представлении.

Так как в данной системе присутствуют interfering альтернативы, то, для исследования квантовой корреляционной связи (запутанности) между модами, а также явлений когерентности и интерференции применим общие подходы, представленные в разделах 2 и 3. Те-

перь следует считать, что $q_1 = q_\alpha = \langle \alpha | -\alpha \rangle = \exp(-2|\alpha|^2)$, а $q_2 = q_\beta = \langle \beta | -\beta \rangle = \exp(-2|\beta|^2)$.

Для демонстрации того, как происходит постепенное исчезновение интерференционной картины (и уменьшение когерентности) зафиксируем значение параметра α и будем варьировать значение параметра β . На рис. 2 представлены соответствующие интерференционные картины, образованные маргинальным импульсным распределением $P(p_x) = \int |\tilde{\Psi}_{\alpha\beta}(p_x, p_y)|^2 dp_y$ первой моды.

При расчете данных зависимостей, вторая подсистема (представленная параметром β) играет роль окружения основной системы, представленной параметром α . Таким образом, введенный параметр $q_\beta = \langle \beta | -\beta \rangle$ имеет смысл когерентности (или видности, если учесть, что q_β – действительное, положительное число, а $q_\alpha = \exp(-2|\alpha|^2)$ мало). Отметим, что по мере роста параметра β видность интерференционной картины убывает (что так же подтверждается формой представленных графиков), а число Шмидта возрастает, что сви-

детельствует об усилении корреляции между системой и ее окружением.

Также стоит отметить возможность перехода от состояний вида кота Шредингера к двухщелевому эксперименту и обратно. Это возможно в следствии аналогичной с физической точки зрения двухуровневой природы этих систем.

$$\psi(x, y) = \frac{\tilde{C}_{ab}}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x\sigma_y}} \left[\exp\left(-\frac{(x-a)^2}{4\sigma_x^2} - \frac{(y-b)^2}{4\sigma_y^2}\right) + \exp\left(-\frac{(x+a)^2}{4\sigma_x^2} - \frac{(y+b)^2}{4\sigma_y^2}\right) \right], \quad (15)$$

где

$$\tilde{C}_{ab} = \left(\exp\left(\frac{\bar{a}^2}{2\sigma_x^2} + \frac{\bar{b}^2}{2\sigma_y^2}\right) + \exp\left(-\frac{\bar{a}^2}{2\sigma_x^2} - \frac{\bar{b}^2}{2\sigma_y^2}\right) \right)^{-1/2}$$

– константа нормировки, $\bar{a} = \text{Re}(a)$, $\bar{a} = \text{Im}(a)$, $\bar{b} = \text{Re}(b)$, $\bar{b} = \text{Im}(b)$.

В представленной формуле переменная x соответствует координате интерферирующей микрочастицы, а переменная y отвечает окружению (показаниям детектора или координате детектирующей частицы). В случае действительных параметров a и b можно дать следующую наглядную интерпретацию формуле (15). Интерферирующая частица описывается двумя гауссовыми распределениями со средним $\pm a$ и дисперсией σ_x^2 . Аналогично, детектирование описывается двумя гауссовыми распределениями со средним $\pm b$ и дисперсией σ_y^2 . При прохождении частицы через щель с центром в точке $x = +a$, детектор фиксиру-

Двухщелевой эксперимент – один из наиболее важных примеров интерференции, в котором проявляются фундаментальные принципы квантовой механики [30].

В качестве простейшей модели двухщелевого эксперимента, рассмотрим модель, задаваемую суперпозицией двух двумерных гауссовых амплитуд вероятности:

ет параметр y (координату детектирующей частицы) вблизи $y = +b$. Аналогично, при прохождении частицы через щель с центром в точке $x = -a$, детектор фиксирует параметру вблизи $y = -b$. Таким образом, показания детектора коррелируют с положением частицы. С квантовомеханической точки зрения рассматриваемое состояние является запутанным: координаты x и y коррелируют (запутанны) друг с другом. Очевидно, что корреляция между x и y высокая, когда $b \gg \sigma_y$. В этом случае, однако, пропадает интерференционная картина.

На основе представленного выражения (15) для координатной волновой функции, путем несложных вычислений, проделанных в работе [22], можно посредством преобразования Фурье получить двумерную волновую функцию в импульсном представлении

$$\tilde{\Psi}(p_x, p_y) = \frac{\sqrt{2}\tilde{C}_{ab}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\sigma_x\sigma_y} \exp(-\sigma_x^2 p_x^2 - \sigma_y^2 p_y^2) \cos(p_x a + p_y b). \quad (16)$$

Сравнивая структуру данной формулы с формулой (14) можно увидеть четкие аналогии. Наличие интерференционного поведения в обеих формулах приводит к выводу о возможности перехода от одного представления (двухмодовое состояние кота Шредингера) к другому (двухщелевая интерференция волновой функции). Полное соответствие этих формул наблюдается при $a = \alpha\sqrt{2}$, $b = \beta\sqrt{2}$, $\sigma_x = \sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\tilde{C}_{ab} = \tilde{C}_{\alpha\beta}$.

Найденная тесная связь между квантовой интерференцией и математическим аппаратом

квантовых двумерных состояний котов Шредингера, позволяет эффективно оценивать оптические параметры интерференционных систем.

5. ОБОБЩЕНИЕ НА МНОГОМОДОВЫЙ СЛУЧАЙ

По аналогии с двухмодовым состоянием кота Шредингера можно ввести состояние, состоящее из произвольного числа мод. Состояние кота Шредингера размерности n определяется формулой

$$|cat_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + 2\prod_{j=1}^n q_{\alpha_j}}} (|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\rangle + |-\alpha_1, -\alpha_2, \dots, -\alpha_n\rangle), \quad (17)$$

где

$$q_{\alpha_j} = \langle \alpha_j | -\alpha_j \rangle = \exp(-2|\alpha_j|^2), \quad j = 1, \dots, n.$$

Определим две подсистемы для рассматриваемого состояния: *A* и *B*. Пусть подсистема *A* содержит в себе $n - m$ различных когерентных мод с параметрами $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-m}$ (например, первые $n - m$ мод), а подсистема *B* состоит из m мод с параметрами когерентности $\alpha_{n-m+1}, \alpha_{n-m+2}, \dots, \alpha_n$ (например, последние m мод).

В рамках данной работы был получен следующий результат: какой бы размерности не было состояние, его можно свести к эффективной двухуровневой системе. Другими словами, любому квантовому состоянию кота Шредингера размерности большей двух, состоящему из двух подсистем можно поставить в соответствие квантовое состояние двухмодового кота Шредингера.

Для изучения корреляционных и интерференционных свойств подсистем *A* и *B* введем два когерентных состояния с параметрами когерентности a и b , которые связаны с исходными параметрами следующим образом:

$$a = \sqrt{\sum_{j=1}^{n-m} |\alpha_j|^2}, \quad b = \sqrt{\sum_{j=1}^m |\alpha_{n-m+j}|^2}. \quad (18)$$

Запишем квантовое состояние двумерного кота Шредингера для этих двух параметров на основе (12)

$$|cat_{ab}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + 2q_a q_b}} (|a, b\rangle + |-a, -b\rangle). \quad (19)$$

Можно показать, что для состояний (17) и (19) числа Шмидта будут в точности совпадать (см. Приложение 1). Данный факт позволяет анализировать когерентность между подсистемами произвольных размерностей.

Кроме того, для многомерных состояний котов Шредингера также справедлива интерпретация в виде двухщелевого эксперимента. Для оценки интерференционных свойств необходимо получить волновую функцию состояния (17) в импульсном представлении. Это можно сделать по аналогии с формулой (14)

$$\tilde{\Psi}_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}(p_1, p_2, \dots, p_n) = \frac{\sqrt{2} \tilde{C}_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}}{4\sqrt{\pi^n}} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n p_j^2\right) \cos\left(\sqrt{2} \sum_{j=1}^n \alpha_j p_j\right), \quad (20)$$

где нормировочный множитель задается формулой

$$\tilde{C}_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} = \left(\exp\left(2 \sum_{j=1}^n \bar{\alpha}_j^2\right) + \exp\left(-2 \sum_{j=1}^n \bar{\alpha}_j^2\right) \right)^{-1/2},$$

а действительные и мнимые части амплитуд когерентных состояний есть $\bar{\alpha}_j = \text{Re}(\alpha_j)$ и $\bar{\alpha}_j = \text{Im}(\alpha_j)$.

Далее, находим соответствующее вероятностное распределение и интегрируем по переменным, со-

ответствующим окружению (последние m мод). Полученное маргинальное распределение первых $n - m$ переменных будет описывать соответствующую многомерную интерференционную картину

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}(p_1, p_2, \dots, p_{n-m}) &= \frac{\tilde{C}_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}^2}{\sqrt{\pi^{n-m}}} \exp\left(-\sum_{j=1}^{n-m} p_j^2\right) \cdot \left[\exp\left(-2 \sum_{j=n-m+1}^n \bar{\alpha}_j^2\right) \cos\left(2\sqrt{2} \sum_{j=1}^{n-m} \bar{\alpha}_j p_j\right) + \right. \\ &\left. + \exp\left(2 \sum_{j=n-m+1}^n \bar{\alpha}_j^2\right) \cosh\left(2\sqrt{2} \sum_{j=1}^{n-m} \bar{\alpha}_j p_j\right) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Для примера, возьмем 100000-мерное состояние кота Шредингера с параметрами $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = \alpha = 0.01$ и рассмотрим постепенное исчезновение интерференции по мере роста количества мод, рассматриваемых в качестве окружения (см. рис. 3).

Введем суммарный импульс системы, связанный с интерференционной картиной:

$$p = p_1 + \dots + p_{n-m}. \quad (22)$$

В случае, когда параметр α действителен, можно получить следующее выражение для распределения интерферирующей переменной p .

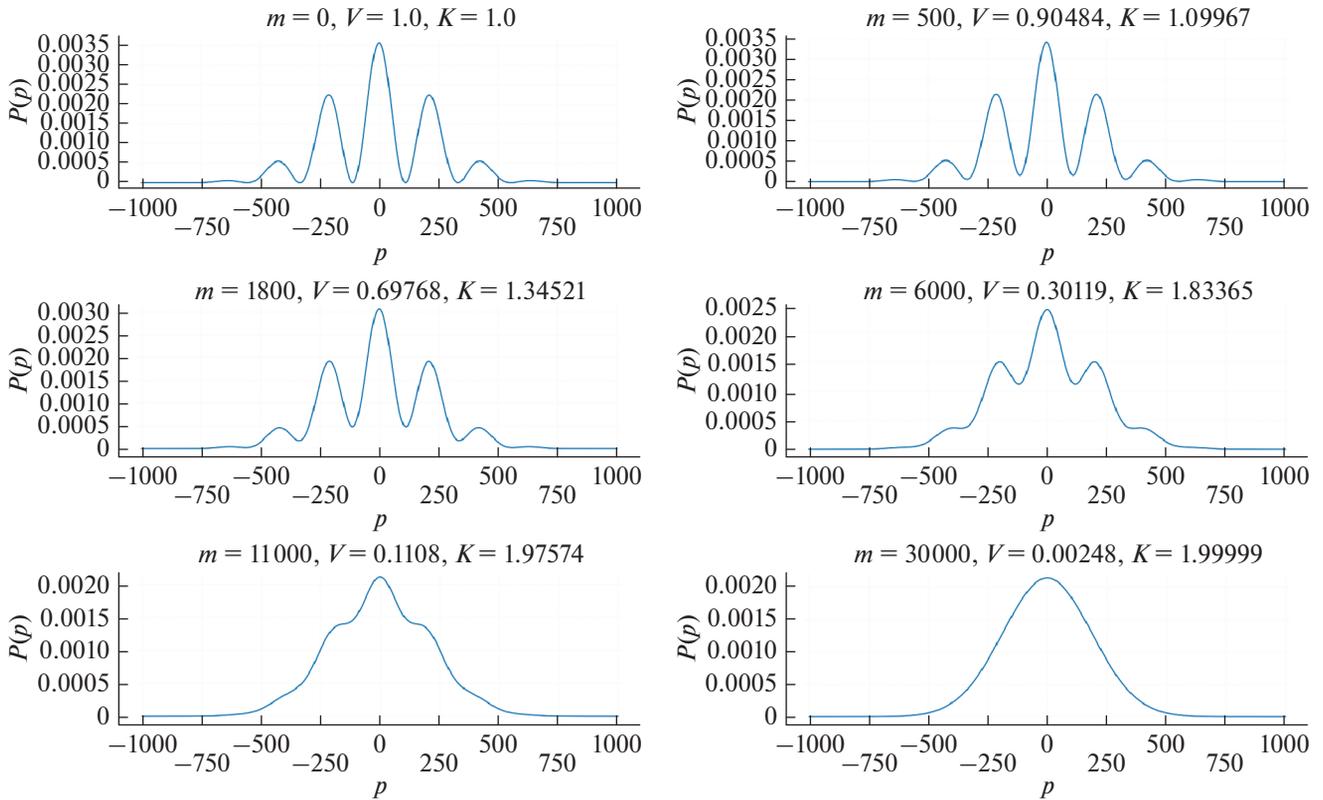


Рис. 3. Постепенное исчезновение интерференционной картины при увеличении числа мод окружения. По оси абсцисс отложен суммарный импульс p .

$$\tilde{P}(p) = \frac{1}{(1 + \exp(-2n\alpha^2))\sqrt{\pi(n-m)}} \exp\left(-\frac{p^2}{n-m}\right) [1 + V \cos(2\sqrt{2}\alpha p)]. \quad (23)$$

Здесь параметр V есть видность интерференционной картины в приближении хорошо различимых альтернатив. Она определяется числом мод окружения m и задается следующей простой формулой:

$$V = \exp(-2m\alpha^2). \quad (24)$$

Полученные зависимости показывают, что видность интерференционной картины резко снижается уже при редукции одного фотона в модах окружения. Например, использование $m = 11000$ мод в качестве окружения соответствует редукции 1.1 фотона (поскольку в рассматриваемом примере среднее число фотонов в расчёте на одну моду равно $|\alpha|^2 = 0.0001$).

Полученные аналитические формулы для многомерного состояния кота Шредингера произвольной размерности позволяют анализировать корреляционные характеристики с использованием разложения Шмидта, а также оценивать параметры

интерференционных двухщелевых экспериментов с различной степенью влияния окружения.

6. ВЫВОДЫ

В рамках настоящего исследования был разработан математический аппарат для систем с интерферирующими альтернативами. В качестве примера подобных систем, были рассмотрены квантовые состояния кота Шредингера и волновые функции двухщелевого эксперимента. Данные системы оказались аналогичными по своей структуре, что позволяет легко переходить от одного рассмотрения к другому. Полученная связь позволяет эффективно рассчитывать различные интерференционные характеристики, такие как, видность и когерентность.

Было показано, что с квантово-информационной точки зрения важный для оптики комплексный параметр когерентности световых колебаний естественным образом связан со скалярным произведением состояний окружения, отвечающих интерфе-

рирующим альтернативам. Была получена простая явная формула, задающая видность интерференционной картины в зависимости от числа Шмидта, характеризующего степень корреляции между интерферирующей системой и ее окружением.

Результаты работы обобщены на случай состояний котов Шредингера произвольной размерности. Получены явные формулы для редуцированных состояний, возникающих при измерении части мод рассматриваемой многомодовой системы.

Результаты проведенных исследований имеют существенное прикладное значение и могут быть использованы при разработке высокоразмерных квантовых систем обработки информации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0005 при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (грант № 20-1-1-34-1).

Приложение 1

Утверждение о равенстве чисел Шмидта формул (17) и (19) следует из эквивалентности эффективных двухуровневых систем. Рассмотрим вначале формулу (19), которая в точности эквивалентна (12):

$$|cat_{\alpha\beta}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + 2q_\alpha q_\beta}} (|\alpha, \beta\rangle + |-\alpha, -\beta\rangle).$$

Соответствующая эффективная двухуровневая система определяется заменой на ортогональные кубитные состояния (4), (5). В данном случае:

$$\begin{aligned} |0\rangle_1 &= |\alpha\rangle, & |1\rangle_1 &= \frac{1}{\sqrt{1 - q_\alpha^2}} (1 - \alpha - q_\alpha |\alpha\rangle), \\ |0\rangle_2 &= |\beta\rangle, & |1\rangle_2 &= \frac{1}{\sqrt{1 - q_\beta^2}} (1 - \beta - q_\beta |\beta\rangle), \end{aligned}$$

где $q_\alpha = \exp(-2|\alpha|^2)$, $q_\beta = \exp(-2|\beta|^2)$. Тогда состояние двумерного кота Шредингера можно представить в виде двухкубитного состояния:

$$|cat_{\alpha\beta}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + 2q_\alpha q_\beta}} \left((1 + q_\alpha q_\beta) |00\rangle + q_\alpha \sqrt{1 - q_\beta^2} |01\rangle + q_\beta \sqrt{1 - q_\alpha^2} |10\rangle + \sqrt{1 - q_\alpha^2} \sqrt{1 - q_\beta^2} |11\rangle \right). \tag{25}$$

Рассмотрим теперь формулу многомерного состояния кота Шредингера (17).

$$|cat_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 \prod_{j=1}^n q_{\alpha_j}}} (|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\rangle + |-\alpha_1, -\alpha_2, \dots, -\alpha_n\rangle).$$

Можно определить эффективную двухкубитную систему по аналогии с двумерным состоянием кота Шредингера. Для этого необходимо принять во внимание, что подсистема A состоит из первых $n - m$ мод $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-m})$, а подсистема B состоит из последних m мод $(\alpha_{n-m+1}, \alpha_{n-m+2}, \dots, \alpha_n)$. Далее необходимо произвести следующие замены:

$$\begin{aligned} |0\rangle_1 &= |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-m}\rangle, \\ |1\rangle_1 &= \frac{1}{\sqrt{1 - \prod_{i=1}^{n-m} q_{\alpha_i}^2}} \left(|-\alpha_1, -\alpha_2, \dots, -\alpha_{n-m}\rangle - \prod_{i=1}^{n-m} q_{\alpha_i} |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-m}\rangle \right), \\ |0\rangle_2 &= |\alpha_{n-m+1}, \alpha_{n-m+2}, \dots, \alpha_n\rangle, \\ |1\rangle_2 &= \frac{1}{\sqrt{1 - \prod_{i=1}^m q_{\alpha_{n-m+i}}^2}} \left(|-\alpha_{n-m+1}, -\alpha_{n-m+2}, \dots, -\alpha_n\rangle - \prod_{i=1}^m q_{\alpha_{n-m+i}} |\alpha_{n-m+1}, \alpha_{n-m+2}, \dots, \alpha_n\rangle \right). \end{aligned}$$

Тогда формулу для многомерного состояния кота Шредингера можно представить в виде:

$$\begin{aligned} |cat_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2 \prod_{j=1}^n q_{\alpha_j}}} \left(\left(1 + \prod_{i=1}^{n-m} q_{\alpha_i} \right) |00\rangle + \prod_{i=1}^{n-m} q_{\alpha_i} \sqrt{1 - \prod_{i=1}^m q_{\alpha_{n-m+i}}^2} |01\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \prod_{i=1}^m q_{\alpha_{n-m+i}} \sqrt{1 - \prod_{i=1}^{n-m} q_{\alpha_i}^2} |10\rangle + \sqrt{1 - \prod_{i=1}^{n-m} q_{\alpha_i}^2} \sqrt{1 - \prod_{i=1}^m q_{\alpha_{n-m+i}}^2} |11\rangle \right). \end{aligned} \tag{26}$$

Можно заметить, что структура данной формулы идентична формуле (25). Если ввести замену (18), то амплитуды базисных состояний упрощаются:

$$\prod_{i=1}^{n-m} q_{\alpha_i} = \prod_{i=1}^{n-m} \exp(-2|\alpha_i|^2) = \exp\left(-2\sum_{i=1}^{n-m} |\alpha_i|^2\right) = \exp(-2a^2) = q_a,$$

$$\prod_{i=1}^m q_{\alpha_{n-m+i}} = \prod_{i=1}^m \exp(-2|\alpha_{n-m+i}|^2) = \exp\left(-2\sum_{i=1}^m |\alpha_{n-m+i}|^2\right) = \exp(-2b^2) = q_b.$$

В итоге мы получаем, что формула (26) в точности преобразуется в формулу (25). Эквивалентность формул (25) и (26) говорит о равенстве всех характеристик, которые вычисляются с использованием соответствующего кубитного представления, включая коэффициенты Шмидта, число Шмидта, видность интерференционной картины и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валиев К.А., Кокин А.А.* Квантовые компьютеры: надежда и реальность. Ижевск: РХД, 2001. 352 с.
2. *Нильсен М., Чанг И.* Квантовые вычисления и квантовая информация. М.: Мир, 2006. 824 с.
3. *Buks E., Schuster R., Heiblum M., Mahalu D., Umansky V.* Dephasing in electron interference by a 'which-path' detector // *Nature*. 1998. V. 391. P. 871–874.
4. *Glauber R.J.* Coherent and Incoherent States of the Radiation Field // *Phys. Rev.* 1963. V. 131. P. 2766.
5. *van Enk S.J., Fuchs C.A.* Quantum State of an Ideal Propagating Laser Field // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 88. P. 027902.
6. *Tan K.C., Volkoff T., Kwon H., Jeong H.* Quantifying the Coherence between Coherent States // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 190405.
7. *Bose S., Home D., Mal S.* Nonclassicality of the Harmonic-Oscillator Coherent State Persisting up to the Macroscopic Domain // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 120. P. 210402.
8. *Neergaard-Nielsen J.S., Takeuchi M., Wakui K., Takahashi H., Hayasaka K., Takeoka M., Sasaki M.* Optical Continuous-Variable Qubit // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. P. 053602.
9. *Ralph T.C., Gilchrist A., Milburn G.J., Munro W.J., Glancy S.* Quantum computation with optical coherent states // *Phys. Rev. A*. 2003. V. 68. P. 042319.
10. *Jeong H., Kim M.S.* Efficient quantum computation using coherent states // *Phys. Rev. A*. 2002. V. 65. P. 042305.
11. *Cochrane P.T., Milburn G.J., Munro W.J.* Macroscopically distinct quantum-superposition states as a bosonic code for amplitude damping // *Phys. Rev. A*. 1999. V. 59. P. 2631.
12. *Gottesman D., Kitaev A., Preskill J.* Encoding a qubit in an oscillator // *Phys. Rev. A*. 2001. V. 64. P. 012310.
13. *Ralph T.C.* Coherent superposition states as quantum rulers // *Phys. Rev. A*. 2002. V. 65. P. 042313.
14. *Joo J., Munro W.J., Spiller T.P.* Quantum Metrology with Entangled Coherent States // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 083601.
15. *Bartlett S.D., Sanders B.C.* Universal continuous-variable quantum computation: requirement of optical nonlinearity for photon counting // *Phys. Rev. A*. 2002. V. 65. P. 042304.
16. *Daoud M., Choubabi E.B.* Bipartite entanglement of multipartite coherent states using quantum network of beam splitters // *Int. J. Quantum Inform.* 2012. V. 10. P. 1250009.
17. *Jeong H., An N.B.* Greenberger-Horne-Zeilinger-type and W-type entangled coherent states: Generation and Bell-type inequality tests without photon counting // *Phys. Rev. A*. 2006. V. 74. P. 022104.
18. *Munhoz P.P., Semião F.L., Vidiella-Barranco A., Roversi J.A.* Cluster-type entangled coherent states // *Phys. Lett. A*. 2008. V. 372. P. 3580–3585.
19. *Богданов А.Ю., Богданов Ю.И., Валиев К.А.* Информация Шмидта и запутанность квантовых систем // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 15. Вычислительная математика и кибернетика*. 2007. № 1. С. 37–48.
20. *Богданов Ю.И., Фастовец Д.В., Богданова Н.А., Лукичев В.Ф., Чернявский А.Ю.* Разложение Шмидта и анализ статистических корреляций // *Микроэлектроника*. 2016. Т. 45. № 5. С. 342–351.
21. *Богданов Ю.И.* Основные понятия классической и квантовой статистики: корневой подход // *Оптика и спектроскопия*. 2004. Т. 96. № 5. С. 735–746.
22. *Богданов Ю.И., Валиев К.А., Нуязин С.А., Гавриченко А.К.* Информационные аспекты интерференционных экспериментов "Который путь" с микрочастицами // *Микроэлектроника*. 2010. Т. 39. № 4. С. 243–264.
23. *Bogdanov Yu.I., Bogdanov A.Yu., Nuianzin S.A., Gavrichenko A.K.* On the Informational Aspects of Interfering Quantum States // arXiv: 0812.4808 [quant-ph].
24. *Zych M., Costa F., Pikovski I., Brukner C.* Quantum interferometric visibility as a witness of general relativistic proper time // *Nat. Commun.* 2011. V. 2. P. 505.
25. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973. 719 с.
26. *Dodonov V.V., Malkin I.A., Man'ko V.I.* Even and odd coherent states and excitations of a singular oscillator // *Physica*. 1974. V. 72. № 3. P. 597–615.
27. *Glancy S., Vasconcelos H.M.* Methods for producing optical coherent state superpositions // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2008. V. 25. P. 712–733.
28. *Gilchrist A., Nemoto K., Munro W.J., Ralph T.C., Glancy S., Braunstein S.L., Milburn G.J.* Schrödinger cats and their power for quantum information processing // *J. Optics B: Quantum and Semiclassical Optics*. 2004. V. 6. № 8. P. S828–S833.
29. *Daoud M., Laamara A.R., Essaber R.* Quantum correlations dynamics of quasi-Bell cat states // *International J. Quantum Information*. 2013. V. 11. № 6. P. 1350057.
30. *Фейнман Р., Хибс А.* Квантовая механика и интегралы по траекториям. Пер. с англ. Н. ИОНФМИ. 1998. 380 с.

УДК 621.382

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОСТОЙКОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО РЕЗИСТА HSQ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОТОТИПИРОВАНИЯ ПРИБОРОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2021 г. А. В. Мяконьких^{а, **}, А. В. Шишлянников^б, А. А. Татаринцев^{а, *},
В. О. Кузьменко^а, К. В. Руденко^а, Е. С. Горнев^б

^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской АН,
Нахимовский проспект, 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

^бАО «НИИМЭ», 1-ый Западный проезд, Зеленоград, 12/1, Москва, 124460 Россия

*E-mail: tatarintsev@ftian.ru

**E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

Проведено исследование селективности плазмохимического травления функциональных материалов, входящих в приборные структуры наноэлектроники, по отношению к маске негативного электронного резиста на основе водород-силсесквиоксана (HSQ). Формирование наноструктур с суб-50 нм критическими размерами под маской HSQ изучено для ряда материалов: монокристаллического кремния, слоев металлического Ta, диэлектрических слоев SiO₂, Al₂O₃, HfO₂, Si₃N₄, а также пористого low-k диэлектрика на основе органосиликатного стекла (OSG) на кремниевых подложках. Установлено, что резистные маски HSQ могут применяться для изготовления прототипов микро- и наноэлектронных приборов с топологическими размерами до 10 нанометров при использовании широкого спектра материалов, в том числе для создания структур, имеющих относительно высокие аспектные отношения при абсолютной толщине слоев функциональных материалов в десятки нанометров.

Ключевые слова: электронная литография, негативный электронный резист HSQ, резистная маска, плазмохимическое травление, селективность

DOI: 10.31857/S0544126921050045

ВВЕДЕНИЕ

Кремний-неорганический негативный электронный резист на основе водород-силсесквиоксана (HSQ) является одним из распространенных электронных резистов, отличающимся сверхвысоким разрешением до нескольких единиц нанометров, при этом маски из него обладают достаточно хорошей стойкостью в химически активной плазме. Ранее было продемонстрировано [1], что селективность (S) данного резиста в процессах анизотропного плазмохимического травления, по отношению к нижележащему слою, зависит от дозы облучения, однако уже при дозах ~ 1000 мкКл/см² значение селективности ($S = R_{\text{layer}}/R_{\text{HSQ}}$) выходит на постоянное значение. Плазмостойкость резиста HSQ в некоторых случаях сопоставима с жесткими масками, что позволяет формировать наноструктуры плазмохимическими методами непосредственно после электронно-лучевой литографии [2–6]. Также известны успешные применения резиста HSQ в литографической технологии наноимпринта [7] и при создании гибридных оптоэлектронных устройств [8].

Однако, в общем случае, плазмостойкость резиста и, соответственно, селективность процесса плазмохимического травления не является постоянной, а зависит и от свойств резиста, и от химии плазмы, а также режимов плазмохимического травления структур. Поэтому цель настоящего исследования – комплексное изучение возможностей HSQ-резиста при переносе топологического рисунка в слои функциональных материалов, с учетом ограниченной толщины маски, что свойственно электронно-чувствительным резистам. Использовались рецепты анизотропного плазмохимического травления наноструктур под маской HSQ, типичные для создания прототипов наноразмерных транзисторов интегральных схем.

ЭКСПЕРИМЕНТ

1. Электронно-лучевая литография

В качестве образцов использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-10 (100), а также пластины с нанесенными различными функциональными слоями: оксидом кремния

(SiO₂) толщиной 100 нм, нитридом кремния (Si₃N₄) – 130 нм, оксидом гафния (HfO₂) – 32.4 нм, оксидом алюминия (Al₂O₃) – 110 нм, танталом (Ta) – 113.5 нм, пористым low-k диэлектриком на основе органосиликатного стекла (OSG) – 200 нм. Пленка SiO₂ наносилась методом плазмостимулированного осаждения (PECVD-процесс) из смеси SiH₄/O₂. Слои HfO₂ и Al₂O₃ осаждались при помощи плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) из прекурсоров ТЕМАН и ТМА соответственно. Тантал наносился на кремний магнетронным распылением мишени (PVD). Слой пористого OSG-диэлектрика на кремниевой подложке получен методом центрифугования (Spin-On).

Поверхности образцов перед нанесением слоя резиста предварительно очищались органическими растворителями с последующей дегидратацией в среде сухого азота при температуре 150°C в течение 1 ч. Для исследований был использован HSQ резист XR-1541 Dow Corning 6% концентрации, который наносился на поверхность образца на центрифуге SAWATEC при 2000 об/мин, что позволяло получить толщину резиста до 190 ± 4 нм. Сушка резиста проводилась при температуре 150°C в течение 4 мин в среде азота. Экспонирование резиста HSQ осуществлялось на электронно-лучевом литографе Raith-150 при максимальной энергии первичного пучка 30 кэВ.

Топология рисунка в резисте представляла собой серию линий длиной 1 мм [1]. Доза облучения варьировалась в диапазоне от 500 до 2000 мкКл/см² с шагом 125 мкКл/см². После экспонирования образцы проявлялись в 25% водном растворе гидроксида тетраметиламмония (ТМАН) в течении 60 с, далее промывались в течение 60 с в деионизированной воде и сушились в потоке сухого азота.

Ранее [1] было продемонстрировано улучшение стойкости резистной маски при температурной обработке перед процессом плазмохимического травления. В процессе такой обработки сшиваются дополнительные связи, и образуется близкая к SiO_x структура. В дополнительных исследованиях [1] было установлено минимально необходимое время отжига резистной маски перед плазмохимическим травлением структур. Основываясь на этих данных, в настоящей работе образцы резистной маски подвергались термическому отжигу на воздухе в течение 30 мин при температуре 400°C.

2. Плазмохимическое травление

Анизотропное плазмохимическое травление структур проводилось в кластерной установке Dual PlasmaLab 100 (Oxford Instruments Plasma Technology, UK), использующей плазму ICP источника диаметром 380 мм, возбуждаемую на частоте 2 МГц, в которую вкладывалась мощность

до 3 кВт. Регулируемое электрическое смещение на образце создается ВЧ генератором с частотой 13.56 МГц, что позволяет получить эквивалентное постоянное смещение DC в диапазоне 20–500 В. Базовый вакуум в камере составлял 10⁻⁶ Торр. Использовались плазмообразующие газы с чистотой не хуже 99.999%. Образцы структур с литографической маской HSQ размещались на кремниевой пластине-носителе диаметром 100 мм, при этом обеспечивался тепловой контакт образца как с носителем, так и носителя со столом в камере. Стол реактора термостабилизировался при температуре 20°C. Время процессов травления варьировалось в диапазоне 20–120 с.

В зависимости от химического состава вещества функционального слоя, подвергающегося травлению, выбирались индивидуальные параметры процесса травления (химический состав газовой смеси, мощность разряда, давление, напряжение смещения, температура подложки). Цель оптимизации плазмохимического процесса – получение наибольшей селективности *S* по отношению к маске при сохранении степени анизотропии, обеспечивающей вертикальный профиль стенки структуры травления. Учитывалась также и химическая природа проявленного резиста HSQ после отжига, близкая по структуре и составу к аморфному оксиду кремния.

2.1. Травление слоя SiO₂

Для травления оксида кремния применялась плазма смеси C₄F₈/Ar (10/90), возбуждаемая при мощности разряда *W*_{pl} = 1500 Вт, в диапазоне давлений *p* = 10–20 мТорр. Анизотропия травления обеспечивалась напряжением смещения в диапазоне *V*_{DC} = 67–123 В. Сходная химическая природа резиста HSQ и оксида кремния не позволяет рассчитывать на получение селективности процесса, значительно отличающейся от 1.

2.2. Травление слоя low-k диэлектрика OSG

Для травления пористого диэлектрика с низкой диэлектрической проницаемостью применялась плазма CF₄, возбуждаемая при *W*_{pl} = 1700 Вт, в диапазоне *p* = 10–20 мТорр. Напряжение смещения составило *V*_{DC} = 84–190 В. Ожидалось, что пористость диэлектрика (~30%) и его химический состав (органосиликатное стекло, содержащее углерод) должны привести к селективности травления превышающей единицу по отношению к резисту HSQ.

2.3. Структурирование кремния

Для структурирования кремния использовался процесс анизотропного плазмохимического

травления в плазме смеси газов SF_6/C_4F_8 , где хорошо регулируется наклон стенок в структурах травления и вертикальность профиля [1]. Это достигается настройкой соотношения потоков газов. Увеличение содержания C_4F_8 ведет к усиленному образованию полимерных пленок, что ведет к увеличению угла наклона стенок за счет избыточной пассивации стенок структуры травления. Увеличение содержания SF_6 ведет к смещению равновесия в сторону химических процессов травления, что ведет к уменьшению угла наклона стенки. Из-за различий в динамике формирования и разрушения полимерного слоя на кремнии и резистивной маске HSQ, отношение скоростей травления маски (R_{HSQ}) и кремния (R_{Si}) растет с ростом полимерсодержащих компонентов плазмы [10], а, следовательно, ожидается падение селективности процесса относительно HSQ резиста.

Наиболее сильная пассивация полимерами стенок требуется для получения Fin-структур наноразмерного диапазона критических размеров [11], а при оптимизации процессов травления, ориентированных на получение высокоаспектных структур, возможно увеличение соотношения SF_6/C_4F_8 . В экспериментах по структурированию кремния применялись следующие параметры процесса: $p = 10$ мТорр, $W_{pl} = 1200$ Вт, общий поток газа – 70 ст. см³/мин. Содержание SF_6 (C_{SF_6}) в смеси SF_6/C_4F_8 варьировалось от 28 до 43%. Процесс $C_{SF_6} = 28\%$ был оптимизирован для формирования высокоаспектных fin-структур, а процесс $C_{SF_6} = 43\%$ – для получения максимальной селективности при сохранении анизотропного профиля.

2.4. Плазмохимическое травление слоя Si_3N_4

Травление нитрида кремния проводилось в плазме газовой смеси CF_4/O_2 (40/10) при $W_{pl} = 2500$ Вт. Предварительное исследование отношения скоростей травления нитрида кремния и оксида кремния показало, что наиболее сильно селективность к HSQ-резисту зависит от давления. Были исследованы процессы травления Si_3N_4 под маской HSQ в диапазоне давлений 20–50 мТорр при напряжении смещения ~100 В.

2.5. Плазмохимическое травление слоев Ta

Для травления тантала удобно использовать фторсодержащую плазму, поскольку при этом образуются летучие фториды тантала. В данной работе исследовалось травление в плазме смеси C_4F_8/O_2 , в которой содержание O_2 варьировалось от 10 до 30% при $p = 10–20$ мТорр в камере реактора и $W_{pl} = 1700$ Вт. Напряжение смещения $V_{DC} = 66–126$ В.

2.6. Плазмохимическое травление HfO_2 и Al_2O_3

Для травления Al_2O_3 и HfO_2 применялась хлорсодержащая плазма, так как хлориды гафния и алюминия являются летучими соединениями. Использована плазма BCl_3 с добавками азота и кислорода, позволяющая получить большую селективность по сравнению с плазмой на основе Cl_2 . Механизм увеличения селективности состоит в том, что при повышении концентрации кислорода и азота в плазме растет скорость образования BCl_x -полимерных пленок, пассивирующих поверхность. Баланс между процессами пассивации и травления, индивидуальный для каждого материала, определяет скорость его травления плазмой, которая также существенно растет с напряжением ВЧ-смещения и падает при увеличении доли пассивирующих добавок в плазму BCl_3 [12].

В экспериментах образцы слоев оксида гафния и оксида алюминия подвергались анизотропному травлению в плазме на основе BCl_3 в режимах: $W_{pl} = 400–1250$ Вт, $V_{bias} = 70–160$ В, содержание кислорода $C_{O_2} = 0–10\%$ или азота $C_{N_2} = 0, 7, 14, 21\%$.

3. Методы измерений

Для измерения толщин нанесённых диэлектрических пленок использовался спектральный эллипсометр Woollam M-2000X (250–1000 нм). Диэлектрические константы определялись в модели Коши одновременно с толщиной пленок, что допустимо при толщине пленок более 50 нм и не приводит к значимой погрешности.

Измерения толщин неструктурированных металлических слоев, измерения геометрических параметров образцов после травления под маской, а также толщина резиста HSQ до и после процессов травления наноструктур выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra 55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Селективность исследованных процессов травления оксида кремния через маску HSQ не отличалась от единицы на статистически значимом уровне. Это подтверждает предположение о близкой к оксиду кремния химической природе резиста HSQ.

По результатам травления пористого low-k диэлектрика OSG установлено, что с ростом напряжения смещения в исследованном диапазоне скорость травления и диэлектрика, и резиста возрастает (рис. 1а), при этом при относительно низких давлениях в камере (10 мТорр) селективность значимо не зависит от напряжения смещения, а при повышенных значениях давле-

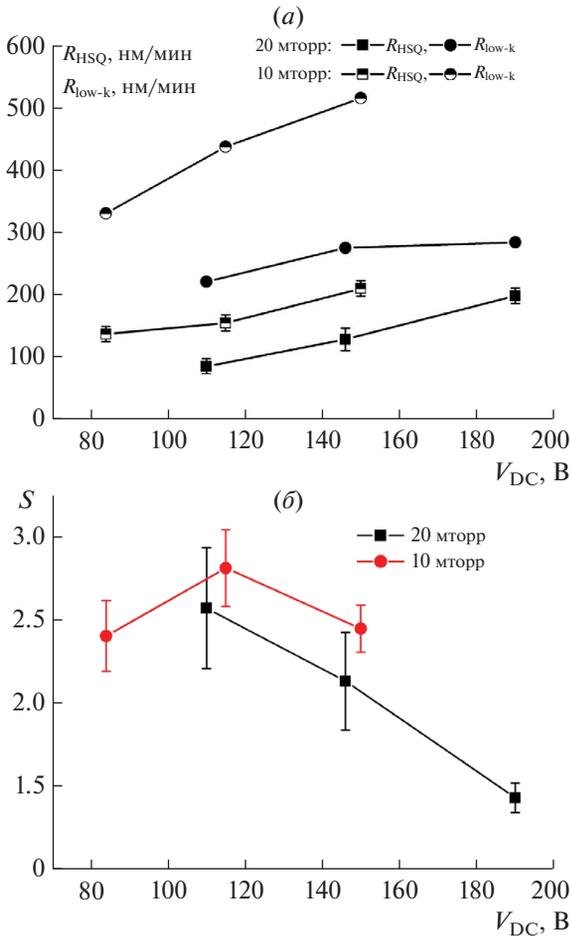


Рис. 1. Зависимость скорости травления (а) и селективности травления (б) по отношению к HSQ-маске пористого low-k диэлектрика от напряжения смещения V_{DC} .

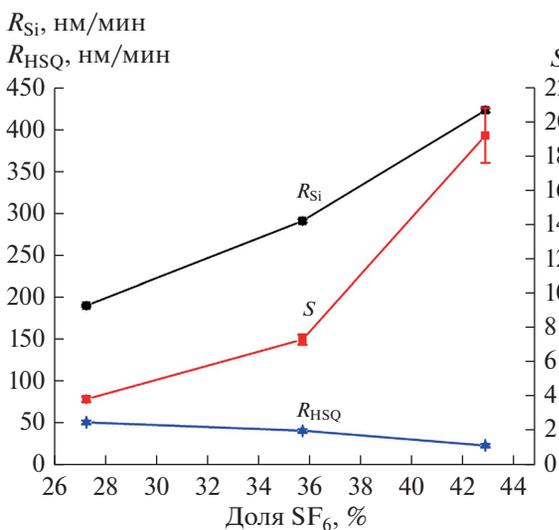


Рис. 2. Зависимость скоростей травления кремния и HSQ резиста от состава плазмы SF_6/C_4F_8 .

ния (20 мТорр) селективность снижается с ростом напряжения смещения (рис. 1б), что может быть объяснено ростом проникновения химически активных частиц плазмы в поры low-k диэлектрика с увеличением давления.

Зависимость скоростей травления кремния и HSQ резиста от состава плазмы показана на рис. 2. С ростом относительного содержания SF_6 в смеси SF_6/C_4F_8 скорость травления кремния растет, а резиста – падает, что обеспечивает рост селективности до 20 и более. Отметим, что умеренное значение селективности $S \sim 4$ при использовании смеси $SF_6/C_4F_8 = 5/9$, оптимальной для прецизионного формирования суб-20 нм структур, достаточно для формирования высоко-аспектных структур типа Fin с высотой до 100 нм и более, что удовлетворяет требованиям формирования современных транзисторов FinFET и может служить базовым процессом для последующего изготовления стековых GAA-FET на кремниевых нанопроводах.

На рис. 3 показана зависимость скорости анизотропного травления резистивной маски и нитрида кремния и селективности этого процесса от давления при фиксированных остальных параметрах процесса. Видно, что с ростом давления происходит снижение скорости травления обоих материалов, что сильнее проявляется для резиста. В диапазоне давлений 30–50 мТорр селективность травления Si_3N_4/HSQ составляет $S = 2–2.5$. Это является близким к значениям, представленным в литературе данным по паре материалов Si_3N_4/SiO_2 [13].

При травлении структур металлического тантала с использованием плазмы C_4F_8/O_2 оптимальная

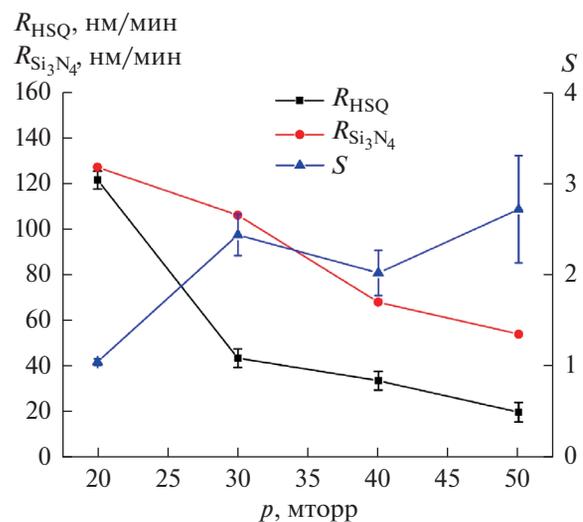


Рис. 3. Зависимость скорости травления резистивной маски HSQ и нитрида кремния (Si_3N_4) и селективности процесса травления от давления p .

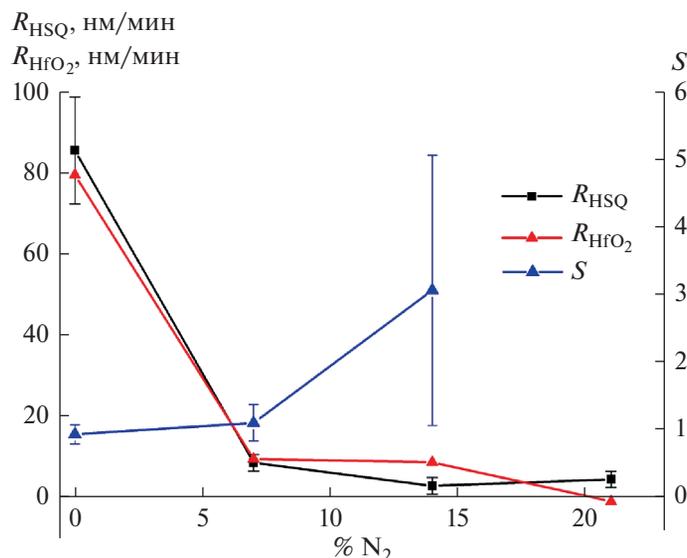


Рис. 4. Зависимость скорости травления резистивной маски и оксида гафния (HfO_2) и селективности процесса при выбранных параметрах от доли азота N_2 в составе плазмы BCl_3/N_2 .

селективность на исследованном пространстве параметров достигалась при соотношении $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2 = 40/10$ и $V_{\text{bias}} = 110$ В. Полученное значение селективности $S = 0.9$ хорошо коррелирует с известными ранее результатами травления тантала через маску HSQ во фторсодержащей плазме другого состава [14].

Для оксида алюминия добавка стимулирующих пассивацию поверхности газов (N_2 , O_2) не привела к получению более высокой селективности. Максимальная селективность $S = 0.45$ для режима анизотропного травления была достигнута при использовании чистого BCl_3 при $V_{\text{bias}} = 160$ В.

При исследовании травления оксида гафния, установлено, что добавка кислорода в плазму BCl_3 не позволяет получить селективность бо-

лее 0.5. Однако увеличение доли азота в смеси BCl_3/N_2 приводит к росту селективности процесса к резисту HSQ, который можно объяснить более сильной пассивацией материала маски, чем поверхности оксида гафния (рис. 4). При увеличении доли азота в смеси до ~20% травление оксида гафния прекращается (отрицательная скорость травления на графике объясняется тем, что при эллипсометрическом измерении детектируется осаждение полимерной пленки на поверхности оксида гафния). При доле азота в плазмообразующей смеси, равной 14%, оптимальная селективность $S \sim 3$ к резисту HSQ.

Итоговые результаты по достигнутой селективности к резисту HSQ в процессах структурирования исследованных материалов представлены в табл. 1

Таблица 1. Значения селективностей при травлении различных функциональных по отношению к негативному электронному резисту HSQ

Функциональный слой	S, селективность
Al_2O_3	0.45 ± 0.04
HfO_2	3.06 ± 2.21
Ta	0.90 ± 0.04
low-k	2.81 ± 0.23
SiO_2	1.22 ± 0.25
Si_3N_4	2.72 ± 0.59
Si	19.2 ± 3.8
Si, оптимизированный под травление fin-структур	3.8 ± 0.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование селективности плазмохимического травления различных функциональных материалов по отношению к негативному электронному резисту на основе водород-силсесквиоксида HSQ. Исследования формирования наноструктур были проведены на ряде материалов: монокристаллический кремний, слой металлического Ta и слои диэлектриков SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , Si_3N_4 , а также пористого low-k диэлектрика на основе органосиликатного стекла, нанесенных на кремниевые подложки. Показано, что резист HSQ может применяться для создания прототипов приборов нанoeлектроники с критическими размерами до 10 нанометров, и аспектными отноше-

ниями до 1 : 10 при структурировании широкого спектра материалов.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН по Программе № 0066-2019-0004, при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 19-37-90083.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мяконьких А.В., Орликовский Н.А., Рогожин А.Е., Татаринцев А.А., Руденко К.В. Влияние дозы экспонирования на стойкость негативного электронного резиста HSQ в процессах плазмохимического и химического травления // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 3. С. 179–186. [Miakonkikh A.V., Orlikovskiy N.A., Rogozhin A.E., Tatarintsev A.A., Rudenko K.V. Dependence of the Resistance of the Negative e-Beam Resist HSQ Versus the Dose In the RIE and Wet Etching Processes // Russian Microelectronics. 2018. V. 47(3). P. 157–164.]
2. Larrieu G., Dubois E. Reactive ion etching of a 20 nanometers tungsten gate using a SF₆/N₂ chemistry and hydrogen silsesquioxane hard mask resist // J. Vacuum Science & Technology B. 2005. V. 23. 2046.
3. Kazazis D., Tseng L.T., Ekinci Y. Achromatic Talbot lithography with nano-ring masks for high-throughput periodic patterning // Microelectronic Engineering. 2020. V. 225. 111273.
4. Hill P., Gua E., Dawson M.D., Straina M.J. Thin film diamond membranes bonded on-demand with SOI ring resonators // Diamond and Related Materials. 2018. V. 88. P. 215–221.
5. Kleinlein J., Borzenko T., Münzhuber F., Brehm J., Kiessling T., Molenkamp L.W. NV-center diamond cantilevers: Extending the range of available fabrication methods // Microelectronic Engineering. 2016. V. 159. P. 70–74.
6. Peng Sun, Chengchun Tang, Xiaoxiang Xia, Zehan Yao, Baogang Quana, Guang Yuan, Changzhi Gu, Junjie Li. Controlled fabrication of periodically high-aspect ratio CVD-diamond nanopillar arrays by pure oxygen etching process // Microelectronic Engineering. 2016. V. 155. P. 61–66.
7. Lauvernier D., Garidel S., Legrand C., Vilcot J.P. Realization of sub-micron patterns on GaAs using a HSQ etching mask // Microelectron. Eng. 2005. V. 77. № 3–4. P. 210–216.
8. Lina L., Oua Y., Jokubavicius V., Syvajarvib M., Liangc M., Liuc Z., Yic X., Schuhd P., Wellmannnd P., Herstrome B., Jensene F., Oua H. An adhesive bonding approach by hydrogen silsesquioxane for silicon carbidebased LED applications // Materials Science in Semiconductor Processing. 2019. V. 91. P. 9–12.
9. Trelenkamp St., Moers J., van der Hart A., Kordos P., Lüth H. Patterning of 25-nm-wide silicon webs with an aspect ratio of 13 // Microelectronic Engineering. 2003. V. 67–68. P. 376–380.
10. Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.H. On the Effect of the Ratio of Concentrations of Fluorocarbon Components in a CF₄ + C₄F₈ + Ar Mixture on the Parameters of Plasma and SiO₂/Si Etching Selectivity // Russ. Microelectronics. 2018. V. 47. P. 239–246.
11. Miakonkikh A.V., Tatarintsev A.A., Rogozhin A.E., Rudenko K.V. Technology for fabrication of sub-20 nm silicon planar nanowires array // Proceedings of SPIE. 2016. V. 10224. 1022419.
12. Myakonkikh A.V., Kuvaev K.Y., Tatarintsev A.A., Orlikovskii N.A. et al. Investigation of the Process of Plasma Through Etching of HkMG Stack of Nanotransistor with a 32-nm Critical Dimension // Russ. Microelectronics. 2018. V. 47(5). P. 323–331.
13. Lee H.K., Chung K.S., Yu J.S. Selective Etching of Thick Si₃N₄, SiO₂ and Si by Using CF₄/O₂ and C₂F₆ Gases with or without O₂ or Ar Addition // J. Korean Physical Society. 2009. V. 54. P. 1816–1823.
14. Welch C.C., Olynick D.L., Liu Z., Holmberg A., Peroz C., Robinson A.P.G., Henry M.D., Scherer A., Mollenhauer T., Genova V., Ng D.K.T. Formation of nanoscale structures by inductively coupled plasma etching // Proceedings of SPIE. 2013. V. 8700. 870002.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ Si И SiO₂ В СМЕСИ CF₄ + O₂ В РЕЖИМЕ МАЛОЙ ВКЛАДЫВАЕМОЙ МОЩНОСТИ© 2021 г. А. М. Ефремов^а*, В. Б. Бетелин^б, К.-Н. Kwon^с^аФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия^бФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Нахимовский просп., 36, к. 1, Москва, Россия^сKorea University, Sejong, 339-700 South Korea

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2020 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в плазме индукционно-го ВЧ (13.56 МГц) разряда в смеси CF₄ + O₂ в диапазоне вкладываемой мощности 200–600 Вт (0.02–0.06 Вт/см³). При совместном использовании диагностики плазмы зондами Лангмюра и 0-мерного (глобального) моделирования плазмы а) выявлены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные электрофизические параметры и состав газовой фазы; и б) определены плотности потоков нейтральных и заряженных частиц на обрабатываемую поверхность. Установлено, что доминирующим механизмом травления обоих материалов является ионно-стимулированная химическая реакция, протекающая в кинетическом режиме и лимитируемая потоком атомов фтора. Показано, что снижение эффективной вероятности взаимодействия в системах Si/SiO₂ + F с ростом вкладываемой мощности и давления газа может быть обусловлено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода.

DOI: 10.31857/S0544126921040050

1. ВВЕДЕНИЕ

Кремний и диоксид кремния традиционно используются в технологии микро- и нано-электроники в качестве подложек и функциональных слоев различного назначения, формирующих основу интегральных микросхем (ИМС) [1, 2]. Большинство применений этих материалов в структуре ИМС требуют формирования прецизионного топографического рельефа на предварительно сформированных сплошных поверхностях, которое достигается методами сухого (плазменного) травления в среде фторуглеродных газов [2, 3]. Таким образом, исследование кинетики и выявление механизмов взаимодействия активных частиц плазмы с обрабатываемой поверхностью является неотъемлемым условием оптимизации существующих и разработки новых технологических плазмохимических процессов для Si и SiO₂.

В настоящее время имеется большое количество экспериментальных работ, посвященных различным аспектам взаимодействия фторуглеродной плазмы с поверхностью Si и SiO₂ [4–12]. Результаты этих работ могут быть кратко обобщены в виде следующих положений:

1) Структурирование поверхностей Si и SiO₂ преимущественно обеспечивается реактивно-ионными процессами в газах семейства C_xF_y (на пример – CF₄, C₂F₆, C₃F₆ и C₄F₈). Типичными условиями проведения таких процессов являются давления газа $p < 10$ мтор и вкладываемые мощности $W > 0.1$ Вт/см³, что обеспечивает плотность плазмы (стационарные концентрации заряженных частиц) на уровне $10^{10}–10^{11}$ см⁻³ [4, 5]. Использование смесей фторуглеродных газов с Ar и/или O₂, а также комбинирование двух фторуглеродных компонентов в одной смеси дает возможность гибкого регулирования кинетики и профиля травления через изменение плотности потока атомов фтора и толщины фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности [4, 7–9].

2) Гетерогенная реакция $Si + xF \rightarrow SiF$ имеет беспороговый характер и протекает самопроизвольно с образованием летучего тетрафторида кремния [4]. В условиях малой полимеризационной нагрузки плазмы на обрабатываемую поверхность, кинетика травления кремния однозначно определяется плотностью потока атомов фтора, при этом отличительными особенностями процес-

са являются а) слабо выраженный активирующий эффект со стороны ионной бомбардировки; б) экспоненциальная зависимость скорости от температуры поверхности для кинетического режима процесса; и в) близкий к изотропному профиль травления [4, 13].

3) Гетерогенная реакция $\text{SiO}_y + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x + y\text{O}$ характеризуется высокой пороговой энергией (как это следует из сравнения энергии связей $\text{Si}-\text{O} \sim 799$ кДж/моль и $\text{Si}-\text{F} \sim 552$ кДж/моль [14]) и не может протекать самопроизвольно при характерных температурах процесса [8–11]. Соответственно, основным механизмом травления SiO_2 является ионно-стимулированная химическая реакция, в которой ионная бомбардировка обеспечивает образование центров хемосорбции для атомов фтора и очистку поверхности от труднелетучих ненасыщенных фторидов кремния. При энергиях бомбардирующих ионов $\sim 150\text{--}200$ эВ происходит смена режима травления от лимитирования потоком ионов к лимитированию потоком атомов фтора. Признаками последнего являются а) немонотонная (с максимумом) зависимость скорости травления от доли кислорода в смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ [6, 15]; и б) увеличение скорости травления с ростом давления газа [16].

Одной из насущных задач современной технологии реактивно-ионного травления (РИТ) является формирование структур с высоким аспектным соотношением для щелевой изоляции элементов ИМС. Необходимая при этом высокая анизотропия травления достигается за счет пассивирования боковых стенок фторуглеродным полимером (Бош-процесс) или нелетучими продуктами травления (криогенный процесс). Исследования последних лет показали, что существенное увеличение показателя анизотропии может быть достигнуто в обычном РИТ процессе в условиях низкой (менее 0.1 Вт/см³) вкладываемой мощности [17–19]. Другими достоинствами таких процессов являются низкая шероховатость обработанной поверхности [18] и минимальные радиационные повреждения кристаллических структур [19]. Очевидно, что практическое использование таких процессов требует знания особенностей состава плазмы и кинетики гетерогенного взаимодействия в системе “плазма–твердое тело” в нехарактерном для большинства существующих РИТ технологий диапазоне условий. Поэтому в качестве целей данной работы выступали: 1) исследование электрофизических параметров и стационарного состава плазмы $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ в условиях малой ($0.02\text{--}0.06$ Вт/см³) вкладываемой мощности при различных давлениях газа; и 2) изучение кинетических закономерностей и выявление механизмов травления для Si и SiO_2 , как основных материалов кремниевой электроники.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и техника эксперимента

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в реакторе планарного типа (с верхним расположением плоского спиралевидного индуктора) [12, 16]. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали общий расход плазмообразующего газа ($q = 40$ станд. см³/мин), мощность смещения на нижнем электроде ($W_{dc} = 200$ Вт) и начальный состав плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2$. Последний задавался равными парциальными расходами тетрафторметана и кислорода, что соответствовало $50\% \text{CF}_4 + 50\% \text{O}_2$. Варьируемыми параметрами являлись вкладываемая мощность ($W = 200\text{--}600$ Вт или $0.02\text{--}0.06$ Вт/см³) и давление газа ($p = 4$ и 12 мторр).

Диагностика плазмы осуществлялась двойным зондом Лангмюра DLP2000 (PlasmartInc., Korea), снабженного системой импульсной очистки ионной бомбардировкой для измерений в полимеробразующих газах. В дополнение к этому, перед каждым измерением зонды очищались в плазме $50\% \text{Ar} + 50\% \text{O}_2$ в течение ~ 2 мин. Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) обеспечивала данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+) [20, 21]. Отрицательное смещение на нижнем электроде $-U_{dc}$ контролировали с помощью высоковольтного зонда AMN-CTR (YoungsinEng, Korea). В предварительных экспериментах было найдено, что варьирование W_{dc} в диапазоне $0\text{--}200$ Вт не оказывает принципиального влияния на вид зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда.

В качестве объектов травления использовались фрагменты ($\sim 2 \times 2$ см) не окисленных и термически окисленных пластин Si(100), которые располагались в центральной части нижнего электрода. Температура образцов поддерживалась на постоянном уровне с помощью системы водяного охлаждения. Скорости травления определяли как $R = \Delta h / \tau$, где τ – время травления и Δh – высота ступеньки травления на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности, измеряемая с помощью профилометра Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался фоторезист AZ1512 толщиной ~ 2 мкм. Предварительные эксперименты показали, что 1) кинетические кривые травления $\Delta h = f(\tau)$ для обоих материалов являются квазилинейными; 2) увеличение площади обрабатываемой поверхности не приводит к снижению скоростей травления; и 3) присутствие образца в реакторе не приводит к заметным искажениям зондовых ВАХ по сравнению с “чистой” плазмой. Это позволяет заключить, что в данном диапазоне условий процесс травления Si

и SiO_2 протекает в кинетическом режиме при пренебрежимо малом влиянии продуктов травления на параметры газовой фазы.

2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по стационарному составу плазмы использовалась 0-мерная кинетическая модель, оперирующая усредненными по объему реактора параметрами. Алгоритм расчета базировался на совместном решении уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц с использованием типовых допущений для области давлений $p < 20$ мторр [4, 12, 22–24]. В частности, полагалось, что:

1) Максвелловское приближение функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) обеспечивает адекватное описание кинетики процессов при электронном ударе.

2) Низкая электроотрицательность плазмы низкого давления позволяет полагать $n_e \approx n_+$, где $n_+ \approx J_+/0.61e\nu_B$ – суммарная концентрация положительных ионов, $\nu_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$ – скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда и m_i – эффективная масса ионов, определяемая составом ионной компоненты плазмы. Последний может быть оценен в предположении, что $y_{X^+} \sim k_{iz}y_X/\sqrt{1/m_{X^+}}$, где y_{X^+} – мольная доля иона с массой m_{X^+} , а k_{iz} и y_X – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы.

3) Температура нейтральных частиц T_{gas} слабо зависит от давления газа, но является линейной функцией вкладываемой мощности. Принимая для данного реактора близким к истине значение $T_{\text{gas}} \sim 700$ К при $W = 900$ Вт [22, 24], диапазону 200–600 Вт отвечает $T_{\text{gas}} \sim 350$ –550 К.

4) Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов описывается механизмом Или-Ридила. Константы скоростей соответствующих процессов могут быть определены как $k \approx \gamma\nu_T/2r$, где γ – вероятность рекомбинации [22, 23], r – радиус рабочей камеры реактора и $\nu_T = (8k_B T_{\text{gas}}/\pi m)^{1/2}$.

Кинетическая схема (набор реакций и констант скоростей) для смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ была позаимствована из нашей работы [22]. Выходными параметрами модели служили скорости процессов образования и гибели частиц, их концентрации и плотности потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

2.3. Анализ кинетики травления

Анализ кинетики травления Si и SiO_2 базировался на литературных данных по механизмам ре-

активно-ионных процессов в фторуглеродной плазме [4, 7–9, 25, 26], которые были обобщены в наших работах [12, 16, 24]. В частности, полагалось, что:

1) Процессы физического взаимодействия плазмы с поверхностью (распыление основной поверхности, деструкция полимерной пленки и ионно-стимулированная десорбция продуктов взаимодействия) характеризуется скоростью $Y_S\Gamma_+$, где Y_S – выход процесса (атом/ион) и $\Gamma_+ \approx J_+/e$ – плотность потока ионов. Изменение скорости ионного процесса при варьировании условий обработки отслеживается параметром $\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+$, где $\epsilon_i = e| -U_f - U_{dc} |$ – энергия бомбардирующих ионов, U_f – плавающий потенциал.

2) Процессы химического взаимодействия плазмы с поверхностью (травление основной поверхности атомами фтора, деструкция полимерной пленки атомами кислорода) характеризуется скоростью $\gamma_X\Gamma_X$, где γ_X – эффективная вероятность взаимодействия, а Γ_X – плотность потока атомов. Изменение скорости химического процесса в условиях малых изменений температуры поверхности может быть отслежено параметром Γ_X .

3) Формирование фторуглеродной полимерной пленки обеспечивается радикалами CF_x ($x = 1, 2$), при этом изменение скорости связывания радикалов с поверхностью характеризуется отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, где $\Gamma_{\text{pol}} = \Gamma_{\text{CF}} + \Gamma_{\text{CF}_2}$. Соответственно, относительное изменение толщины пленки за счет действия физического и химического механизмов травления отслеживается параметрами $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+\Gamma_F$ и $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_0\Gamma_F$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости скоростей травления Si и SiO_2 от давления газа и вкладываемой мощности. Анализ этих данных с учетом предшествующих работ [12, 16, 27, 28] позволяет сформулировать предварительные выводы по кинетике и механизмам травления. Во-первых, качественно однотипные изменения скоростей травления обоих материалов от переменных параметров процесса фактически означают идентичные режимы травления, определяемые механизмами гетерогенного взаимодействия и типами активных частиц. Во-вторых, оценка скоростей физического распыления по известным коэффициентам распыления Si и SiO_2 (~ 0.5 атом/ион при 500 эВ [29, 30]) и плотностям потоков ионов $\Gamma_+ \approx J_+/e$ (4.6×10^{14} – 3.6×10^{15} см $^{-2}$ с $^{-1}$ для $p = 4$ мторр и 4.6×10^{14} – 3.6×10^{15} см $^{-2}$ с $^{-1}$ для $p = 12$ мторр при $W = 200$ –600 Вт) позволяет заключить, что максимальный вклад R_{phys} в наблюдаемую скорость травления R не превышает 20% (рис. 1). Справедливость соот-

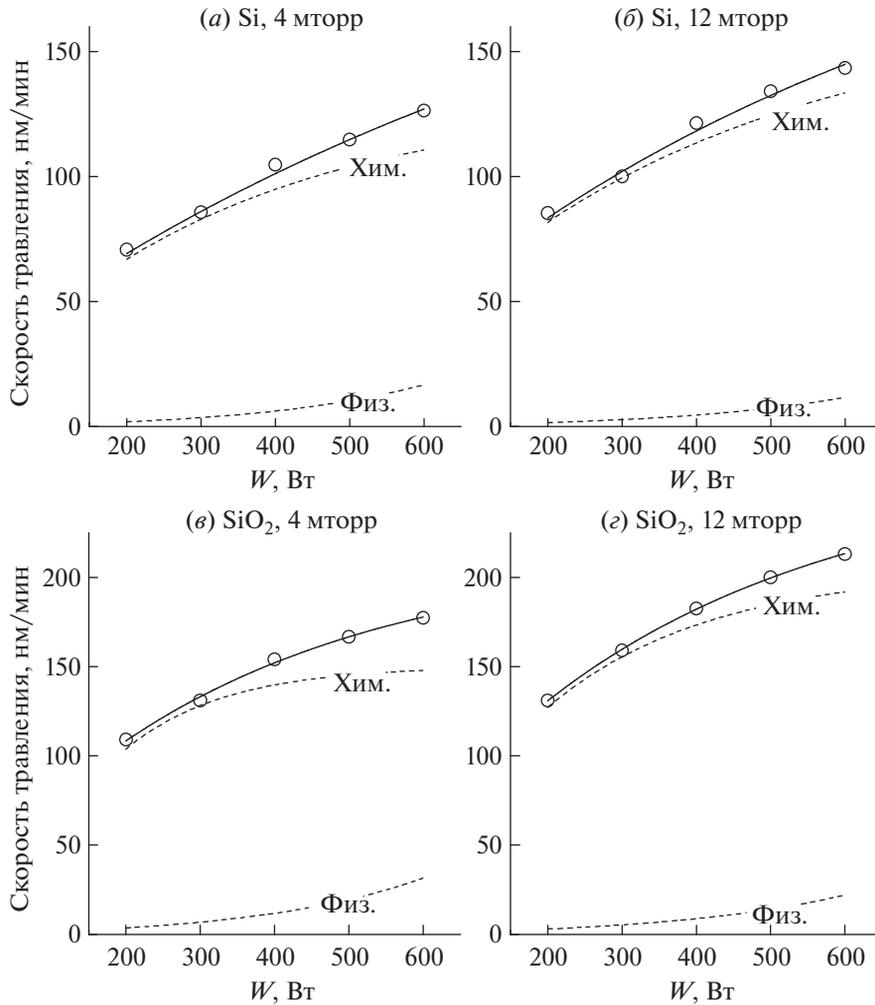


Рис. 1. Скорости реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в плазме смеси 50% CF₄ + 50% O₂. Пунктирные кривые с индексами “физ.” и “хим.” иллюстрируют вклады физического распыления и ионно-стимулированной химической реакции соответственно.

ношений $R_{\text{phys}} \ll R_{\text{chem}}$ и $R \approx R_{\text{chem}}$ указывает на то, что основным механизмом травления для обоих материалов в исследованном диапазоне условий является ионно-стимулированная химическая реакция. И, в-третьих, увеличение скорости травления с ростом вкладываемой мощности (например, 71–126 нм/мин для Si и 109–177 нм/мин для SiO₂ при $W = 200\text{--}600$ Вт и $p = 4$ мторр) и давления газа (например, 105–121 нм/мин для Si и 154–183 нм/мин для SiO₂ при $p = 4\text{--}12$ Вт и $W = 400$ Вт) является характерным для ионно-стимулированной химической реакции, протекающей в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц (в данном случае – атомов фтора). Поэтому можно предположить, что наблюдаемая кинетика травления Si и SiO₂ отражает кинетику гетерогенной реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$. В случае SiO₂ это означает также, что деструкция оксидных связей ионной бомбардировкой не является лимитирующей стадией процесса. В пользу по-

следнего предположения говорят и близкие абсолютные значения скоростей травления Si и SiO₂.

Для получения дополнительной информации по кинетике ионно-стимулированной химической реакции в рассматриваемых условиях необходимы данные о параметрах плазмы, определяющих плотности потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность. Результаты диагностики плазмы, приведенные в табл. 1, могут быть кратко обобщены в виде следующих положений:

1) Температура электронов (T_e) слабо чувствительна к варьированию вкладываемой мощности при $p = \text{const}$, но заметно снижается с ростом давления газа в условиях $W = \text{const}$. Последний эффект определенно связан с увеличением потерь энергии электронами за счет увеличения частоты их столкновений с частицами газа.

2) Плотность ионного тока (J_+) следует изменению кинетики образования и концентрации ионов

Таблица 1. Электрофизические параметры плазмы смеси 50% CF₄ + 50% O₂

W, Вт	T _e , эВ		J ₊ , мА/см ²		-U _{dc} , В		$\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$, 10 ¹⁶ эВ ^{1/2} см ⁻² с ⁻¹	
	4 мторр	12 мторр	4 мторр	12 мторр	4 мторр	12 мторр	4 мторр	12 мторр
200	5.9	4.2	0.07	0.05	440	458	0.9	0.7
400	5.8	4.1	0.18	0.13	412	433	2.4	1.7
600	5.7	4.1	0.58	0.41	356	369	7.1	5.0

в газовой фазе. Так, увеличение W при $p = \text{const}$ сопровождается ростом скорости ионизации нейтральных частиц и величины n_e ($2.2 \times 10^9 - 1.8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $p = 4$ мторр и $1.9 \times 10^9 - 1.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $p = 12$ мторр при $W = 200 - 600$ Вт) из-за аналогичного изменения концентрации электронов. Однозначная зависимость $n_e = f(W)$ устанавливается уравнением баланса вкладываемой мощности [4]. Напротив, рост давления газа в условиях $W = \text{const}$ подавляет ионизацию из-за снижения T_e и констант скоростей ионизации. Это приводит к уменьшению концентраций заряженных частиц.

3) Отрицательное смещение на нижнем электроде ($-U_{dc}$) в условиях $W_{dc} = \text{const}$ является переменной величиной и зависит от плотности потока ионов. Обратный характер соответствующих зависимостей обусловлен частичной компенсацией наведенного отрицательного заряда в двойном электрическом слое на границе “плазма-поверхность” ионами, приходящими из газовой фазы. Малые изменения энергии ионов (474–389 эВ для $p = 4$ мторр и 482–393 эВ для $p = 12$ мторр при $W = 200 - 600$ Вт) не нарушают корреляции между плотностью потока ионов и параметром $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$, характеризующим интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Величина последнего ожидаемо возрастает с ростом вкладываемой мощности, но снижается при увеличении давления газа.

В целом, можно заключить, что характер зависимостей электрофизических параметров плазмы от варьируемых условий процесса соответствует аналогичным зависимостям, наблюдаемым в условиях классического РИТ. Основной особенностью режима малой вкладываемой мощности являются низкие (на порядок величины и более) абсолютные значения концентраций заряженных частиц, которые отражаются как на характеристиках ионной компоненты плазмы (через концентрацию и плотность потока ионов), так и кинетике нейтральных частиц (через концентрацию электронов). Так, из рис. 2(а) можно видеть, что область $W < 500$ Вт (0.02–0.05 Вт/см³) характеризуется доминированием стабильных молекулярных продуктов плазмохимических реакций – F₂, CF₂O, CO и CO₂, что является нетипичной ситуацией для условий классического РИТ [23, 24, 31]. Высокие концентрации CF₂O, CO и CO₂ в данном

случае обеспечиваются их эффективным образованием в реакциях R1: CF_x + O → CF_{x-1}O + F, R2: CF_xO + O/O(¹D) → CO₂ + xF и R3: CF_x + CFO → CO + CF_{x+1} в сочетании с низкими скоростями диссоциации электронным ударом. Соответственно, высокая концентрация молекул фтора является следствием R4: CF₂O + O(¹D) → F₂ + CO₂ и гетерогенной рекомбинации R5: F + F → F₂, которая преобладает над параллельными механизмами R6: F + O → FO и R7: F + CF_x → CF_{x+1}. Причиной последнего эффекта являются низкие концентрации O и CF_x из-за их быстрого расходования в реакциях R1–R3. Увеличение вкладываемой мощности при $p = \text{const}$ ожидаемо сопровождается ростом концентраций атомов и менее насыщенных радикалов, что обеспечивает аналогичные изменения плотностей потоков этих частиц (рис. 2(б)). Увеличение давления в условиях $W = \text{const}$ приводит к росту концентрации атомов фтора (из-за увеличения скоростей процессов R1, R2, R8: F₂ + e → 2F + e и R9: CF_xO + e → CF_{x-1}O + F + e), но вызывает снижение концентраций CF_x (из-за увеличения скорости их гибели в R1). Поэтому область высоких давлений отличается большими плотностями потоков атомов фтора, но меньшими – полимеробразующих радикалов (рис. 2(б)). Сочетание этих свойств приводит к тому, что увеличение давления при постоянной вкладываемой мощности снижает как скорость высаживания полимерной пленки (как это следует из сравнения величин $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$ по данным рис. 3(а)), так и ее толщину. Последний вывод иллюстрируется значительно более низкими значениями параметров $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_{\text{F}}$ и $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}} \Gamma_{\text{F}}$ для $p = 12$ мторр по сравнению с $p = 4$ мторр. Из рис. 3(а) можно видеть также, что увеличение W при $p = \text{const}$ также сопровождается снижением толщины полимерной пленки, которое обеспечивается ростом скоростей ее деструкции по физическому и химическому механизмам. Это следует из резкого роста плотностей потока энергии ионов (табл. 1) и атомов кислорода (рис. 2(б)). Таким образом, увеличение как вкладываемой мощности, так и давления газа способствует подавлению поверхностной полимеризации и снижению пассивирующего эффекта на боковых стенках формируемого рельефа. Данный вывод согласуется с экспери-

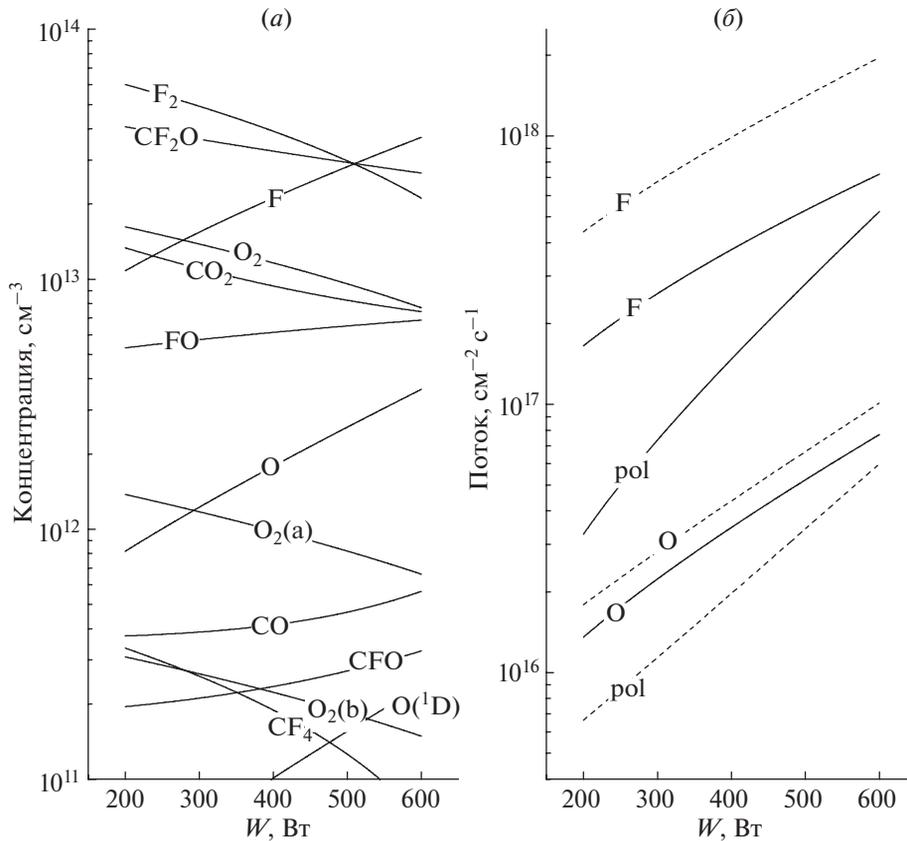


Рис. 2. Концентрации (а) и потоки (б) нейтральных частиц в плазме смеси 50% CF_4 + 50% O_2 . Сплошные и пунктирные кривые относятся к $p = 4$ и 12 мторр соответственно. Кривые с индексом “pol”: б) отражают суммарный поток полимеробразующих радикалов CF_x ($x = 1, 2$).

ментально наблюдаемым эффектом увеличения анизотропии травления в режиме малой вкладываемой мощности [17, 18].

На рис. 3(б) представлены эффективные вероятности взаимодействия атомов фтора с Si и SiO_2 , определенные как $\gamma_R = R_{\text{chem}}/\Gamma_F$. Можно видеть, что величина γ_R для обоих материалов монотонно снижается при увеличении как вкладываемой мощности (например, 0.029–0.013 для Si и 0.024–0.009 для SiO_2 при $p = 4$ мторр и $W = 200$ –600 Вт), так и давления газа (например, 0.023–0.011 для Si и 0.018–0.008 для SiO_2 при $W = 400$ Вт и $p = 4$ –12 мторр). Сравнение данных рис. 3 позволяет заключить, что спадающий характер зависимости $\gamma_R = f(W)$ не согласуется с изменениями как толщины фторуглеродной полимерной пленки, так и параметра $\sqrt{\varepsilon_i} \Gamma_+$, характеризующего скорости процессов ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и дефторирования полимера (генерации дополнительных атомов фтора в слое полимера при прохождении через него ионов). По нашему мнению, отмеченный ингибирующий эффект может быть связан с гетерогенными реакциями атомов кислорода, результа-

том которых является уменьшение числа центров адсорбции для атомов фтора. Наиболее вероятными механизмами здесь являются: 1) окисление фторидов кремния в менее летучие соединения вида SiO_xF_y , что обуславливает снижение усредненной (эффективной) летучести продуктов травления; 2) конкурентная адсорбция атомов кислорода, приводящая к образованию (в случае Si) или восстановлению (в случае SiO_2) связей Si–O с поверхностными атомами кремния. Естественно предположить, что скорости обоих процессов следуют изменению плотности потока атомов кислорода, который увеличивается с ростом W при $p = \text{const}$ и p при $W = \text{const}$ (рис. 2(б)). Отметим, что хотя первый из предложенных механизмов не имеет прямого экспериментального подтверждения для фторуглеродной плазмы, аналогичные процессы протекают при травлении Si и SiO_2 атомами хлора и брома в присутствии кислорода [32, 33]. Возможность второго механизма убедительно показана в работе [34] при травлении SiO_2 в плазме смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$. Тем не менее, однозначная интерпретация взаимосвязей вкладываемой мощности и давления газа с эффективной вероятностью взаимодействия требу-

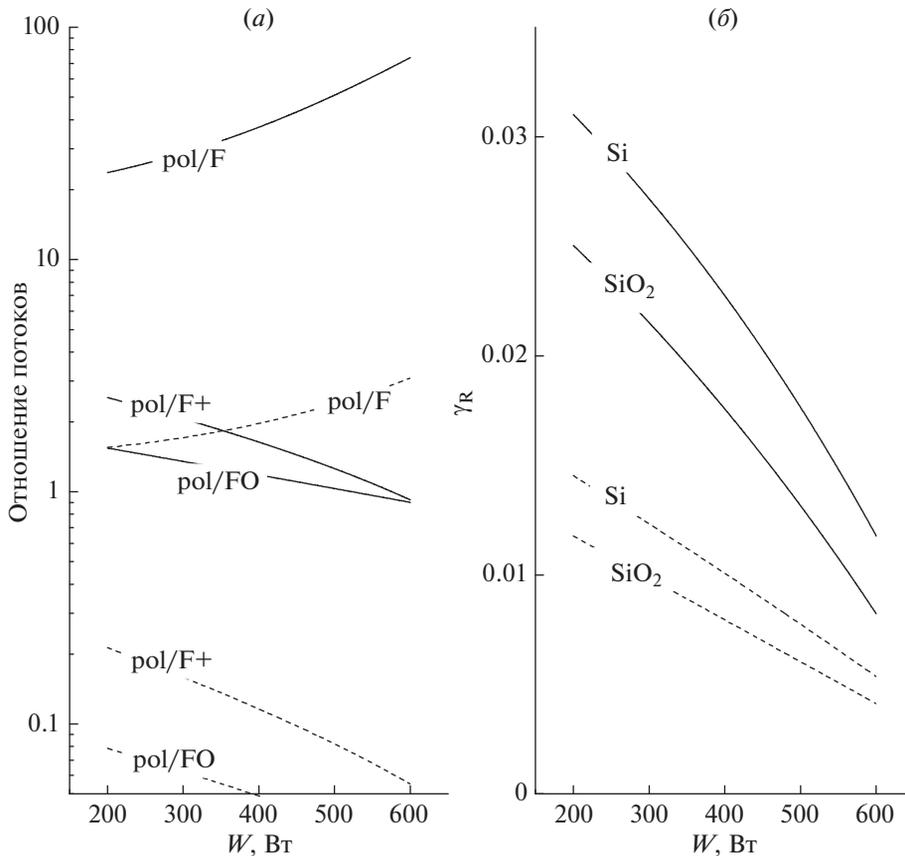


Рис. 3. Отношения потоков (а) и эффективные вероятности взаимодействия атомов фтора с Si и SiO₂ (б) в плазме смеси 50% CF₄ + 50% O₂. Сплошные и пунктирные кривые относятся к $p = 4$ и 12 мторр соответственно. Обозначения кривых: а) “pol/F” – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$; “pol/F+” – $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_{\text{F}}$; “pol/FO” – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}}\Gamma_{\text{F}}$.

ет исследований химического состава обработанных поверхностей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование кинетики и механизмов реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в плазме смеси 50% CF₄ + 50% O₂ в условиях малой (0.02–0.06 Вт/см³) вкладываемой мощности. При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы получены данные по влиянию вкладываемой мощности и давления газа на стационарные электрофизические параметры и состав газовой фазы. Установлено, что особенностями состава газовой фазы в исследованном диапазоне условий являются: а) низкая концентрация электронов; б) доминирование стабильных молекулярных продуктов плазмохимических реакций – F₂, CF₂O, CO и CO₂; и в) эффективное подавление радикалов CF_x объемными и гетерогенными процессами вида CF_x + O → CF_{x-1}O + F и CF_x + O → CF_xO. Установлено, что наблюдаемые в эксперименте скорости травления Si и SiO₂ обеспечиваются ионно-сти-

мулированной химической реакцией, протекающей в режиме лимитирования потоком атомов фтора. Показано, что снижение эффективной вероятности взаимодействия в системах Si/SiO₂ + F с ростом вкладываемой мощности и давления газа не объясняется изменением толщины фторуглеродной полимерной пленки, но в обоих случаях отражает увеличение плотности потока атомов кислорода. Соответственно, основными механизмами данного явления могут служить окисление поверхности и/или снижение летучести продуктов взаимодействия за счет образования соединений вида SiO_xF_y.

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (проведение фундаментальных научных исследований) по теме № 0580-2021-0006 “Фундаментальные и прикладные исследования в области литографических пределов полупроводниковых технологий и физико-химических процессов травления 3D нанометровых диэлектрических структур для развития критических технологий производства ЭКБ. Исследование и построение моделей и конструкций элементов микроэлектроники в расширенном диапазоне температур (от –60 до +300°C)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. V.1. Process Technology. Lattice Press. N.Y. 2000. 416 p.
2. Advanced plasma processing technology. John Wiley & Sons Inc. N.Y. 2008. 479 p.
3. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors. Springer International Publishing. Tokyo. 2015. 116 p.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. N.Y., John Wiley & Sons Inc. 2005. 757 p.
5. *Jansen H., Gardeniers H., Boer M. de, Elwenspoek M., Fluitman J.* A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology // *J. Micromech. Microeng.* 1995. V. 6. P. 14–28.
6. *Mogab C.J., Adams A.C., Flamm D.L.* Plasma Etching of Si and SiO₂ – The Effect of Oxygen Additions to CF₄ Plasmas // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 3796–3803.
7. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S.* Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2004. V. 22. P. 53–60.
8. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in C₄F₈–Ar–O₂ plasma for SiO₂ selective etching over Si and Si₃N₄ // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2089–2096.
9. *Schaepkens M., Standaert T.E.F.M., Rueger N.R., Sebel P.G.M., Oehrlein G.S., Cook J.M.* Study of the SiO₂-to-Si₃N₄ etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO₂-to-Si mechanism // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999. V. 17. P. 26–37.
10. *Kastenmeier B.E.E., Matsuo P.J., Oehrlein G.S.* Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999. V. 17. P. 3179–3184.
11. *Lele C., Liang Z., Linda X., Dongxia L., Hui C., Tod P.* Role of CF₂ in the etching of SiO₂, Si₃N₄ and Si in fluorocarbon plasma // *J. Semicond.* 2009. V. 30. P. 033005(1–10).
12. *Lee J., Efremov A., Yeom G.Y., Lim N., Kwon K.-H.* Application of Si and SiO₂ etching mechanisms in CF₄/C₄F₈/Ar inductively coupled plasmas for nanoscale patterns // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. P. 8340–8347.
13. *Enomoto T., Denda M., Yasuoka A., Nakata H.* Loading effect and temperature dependence of etch rate in CF₄ plasma // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1979. V. 18. P. 155–167.
14. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. N.Y. 1998.
15. *Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Barela M., Anderson H.M.* Effects of Ar and O₂ additives on SiO₂ etching in C₄F₈-based plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2003. V. 21. P. 284–293.
16. *Lim N., Efremov A., Kwon K.-H.* Gas-phase chemistry and etching mechanism of SiN_x thin films in C₄F₈ + Ar inductively coupled plasma // *Thin Solid Films.* 2019. V. 685. P. 97–107.
17. *Veselov D.S., Bakun A.D., Voronov Yu.A.* Reactive ion etching of silicon using low-power plasma etcher // *J. Phys.: Conf. Series.* 2016. V. 748. P. 012017(1–4).
18. *Ashraf M., Sundararajan S.V., Grenc G.* Low-power, low-pressure reactive-ion etching process for silicon etching with vertical and smooth walls for mechanobiology application // *J. Micro/Nanolith. MEMSMOEMS.* 2017. V. 16. P. 034501(1–8).
19. *Osipov A.A., Aleksandrov S.E., Solov'ev Yu.V., Uvarov A.A., Osipov A.A.* Etching of SiC in low power inductively-coupled plasma // *Russian Microelectronics.* 2018. V. 47. № 6. P. 427–433.
20. *Johnson E.O., Malter L.* A floating double probe method for measurements in gas discharges // *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 58–70.
21. *Shun'ko E.V.* Langmuir probe in theory and practice. Universal Publishers. Boca Raton. 2008. 245 p.
22. *Efremov A., Lee J., Kim J.* On the control of plasma parameters and active species kinetics in CF₄ + O₂ + Ar gas mixture by CF₄/O₂ and O₂/Ar mixing ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 1445–1462.
23. *Kimura T., Noto M.* Experimental study and global model of inductively coupled CF₄/O₂ discharges // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063303(1–9).
24. *Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* A comparative study of CF₄/O₂/Ar and C₄F₈/O₂/Ar plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films.* 2015. V. 579. P. 136–148.
25. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *J. Vac. Sci. Tech. A.* 1998. V. 16. P. 87–95.
26. *Gray D.C., Tepermeister I., Sawin H.H.* Phenomenological modeling of ion enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1993. V. 11. P. 1243–1257.
27. *Lee J., Kwon K.-H., Efremov A.* On the relationships between plasma chemistry, etching kinetics and etching residues in CF₄ + C₄F₈ + Ar and CF₄ + CH₂F₂ + Ar plasmas with various CF₄/C₄F₈ and CF₄/CH₂F₂ mixing ratios // *Vacuum* 148. 2018. P. 214–223.
28. *Son J., Efremov A., Chun I., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* On the LPCVD-Formed SiO₂ Etching Mechanism in CF₄/Ar/O₂ Inductively Coupled Plasmas: Effects of Gas Mixing Ratios and Gas Pressure // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2014. V. 34. P. 239–257.
29. *Seah M.P., Nunney T.S.* Sputtering yields of compounds using argon ions // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 253001(1–24).
30. *Chapman B.* Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching. John Wiley & Sons Inc. N.Y. 1980. 432 p.
31. *Zhang Y.-R., Tinck S., Schepper P.D., Wang Y.-N., Bogaerts A.* Modeling and experimental investigation of the plasma uniformity in CF₄/O₂ capacitively coupled plasmas, operating in single frequency and dual frequency regime // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2015. V. 33. P. 021310(1–15).
32. *Cunge G., Kogelschatz M., Joubert O., Sadeghi N.* Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density HBr/Cl₂/O₂ plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. № 2. P. S42–S51.
33. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling Cl₂/O₂/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO₂ chamber wall coating // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. P. 045012(1–10).
34. *Krastev V., Reid I., Galassi C., Hughes G., McGlynn E.* Influence of C₄F₈/Ar/O₂ plasma etching on SiO₂ surface chemistry // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2005. V. 16. P. 541–547.

УДК 621.382

К ВОПРОСУ О ДЕГРАДАЦИИ СОСТОЯНИЙ HRS И LRS МЕМРИСТОРОВ И ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ ДАННЫХ

© 2021 г. А. В. Фадеев^{а, *}, К. В. Руденко^{а, **}^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской АН,
Нахимовский проспект, 34, Москва, 117218 Россия

*E-mail: AlexVFadeev@gmail.com

**E-mail: rudenko@ftian.ru

Поступила в редакцию 09.03.2021 г.

После доработки 26.03.2021 г.

Принята к публикации 27.03.2021 г.

Представлен обзор экспериментальных работ, в которых изучается время хранения информации и устойчивость к многократной перезаписи мемристорных элементов RRAM-памяти, основанной на обратимых резистивных переключениях в оксидных диэлектриках. Обсуждается влияние внешних параметров – управляющих импульсов, температуры окружающей среды, а также внутренних факторов – эволюции концентрации кислородных вакансий в области филамента, материала, структуры и толщины активного диэлектрического слоя, материала металлических электродов на долговременную стабильность высокоимпедансного (HRS) и низкоимпедансного (LRS) состояний мемристора.

DOI: 10.31857/S0544126921050021

ВВЕДЕНИЕ

В связи с открывающимися перспективами построения ИС энергонезависимой памяти терабитной емкости и применений для нейроморфных вычислений [1] количество исследований в области устройств памяти, основанной на резистивном переключении в диэлектриках, в последнее время носит взрывной характер. Ячейки памяти, основанные на хранении электрического заряда, подошли к физическим пределам масштабирования из-за отсутствия идеальных диэлектриков, ограничивающих утечки тока через дефекты структуры, а также туннельных эффектов. Напротив, в ячейках памяти, базирующихся на механизмах резистивных переключений (ReRAM) идеальный диэлектрик не нужен, а требуется управление структурой его локальных дефектных областей, ограниченных наноразмерными масштабами. Катионно-анионный транспорт заряда в этой области под воздействием внешнего электрического поля, приводит к локальному и обратимому изменению структурных дефектов диэлектрика, что внешне выражается в ступенчатых изменениях проводимости ячейки, резистивных переключениях между ее состояниями, – с высоким сопротивлением (HRS или RESET состояние) и с низким сопротивлением (LRS или SET состояние). Эти состояния устанавливаются после воздействия импульса тока определенной полярности, длительности и амплитуды. В отсут-

ствии внешних электрических полей, идеальный мемристор (буквально – резистор, обладающий памятью) способен как угодно долго сохранять состояния HRS и LRS с фиксированным значением электрического сопротивления ячейки. Таким образом, бит информации в мемристорной ячейке памяти хранится в виде структурных изменений в локальной области диэлектрика, заключенного между двумя проводящими электродами. Мемристоры, обладающие только двумя уровнями электросопротивления (однобитовые), интегрированные в кросс-бар архитектуру [2–6], а также и в 3D конфигурациях [7, 8], представляются основой будущих ультрабольших интегральных схем быстрой энергонезависимой памяти ReRAM с длительным временем хранения. В то же время, многоуровневые (мультибитовые) мемристоры, обладающие набором промежуточных дискретных уровней электросопротивления ячейки (от 4 до 20) [9–17], открывают перспективы создания систем с параллельным механизмом вычислений и функцией синаптической пластичности, которые необходимы для построения рекуррентных нейронных сетей и архитектур искусственного интеллекта следующего поколения [18–21].

Возможны униполярные [16, 22] и биполярные [23–25] переключения между состояниями HRS и LRS. В униполярных устройствах переключение между резистивными состояниями осуществляется за счет импульсов напряжения одной

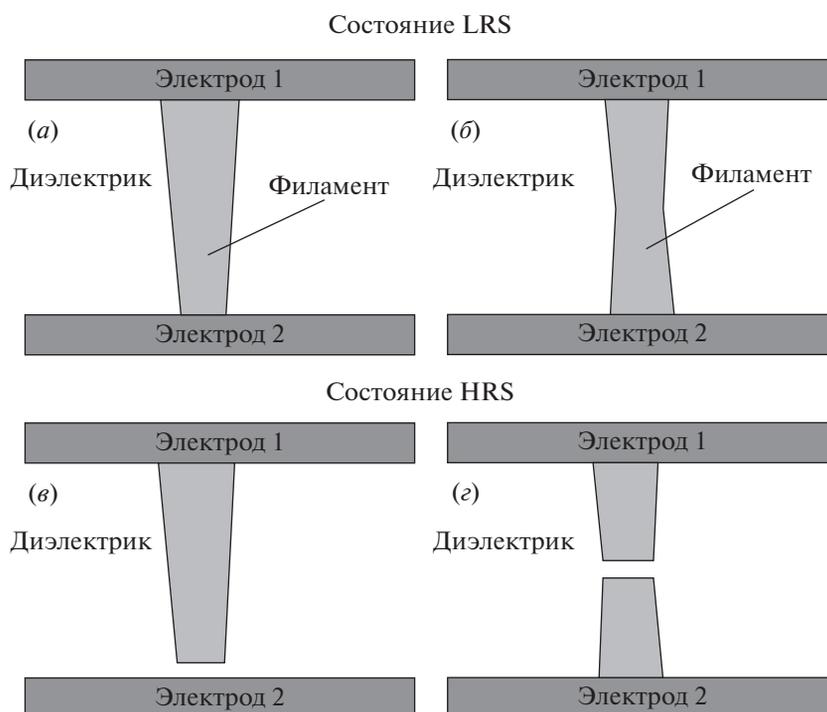


Рис. 1. Схема мемристорной ячейки в высокопроводящем (а), (б) и низкопроводящем (в), (г) состояниях. Для несимметричного (а), (в) и симметричного (б), (г) случаев.

полярности, но разной амплитуды. В биполярных мемристорах для смены состояний ячейки необходимо изменить полярность прикладываемого импульса на обратный [26]. В режиме чтения состояний HRS и LRS используются малые измерительные импульсы напряжения, не приводящие к переключению между состояниями мемристора, однако их параметры требуют тщательного анализа с точки зрения возможного накопительного долговременного эффекта.

Различные конструкции и структуры резистивных ячеек могут обладать различными механизмами переключения. Например, в ряде мемристоров, величина сопротивления HRS и LRS зависит от площади контакта [27–29]. Это может быть обусловлено как дрейфово-ловушечным механизмом носителей заряда [27, 29], так и образованием множественных филаментов [28]. Преимуществом устройств первого типа является более низкое энергопотребление, но при этом они обладают худшим отношением сопротивлений состояний HRS/LRS, и меньшей скоростью переключения. Кроме того, они имеют значительно худшие перспективы для масштабирования в интегральных схемах с большой плотностью элементов. Устройства второго типа могут быть использованы как мультибитовые.

Более перспективны для систем с высокой степенью интеграции другие, анализируемые далее структуры ячеек, где в процесс резистивного пе-

реключения не вовлекается вся площадь интерфейса металл-диэлектрик, а резкое изменение электросопротивления обусловлено образованием одной или нескольких электропроводящих нитей суб-10 нм толщины – филаментов (рис. 1).

Образование филаментов в слоях диэлектрика наблюдалось экспериментально в работах [30–32]. Ячейки филаментарного типа характеризуются высокой скоростью переключения и большим отношением сопротивлений HRS/LRS, и наиболее широко изучаются в настоящее время [33, 34]. Филаментарные мемристоры, в свою очередь, подразделяются на те, в которых переключение основано на движении анионов кислорода (заряженных кислородных вакансий) [4, 35–37], и такие, где проводящий филамент образован катионами металлов (Ag, Ni, Cu) [11, 20, 38, 39].

Мемристоры, принцип действия которых основан на транспорте анионов, должны содержать избыточное количество вакансий (обычно вакансий кислорода в оксидных диэлектриках). Избыточная концентрация вакансий может быть получена за счет (i) выбора в качестве активной среды нестехиометрического оксида металлов, (ii) использования окисляющегося металла в качестве электрода, контактирующего с диэлектриком, или (iii) использование в качестве генератора вакансий многослойных композитных диэлектриков. В последних двух случаях на интерфейсах слоев

создаются нестехиометрические области – резервуары кислородных вакансий.

Также встречаются структуры мемристоров, где процесс переключения включает в себя транспорт как ионов кислорода, так и катионов металлов [2, 27, 40–43] одновременно. Например, движение катионов Ta наблюдалось в анионном мемристоре Ta/HfO₂/Pt [11]. Даже атомы химически инертных электродов, таких как Pd в Pd/AlO_x/Pd [35], или Pt в Pt/TiO₂/Pt [44] в некоторых случаях могут участвовать в механизмах резистивного переключения.

Для образования начального филамента во вновь изготовленной ячейке обычно необходим импульс более высокого напряжения (формовка) [45, 46], по сравнению с импульсами дальнейших переключений. Из-за неоднородностей состава и структуры в диэлектрической пленке ячейки, а также наношероховатостей (иглообразных выступов) металлических электродов, формовочный импульс напряжения создает локальную неоднородность напряженности поля, и, соответственно, контролируемый пробой диэлектрика, что формирует проводящий канал (каналы) в виде филаментов с высоким содержанием вакансий кислорода либо катионов металла. Вообще говоря, индивидуальная формовка каждой ячейки для чипа гига- и терабитной памяти экономически не реализуема, поэтому в настоящее время интенсивно ищутся пути создания бесформовочных филаментарных мемристоров, не требующих индивидуальных формовочных процедур [17, 40, 47, 48].

К современным однобитовым ячейкам резистивной памяти для построения на их основе УБИС предъявляются ряд требований: масштабируемость конструкции прибора, напряжение перезаписи SET/RESET менее 1 В, энергопотребление менее 10 пДж на переключение, время переключения менее 10 нс, время хранения информации не менее 10 лет при 85°C, число циклов перезаписи (надежность) 10¹² и более. Ряд параметров, такие как масштабируемость [40, 49, 50], быстродействие [9, 50, 51], энергоэффективность [52, 53], уже достигнуты, правда, в различных конструкциях ячеек и с различными материалами активного диэлектрика.

В то же время, текущими приоритетными проблемами являются надежность (*endurance*) рассматриваемых устройств и время хранения информации (*retention time*). Данные проблемы являются темой анализа в настоящей работе.

ДЕГРАДАЦИЯ МЕМРИСТОРОВ

Несмотря на то, что надежность более чем 10¹² переключений наблюдалась, например, в работах [6, 47, 50], а необходимое время хранения было за-

явлено в [54–57] данные результаты были достигнуты при исследовании единичного устройства.

Переключение мемристоров филаментарного типа заключается в разрыве/восстановлении филаментов. Для вакансионных мемристоров филамент представляет собой область с избыточной концентрацией вакансий. Имея эффективный положительный заряд, вакансии кислорода притягивают электроны, образуя нейтральные комплексы. Такой комплекс (F – центр) может быть представлен в виде квазиатома с энергетическими уровнями, расположенными в запрещенной зоне. Отрываясь от вакансии, электрон переходит в зону проводимости согласно реакции: $F^x \rightarrow V_x^+ + e^-$. В катионных мемристорах филамент представляет собой проводящую нить, образованную катионами металлов. Преимущество первой группы состоит в более длительных временах хранения, обусловленных достаточно высокой энергией миграции ионов кислорода в объемах большинства оксидов (>1 эВ) [4, 58, 59]. В случае же движения катионов их энергия активации объемной диффузии значительно ниже (<0.3 эВ) [60], что способствует низким напряжениям переключения, но и низким временам хранения [61].

Наблюдением филаментов и исследованию динамики их переключения посвящены работы [31, 62, 63]. В [64, 65] предлагается стохастический подход, моделирующий микроскопические процессы внутри оксидов переходных металлов. Модель основана на теории перколяции и резисторной сети. Динамика миграции вакансий кислорода без учета джоулева нагрева филамента в процессе протекания электрического тока [66–70] и с учетом джоулева нагрева [21, 71–76] исследовались теоретически на основе кинетических уравнений.

Время хранения информации для мемристоров определяется стабильностью состояний LRS и HRS во времени. Для его определения после перехода SET/RESET к структуре периодически ($\Delta t \approx 1$ с) прикладывают импульс напряжения ($V_{\text{read}} \approx 0.1$ В, $t_{\text{read}} \approx 1$ мс) и снимают зависимость силы тока от времени для каждого резистивного состояния. Для исключения эффекта накопления заряда полярность импульса переключения следует периодически изменять. Это было сделано, например, в работе [37]. Прогнозируемое время сохранения состояний мемристора должно составлять 10 лет при температуре 85°C. Реальные измерения осуществляются в течение нескольких часов/дней, после чего данные экстраполируются во времени [48, 77, 79]. Благодаря Аррениусовской зависимости вероятности образования/рекомбинации точечных дефектов, а также их диффузионно/дрейфовых процессов определение времени хранения информации зачастую осуществляются при повышенных температурах [37, 80, 81]. После

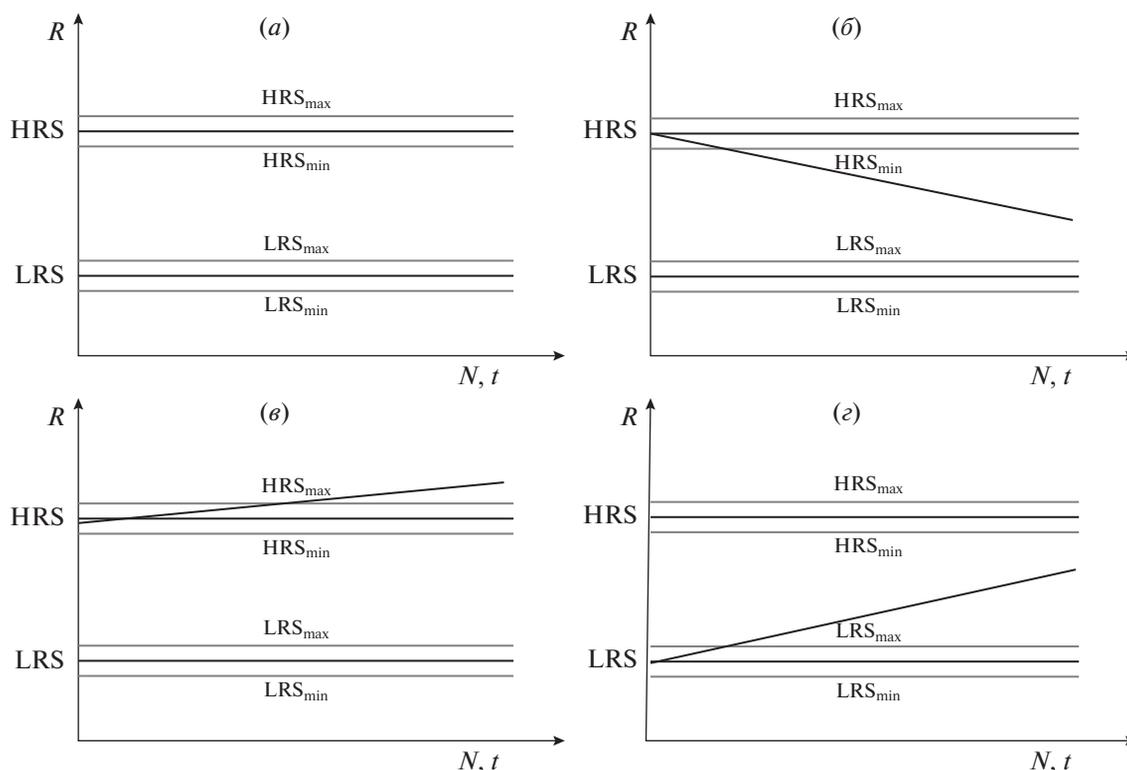


Рис. 2. Зависимость сопротивления мемристора (R) от количества циклов переключения (N) либо времени хранения (t) при отсутствии деградации (a), монотонной деградации высокоомного (b), (c) и низкоомного (d) состояний.

чего проводится пересчет времени хранения на требуемую величину температуры. Указанный подход, также, таит в себе возможность ошибки. Так в работе [77] исследовались зависимости сопротивления от времени хранения информации для мемристора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ при комнатной и повышенной (85°C) температурах. При комнатной температуре сопротивления LRS и HRS росли с течением времени наблюдения, а при 85°C уменьшались. В [37] на примере мемристора $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ было показано, что оценка времени хранения на основе экстраполяции данных может быть неверной в связи обнаруженной резкой (скачкообразной) деградацией HRS состояния — полным отказом в определенный момент времени.

Надежность мемристорной ячейки определяется ее стабильностью в результате многократных циклов переключений. Каждый цикл состоит из набора импульсов напряжения: V_{set} ($\sim 1\text{ В}$, $\sim 10\text{ нс}$) — V_{read} ($\sim 0.1\text{ В}$, $\sim 10\text{ нс}$) — V_{reset} ($\sim -1\text{ В}$, $\sim 10\text{ нс}$) — V_{read} ($\sim 0.1\text{ В}$, $\sim 10\text{ нс}$). В результате получается зависимость силы тока (сопротивления) от числа таких циклов [33].

Анализируя экспериментальные данные множества публикаций по структурам, переключения в которых обусловлены формированием/разрывом проводящего филамента, можно видеть, что

после проведения ряда циклических переключений в мемристорной ячейке состояния HRS и LRS не воспроизводятся с идеальной точностью. В практически приемлемом случае сопротивления высокоомного и низкоомного состояний однобитовых мемристоров должны оставаться в пределах допустимых окон для HRS и LRS, задаваемых максимальным и минимальным значениями (рис. 2а). Такое поведение означало бы отсутствие деградации состояний. Однако в ряде случаев оказывается, что либо высокоомное, либо низкоомное сопротивление выходит из заданного диапазона.

Деградация мемристора выражается путем изменения сопротивлений со временем или числом переключений. В конечном счете, деградация приводит к отказу прибора путем “залипания” мемристора в состоянии с определенным значением сопротивления [82]. При исследовании на надежность, наиболее часто происходит деградация состояния HRS (рис. 2б) приводящая к снижению сопротивления в этом состоянии и в результате к невозможности переключения состояния LRS в HRS [9, 15, 21, 42, 83]. Иногда R_{HRS} растет по мере увеличения циклов переключения [52, 84] (рис. 2в), а в некоторых случаях наблюдается рост сопротивления R_{LRS} [25, 85] (рис. 2г).

Для времени хранения наиболее характерными являются случаи роста сопротивления в состоянии LRS и уменьшения в состоянии HRS [28, 48, 80, 81, 86–88] (рис. 2б, 2с). В работах [80, 81] исследовалось время хранения у мемристора $\text{Ir}/\text{Ta}_2\text{O}_{5-8}/\text{TaO}_x/\text{TaN}$. Было получено, что для мемристора с филаментом большего сечения наблюдается уменьшение сопротивления в HRS состоянии, а для филаментов меньшего сечения рост сопротивления в LRS состоянии. Этот результат говорит о том, что деградации состояний LRS и HRS при исследовании времени хранения в первую очередь определяются диффузионными процессами. Для филаментов малого диаметра за счет радиальной диффузии происходит растворение филамента, приводящее к уменьшению сопротивления в HRS состоянии, а для филаментов большего диаметра, за счет продольной диффузии в области разрыва, деградирует состояние HRS.

Во время циклов переключения состояний, авторы работ [36, 82, 89–90] обнаружили ситуацию, когда, в результате деградации, мемристор принимает некоторое промежуточное состояние между сопротивлениями R_{HRS} и R_{LRS} (рис. 3). В [36] исследовалась деградация мемристора $\text{Ti}/\text{HfO}_x/\text{TiN}$. В тесте на надежность сбой произошёл при 2.5×10^4 циклах переключения после приложения отрицательного импульса. Мемристор залип в промежуточном положении между HRS и LRS. До отказа сопротивление LRS постепенно уменьшалось, а HRS оставалось практически стабильным. Причина деградации, по мнению авторов, вызвана тем, что повторения переключений SET/RESET приводят к возникновению дополнительных дефектов, что вызывает (i) увеличение резервуара дефектов около верхнего электрода и (ii) снижению энергии их миграции из-за большей плотности вакансий, что приводит к увеличению филамента. Получено, что максимальное значение ограничивающего напряжения (V_{stop}) во время цикла RESET является ключевым параметром, контролирующим надежность переключений (Уменьшение V_{stop} приводит к росту надежности). “Залипание” в промежуточном состоянии наблюдалось, также, для мемристора $\text{Ti}/\text{HfSiO}_x/\text{TiN}$ [89]. В нем выявлено слабое снижение HRS и LRS при числе циклов мене 1.5×10^5 , затем LRS начало расти, а HRS резко спадать до их совпадения. Обнаружено, что сбой всегда вызывается отрицательным напряжением, т.е. при разрыве филамента. Авторы полагают, что сбой обусловлен инжекцией дефектов из нижнего электрода. В результате филамент утолщается, вызывая понижение HRS.

Плавное изменение сопротивлений HRS и LRS с первых циклов переключения/времени наблюдения наблюдался в работах [5, 10, 25, 42, 43, 48, 49, 80, 81, 85, 86] (рис. 2). Анализ устройств

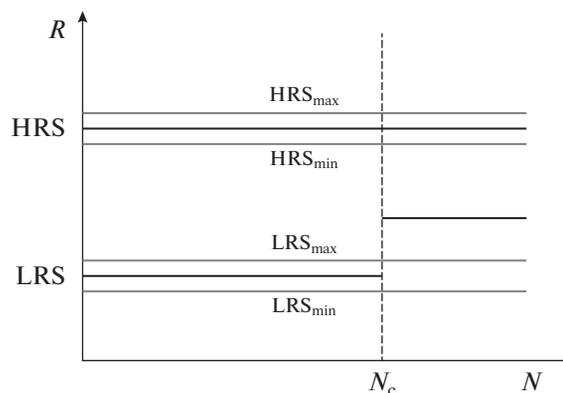


Рис. 3. Зависимость сопротивления (R) мемристора от количества циклов переключения (N) в случае отказа мемристора в промежуточном состоянии сопротивлений.

$\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ [42] показал, монотонный спад HRS с первых циклов переключения и “залипание” в состоянии LRS (рис. 2б). Было выявлено уменьшение V_{SET} с ростом количества циклов переключения, тогда как V_{RESET} росло. Основное отличие между начальными и подвергшимися переключениям филаментами была концентрация меди, которая во втором случае была значительно выше. Настройкой напряжений переключений удалось добиться $>10^9$ циклов переключения. Массивы мемристоров $\text{Cu}/\text{TaO}_x/\text{Pt}$ состоящих из 50 ячеек исследовались в [42]. Исследование времени сохранения состояний HRS и LRS проводилось после 1, 100 и 1000 циклов переключения. Наблюдалось, что с ростом числа циклов переключения времени сохранения LRS состояния растут, а HRS — падают. При этом уменьшается дисперсия сопротивлений от устройства к устройству. Согласно работам [15, 42] вновь сформированный филамент принимает свою стационарную форму, соответствующую параметрам переключающего импульса, после определенного числа циклов переключения. Если параметры импульса выбраны некорректно, то эволюция филамента к равновесному состоянию будет сопровождаться деградацией состояний LRS и/или HRS.

Во многих случаях сопротивление начинает изменяться только после некоторого критического значения времени наблюдения/импульса переключения [24, 37, 42, 52, 90] (рис. 4).

Для мемристора $\text{TaN}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Pt}$ [24] в пределах 10^3 циклов переключения LRS не меняется, а HRS начинает спадать после 900 циклов (рис. 4а). Возможными причинами ухудшения HRS авторы связывают с нестабильными операциями RESET, возникающими из-за чрезмерного роста проводящей нити, а также создания других филаментов во время циклов переключения. Уменьшение HRS с

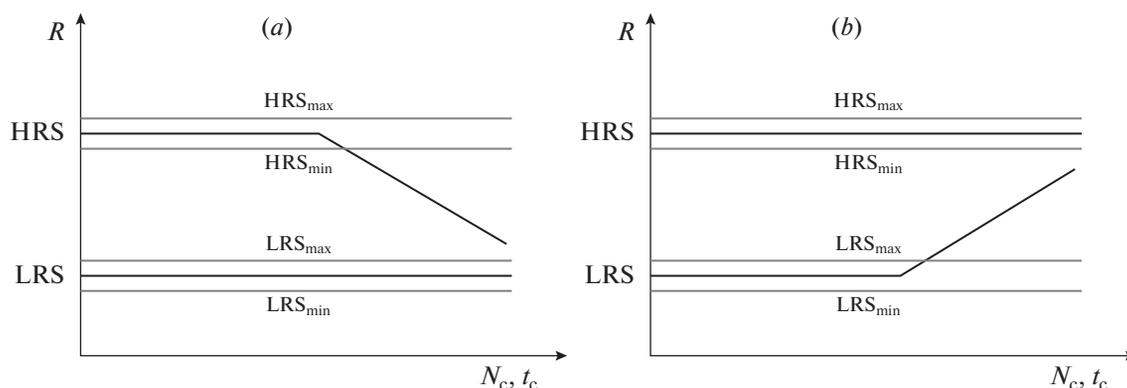


Рис. 4. Зависимость сопротивления (R) мемристора от количества циклов переключения (N) или времени хранения (t) при резкой деградации высокоомного (а) и низкоомного (б) состояний.

ростом циклов переключения, вызванное невозстановленными дефектами в оксидной матрице, накапливающимися от цикла к циклу, наблюдались также в мемристорах $TiN/HfO_x/AlO_x/Pt$ [10].

В работе [90] наблюдалась деградация высокопроводящего состояния (рис. 4б). При этом был обнаружен рост напряжения V_{SET} после 10^7 и 10^9 циклов переключения. По мнению авторов, данное увеличение указывает на снижение подвижности кислородных вакансий. Поскольку отказ мемристора происходит при фиксированном напряжении, то увеличивая напряжение на затворе мемристора его можно снова вернуть в рабочее состояние. В [91] на примере мемристора $TiN/Hf/HfO_2/TiN$ был предложен метод управления движением дефектов. В зависимости сопротивления состояний LRS и HRS от числа циклов переключения обнаружены четыре области: (i) где состояния сопротивления стабильны, (ii) растет сопротивление в LRS состоянии, (iii) мемристор залип в состоянии HRS, и (iv) восстановленную область приложением более высокого положительного напряжения. Обнаружено, что после отказа область разрыва окружена дефектами с более низкими/высокими уровнями энергии, которые исчезают после восстановления мемристора, что подтверждает их роль в деградации. Когда концентрация указанных дефектов, достигает критического уровня, они (i) отталкивают другие дефекты от перехода в область разрыва, вызывая сбой SET; (ii) могут формировать шунтирующий путь тока при V_{set} , уменьшая напряжение в области разрыва филамента и способствуя деградации мемристора; (iii) дефекты затрудняют проводимость при V_{read} из-за смещения уровней энергии и/или более длинного пути туннелирования электронов.

Возможность восстановления мемристорной ячейки памяти после ее отказа обсуждается также в работе [52]. Так надежность мемристора $TiN/Hf/HfO_2/TiN$ составляет $\sim 10^7$ переключе-

ний, но после каждого отказа удавалось восстановить устройство подачей повышенного SET напряжения (как минимум 5 раз). Таким образом, введение операции проверки может значительно увеличить срок службы указанных устройств. Для мемристора $Pt/TiO_2/TiN$ [9] тест на время хранения при $85^\circ C$ показал, что сопротивления с более высокими значениями немного растут со временем, тогда как состояния с более низкими сопротивлениями оставались практически неизменными более 256 ч. Тест на надежность выдержал 2×10^6 циклов переключения, после чего мемристор залип в состоянии LRS. Операция RESET с использованием режима развертки постоянного тока вернула устройство в рабочее состояние, после чего оно и выдержало еще $\sim 10^6$ циклов переключения.

Далее обсуждаются различные факторы оказывающие влияние на надежность и время хранения информации в мемристорных ячейках памяти.

1. Влияние температуры

Работа мемристоров основана на дрейфе ионов внутри диэлектрического слоя и реакциях образования/рекомбинации точечных дефектов. Деградация мемристоров вызвана диффузионными процессами через проводящие электроды, а также в окружающей филамент области диэлектрика. Все перечисленные процессы имеют Аррениусовскую зависимость, и, следовательно, резко зависят от температуры. Поэтому следует ожидать, что рост температуры приводит к понижению надежности и времени хранения мемристоров [42, 43]. Снижение времени хранения с ростом температуры подтверждается множеством работ. Так испытания при повышенных температурах ($100, 125, 140^\circ C$) [92] показали, что время хранения (τ) падало с ростом температуры, причем $\ln \tau$ оказался линейной функцией от обратной температуры, что говорит о диффузионном характере деградации. Рост температуры приводит к более ранней

деградации также и для мемристора Cu/HfO₂/Pt [42]. При этом HRS практически не зависело от температуры, что указывает на туннелирование как доминирующую форму проводимости в слабопроводящем состоянии. На металлические свойства LRS данного мемристора указывает линейность вольт-амперной характеристики с положительной температурной зависимостью. В [78] получен безформовочный мемристор W/AlO_x/Al₂O₃/Pt/Ti обладающий высокой скоростью переключения (28 нс). Исследование данного мемристора при повышенных и пониженных, относительно комнатной, температурах показало уменьшение отношения сопротивлений HRS/LRS (~10³ при 100, ~10³ при 298 и ~80 при 400 K) и времени хранения (~10⁶ с при 100, ~10⁴ с при 400 K) при повышенных температурах.

Напротив, в [21] добавление в мемристор Au/CeO_x/Al слоя HfO_x провоцировало увеличение температуры в области филамента и повышало надежность указанной структуры. В [46] удалось снизить напряжение формовки с 2.5 до 1.7 В за счет проведения процесса при повышенных (125°C) температурах. При этом уменьшился разброс сопротивлений HRS и LRS и более чем в 40 раз увеличилось время хранения информации. Причиной полученных улучшений авторы считают комбинацию избыточных кислородных вакансий.

Тест на время хранения информации для мемристора Pt/Al₂O₃/HfO₂/Al₂O₃/TiN [77] проводился при комнатной и повышенной (85°C) температурах. При комнатной температуре после 10² с наблюдается параллельный рост сопротивлений LRS/HRS, а при 85°C параллельный спад. Авторы объясняют полученный результат конкуренцией двух эффектов: (i) кислород из атмосферы может медленно диффундировать в образцы при комнатной температуре, что приводит к постепенному снижению концентрации вакансий кислорода, т.е. увеличению HRS и LRS; (ii) повышение температуры провоцирует рождение кислородных вакансий. При низких температурах преобладает первый механизм, а при высоких второй.

Приведенные результаты указывают, что для увеличения времени хранения необходимо выбирать материалы с большими энергиями миграции кислородных вакансий. Однако это неизбежно будет приводить к росту напряжения переключения. С точки зрения надежности устройств, более низкие температуры не являются гарантом увеличения количества переключений так как пониженные температуры затрудняют восстановление разорванного филамента. Так для мемристора W/AlO_x/Al₂O₃/Pt/Ti [78] наилучшая надежность была достигнута при комнатной температуре (10⁸ при 100, 10¹⁰ при 298 и 10⁷ при 400 K).

2. Влияние параметров импульса переключения

Подбор параметров импульса переключения является наиболее простым способом улучшения характеристик прибора. Поэтому исследование влияния продолжительности и амплитуды применяемых SET/RESET импульсов – важный этап исследования свойств мемристоров.

На примере мемристора TiN/HfO₂/Hf/TiN авторы [79] показали, что при оптимальном подборе параметров SET/RESET импульсов надежность мемристора может превышать 10¹⁰. Большинство авторов [90–92, 94] отмечают, что рост амплитуды переключения приводит к снижению надежности прибора.

Так в работе [90] получено, что увеличение напряжения в мемристоре TiN/HfO₂/Hf/TiN приводит к его более раннему отказу, что объясняется уменьшением подвижности кислородных вакансий (увеличивается энергетический барьер), из-за локальной релаксации аморфного HfO₂ до минимального энергетического состояния (ближняя атомная перегруппировка), вызванного повышенными температурами. Также в данной работе наблюдалось увеличение надежности с увеличением сопротивления LRS (меньший рабочий ток). Мемристор, принцип работы которого основан на диффузии ионов серебра [92] показал надежность >10⁸ циклов переключения. По мнению авторов, полученный результат связан с минимизацией напряжения переключения, поскольку на устройствах с большим ограничивающим током показания выносливости снижаются. Рост напряжения RESET и его продолжительности также уменьшали надежность мемристора TiN/Ta₂O₅/Ta [94]. Получено, что при высоких напряжениях и длительностях импульса мемристор залипает в положении HRS, а при низких в LRS. Результаты объясняются постепенным окислением TiN электрода, что в конечном итоге приводит к невозможности восстановления филамента из-за трудного вывода O из TiN в первом случае. С другой стороны, переключения с более низкими RESET напряжениями могут быть недостаточными для окисления TiN, однако достаточными для диффузии ионов кислорода по междоузлиям или границам зерен. При двух значениях напряжения SET 1.5 и 2.5 В исследовался на надежность мемристор TiN/Hf(Al)O/Hf/TiN [83]. В первом случае после ~10⁷ переключений наблюдался резкий подъем LRS и более плавный HRS вплоть до их совпадения. Для 2.5 В после ~10⁷ наблюдается спад HRS до уровня LRS.

В [89] обнаружено, что надежность мемристора Ti/HfSiO_x/TiN как функция приложенного напряжения при заданной продолжительности имеет максимум (V_m). Увеличение продолжительности приводит к снижению V_m , оставляя максимальное

число переключений примерно постоянным. Зависимость площади петли гистерезиса вольт-амперной характеристики при разных напряжениях записи (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 и 1.2 В) в 10 нм мемристоре исследовано в работе [95]. Получено, что площадь петли сначала плавно растет с ростом напряжения записи, а после критического значения (~1 В) резко падает. Установлено, что сопротивление в HRS состоянии практически не зависит от частоты и напряжения записи, тогда как сопротивление LRS резко растет с ростом напряжения при малых частотах переключения и слабо при высоких частотах. В работе [48] для бесформовочного мемристора Al/ZnO/Al обнаружено, что окно гистерезиса уменьшается с ростом частоты развертки. По мнению авторов, обнаруженные междоузельные ионы кислорода играют решающую роль в процессе резистивного переключения, способствуя аннигиляции кислородных вакансий во время RESET процесса.

В ряде работ предлагается варьирование амплитуды и/или продолжительности переключающего импульса для увеличения срока службы устройства. Значения проводимости мемристора Ta/TaO_x/Pt [96] в массиве ячеек 1T1R достигались путем сочетания управления затвором транзистора и разработанного алгоритма обратной связи. Было получено, что одна ячейка мемристора TaO_x может быть точно и многократно запрограммирована (более 10⁶) для представления 6-битных значений с очень высокой точностью. Авторам [97] удалось повысить надежность мемристора Ti/HfO₂/Pt за счет плавного перехода из состояния ON в состояние OFF и обратно. Это было достигнуто использованием развертки тока с положительным смещением во время SET и растущей развертки напряжения во время RESET. За счет добавления к мемристорам Pt/Ta/TaO_x/Pt/Ta [98] последовательного резистора, с корректно подобранным сопротивлением во время циклов SET и RESET можно подавлять внутреннюю неравномерность падения напряжения на нем, что приводит к значительному возрастанию срока службы. Применение фиксированного импульса записи может привести к деградации за счет изменения толщины/длины разрыва филамента. Во избежание этого, в теоретической модели [99] предложена схема записи, которая идентифицирует оптимальную амплитуду и продолжительность для импульса записи. Установлено, что предложенная схема при различных неисправностях мемристора позволяет эффективно повысить его надежность.

3. Влияние концентрации кислородных вакансий

Концентрация вакансий кислорода является определяющим параметром для мемристоров, работа которых основана на движении анионов

кислорода. Чем больше вакансий содержится в оксиде, тем меньшее напряжение необходимо для формирования филамента. С другой стороны, накопление большого числа вакансий может с большей вероятностью привести к образованию пор, множественных филаментов и/или изменению размеров изначально образованного филамента в процессе операций перезаписи.

Согласно работе [100] механизмы деградации мемристоров можно отнести к дополнительным кислородным вакансиям, генерируемым/рекомбинированным во время переключения, что приводит к изменению исходной структуры филамента. Когда во время переключения в области филамента или вблизи нее возникает генерация дополнительных кислородных вакансий, филамент увеличивается, а HRS и LRS уменьшаются. Увеличение сопротивлений является результатом дополнительной рекомбинации между ионами кислорода и кислородными вакансиями с увеличением расстояния между зазорами во время RESET. Иногда мемристор “залипает” в промежуточном состоянии в основном из-за дефектов, которые поступают из верхнего и нижнего электродов, что может привести к разрыву нити.

В работе [50] изучалась зависимость выносимости мемристора Pt/TaO_{2-x}/Ta₂O_{5-x}/Pt от концентрации вакансий в слое TaO_{2-x}. Получено, что рост концентрации вакансий кислорода понижает сопротивление переключения, а также число циклов переключения. Для мемристора размером 30 × 30 мкм² была достигнута надежность 10¹² циклов переключения.

Однако, согласно работе [101], где исследовали структуру на основе TiO₂ с разной концентрацией кислородных вакансий (10, 20 и 30%), получено, что наилучшее проявление мемристорных свойств соответствует концентрации кислородных вакансий 20%. Изучению мемристоров на основе TiO_x посвящена также работа [102]. В ней были изготовлены четыре подслоя TiO_x с различным содержанием вакансий кислорода и исследованы различные комбинации следования слов. Получено, что отношения ON/OFF и время хранения как во включенном, так и в выключенном состояниях являются наилучшими для структуры с последовательностью слоев, отвечающих немонокотному распределению концентрации вакансий кислорода. В то же время, создание пленки TaO_x в мемристоре Pt/TaO_x/Pt [103] с градиентом концентрации кислорода от Ta₂O_{5-x} у анода до TaO_{2-x} у катода позволило повысить надежность изучаемого мемристора до значений превышающих 10⁹ циклов переключения. Для Pt/HfO_x/TiN [104] показано, что в случае избыточного количества вакансий (HfO_{1.5} по сравнению с HfO₂) требуется пониженный потенциал

формовки, но при этом наблюдается повышение разброса сопротивлений как в HRS, так и в LRS состояниях. В указанной работе предложена модель, включающая разрыв филамента, вызванный полем и температурой. Разрыв происходит вблизи анода в случае стехиометрического оксида, и на обеих границах раздела в случае дефицита кислорода. Согласно модели тепловое ионное/вакансионное движение уменьшается в мемристоре с дефицитом кислорода из-за более высокой теплоотдачи.

Таким образом, концентрация вакансий кислорода важнейший параметр при создании анионных мемристоров. Однако однозначной связи концентрации вакансий с надежностью устройства в настоящее время не прослеживается и для понимания требуется дальнейшее исследование.

4. Структура и толщина активного диэлектрического слоя

Выбор диэлектрика и его параметров кардинально меняет характеристики переключения, а также его надежность и время хранения.

Одним из важнейших параметров является толщина диэлектрического слоя. Уменьшение толщины с одной стороны приводит понижению амплитуды переключающего импульса, но с другой стороны понижает отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях. Рост толщины пленки TaO_x от 10 до 60 нм [54] для мемристора $Pt/TiO_x/TaO_x/Pt$ показывает немонотонную зависимость сопротивлений HRS и LRS от толщины пленки с минимумом соответствующим 20 нм. В тоже время согласно [83] рост толщины слоя HfO в структуре $TiN/Hf(Al)O/Hf/TiN$ увеличивает надежность прибора.

Многослойные диэлектрики являются предметом исследования многих авторов [18, 39, 105]. Добавление дополнительного слоя способствует образованию резервуара вакансий, а его толщина и состав влияет на размер указанного резервуара и энергии миграции и образования вакансий. Использование многослойных диэлектриков влияет также на энергию образования/миграции дефектов, которая понижается в области недостатка кислорода [29, 106].

Кроме того, зависимость теплоемкости, плотности и теплопроводности от толщины пленки приводит к изменению нагрева филамента при вариации толщины, а следовательно, сильно влияет на диффузию, дрейф и рождение/рекомбинацию вакансий [21]. В работах [12, 13, 27, 107–117] сообщается о повышении стабильности устройств с двухслойным диэлектриком таким как: AlO_x/HfO_2 , Ta_2O_{5-x}/TaO_{2-x} , ZrO_x/HfO_x , $ZrO_2/AlON$, AlO_x/Al_2O_3 и др.

В [39] изучался мемристор $Ag/SiO_2/Ta_2O_5/Pt$, переключающие свойства которого основаны на образовании/разрыве нити Ag . Из-за слоя SiO_2 , в котором подвижность ионов Ag мала, направление роста утончает нить Ag в слое Ta_2O_5 , что приводит к растворению нити Ag в слое Ta_2O_5 в следующих операциях. В однослойных структурах $Ag/Ta_2O_5/Pt$ и $Ag/SiO_2/Pt$ наблюдается сильный разброс в HRS. Мемристор $Ag/SiO_2/Ta_2O_5/Pt$ показал меньшие напряжения переключения и меньший разброс сопротивлений HRS и LRS от цикла к циклу. Также увеличилась надежность мемристорной ячейки. Граница SiO_2/Ta_2O_5 представляет собой резервуар вакансий из-за чего данный мемристор нельзя считать чисто катионным, что может объяснять повышенную надежность составного мемристора.

В [118] обнаружено, что для $Ti/TiO_2/Pt$ пробой происходит во время RESET и приводит к LRS с чрезвычайно низким сопротивлением, что подтверждает разрастание проводящих нитей. Однако добавление богатого вакансиями 2 нм слоя ZrO_{2-x} на границу Ti/TiO_2 увеличило время хранения ($>10^4$ с) без какого-либо явного ухудшения сопротивлений HRS и LRS. Согласно [119] графен может быть использован в качестве промежуточного слоя между электродами и диэлектриком для уменьшения разброса параметров между циклами, за счет подавления диффузии атомов между электродом и изолятором, тем самым увеличивая надежность. Введение графена может снизить энергопотребление из-за его высокого внеплоскостного контактного сопротивления (по сравнению с металлическими электродами), подавить поверхностные эффекты: хемосорбцию и/или фотодесорбцию. Введение слоя TiO_2 в мемристор $Pt/HfO_2/TiO_2/ITO$ [120] позволило снизить напряжение переключения за счет формирования виртуального катода в слое HfO_2 . Аналогичные результаты были получены и в [54] для мемристора $Pt/TiO_x/TaO_x/Pt$. Чтобы прояснить роль слоя TiO_x в мемристоре $Ti/HfO_2/TiO_x/Pt$ [13], были изготовлены устройства $Ti/TiO_x/Pt$ и $Ti/HfO_2/Pt$. Мемристор $Ti/HfO_2/Pt$ демонстрирует явное переключение, а $Ti/TiO_x/Pt$ – нет. Это означает, что эффект резистивного переключения в основном возникает в слое HfO_2 в то время как слой TiO_x может служить резервуаром вакансий. Влияние промежуточного слоя TiO_2 на характеристики переключения мемристора на основе ZrO_2 исследовалось в [121]. По сравнению с устройствами $Cu/ZrO_2/Pt$ и $Cu/ZrO_2/TiO_2/Pt$ напряжение формовки, напряжение переключения и ток сброса устройств $Cu/TiO_2/ZrO_2/Pt$ и $Cu/TiO_2/ZrO_2/TiO_2/Pt$ явно улучшены. Безформовочный мемристор $Ag/MnO/Ta_2O_5/Pt$ [12] обладает тремя состояниями LRS, IRS и HRS.

Третье состояние объясняется как разрыв филамента в MnO, а HRS и в MnO (резервуар вакансий) и в Ta₂O₅. Окно сопротивлений 10⁴. Система MnO/Ta₂O₅ обладает большей надежностью, а также, меньшим напряжением переключения, чем структуры с одним слоем. Влияние слоя Al₂O₃ [122] в мемристоре Ti/Al₂O₃/HfO₂/Al₂O₃/Pt изучалось путем сравнением его свойств с мемристором без или только с одним слоем Al₂O₃. Обнаружено, что изначальный вариант имеет наибольшее окно сопротивлений и надежность более 10⁵ циклов без видимой деградации. По мнению авторов [27] переключение в безформовочном мемристоре Pt/NbO_x/TiO_y/NbO_x/TiN осуществлялось за счет захвата/освобождения электронов, где кислородные вакансии в центральном слое TiO_y и/или примесные центры Ti в слое NbO_x вблизи верхнего Pt электрода играют роль ловушек. В этом устройстве ток переключения был намного ниже, чем у мемристоров с миграцией ионов кислорода. Добавление слоя NiO_x [123] в ИТО/TaO_x/NiO_x/Al сильно понижает напряжение переключения (ИТО-твердый раствор оксидов индия (III) и олова (IV), типично 90% первого и 10% второго). Предлагаемая конструкция позволяет избежать разрыва филамента в процессе RESET, что обеспечивает более равномерное и стабильное поведение резистивного переключения, сравнимое с другими устройствами ReRAM. Исследование влияния добавочного диэлектрического слоя на тепловые свойств проведено в [21]. При отношении толщины слоев HfO_x к CeO_x равному 0.1 для мемристора Au/CeO_x/HfO_x/Al наблюдается максимальный нагрев в области филамента, что объясняется зависимостью теплопроводности слоя оксида гафния от толщины. При данном соотношении наблюдается максимальная надежность (>2×10⁵) и минимальное рабочее напряжение переключения.

Сравнение различных диэлектрических материалов было проведено в работах [124, 125]. В [124] выявлено, что мемристор с Ta₂O₅/Ta обладает значительно лучшей надежностью (>10⁹) по сравнению с мемристором HfO₂/Hf. Сравнение оксидов металлов HfO₂, TiO₂, Ta₂O₅ и Al₂O₃ в качестве изолирующего слоя мемристора проведено в [125, 126]. Были рассчитаны энергии образования кислородных вакансий и их барьеры миграции. Показано, что контакт с активным металлом понижает энергию образования вакансий. Высокая энергия образования снижает вероятность образования новых вакансий во время циклов переключения, что обеспечивает постоянное количество вакансий и как следствие увеличивает надежность. Оксид TiO₂ содержит ряд субстехиометрических фаз TiO_{2-x}, которые будут препятствовать сохранению числа вакансий и следовательно его применение менее предпочтительно

для увеличения надежности приборов. Al₂O₃ имеет сравнительно большую энергию образования вакансии O и большую энергию миграции, так что миграция вакансий в цикле ReRAM будет затруднена. По мнению авторов высокая надежность Ta₂O₅ связана с тем, что Ta₂O₅ остается аморфным при более высоких температурах, чем HfO₂, а также адаптивностью его решетки к образованию вакансий кислорода.

Таким образом, комбинацией различных оксидов и варьированием толщины пленок активной среды можно управлять параметрами переключения мемристора, а также сроком его службы и временем хранения информации.

5. Влияние параметров проводящих электродов ячейки

Материал электродов мемристора не только влияет на параметры переключения, но и может привести к быстрой деградации устройства. Материал электрода может быть химически активным по отношению к кислороду и инертным. Электроды первого типа обычно используют для создания резервуара вакансий на границе электрод/диэлектрик посредством гетерогенной химической реакции с материалом диэлектрика. При этом, энергия образования/миграции дефектов понижается при контакте с активным электродом [125].

В [103] сравнивались различные материалы электродов для мемристора на основе TaO_x. Получено, что ячейки памяти с электродами из Ir, Pt, Au, имеющими высокую работу выхода электронов, показывают стабильное поведение переключения сопротивления в отличии от электродов из Ag или W. В данной работе получено, что стабильные переключения происходят для металлов электродов, чей электрохимический потенциал больше чем у Ta. Это указывает на то, что отсутствие реакции окисления электродов является предпочтительным для переключения сопротивления. Авторы [5] показали, что использование Ru в качестве нижнего электрода (BE) в мемристоре Pt/Ta₂O₅/BE приводит к снижению напряжения переключения и значительного (почти на 3 порядка) максимального уровня тока по сравнению с электродами BE из Ta и Pt. Замена TiN электрода на Ru [94], обладающего более низким сродством к аниону кислорода в мемристоре TiN/Ta₂O₅/Ta привело к увеличению стабильности до более чем 10⁸ циклов переключения. Авторы объясняют полученные результаты непрерывным медленным окислением TiN на гетерогенной границе, что изменяет баланс вакансий в резервуаре и, в конечном итоге приводит к невозможности восстановления филамента из-за трудного вывода атомов O из TiN. Сравнение характеристик мемристоров

Pt/HfO₂/TiO₂/HfO₂/Pt и Pt/HfO₂/TiO₂/HfO₂/TiN, обусловленных материалом электродов, проводилось в работе [23]. В случае Pt-электрода отношение HRS/LRS составляет ~10⁵, а для TiN-электрода ~10². Кроме того, для мемристора с TiN наблюдается сильный разброс HRS и требуются большие напряжения переключения для экстракции вакансий из резервуара.

Для Pt/Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x}/Al₂O₃/Pt [127] обнаружено, что шероховатость на границе Pt/Ta₂O_{5-x} влияет на механизм переключения в мемристорной ячейке. Высокая шероховатость способствует сильной локализации электрического поля, способствуя образованию единичных филаментов. В то время как, повышение гладкости контактов способствует образованию мультибитовых состояний. Ранее, в [84] было также установлено, что за счет химико-механической полировки (CMP) при изготовлении мемристорной ячейки TiN/HfO_x/TiN удалось увеличить надежность до более чем 10¹⁰ циклов переключения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре обсуждается влияние температуры, параметров импульса переключения, а также концентрации вакансий кислорода в резервуаре, материалов проводящих электродов и активного диэлектрического слоя в мемристоре на способность приборов к сохранению заданного значения сопротивления HRS и LRS с течением времени, и стабильности состояний HRS и LRS при многократных циклах перезаписи.

Согласно результатам, приведенным в обзоре, можно сделать вывод о том, что влияние указанных параметров на надежность и время сохранения состояний мемристоров является комплексным, многофакторным. Однако можно выделить следующие качественно описанные тенденции:

– Рост температуры приводит к снижению надежности мемристорной ячейки благодаря росту активационных процессов диффузии/миграции и генерации/рекомбинации точечных дефектов. Рост температуры может также приводить к образованию кристаллов новых фаз, что также снижает надежность приборов.

– Рост напряжения переключения и увеличение длительности импульса переключения сверх минимально необходимых значений также снижает надежность ячейки, что может быть объяснено избыточным ростом температуры в области филамента, и эволюцией филамента в ходе переключений к нестационарному состоянию (обрыв либо излишнее утолщение).

– Рост концентрации вакансий кислорода в резервуаре и активной области диэлектрика способствует снижению потенциала формовки, ино-

гда приводит к образованию бесформовочного мемристора, но при этом увеличивается разброс сопротивлений HRS и LRS при последовательных переключениях ячейки, а также снижается ее надежность.

– Использование электродов ячейки инертных по отношению к кислороду увеличивает срок службы и время хранения информации в мемристорных ячейках. Пленки электродов должны иметь минимальное количество дефектов, и изолировать активную среду диэлектрика от внешней среды. В ряде случаев установлено, что иногда мемристор деградирует из-за дефектов, которые приносятся электродами.

– Применение многослойных диэлектрических структур в качестве активной среды мемристора позволяет настраивать размер и положение резервуара вакансий, а также энергию образования/миграции дефектов.

– Из проанализированных диэлектриков в составе мемристоров, оксид тантала Ta₂O₅ имеет наиболее низкие энергии миграции и образования вакансий кислорода, и остается аморфным при более высоких температурах. Это объясняет его преимущество в надежности (endurance) ячеек и позволяет использовать малые потенциалы переключения.

Работа выполнена в рамках программы № 066-2019-0004 Министерства науки и образования Российской Федерации при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 18-37-20076.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ang D.S., Zhou Y., Yew K.S., Berco D.* On the area scalability of valence-change memristors for neuromorphic computing // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 173501.
2. *Carta D., Salaoru I., Khat A., Regoutz A., Mitterbauer C., Harrison N.M., Prodromakis T.* Investigation of the Switching Mechanism in TiO₂-Based RRAM: A Two-Dimensional EDX Approach // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2016. V. 8(30). P. 19605–19611.
3. *Matveyev Y., Kirtaev R., Fetisova A., Zakharchenko S., Negrov D., Zenkevich A.* Crossbar Nanoscale HfO₂-Based Electronic Synapses // *Nanoscale Res Lett* 2016. V. 11. P. 147.
4. *Sun W., Gao B., Chi M., Xia Q., Yang J.J., Qian H., Wu H.* Understanding memristive switching via in situ characterization and device modeling // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3453.
5. *Yoon J.H., Zhang J., Lin P., Upadhyay, Yan P., Liu Y., Xia Q., Yang J.J.* A Low-Current and Analog Memristor With Ru as Mobile Species // *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2020. V. 32. № 9. P. e1904599.
6. *Cheng H.Y., Chien W.C., Kuo I.T., Yeh C.W., Gignac L., Kim W., Lai E.K., Lin Y.F., Bruce R.L., Lavoie C., Cheng C.W., Ray A., Lee F.M., Carta F., Yang C.H., Lee M.H., Ho H.Y., BrightSky M., Lung H.L.* Ultra-High Endurance and Low IOFF Selector based on As-

- SeGe Chalcogenides for Wide Memory Window 3D Stackable Crosspoint Memory, 2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), San Francisco, CA. 2018. P. 37.3.1–37.3.4.
7. *Chakrabarti B., Lastras-Montañó M.A., Adam G., Prezioso M., Hoskins B., Payvand M., Madhavan A., Ghofrani A., Theogarajan L., Cheng K.-T., Strukov D.B.* A multiply-add engine with monolithically integrated 3D memristor crossbar/CMOS hybrid circuit // *Sci Rep* 2017. V. 7. P. 42429.
 8. *Li C., Han L., Jiang H., Jang M.-H., Lin P., Wu Q., Barnell M., Yang J.J., Xin H.L., Xia Q.* Three-dimensional crossbar arrays of self-rectifying Si/SiO₂/Si memristors // *Nat Commun.* 2017. 8, 15666.
 9. *Yoshida C., Tsunoda K., Noshiro H., Sugiyama Y.* High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for non-volatile memory application // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 223510.
 10. *Yu S., Wu Y., Jeyasingh R., Kuzum D., Wong H.-S.P.* An Electronic Synapse Device Based on Metal Oxide Resistive Switching Memory for Neuromorphic Computation, IEEE Transactions on Electron Devices. 2011. V. 58. № 8. P. 2729–2737.
 11. *Wedig A., Luebben M., Cho D.-Y., Moors M., Skaja K., Rana V., Hasegawa T., Adepalli K.K., Yildiz B., Waser R., Valov I.* Nanoscale cation motion in TaO_x, HfO_x and TiO_x memristive systems // *Nature Nanotech.* 2016. V. 11. P. 67–74.
 12. *Lee N.J., Kang T.S., Hu Q., Lee T.S., Yoon T.-S., Lee H.H., Yoo E.J., Choi Y.J., Kang C.J.* Tri-state resistive switching characteristics of MnO/Ta₂O₅ resistive random access memory device by a controllable reset process // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. P. 225102.
 13. *Liu J., Yang H., Ji Y., Ma Z., Chen K., Zhang X., Zhang H., Sun Y., Huang X., Oda S.* An electronic synaptic device based on HfO₂/TiO_x bilayer structure memristor with self-compliance and deep-RESET characteristics // *Nanotechnology.* 2018. V. 29. P. 415205.
 14. *Wu W., Wu H., Gao B., Deng N., Qian H.* Suppress variations of analog resistive memory for neuromorphic computing by localizing Vo formation // *J. Appl. Phys.* 2018. 124, 152108.
 15. *Wu L., Liu H., Li J., Wang S., Wang X.* A Multi-level Memristor Based on Al-Doped HfO₂ Thin Film // *Nanoscale. Res. Lett.* 2019. V. 14. P. 177.
 16. *Yin L., Cheng R., Wang Z., Wang F., Sendeku M.G., Wen Y., Zhan X., He J.* Two-Dimensional Unipolar Memristors with Logic and Memory Functions, *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 6. P. 4144–4152.
 17. *Simanjuntak F.M., Ohno T., Chandrasekaran S., Tseng T.-Y., Samukawa S.* Neutral oxygen irradiation enhanced forming-less ZnO-based transparent analog memristor devices for neuromorphic computing applications // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. P. 26LT01.
 18. *Jo S.H., Chang T., Ebong I., Bhadviya B.B., Mazumder P., Lu W.* Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems // *Nano Lett.* 2010. V. 10. № 4. P. 1297–1301.
 19. *Prezioso M., Merrih-Bayat F., Hoskins B.D., Adam G.C., Likharev K.K., Strukov D.B.* Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors // *Nature* 2015. V. 521. P. 61–64.
 20. *Guo J., Wang L., Liu Y., Zhao Z., Zhu E., Lin Z., Wang P., Jia C., Yang S., Lee S.-J., Huang W., Huang Y., Duan X.* Highly Reliable Low-Voltage Memristive Switching and Artificial Synapse Enabled by van der Waals Integration // *Matter.* 2020. V. 2. P. 965–976.
 21. *Hsieh C.-C., Roy A., Chang Y.-F., Shahrjerdi D., Banerjee S.K.* A sub-1-volt analog metal oxide memristive-based synaptic device with large conductance change for energy-efficient spike-based computing systems // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 223501.
 22. *Fan Z., Xu H., Wang Z., Xu J., Ma J., Liu Y.* Reversible Alternation between Bipolar and Unipolar Resistive Switching in Ag/MoS₂/Au Structure for Multilevel Flexible Memory // *J. Mater. Chem. C* 2018. V. 6. № 27. P. 7195–7200.
 23. *Zhang W., Kong J.-Z., Cao Z.-Y., Li A.-D., Wang L.-G., Zhu L., Li X., Cao Y.-Q., Wu D.* Bipolar Resistive Switching Characteristics of HfO₂/TiO₂/HfO₂ Trilayer-Structure RRAM Devices on Pt and TiN-Coated Substrates Fabricated by Atomic Layer Deposition // *Nanoscale Res Lett.* 2017. V. 12. № 1. P. 393.
 24. *Ismaila M., Rahmania M.K., Khana S.A., Choia J., Hussaina F., Batoob Z., Ranac A.M., Leea J., Choa H., Kim S.* Effects of Gibbs free energy difference and oxygen vacancies distribution in a bilayer ZnO/ZrO₂ structure for applications to bipolar resistive switching // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 498. P. 143833.
 25. *Tu M., Lu H., Luo S., Peng H., Li S., Ke Y., Yuan S., Huang W., Jie W., Hao J.* Reversible Transformation between Bipolar Memory Switching and Bidirectional Threshold Switching in 2D Layered K-Birnessite Nanosheets // *ACS Appl Mater Interfaces.* 2020. V. 12. № 21. P. 24133–24140.
 26. *Ronald (ed.) T.* Memristors and Memristive Systems // New York, NY 2014, Springer.
 27. *Kim K.M., Zhang J., Graves C., Yang J.J., Choi B.J., Hwang C.S., Li Z., Williams R.S.* Low-Power, Self-Rectifying, and Forming-Free Memristor with an Asymmetric Programming Voltage for a High-Density Crossbar Application // *Nano Letters* 2016. V. 16. № 11. P. 6724–6732.
 28. *Prakash A., Jana D., Samanta S., Maikap S.* Self-compliance-improved resistive switching sing Ir/TaO_x/W cross-point memory // *Nanoscale Research Letters.* 2013. V. 8. P. 527.
 29. *Xiao N., Villena M.A., Yuan B., Chen S., Wang B., Shi Y., Hui F., Jing X., Prof. Lanza M.* Resistive Random Access Memory Cells with a Bilayer TiO₂/SiO_x Insulating Stack for Simultaneous Filamentary and Distributed Resistive Switching // *Adv. Funct. Mater.* 2017. P. 1700384.
 30. *Kwon D.-H., Kim 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 TiO₂ resistive switching memory // *Nature Nanotech.* 2010. V. 5. P. 148–153.
 31. *Liu Q., Sun J., Lv H., Long S., Yin K., Wan N., Li Y., Sun L., Liu M.* Real-time observation on dynamic growth/dissolution of conductive filaments in oxide-electrolyte-based ReRAM // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. 1844–1849.

32. *Chen J.-Y., Hsin C.-L., Huang C.-W., Chiu C.-H., Huang Y.-T., Lin S.-J., Wu W.-W., Chen L.-J.* Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories // *Nano Lett.* 2013. V. 13. № 8. P. 3671–3677.
33. *Lanza M., Wong H.-S.P., Pop E., Ielmini D., Strukov D., Regan B.C., Larcher L., Villena M.A., Yang J.J., Goux L., Belmonte A., Yang Y., Puglisi F.M., Kang J., Magyari-Köpe B., Yalon E., Kenyon A., Buckwell M., Mehonic A., Shluger A., Li H., Hou T.-H., Hudec B., Akinwande D., Ge R., Ambrogio S., Roldan J.B., Miranda E., Suñe J., Pey K.L., Wu X., Raghavan N., Wu E., Lu W.D., Navarro G., Zhang W., Wu H., Li R., Holleitner A., Wurstbauer U., Lemme M.C., Liu M., Long S., Liu Q., Lv H., Padovani A., Pavan P., Valov I., Jing X., Han T., Zhu K., Chen S., Hui F., Shi Y.* Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices, *Adv. Electron. Mater.* 2018. P. 1800143.
34. *Banerjee W., Liu Q., Hwang H.* Engineering of defects in resistive random access memory devices // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. P. 051101.
35. *Wang Z., Jiang H., Jang M.H., Lin P., Ribbeb A., Xia Q., Yang J.J.* Electrochemical metallization switching with a platinum group metal in different oxides // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 29. P. 14023–14030.
36. *Wang Z.-Q., Ambrogio S., Balatti S., Sills S., Calderoni A., Ramaswamy N., Ielmini D.* Cycling-induced degradation of metal-oxide resistive switching memory (RRAM), *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* 2015. P. 7.6.1–7.6.4.
37. *Gao et al B.* Modeling of Retention Failure Behavior in Bipolar Oxide-Based Resistive Switching Memory // *IEEE Electron Device Letters* 2011. V. 32. № 3. P. 276–278.
38. *Wu X., Cha D., Bosman M., Raghavan N., Migas D.B., Borisenko V.E., Zhang X.-X., Kun Li, Pey K.-L.* Intrinsic nanofilamentation in resistive switching // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 114503.
39. *Guo X., Wang Q., Lv X., Yang H., Sun K., Yang D., Zhang H., Hasegawa T., He D.* SiO₂/Ta₂O₅ heterojunction ECM memristor: Physical nature of their low voltage operation with high stability and uniformity // *Nanoscale* 2020. V. 12. № 7. P. 4320–4327.
40. *Yoon J.H., Zhang J., Ren X., Wang Z., Wu H., Li Z., Barnell M., Wu Q., Lauhon L.J., Xia Q., Yang J.J.* Truly Electroforming-Free and Low-Energy Memristors with Preconditioned Conductive Tunneling Paths // *Adv. Funct. Mater.* 2017. P. 1702010.
41. *Yoon J.H., Zhang J., Lin P., Upadhyay, Yan P., Liu Y., Xia Q., Yang J.J.* A Low-Current and Analog Memristor With Ru as Mobile Species // *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)* 2020. V. 32. № 9. P. e1904599.
42. *Lv H., Xu X., Liu H., Liu R., Liu Q., Banerjee W., Sun H., Long S., Li L., Liu M.* Evolution of conductive filament and its impact on reliability issues in oxide-electrolyte based resistive random access memory // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 7764.
43. *Jiang H., Han L., P. L., Wang Z., Jang M.H., Wu Q., Barnell M., Yang J.J., Xin H.L., Xia Q.* Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO₂ Memristor // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. P. 28525.
44. *Jang M.H., Agarwal R., Nukala P., Choi D., Johnson A.T.C., Chen I.-W., Agarwal R.* Observing oxygen vacancy driven electroforming in PtTiO₂-Pt device via strong metal support interaction // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 4. P. 2139–2144.
45. *Jung Y.C., Seong S., Lee T., Kim S.Y., Park I.-S., Ahn J.* Improved resistive switching characteristics of a Pt/HfO₂/Pt resistor by controlling of anode interface with forming and switching polarity // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 435. P. 117–121.
46. *Xu X., Tai L., Gong T., Yin J., Huang P., Yu J., Dong D.N., Luo Q., Liu J., Yu Z., Zhu X., Wu X.L., Liu Q., Lv H., Liu M.* 40× Retention Improvement by Eliminating Resistance Relaxation with High Temperature Forming in 28 nm RRAM Chip // *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM).* 2018. P. 20.1.1–20.1.4.
47. *Hennen T., Bedau D., Rupp J.A.J., Funck C., Menzel S., Grobis M., Waser R., Wouters D.J.* Forming-free Mott-oxide threshold selector nanodevice showing s-type NDR with high endurance (>10¹² cycles), excellent V_{th} stability (5%), fast (<10 ns) switching, and promising scaling properties // *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM).* 2018. P. 37.5.1–37.5.4.
48. *Kumar A., Das M., Garg V., Sengar B.S., Htay M.T., Kumar S., Kranti A., Mukherjee S.* Forming-free high-endurance Al/ZnO/Al memristor fabricated by dual ion beam sputtering // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 110. P. 253509.
49. *Yang J.J., Zhang M.-X., Strachan J.P., Miao F., Pickett M.D., Kelley R.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S.* High switching endurance in TaO_x memristive devices // *Appl. Phys. Lett.* 2010, V. 97, P. 232102.
50. *Lee M.-J., Lee C.B., Lee D., Lee S.R., Chang M., Hur J.H., Kim Y.-B., Kim C.-J., Seo D.H., Seo S., Chung U.-I., Yoo I.-K., Kim K.* A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures // *Nature Mater.* 2011. V. 10. P. 625–630.
51. *Choi B.J., Torrezan A.C., Strachan J.P., Kotula P.G., Lohn A.J., Marinella M.J., Li Z., Williams R.S., Yan J.J.* High-Speed and Low-Energy Nitride Memristors // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 5290–5296.
52. *Govoreanu B., Kar G.S., Chen Y.-Y., Paraschiv V., Kubicek S., Fantini A., Radu I.P., Goux L., Clima S., Degraeve R., Jossart N., Richard O., Vandeweyer T., Seo K., Hendrickx P., Pourtois G., Bender H., Altimime L., Wouters D.J., Kittl J.A., Jurczak M.* 10 × 10 nm² Hf/HfO_x crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation // *International Electron Devices Meeting, Washington, DC.* 2011. P. 31.6.1–31.6.4.
53. *Ahn C., Jiang Z., Lee C.S., Chen H.Y., Liang J., Liyanage L.S., Wong H.S.P.* 1D Selection Device Using Carbon Nanotube FETs for High-Density Cross-Point Memory Arrays // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2015. V. 62. P. 2197.
54. *Srivastava S., Thomas J.P., Leung K.T.* Programmable, electroforming-free TiO_x/TaO_x heterojunction-based non-volatile memory devices // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 39. P. 18159–18168.
55. *Chen Y.Y., Komura M., Degraeve R., Govoreanu B., Goux L., Fantini A., Raghavan N., Clima S., Zhang L., Belmonte A., Redolfi A., Kar G.S., Groeseneken G.,*

- Wouters D.J., Jurczak M.* Improvement of data retention in HfO₂/Hf 1T1R RRAM cell under low operating current // IEEE International Electron Devices Meeting, Washington. DC. 2013. P. 10.1.1–10.1.4.
56. *Traoré B., Blaise P., Vianello E., Grampeix H., Bonneville A., Jalaguier E., Molas G., Jeannot S., Perniola L., Desalvo B., Nishi Y.* Microscopic understanding of the low resistance state retention in HfO₂ and HfAlO based RRAM // IEEE International Electron Devices Meeting, San Francisco. 2014. P. 21.5.1–21.5.4.
 57. *Calderoni A., Sills S., Cardon C., Faraoni E., Ramaswamy N.* Engineering ReRAM for high-density applications // Microelectron. Eng. 2015. V. 147. P. 145–150.
 58. *Nakamura R., Toda T., Tsukui S., Tane M., Ishimaru M., Suzuki T., Nakajima H.* Diffusion of oxygen in amorphous Al₂O₃, Ta₂O₅, and Nb₂O₅ // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 033504.
 59. *O'Hara A., Bersuker G., Demkov A.A.* Assessing hafnium on hafnia as an oxygen getter // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 183703.
 60. *Boalchand P., Bresser W.* Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes // Nature. 2001. V. 410. P. 1070–1073.
 61. *Kozicki M.N., Mira P., Mitkova M.* Nanoscale memory elements based on solid-state electrolytes // Nanotech. IEEE Trans. 2005. V. 4. P. 331–338.
 62. *Kwon D.H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.-S., Park G.-Su, Lee B., Han S., Kim M. & Hwang C. S.* Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory // Nature Nanotech. 2010. V. 5. P. 148–153.
 63. *Yang Y., Gao P., Gaba S., Chang T., Pan X., Lu W.* Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories // Nat. Commun. 2012. V. P. 3. 732–735.
 64. *Huang P., Gao B., Chen B., Zhang F., Liu L., Du G., Kang J., Liu X.* Stochastic Simulation of Forming, SET and RESET Process for Transition Metal Oxide-based Resistive Switching Memory // SISPAD. 2012. P. 312–315. ISBN 978-0-615-71756-2
 65. *Huang P., Liu X.Y., Li W.H., Deng Y.X., Chen B., Lu Y., Gao B., Zeng L., Wei K.L., Du G., Zhang X., Kang J.F.* A physical based analytic model of RRAM operation for circuit simulation // International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA. 2012. P. 26.6.1–26.6.4.
 66. *Strukov D.B., Borghetti J.L., Williams R.S.* Coupled Ionic and Electronic Transport Model of Thin-Film Semiconductor Memristive Behavior // Small. 2009. V. 5. P. 1058–1063.
 67. *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 – Mater. Sci. Process. 2011. V. 102. P. 877–883.
 68. *Kalaev D., Riess I.* Examining the crossing of I-V curves in devices based on mixed-ionic-electronic-conductors // Solid State Ion., 2014. V. 262. P. 883–888.
 69. *Kalaev D., Yalon E., Riess I.* On the direction of the conductive filament growth in valence change memory devices during electroforming // Solid State Ionics. 2015. V. 276. P. 9–17.
 70. *Tang S., Tesler F., Marlasca F.G., Levy P., Dobrosavljevic V., Rozenberg M.* Shock Waves and Commutation Speed of Memristors // Phys. Rev. X. 2016. V. 6. P. 11028/1-16.
 71. *Larentis S., Nardi F., Balatti S., Gilmer D.C., Ielmini D.* Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM-Part II: Modeling // IEEE Trans. Electron Devices 2012. V. 59. P. 2468–2475.
 72. *Nardi F., Balatti S., Larentis S., Gilmer D.C., Ielmini D.* Complementary Switching in Oxide-Based Bipolar Resistive-Switching Random Memory, IEEE Trans. Electron Devices 2013. V. 60. P. 70–77.
 73. *Kim S., Choi S., Lu W.* Comprehensive Physical Model of Dynamic Resistive Switching in an Oxide Memristor // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 2369–2376.
 74. *Marchewka A., Waser R., Menzel S.* Physical Simulation of Dynamic Resistive Switching in Metal Oxides Using a Schottky Contact Barrier Model // International Conference On Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), 9–11 September, Washington D.C, USA. 2015. P. 297–300.
 75. *Marchewka A., Roesgen B., Skaja K., Du H., Jia C.L., Mayer J., Rana V., Waser R., Menzel S.* Nanoionic Resistive Switching Memories: On the Physical Nature of the Dynamic Reset Process // Adv. Electron. Mater. 2016. V. 2. P. 1500233/1-13, 2016.
 76. *Marchewka A., Waser R., Menzel S.* Physical Modeling of the Electroforming Process in Resistive-Switching Devices // International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), September 7–9, Kamakura, Japan. 2017. P. 133–136.
 77. *Wang L.-G., Qian X., Cao Y.-Q., Cao Z.-Y., Fang G.-Y., Li A.-D., Wu D.* Excellent resistive switching properties of atomic layer-deposited Al₂O₃/HfO₂/Al₂O₃ trilayer structures for non-volatile memory applications // Nanoscale Res Lett. 2015. P. 10. P. 135.
 78. *Huang X., Li Y., Li H., Xue K., Wang X., Miao X.* Forming-Free, Fast, Uniform, and High Endurance Resistive Switching From Cryogenic to High Temperatures in W/AlO_x/Al₂O₃/Pt Bilayer Memristor // IEEE Electron Device Letters. 2020. 41. V. 4. P. 549–552.
 79. *Kim W., Hardtdegen A., Rodenbüchera C., Menzela S., Wouters D.J., Hoffmann-Eiferta S., Buca D., Waser R., Rana V.* Forming-free metal-oxide ReRAM by oxygen ion implantation process // IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), San Francisco. CA. 2016. P. 4.4.1–4.4.4.
 80. *Wei Z., Takagi T., Kanzawa Y., Katoh Y., Ninomiya T., Kawai K., Muraoka S., Mitani S., Katayama K., Fujii S., Miyayaga R., Kawashima Y., Mikawa T., Shimakawa K., Aono K.* Demonstration of high-density ReRAM ensuring 10-year retention at 85°C based on a newly developed reliability model // International Electron Devices Meeting. 2011. P. 31.4.1–31.4.4.
 81. *Wei Z., Takagi T., Kanzawa Y., Katoh Y., Ninomiya T., Kawai K., Muraoka S., Mitani S., Katayama K., Fujii S., Miyayaga R., Kawashima Y., Mikawa T., Shimakawa K. and Aono K.* Retention Model for High-Density ReRAM // 4th IEEE International Memory Workshop 2012. P. 1–4.
 82. *Chen B., Lu Y., Gao B., Fu Y.H., Zhang F.F., Huang P., Chen Y.S., Liu L.F., Liu X.Y., Kang J.F., Wang Y.Y., Fang Z., Yu H.Y., Li X., Wang X.P., Singh N., Lo G.Q.,*

- Kwon D.L.* Physical mechanisms of endurance degradation in TMO-RRAM // International Electron Devices Meeting, Washington, DC. 2011. P. 12.3.1–12.3.4.
83. *Fantini A., Goux L., Redolfi A., Degraeve R., Kar G., Chen Y.Y., Jurczak M.* Lateral and vertical scaling impact on statistical performances and reliability of 10 nm TiN/Hf(Al)O/Hf/TiN RRAM devices // Symposium on VLSI Technology (VLSI-Technology): Digest of Technical Papers, Honolulu, HI. 2014. P. 1–2.
 84. *Lee H.Y., Chen Y.S., Chen P.S., Gu P.Y., Hsu Y.Y., Wang S.M., Liu W.H., Tsai C.H., Sheu S.S., Chiang P.C., Lin W.P., Lin C.H., Chen W.S., Chen F.T., Lien C.H., Tsai M.-J.* Evidence and solution of over-RESET problem for HfO_x based resistive memory with sub-ns switching speed and high endurance // International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA. 2010. P. 19.7.1–19.7.4.
 85. *Liu C.-F., Tang X.-G., Wang L.-Q., Tang H., Jiang Y.-P., Liu Q.-X., Li W.-H., Tang Z.-H.* Resistive Switching Characteristics of HfO₂ Thin Films on Mica Substrates Prepared by Sol-Gel Process. *Nanomaterials* (Basel). 2019. V. 9. № 8. P. 1124.
 86. *Ninomiya T., Takagi T., Wei Z., Muraoka S., Yasuhara R., Katayama K., Ikeda Y., Kawai K., Kato Y., Kawashima Y., Ito S., Mikawa T., Shimakawa K., Aono K.* Conductive filament scaling of TaO_x bipolar ReRAM for long retention with low current operation // Symposium on VLSI Technology (VLSIT), Honolulu, HI. USA. 2012. P. 73–74.
 87. *Chen N.H., Zheng Z.W., Cheng C.H., Yeh F.S.* Sub-micro watt resistive memories using nano-crystallized aluminum oxynitride dielectric // *Appl. Phys. A*. 2014. V. 116. P. 575–579.
 88. *Srivastava S.* Defect-Rich Size-Selected Nanoclusters and Nanocrystalline Films of Titanium (IV) Oxide and Tantalum (IV) Oxide for Efficient Photocatalyst and Electroforming-Free Memristor Applications // Waterloo, Ontario, Canada, 2016. <http://hdl.handle.net/10012/10487>
 89. *Balatti S., Ambrogio S., Wang Z.-Q., Sills S., Calderoni A., Ramaswamy N., Ielmini D.* Pulsed cycling operation and endurance failure of metal-oxide resistive (RRAM) // IEEE International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA. 2014. P. 14.3.1–14.3.4.
 90. *Chen Y.Y., Degraeve R., Clima S., Govoreanu B., Goux L., Fantini A.* Understanding of the endurance failure in scaled HfO₂-based 1T1R RRAM through vacancy mobility degradation // International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA. 2012. P. 20.3.1–20.3.4.
 91. *Chai Z., Ma J., Zhang W., Govoreanu B., Simoen E., Zhang J.F., Ji Z., Gao R., Groeseneken G., Jurczak M.* RTN-based defect tracking technique: Experimentally probing the spatial and energy profile of the critical filament region and its correlation with HfO₂RRAM switching operation and failure mechanism // IEEE Symposium on VLSI Technology (2016): 1–2.
 92. *Kim K.-H., Jo S.H., Gaba S., Lu W.* Nanoscale resistive memory with intrinsic diode characteristics and long endurance // *Intrins. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 053106.
 93. *Chen Y.Y., Govoreanu B., Goux L., Degraeve R., Fantini A., Kar G., Wouters D., Groeseneken G., Kittl J.A., Jurczak M.* Balancing SET/RESET Pulse for Endurance in 1T1R Bipolar RRAM // IEEE Transactions on Electron Devices. 2012. V. 59. P. 3243.
 94. *Chen C.Y., Goux L., Fantini A., Clima S., Degraeve R., Redolfi A., Chen Y.Y., Groeseneken G., Jurczak M.* Endurance degradation mechanisms in TiN/Ta₂O₅/Ta resistive random-access memory cells // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 053501.
 95. *Dongale T.D., Khot K.V., Mohite S.V., Desai N.K., Shinde S.S., Moholkar A.V., Rajpure K.Y., Bhosale P.N., Patil P.S., Gaikwad P.K., Kamat R.K.* Investigating Reliability Aspects of Memristor based RRAM with Reference to Write Voltage and Frequency, 2016 // <https://arxiv.org/abs/1602.01947>
 96. *Merced-Grafals E.J., Dávila N., Ge N., Williams R.S., Strachan J.P.* Repeatable, accurate, and high speed multi-level programming of memristor 1T1R arrays for power efficient analog computing applications // *Nanotechnology*. 2016. V. 27. P. 365202.
 97. *Wang G., Long S., Yu Z., Zhang M., Li Y., Xu D., Lv H., Liu Q., Yan X., Wang M., Xu X., Liu H., Yang B., Liu M.* Impact of program/erase operation on the performances of oxide-based resistive switching memory // *Nanoscale. Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 39.
 98. *Kim K.M., Yang J.J., Strachan J.P., Grafals E. M., Ge N., Melendez N.D., Li Z., Williams R.S.* Voltage divider effect for the improvement of variability and endurance of TaO_x memristor // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 20085.
 99. *Ravi V., Prabakaran S.R.S.* Fault tolerant adaptive write schemes for improving endurance and reliability of memristor memories // *Int. J. Electron. Commun.* 2018. V. 94. P. 392–406.
 100. *Wang C., Wu H., Gao B., Zhang T., Yang Y., Qian H.* Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs // *Mic. Eng* 2018. V. 187–188. P. 121–133.
 101. *Kamarozaman N.S., Shamsul M.U., Herman S.H., Abdullah W.F.H.* Effect of Oxygen Flow Rate on the Memristive Behavior of Reactively Sputtered TiO₂ Thin Films // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 1024. P. 64.
 102. *Kim M., Yoo K., Jeon S.-P., Park S.K., Kim Y.-H.* The Effect of Multi-Layer Stacking Sequence of TiO_x Active Layers on the Resistive-Switching Characteristics of Memristor Devices. *Micromachines* (Basel). 2020. V. 11. № 2. P. 154.
 103. *Wei Z., Kanzawa Y., Arita K., Katoh Y., Kawai K., Muraoka S., Mitani S., Fujii S., Katayama K., Iijima M., Mikawa T., Ninomiya T., Miyanaga R., Kawashima Y., Tsuji K., Himeno A., Okada T., Azuma R., Shimakawa K., Sugaya H., Takagi T., Yasuhara R., Horiba K., Kumigashira H., Oshima M.* Highly reliable TaO_x ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism // 2008 IEEE International Electron Devices Meeting.
 104. *Sharath S.U., Vogel S., Molina-Luna L., Hildebrandt E., Wenger C., Kurian J., Duerrschabel M., Niermann T., Niu G., Calka P., Lehmann M., Kleebe H.-J., Schroeder T., Alf L.* Control of Switching Modes and Conductance Quantization in Oxygen Engineered HfO_x based Memristive Devices // *Advanced Functional Materials*. 2017. V. 27. P. 1700432.
 105. *Yin X., Wang Y., Chang T.-H., Zhang P., Li J., Xue P., Long Y., Shohet J.L., Voyles P.M., Ma Z., Wang X.* Memristive Behavior Enabled by Amorphous–Crys-

- talline 2D Oxide Heterostructure // *Adv. Mater.* 2020. P. 2000801.
106. *Clima S., Chen Y.Y., Degraeve R., Mees M., Sankaran K., Govoreanu B., Jurczak M., De Gendt S., Pourtois G.* First-principles simulation of oxygen diffusion in HfO_x : Role in the resistive switching mechanism // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 133102.
 107. *Stathopoulos S., Michalas L., Khiat A., Serb A., Prodromakis T.* An Electrical Characterisation Methodology for Benchmarking Memristive Device Technologies // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 19412.
 108. *Valov I., Linn E., Tappertzhofen S., Schmelzer S., Van den Hurk J., Lentz F., Waser R.* Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 1771.
 109. *Zhao X., Zhang X., Shang D., Wu Z., Xiao X., Chen R., Tang C., Liu J., Li W., Lv H., Jiang C., Liu Q., Liu M.* Uniform, Fast, and Reliable Li_xSiO_y -Based Resistive Switching Memory // *IEEE Electron. Device Lett.* 2019. V. 40. P. 554–557.
 110. *Tsai T.-L., Chang H.-Y., Lou J. J.-C., Tseng T.-Y.* A high performance transparent resistive switching memory made from ZrO_2/AlON bilayer structure // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 153505.
 111. *Chang C.-F., Chen J.-Y., Huang G.-M., Lin T.-Y., Tai K.-L., Huang C.-Y., Yeh P.-H., Wu W.-W.* Revealing conducting filament evolution in low power and high reliability $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ta}_2\text{O}_5$ bilayer RRAM // *Nano Energy.* 2018. V. 53. P. 871–879.
 112. *Woo J., Moon K., Song J., Lee S., Kwak M., Park J., Hwang H.* Improved Synaptic Behavior Under Identical Pulses Using $\text{AlO}_x/\text{HfO}_2$ Bilayer RRAM Array for Neuromorphic Systems // *IEEE Electron Device Lett.* 2016. V. 37. P. 994–997.
 113. *Park K., Lee J.S.* Reliable resistive switching memory based on oxygen-vacancycontrolled bilayer structures // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 21736–21741.
 114. *Akbari M., Kim M.K., Kim D., Lee J.S.* Reproducible and reliable resistive switching behaviors of $\text{AlO}_x/\text{HfO}_x$ bilayer structures with Al electrode by atomic layer deposition // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 16704–16708.
 115. *Sadaf S.M., Liu X., Son M., Park S., Choudhury S.H., Cha E., Siddik M., Shin J., Hwang H.* Highly uniform and reliable resistance switching properties in bilayer WO_x/NbO_x RRAM devices // *Phys. Status Solidi.* 2012. V. 209. P. 1179–1183.
 116. *Huang C.Y., Huang C.Y., Tsai T.L., Lin C.A., Tseng T.-Y.* Switching mechanism of double forming process phenomenon in $\text{ZrO}_x/\text{HfO}_y$ bilayer resistive switching memory structure with large endurance // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 062901.
 117. *Yang Y., Choi S., Lu W.* Oxide heterostructure resistive switching // *Nano Lett.* 2013. V. 13. P. 2908.
 118. *Ismail M., Hashmi A., Rana A.M., Kim S.* Eradicating negative-Set behavior of TiO_2 -based devices by inserting an oxygen vacancy rich zirconium oxide layer for data storage applications // *Nanotechnology.* 2020; 31(32): 325201.
 119. *Hui F., Grustan-Gutierrez E., Long S., Liu Q., Ott A., Ferrari A., Lanza M.* Graphene and Related Materials for Resistive Random Access Memories // *Advanced Electronic Materials.* 2017. V. 3. P. 1600195.
 120. *Ye C., Deng T., Zhang J., Shen L., He P., Wei W., Wang H.* Enhanced resistive switching performance for bilayer $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ resistive random access memory // *Cong Ye et al 2016 Semicond. Sci. Technol.* V. 31. P. 105005.
 121. *Li Y., Li X., Fu L., Chen R., Wang H., Gao X.* Effect of Interface Layer Engineering on Resistive Switching Characteristics of ZrO_2 -Based Resistive Switching Devices // *IEEE Transactions on Electron Devices.* 2018. V. 65. № 12. P. 5390–5394.
 122. *Liu J., Yang H., Ma Z., Chen K., Zhang X., Huang X., Oda S.* Characteristics of multilevel storage and switching dynamics in resistive switching cell of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sandwich structure // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. P. 025102.
 123. *Zhu Y.B., Zheng K., Wu X., Ang L.K.* Enhanced stability of filament-type resistive switching by interface engineering // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 43664.
 124. *Goux L., Fantini A., Redolfi A., Chen C.Y., Shi F.F., Degraeve R., Chen Y.Y., Witters T., Groeseneken G., Jurczak M.* Role of the Ta scavenger electrode in the excellent switching control and reliability of a scalable low-current operated $\text{TiN}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ RRAM device // 2014 Symposium on VLSI Technology (VLSI-Technology): Digest of Technical Papers, Honolulu, HI. 2014. P. 1–2.
 125. *Guo Y., Robertson J.* Materials selection for oxide-based resistive random access memories // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 223516.
 126. *Jiang H., Stewart D.A.* Enhanced oxygen vacancy diffusion in Ta_2O_5 resistive memory devices due to infinitely adaptive crystal structure // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 134502.
 127. *Lee M.-J., Park G.-S., Seo D.H., Kwon S.M., Lee H.-J., Kim J.-S., Jung M., You C.-Y., Lee H., Kim H.-G., Pang S.-B., Seo S., Hwang H., Park S.K.* Reliable Multivalued Conductance States in TaO_x Memristors through Oxygen Plasma-Assisted Electrode Deposition with in Situ-Biased Conductance State Transmission Electron Microscopy Analysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10(35). P. 29757–29765.

УДК 004.942/537.312

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОНТАКТА НА РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ВИСМУТА

© 2021 г. В. В. Сироткин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 6, Московская область, г. Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: sirotkin@iptm.ru

Поступила в редакцию 07.02.2021 г.

После доработки 16.02.2021 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

В рамках ранее предложенной модели “критического поля” исследовано влияние наноразмерных неоднородностей (выступов) металлического контакта на биполярные резистивные переключения в планарной гетероструктуре на основе селенида висмута. Численные расчеты продемонстрировали, что подобные неоднородности в зависимости от их формы, размера и расположения относительно края контакта могут вносить существенные изменения в высоко- и низкорезистивное состояние данной гетероструктуры, а также заметно влиять на величину напряжений, требуемых для переключений между этими состояниями.

Ключевые слова: мемристор, резистивные переключения, селенид висмута, компьютерное моделирование

DOI: 10.31857/S0544126921040104

ВВЕДЕНИЕ

Электрически индуцированные биполярные резистивные переключения (БРП), наблюдаемые во многих системах металл-изолятор-металл, характеризуются воспроизводимостью и стабильностью высокорезистивных (ВРС) и низкорезистивных состояний (НРС). Подобные системы интересны с точки зрения создания нового поколения энергонезависимой памяти – мемристоров (см., например, [1]). В работах [2, 3] было продемонстрировано, что мемристивные структуры можно формировать, используя функциональные свойства селенида висмута (Bi_2Se_3).

В данной статье рассмотрена планарная гетероструктура на основе Bi_2Se_3 с верхним металлическим (серебряным) контактом в виде круга, диаметр которого значительно меньше общего размера структуры (рис. 1). Изолятором в гетероструктуре является поверхностный слой толщиной несколько сотен нанометров с удельной проводимостью значительно ниже объемной. Этот слой формирует дефектная фаза, возникающая вокруг верхнего контакта при предварительном электроформинге (локальном нагревании с помощью пропускания достаточно большого тока). Предполагается, что верхний контакт может со-

держивать наноразмерные неоднородности в виде выступов, направленных вглубь поверхностного слоя. Подобные выступы могут возникать в ходе изготовления гетероструктуры, например, при постметаллизационном отжиге [2].

БРП в данной гетероструктуре, вызванные приложением к верхнему (управляющему) контакту напряжения U разной полярности, связаны с образованием или разрушением проводящих (перколяционных) каналов через поверхностный слой [2–4]. Предполагается, что такие БРП обусловлены эффектом Пул–Френкеля и электродиффузией ионов селена. Очевидно, что эти про-

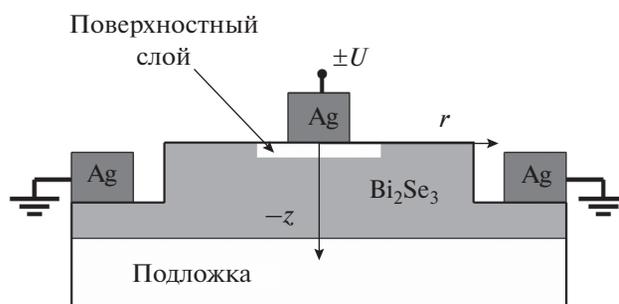


Рис. 1. Схема гетероструктуры на основе Bi_2Se_3 .

цессы должны наблюдаться в зонах, которые характеризуются сильным локальным повышением напряженности электрического поля. Такие зоны формируются вблизи края верхнего контакта. Присутствие на этом контакте нановыступов, также может вызывать образование подобных зон и, следовательно, влиять на протекание БРП. Экспериментальное исследование такого влияния является весьма сложной задачей. Поэтому представляет интерес привлечение математического моделирования для изучения зависимости характеристик БРП от параметров указанных выше неоднородностей.

В работах [5, 6] для компьютерного исследования БРП в гетероструктурах, подобных изображенной на рис. 1, была предложена модель “критического поля” (МКП). В этой модели полагается, что изменение проводимости происходит в тех областях поверхностного слоя, где напряженность электрического поля превышает некоторое критическое значение E_C . При этом вопрос о механизмах, отвечающих за рост или разрушение проводящих каналов, в модели не рассматривается.

МКП основана на численном решении уравнения, связывающего распределение удельной проводимости σ в гетероструктуре с распределением электрического потенциала ϕ :

$$\nabla[\sigma \nabla \phi] = 0. \quad (1)$$

Изменение размеров и формы проводящих каналов в МКП происходит по следующему алгоритму:

1. По текущему распределению удельной проводимости σ в гетероструктуре с помощью (1) рассчитывается распределение электрического потенциала ϕ .
2. Определяется распределение напряженности электрического поля E .
3. Если в поверхностном слое присутствуют области, где $|E| \geq E_C$, в них σ_{in} заменяется на σ_{out} (σ_{in} и σ_{out} принимают значения σ_{BPC} или σ_{NPC} в зависимости от полярности приложенного напряжения).
4. Если распределение σ изменилось, то осуществляется переход к шагу 1. В противном случае процесс переключения считается завершившимся.

Результаты, полученные с помощью МКП для гетероструктур на основе Bi_2Se_3 , показали достаточно хорошее соответствие с экспериментальными данными [4].

Далее в статье описано применение МКП для анализа БРП в рассматриваемой Bi_2Se_3 гетероструктуре и проведен анализ полученных результатов.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численные эксперименты проводились для набора параметров, значения которых выбирались, исходя из результатов ранее выполненных экспериментальных работ по исследованию мемристивных свойств гетероструктур на основе монокристаллов и пленок Bi_2Se_3 [2–4]. Радиус верхнего контакта был равен $r_0 = 10$ мкм, а толщина поверхностного слоя составляла $z_L = 500$ нм. Использовались следующие величины удельных сопротивлений: исходного (объемного) Bi_2Se_3 – $\rho_B = 1.4 \times 10^{-3}$ Ом · см, поверхностного слоя – $\rho_L = 200$ Ом · см ($\sigma_{BPC} = 1/\rho_L$) и проводящего канала – $\rho_{cc} = 0.14$ Ом · см ($\sigma_{NPC} = 1/\rho_{cc}$). БРП осуществлялись при напряжениях ± 1 В (если не указано иначе). Критическое значение напряженности электрического поля E_C полагалось равным 3.75×10^4 В/см.

При моделировании гетероструктура представлялась в виде цилиндра радиусом и высотой 1 мм. Управляющий (верхний) контакт располагался в центре верхнего основания цилиндра. Заземляющий контакт размещался на боковой поверхности цилиндра. Поверхностный слой находился непосредственно под верхним контактом и охватывал его край, закругляясь к поверхности по радиусу z_L .

В качестве основных тестовых объектов в статье использовались кубические выступы с длиной ребра либо $h = 15$ нм (P1), либо $H = 45$ нм (P2). Кроме того, рассматривались “плоские” выступы: $H \times H \times h$ (P3) и $3H \times 3H \times h$ (P4). Позиции выступов задавались расположением их центра относительно края верхнего контакта: $r_0 - d$, где d могло принимать значения $z_L/2$, z_L , $2z_L$ и $3z_L$.

Наибольший практический интерес представляет исследование интегрального вклада в БРП от достаточно большого числа выступов. Вместе с тем важно отследить влияние на этот вклад размеров выступов и их расположения. Поэтому при моделировании рассматривались варианты, в которых предполагалось наличие на верхнем контакте равномерно расположенных одинаковых выступов, находящихся на одном и том же расстоянии d от края. Для исключения взаимного влияния выступов при БРП они размещались друг от друга на расстоянии примерно равном $2z_L$, что при указанных выше параметрах гетероструктуры соответствовало присутствию на контакте 60 выступов. Из-за осевой симметрии описываемой конфигурации при ее моделировании решение уравнения (1) определялось лишь в части гетероструктуры – в цилиндрическом секторе с центральным углом 6° . Сектор содержал только один выступ, который располагался на биссектрисе центрального угла. На боковых сторонах сектора задавались однородные условия Неймана.

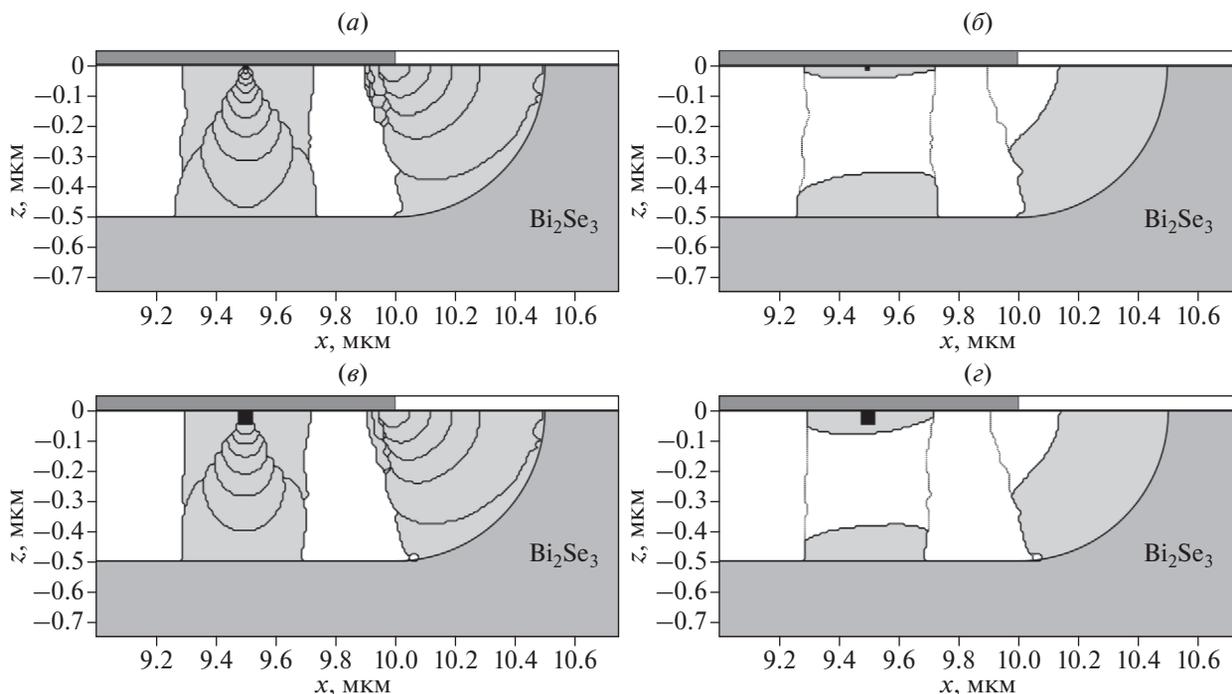


Рис. 2. Результаты расчетов по МКП для Bi_2Se_3 гетероструктуры с выступами P1 (вверху) и P2 (внизу). Слева показано состояние поверхностного слоя после перехода гетероструктуры из исходного состояния в НРС, справа – после последующего перехода из НРС в ВРС (см. также дополнительную информацию в тексте).

Расчеты осуществлялись с помощью компьютерной программы, в которой для реализации МКП использовался численный алгоритм, сочетающий интегро-разностную аппроксимацию уравнения (1) [7] и многосеточный метод с локальным сгущением узлов [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пример расчетов по МКП для Bi_2Se_3 гетероструктуры с выступами P1 и P2 приведен на рис. 2. Изображения на рисунке представлены в декартовой системе координат, начало отсчета которой расположено в центре верхнего контакта, а ось x направлена вдоль биссектрисы центрального угла цилиндрического сектора, рассматриваемого при моделировании. На рисунке показано сечение гетероструктуры, проходящее через начало координат.

Рис. 2а и 2в демонстрируют процесс образования проводящих каналов (на рисунках им соответствуют светло серые области) в окрестностях края верхнего контакта, а также вблизи выступов P1 и P2, удаленных от этого края на расстояние z_L , при переходе гетероструктуры из исходного состояния в НРС. Видно, что все каналы начинают расти от верхнего контакта. Семейства кривых на рисунках отражают разные этапы этого роста. Результаты моделирования показали, что рост кана-

лов от выступов является более медленным, чем у проводящего канала от края. Эти каналы еще продолжают расти в то время, когда “периферийный” канал большей частью уже сформировался. Следует отметить, что оба “внутренних” канала после завершения их формирования близки по форме к цилиндрам с радиусами порядка 200 нм (т.е. поперечные размеры каналов намного превышают размеры выступов). При этом канал, образовавшийся возле выступа P1, оказывается несколько шире в своей нижней части, чем канал возле выступа P2. Причиной этого является различие в размерах зон с превышением E_C , возникающих вокруг выступов P1 и P2 при росте каналов. Такие зоны заметно крупнее в непосредственной близости от выступа P2. Поэтому канал от него быстрее достигает границы раздела между поверхностным слоем и Bi_2Se_3 , меньше разрастаясь в ширину. Выявленное соотношение между размерами нижних оснований каналов сохраняется и тогда, когда выступы P1 и P2 находятся на большем расстоянии от края верхнего контакта (рис. 3).

Параллельный рост каналов от выступов и от края вызывает значительные изменения конфигурации электрического поля в области поверхностного слоя, разделяющей эти каналы. Это может приводить к взаимному влиянию формирующихся каналов друг на друга. В случаях, рассматриваемых на рис. 2, данное влияние проявляется в незначи-

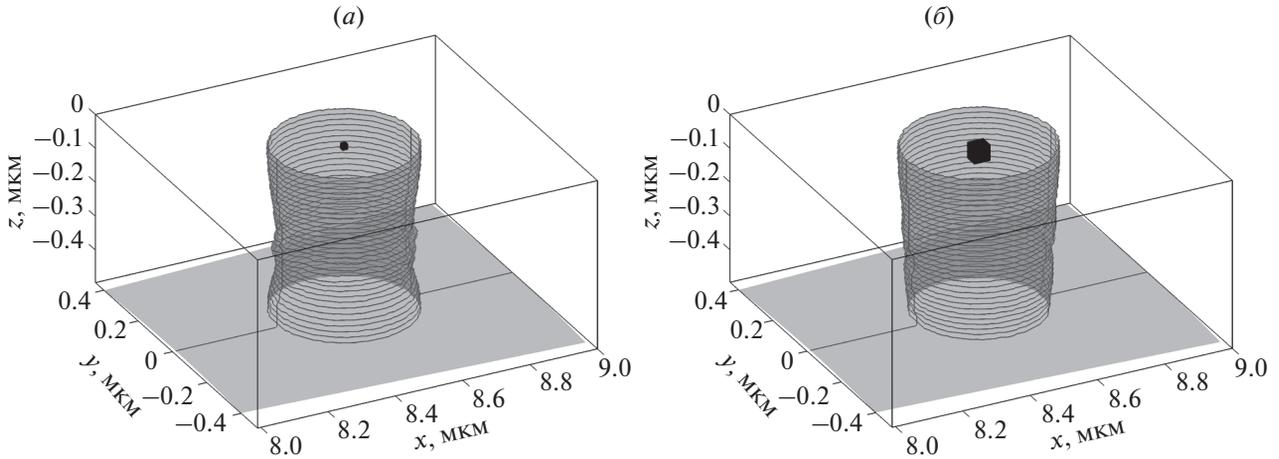


Рис. 3. Проводящие каналы, сформировавшиеся при переходе Bi_2Se_3 гетероструктуры из исходного состояния в НРС, возле выступов (а) P1 и (б) P2, находящихся на расстоянии $3z_L$ от края верхнего контакта.

тельном изменении формы “периферийного” канала по сравнению со случаем, который соответствует отсутствию выступов, а также в асимметрии “внутренних” каналов. При увеличении расстояния от края контакта до выступов эти проявления сходят на нет (см., например, рис. 3). Напротив, сокращение расстояния d вызывает усиление указанного влияния, а при $d = z_L/2$ наблюдается смыкание “внутренних” и “периферийного” каналов.

На рис. 2б и 2г показано состояние поверхностного слоя в окрестностях выступов P1 и P2 после завершения перехода гетероструктуры из НРС в ВРС, последовавшего за переходом из исходного состояния в НРС. Видно, что окончание этого перехода не приводит к полному исчезновению проводящих каналов. В поверхностном слое сохраняются достаточно протяженные, но не связанные между собой низкорезистивные зоны. При этом “периферийный” канал частично разрушается только сверху, а частичное разрушение “внутренних” каналов наблюдается только в их центральной части (на рассматриваемых рисунках для наглядности пунктиром обозначены контуры проводящих каналов до разрушения). Важно отметить, что в рассматриваемом случае разрывы в проводящих каналах, идущих от выступов, начинают формироваться только после того, как происходит полное отсоединение “периферийного” канала от верхнего контакта. Это событие знаменуется резкой перестройкой конфигурации электрического поля вблизи “внутренних” каналов. Таким же образом разрушаются каналы от выступов P1 и P2, расположенных от края контакта на расстоянии $d = 2z_L$. При увеличении d до $3z_L$ ситуация меняется. В ходе перехода гетероструктуры в ВРС канал от выступа P1 разрушается, а от выступа P2 – нет. Это связано, прежде всего, с тем, что при указанной величине d даже радикальные из-

менения в структуре “периферийного” канала уже никак не сказываются на распределении электрического поля в окрестностях “внутренних” каналов. Поэтому возникновение зон с превышением критического поля обуславливается исключительно формой боковой поверхности самих проводящих каналов. На рис. 3 видно, что канал возле выступа P1, в отличие от канала возле выступа P2, имеет локальное сужение в своей средней части. Наличие этого сужения как раз и способствует началу процесса разрушения.

Важным показателем для мемристивных структур является воспроизводимость характеристик ВРС и НРС при многократных БРП. На рис. 4 показано относительное изменение сопротивлений Bi_2Se_3 гетероструктуры в ходе пяти последовательных БРП при отсутствии выступов на верхнем контакте. На рисунке использованы следующие обозначения: $\delta_{\text{on}}^m = R_{\text{on}}^m / R_{\text{on}}^*$ и $\delta_{\text{off}}^m = R_{\text{off}}^m / R_{\text{off}}^*$, где m – номер БРП, R_{on}^m – сопротивление гетероструктуры в очередном НРС, R_{off}^m – сопротивление гетероструктуры в очередном ВРС, $R_{\text{on}}^* = R_{\text{on}}^1$ и $R_{\text{off}}^* = R_{\text{off}}^1$. Исходное сопротивление “бездефектной” гетероструктуры равно $R_0 \approx 3037$ Ом. После перехода из исходного состояния в НРС ее сопротивление из-за образования “периферийного” проводящего канала снижается приблизительно в 82 раза: $R_{\text{on}}^1 \approx 37$ Ом. При последующем переходе из НРС в ВРС, несмотря на присутствие возле края верхнего контакта сохранившейся низкорезистивной зоны, сопротивление гетероструктуры оказывается достаточно близким к значению R_0 : $R_{\text{off}}^1 \approx 2891$ Ом. Как следует из рис. 4, при дальнейших БРП сопротивление гетероструктуры в ВРС фактически не меняется. Сопротивление ге-

тероструктуры в НРС, немного снижается при втором БРП из-за того, что в этом случае образование “периферийного” канала происходит уже в присутствие остаточной низкорезистивной зоны, а затем меняется едва заметно.

На рис. 5 и 6 представлены относительные изменения сопротивлений при пяти последовательных БРП для гетероструктуры с выступами P1 и P2, находящимися на разном удалении от края верхнего контакта. Важно указать, что графики на этих рисунках построены с использованием значений R_{on}^* и R_{off}^* , соответствующих “бездефектной” гетероструктуре. Из рисунков следует, что наличие выступов на верхнем контакте может заметно сказываться на величине сопротивления гетероструктуры в НРС. Моделирование показало, что сопротивления одиночных проводящих каналов, возникающих возле выступов, имеют значения в диапазоне примерно от 2 до 6 кОм. Однако, включение 60 таких каналов параллельно проводящему каналу, идущему от края верхнего контакта, может значительно уменьшить сопротивление гетероструктуры в целом. Как уже отмечалось выше, образование проводящих каналов, начиная со второго БРП, происходит в присутствие довольно протяженных остаточных низкорезистивных зон. В окрестностях выступов эти зоны расположены как под верхним контактом, так и у границы раздела между поверхностным слоем и Bi_2Se_3 . Проводящие каналы, сформировавшиеся в таких условиях, уже не имеют форму, близкую к цилиндрической, как, например, на рис. 3. На них могут образовываться достаточно крупные уширения и сужения. Поскольку это меняет сопротивление каналов, то соответствующим образом меняется и сопротивление гетероструктуры. На рис. 5 и 6 видно, что при $d = 3z_L$ сопротивление гетероструктуры в НРС стабилизируется после 2–3 БРП. Это означает, что, начиная с этого момента, форма проводящих каналов перестает существенно меняться. При меньших значения d изменение формы каналов (и, следовательно, сопротивления гетероструктуры) наблюдается на протяжении всех пяти БРП. Изменение сопротивления гетероструктуры при $d = z_L/2$ и $d = z_L$ дополнительно обусловлено смыканием “внутренних” и “периферийного” каналов. Причем если в первом случае смыкание каналов происходит уже при первом БРП, то во втором — несколько позднее. Графики на рисунке демонстрируют, что присутствие на верхнем контакте выступов P1 и P2 может вызывать снижение сопротивление гетероструктуры в НРС более чем в два раза.

Из графиков на рис. 5 и 6 также можно заключить, что сопротивления в ВРС гетероструктуры с выступами P1 и P2 при переходе от одного БРП к другому меняется незначительно и достаточно близко к соответствующему сопротивлению “без-

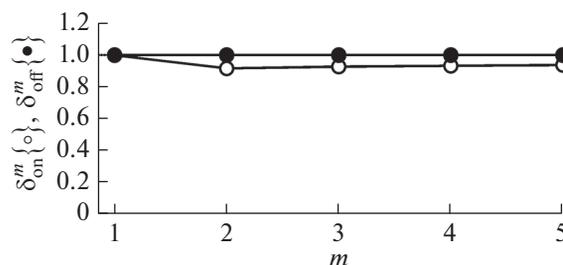


Рис. 4. Относительное изменение сопротивлений Bi_2Se_3 гетероструктуры в ходе пяти последовательных БРП при отсутствии выступов на верхнем контакте (см. пояснения в тексте).

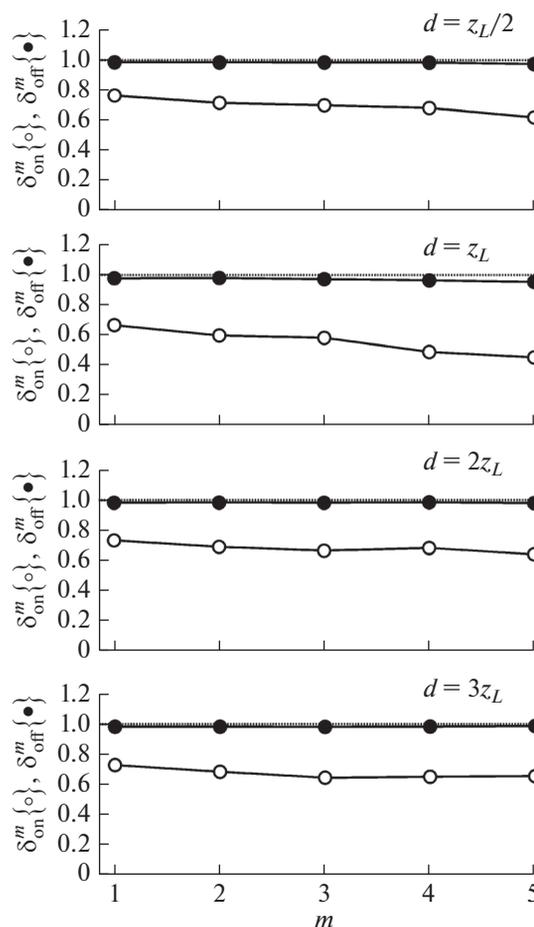


Рис. 5. Относительное изменение сопротивлений Bi_2Se_3 гетероструктуры с выступами P1 в ходе пяти последовательных БРП при разных значениях d (см. пояснения в тексте).

дефектной” гетероструктуры. Исключение составляет вариант с выступом P2, расположенным от края верхнего контакта на расстоянии $3z_L$. Наблюдаемое при этом аномально низкое сопротивление (примерно 89 Ом) связано, как уже отмечалось, с тем, что в этом случае при переходе гетерострукту-

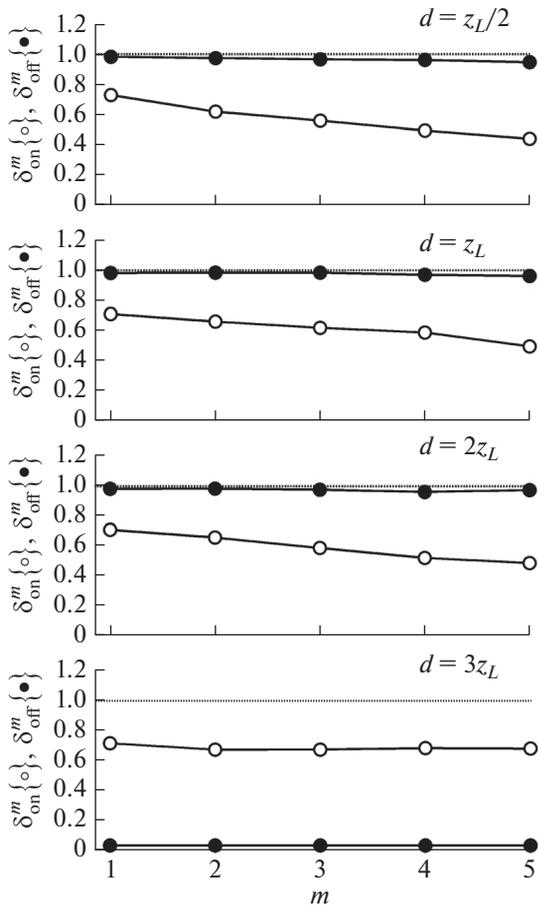


Рис. 6. Относительное изменение сопротивлений Bi_2Se_3 гетероструктуры с выступами P2 в ходе пяти последовательных БРП при разных значениях d (см. пояснения в тексте).

ры в ВРС “внутренние” проводящие каналы остаются неразрушенными. Увеличение напряжения U_{off} , используемого для перевода гетероструктуры из НРС в ВРС, до 1.05 В приводит к разрушению этих каналов (см. рис. 7а).

Важно отметить, что изменение переключающих напряжений относительно ранее указанных значений позволяет также “активировать” выступы P3 и P4. Эти выступы имеют меньшее аспектное отношение по сравнению с выступами P1 и P2. Поэтому при напряжении $U_{\text{on}} = -1$ В, используемом для перевода гетероструктуры из ВРС в НРС, зоны с превышением критического поля вблизи выступов P3 и P4 не возникают, и, следовательно, проводящие каналы от этих выступов не растут. Пороговыми для образования проводящих каналов возле выступов P3 и P4 являются значения напряжения U_{on} равные -1.05 и -1.1 В соответственно (рис. 7б и 7в). Поскольку проводящие каналы, порождаемые выступами P3 и P4, исходно имеют сложную форму (см., например,

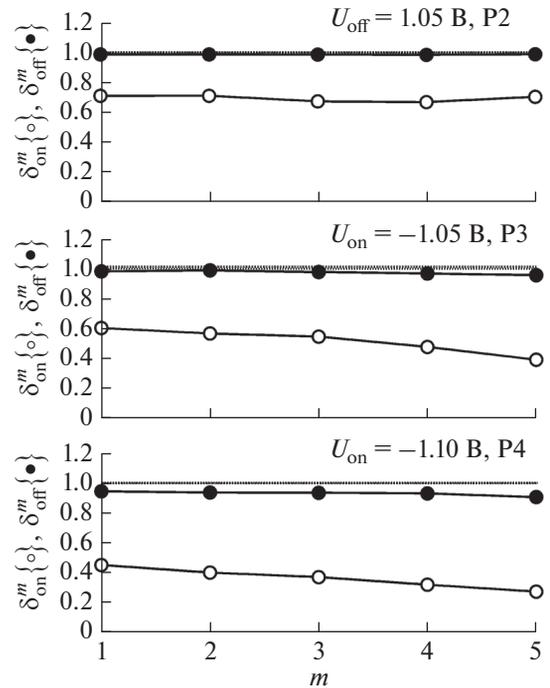


Рис. 7. Относительное изменение сопротивлений Bi_2Se_3 гетероструктуры с выступами P2, P3 и P4, находящимися на расстоянии $3z_L$ от края верхнего контакта, в ходе пяти последовательных БРП при повышенных абсолютных значениях переключающих напряжений (см. пояснения в тексте).

рис. 8), при последовательных БРП их эволюция к некоторому установившемуся состоянию происходит достаточно медленно и сопровождается снижением сопротивления гетероструктуры в НРС, более значительным, чем в случае выступов P1 и P2 (ср. рис. 5–7).

Результаты моделирования, представленные на рис. 7, показывают, что в ситуации, когда верхний контакт может содержать разнообразные выступы, отличающиеся размерами, формой и расположением относительно края этого контакта, у исследуемой гетероструктуры возможно наличие нескольких воспроизводимых и стабильных как низкорезистивных, так и высокорезистивных состояний. Другими словами, моделирование продемонстрировало, что подобные гетероструктуры могут служить основой для создания многоуровневых мемристоров. Экспериментально наличие нескольких высокорезистивных состояний у Bi_2Se_3 гетероструктур недавно подтверждено в [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье в рамках ранее предложенной модели “критического поля” исследованы переходы между высоко- и низкорезистивными состояниями планарной мемристивной гетероструктуры на ос-

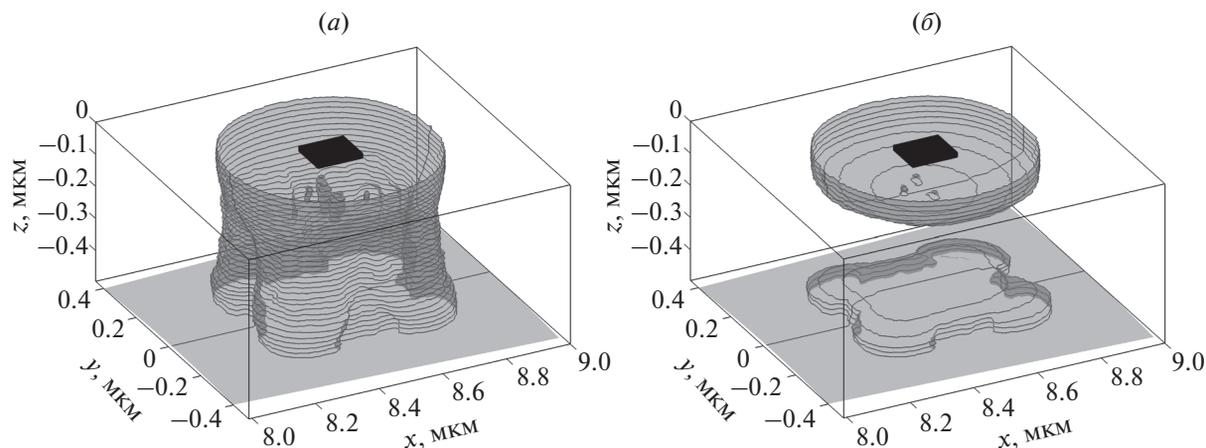


Рис. 8. Состояние поверхностного слоя в зоне выступа P4, находящегося на расстоянии $3z_L$ от края контакта. (a) После перехода Bi_2Se_3 гетероструктуры из исходного состояния в НРС, (б) после последующего перехода из НРС в ВРС.

нове селенида висмута. Данная гетероструктура содержит микроразмерный металлический контакт, под которым находится тонкий слой из изолирующей дефектной фазы. С помощью численного моделирования установлено, что наличие на этом контакте наноразмерных выступов, направленных вглубь дефектной фазы, может приводить к формированию проводящих каналов в дополнение к проводящему каналу, образуемому у края контакта. Присутствие этих дополнительных проводящих каналов в дефектной фазе, в свою очередь, может существенно менять величину сопротивления рассматриваемой гетероструктуры как в низкорезистивном, так и в высокорезистивном состоянии. Кроме того, в зависимости от формы, размеров и расположения относительно края контакта указанных выступов могут меняться значения напряжений, вызывающих переходы гетероструктуры из одного резистивного состояния в другое. Таким образом, показано, что в подобных гетероструктурах возможно возникновение нескольких воспроизводимых и стабильных низко- или высокорезистивных состояний.

Автор выражает признательность Н.А. Тулиной за плодотворное обсуждение материала данной статьи.

Выполнение данной работы финансировалось за счет гранта РФФИ № 19-29-03011мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pershin Y.V., Ventra M.P. Memory effects in complex materials and nanoscale systems // *Advances in Physics*. 2011. V. 60. P. 14–227.
2. Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M., Kolesnikov N.N., Borisenko P.N., Bozhko S.I., Ionov A.M. Rectification and resistive switching in mesoscopic heterostructures based on Bi_2Se_3 // *Materials Letters*. 2015. V. 158. P. 403–405.
3. Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю. Частотные свойства гетероструктур на основе селенида висмута в эффектах резистивных переключений. эксперимент, численное моделирование // *Известия РАН, сер. Физическая*. 2016. Т. 80. № 6. С. 741–743.
4. Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Тулин В.А. Исследование динамических эффектов в мемристорных структурах на основе селенида висмута. Нужен ли мемристор “хвост шаттла” // *Известия РАН, сер. Физическая*. 2019. Т. 83. № 6. С. 813–817.
5. Тулина Н.А., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Иванов А.А. Моделирование резистивных переключений в гетероструктурах на основе оксидных соединений // *Известия РАН, сер. Физическая*. 2013. Т. 77. № 3. С. 297–299.
6. Tulina N.A., Borisenko I.Yu., Sirotkin V.V. Bipolar resistive switchings in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ // *Solid State Communications*. 2013. V. 170. № 1. P. 48–52.
7. Марчук Г.И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1977.
8. Trottenberg U., Oosterlec C.W., Schiiller A. Multigrid. London: Acad. Press, 2001.
9. Zotov A.V., Sirotkin V.V., Il'in A.I., Trofimov O.V., Borisenko P.N., Kolesnikov N.N., Tulin V.A. Multilevel memristive structures based on bismuth selenide microcrystals // *Chaos, Solitons and Fractals*. 2021. V. 143. P. 110542.

УДК 53.082,538.91,538.93,544.6,621.355

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ СИСТЕМЫ $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$

© 2021 г. А. С. Рудый^{a, *}, А. А. Мироненко^a, В. В. Наумов^a,
И. С. Федоров^a, А. М. Скундин^b, Ю. С. Торцева^{a, **}

^aЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150003 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской АН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

**E-mail: tortseva.julia@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Экспериментальные образцы твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) электрохимической системы $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$ были изготовлены по традиционной масочной технологии методом радиочастотного магнетронного распыления обоих электродов и электролита. Полученные образцы имели удельную емкость, соответствующую современным литературным данным по промышленным образцам ТТЛИА. Разработанные образцы ТТЛИА были способны к длительному (около 1000 циклов) циклированию с приемлемой потерей емкости, при условии ограничения зарядного напряжения значением 3.7 В. Превышение зарядного напряжения приводит к росту зарядной емкости, но к заметному ускорению деградации при циклировании. При токах циклирования более $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ соблюдается обратная пропорциональность между током и разрядной емкостью, что определяется замедленной твердофазной диффузией лития. При уменьшении тока циклирования разрядная емкость приближается к теоретической.

DOI: 10.31857/S0544126921050057

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время существенно вырос спрос на портативную и носимую электронику, такую как смартфоны, смарт-карты, RFID-метки, наручные гаджеты, трансдермальные пластыри, имплантаты и т.д. Единственно возможными источниками питания этих устройств по-прежнему остаются литий-ионные аккумуляторы, обладающие требуемыми габаритами и удельной емкостью. Однако обычные литий-ионные аккумуляторы с жидким электролитом уже недостаточно миниатюрны для носимой электроники и слишком ненадежны для имплантатов. Поэтому в последнее десятилетие отмечается повышенный спрос на твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы [1–6]. В настоящее время усилия производителей аккумуляторной продукции направлены на разработку тонких (толщиной менее 1 мкм) ТТЛИА. Уменьшение габаритов аккумулятора достигается за счет использования тонкопленочных (1–3 мкм) электродов и твердого электролита, толщина которого не превышает 1 мкм.

Уменьшение габаритов аккумуляторов влечет за собой и уменьшение их удельной энергоемко-

сти. Основными причинами снижения энергоемкости являются контактные явления на твердофазных границах функциональных слоев и более высокое удельное сопротивление твердого электролита по сравнению с жидким. Поэтому при разработке технологии изготовления ТТЛИА основная задача состоит в улучшении адгезии функциональных слоев и снижении толщины твердого электролита. Ниже приведено описание лабораторной технологии изготовления экспериментальных образцов ТТЛИА электрохимической системы $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$ и результаты измерения их зарядно-разрядных характеристик. Обсуждаются технологические параметры, влияющие на разрядную емкость экспериментальных образцов ТТЛИА.

Экспериментальные образцы ТТЛИА электрохимической системы $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ были описаны в конце прошлого века [7, 8]. Замена металлического лития на кремниевый композит приводит к существенному упрощению технологии изготовления ТТЛИА. Композиты кремния характеризуются высокой удельной емкостью. Электроды на основе

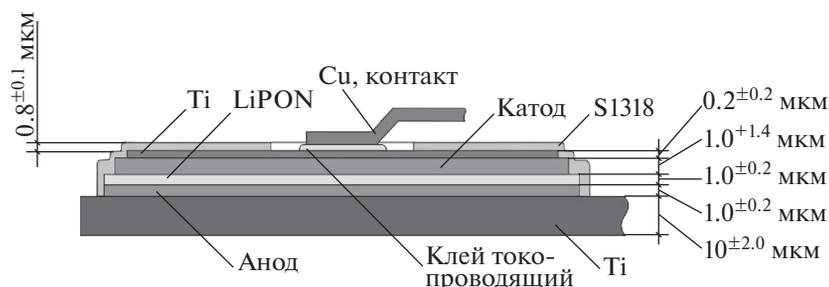


Рис. 1. Структура экспериментальных образцов ТТЛИА.

композиата Si@O@Al были разработаны и исследованы ранее [9, 10].

1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТТЛИА

Все экспериментальные образцы ТТЛИА имели одинаковую структуру (рис. 1) и различались лишь порядком расположения анода и катода относительно подложки.

Партии экспериментальных образцов изготавливались методом радиочастотного магнетронного распыления на установке SCR 651 Tetraпо масочной технологии. Для этого были изготовлены маски из стали и меди толщиной 0.5–0.8 мм. Латеральный размер масок составлял 100 × 100 мм², тогда как окна в масках имели разные размеры, что позволяло создавать экспериментальные образцы ТТЛИА разной площади. Конструктивная основа всех исследованных ТТЛИА была изготовлена из титановой фольги толщиной 10 мкм. Предварительно подложку обрабатывали в водном растворе, содержащем 5% серной и 4% плавиковой кислот с образованием поверхностного рельефа для улучшения сцепления подложки с функциональным слоем. Непосредственно перед нанесением функционального слоя подложку подвергали очистке ионной бомбардировкой. Слой композита Si@O@Al наносили с использованием двух мишеней – из сплава Si–Al (9 : 1) и из чистого алюминия; рабочим газом при этом служил аргон с примесью 0.3% кислорода.

Твердый электролит (LiPON) наносили с использованием мишени из Li₃PO₄. Мишень была изготовлена из порошка Li₃PO₄ методом градиентного прессования с последующим отжигом. Для предотвращения растрескивания мишень закреплялась в медный держатель, обеспечивающий равномерное распределение температуры и эффективный теплоотвод при распылении. Рабочим газом в этом случае был азот. Подробно технология нанесения твердого электролита изложена в [11, 12].

Слой LiCoO₂ наносили с использованием коммерческой мишени производства ООО “Гирмет”

(Россия). Рабочим газом служила аргонно-кислородная смесь (4 : 1).

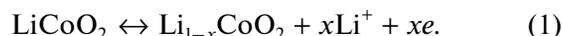
2. ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТТЛИА

Свежеизготовленный образец ТТЛИА находится в разряженном состоянии. Это позволяет оценить его характеристики как в переходных, так и в практически стационарных режимах. Проводили гальваностатическое циклирование образцов ТТЛИА с разными токами и разными напряжениями конца заряда и разряда с использованием автоматизированного зарядно-разрядного измерительно-вычислительного комплекса АЗРИВК – 0.05А-5В производства “НТЦ Бустер” (Россия). Поскольку толщина активного материала положительного и отрицательного электродов одинакова (1 мкм), а удельная емкость композита Si@O@Al более чем на порядок превышает удельную емкость LiCoO₂, исследуемые образцы были катодно-лимитированными.

На рис. 2 приведена типичная схема циклических испытаний. Здесь показано, каким током проводилось циклирование. Видно, что в самом начале испытаний заряд и разряд проводился достаточно малым током, так что общая степень заряженности образца на первых 25 циклах была незначительной и при этом увеличивалась от цикла к циклу. Этот этап исследований соответствовал переходному режиму. На последних циклах (60–120) степень заряженности ТТЛИА была близка к предельной и этот этап можно рассматривать как стационарный. Площадь поверхности электродов в этом образце ТТЛИА составляла 2.64 см².

2.1. Характеристики ТТЛИА в переходном режиме

Уже указывалось, что ограничителем емкости в исследуемых образцах ТТЛИА был положительный электрод. Токообразующая реакция на электроде из LiCoO₂, как известно, имеет вид



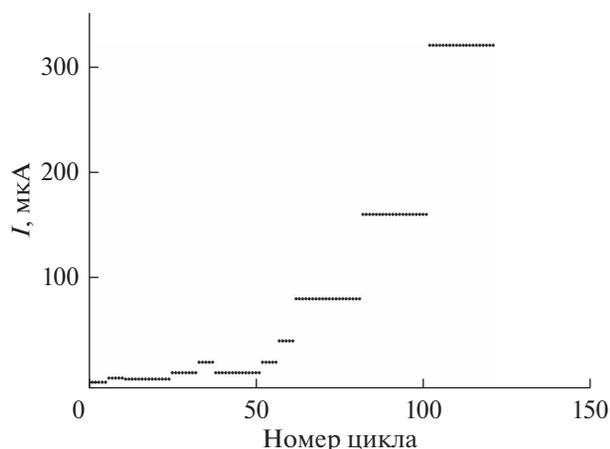


Рис. 2. Схема гальваностатических испытаний.

Извлечение всего лития при заряде ($x = 1$) соответствует теоретической удельной емкости 273 мАч/г. Однако при таком полном заряде происходят необратимые структурные изменения, и реально заряд проводят до значений $x \approx 0.5$, а реальная обратимая емкость не превышает 150 мАч/г [13]. В рассматриваемом ТТЛИА количество LiCoO_2 на электроде составляет 0.6 мг (площадь электрода 2.64 см^2 , толщина слоя 1 мкм, плотность LiCoO_2 равна 2.3 г/см^3). Таким образом теоретическая емкость электрода (и всего ТТЛИА) составляет 164 мАч (590 мКл), а емкость при надежном обратимом циклировании не должна превышать ≈ 300 мКл. Заряд, заметно превышающий это значение, может привести к ускоренной деградации электрода.

На рис. 3 приведены зарядные и разрядные кривые, соответствующие первым пяти циклам

при токе циклирования 1 мкА. В этом случае заряд был ограничен значением 36 мКл, и конечное напряжение заряда не превышало 3.09 В.

Как видно, при сообщении столь малого заряда на первом цикле распределение концентрации лития по толщине электродов оказывается достаточно равномерным, отклонение концентрации лития от предельных значений незначительно, и при первом разряде даже до столь малого конечного напряжения (0.5 В) извлекается менее половины емкости, поданной при заряде. На втором цикле при таком же количестве электричества, поданном при заряде, при разряде извлекается большая емкость, и по мере циклирования превышение зарядной емкостью над разрядной уменьшается (рис. 4).

На 6–10 циклах при токе заряда и разряда 5 мкА качественно наблюдалась та же закономерность: по мере циклирования превышение зарядной емкости над разрядной заметно уменьшалось.

На 11–24 циклах ток заряда и разряда был несколько снижен, и циклирование проходило практически в стационарном режиме. Здесь разрядная емкость не отличалась от зарядной. При дальнейшем повышении тока заряда и разряда до 10 мкА (25–32 циклы) режим вновь стал переходным. Характерно, что на 25–32 циклах зарядная емкость была повышена до 360 мКл, что превышает рекомендованный предел на 20%. Как видно из рис. 4, такое превышение зарядной емкости еще не приводило к необратимым структурным изменениям LiCoO_2 и к заметной деградации ТТЛИА.

Начиная с 33 цикла программа испытаний была изменена: заряд в этом случае проводился не на постоянную емкость, а до заданного конечного напряжения 4.0 В. В этом режиме уже на 33 цикле зарядная емкость составила 465 мКл, что привело к последующей заметной деградации. На рис. 5 по-

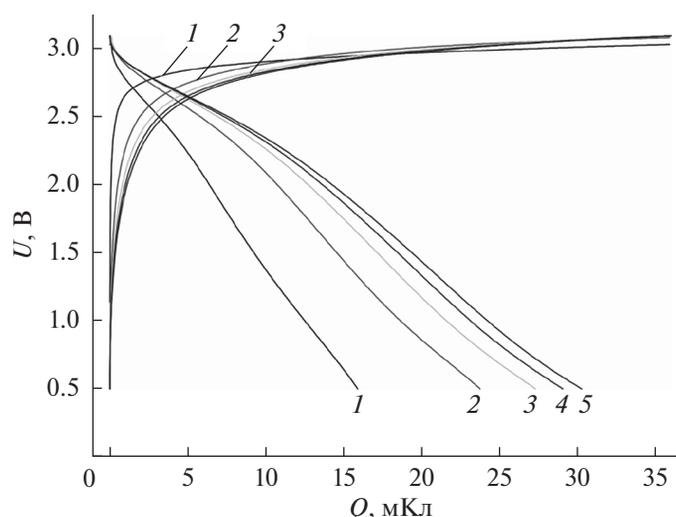


Рис. 3. Зарядные и разрядные кривые первых пяти циклов. Номера циклов указаны на рисунке.

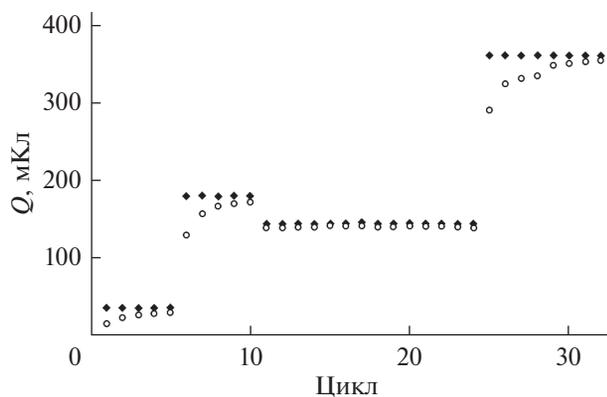


Рис. 4. Изменение зарядной (черные ромбики) и разрядной (кружки) емкости при циклировании в переходном режиме.

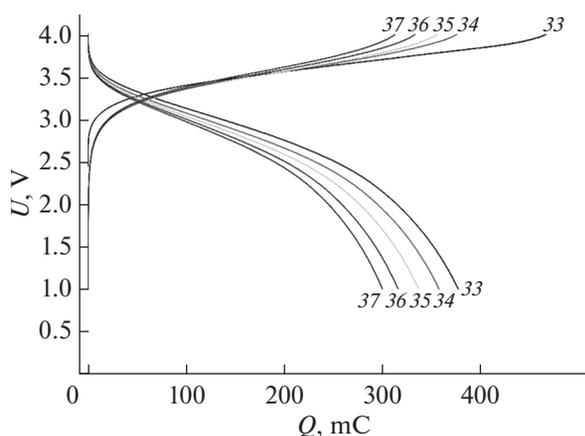


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые 33–37 циклов. Номера циклов указаны на рисунке.

казаны зарядные и разрядные кривые 33–37 циклов, когда зарядный и разрядный ток составлял 20 мкА. На этом этапе по мере циклирования уже снижались как зарядная, так и разрядная емкости, но их разница (начиная с 34 цикла) практически не изменялась (рис. 6).

Начиная с 38 цикла ток был уменьшен до 10 мкА при сохранении конечного напряжения заряда 4.0 В. Как видно из рис. 6, темп деградации при этом снизился, и система пришла к практически стационарному состоянию.

2.2. Характеристики ТТЛИА в стационарном режиме

При циклировании в стационарном режиме зарядная емкость практически не отличалась от зарядной емкости. Было проведено три серии по 20 циклов с токами 80, 160 и 320 мкА при конеч-

ном напряжении заряда 3.7 В. Снижение конечного напряжения заряда привело, конечно, к некоторому уменьшению зарядной емкости, но гарантировало от структурных изменений при циклировании. На рис. 7 показано изменение разрядной емкости при циклировании в этих сериях.

Прямые на рис. 7 проведены по методу наименьших квадратов. Наклон этих прямых соответствует скорости деградации, которая составила 0.223 мКл/цикл (или 0.43% за цикл) для циклирования током 80 мкА, 0.0148 мКл/цикл (или 0.056% за цикл) при токе 160 мкА, и была ниже чувствительности измерений при токе 320 мкА. Такая слабая деградация при циклировании позволила оценить влияние тока циклирования на емкость (при условии заряда и разряда до фиксированных значений конечного напряжения). При этой оценке учитывались также более кратковременные испытания при токах 10, 20 и 40 мкА.

На рис. 8 приведены зарядные и разрядные кривые, полученные при разных токах. Рост тока приводит к очевидному уменьшению емкости, что определяется замедленностью диффузии лития в твердой фазе активных материалов электродов (LiCoO₂ и Si@O@Al). Характерно, что форма кривых не изменяется при изменении тока, что особенно хорошо видно при представлении этих кривых в нормированных координатах (рис. 9), когда по оси абсцисс откладывается не абсолютная емкость, а доля емкости от предельно достигнутой в данном процессе [14].

Результаты, приведенные на рис. 8, позволяют выявить количественную зависимость емкости от тока циклирования. На рис. 10 эта зависимость приведена в координатах “разрядная емкость—обратный ток”. Видно, что при токах, превышающих 40 мкА, разрядная емкость обратно пропорциональна току, что подтверждает предположение о диффузионном характере лимитирующей стадии процесса. Действительно, в гальваностатических условиях при относительно невысоких плотностях тока литий проникает на всю глубину активного слоя электрода. При увеличении плотности тока толщина диффузионного слоя к моменту достижения конечного напряжения (т.е. когда время гальваностатического опыта равно переходному времени τ) становится меньше толщины активного слоя, и разрядная емкость оказывается меньше предельной. Переходное время в условиях плоской полубесконечной диффузии определяется выражением [15]:

$$\tau = \pi n^2 F^2 D c^2 / 4 i^2 \tag{2}$$

(здесь i — плотность тока, n — число электронов, участвующих в реакции разряда, переносимое диффундирующей частицей, c и D — концентрация и коэффициент диффузии диффундирующих частиц, F — константа Фарадея).

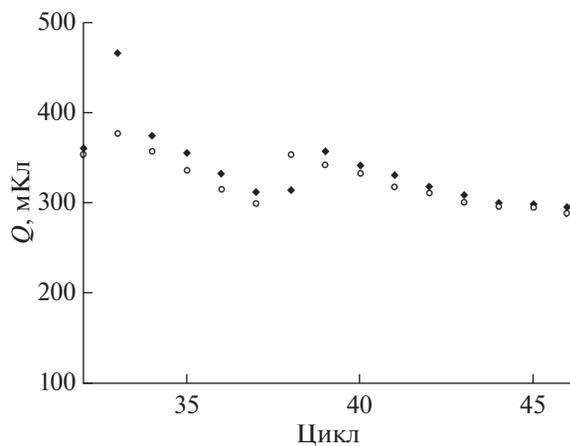


Рис. 6. Изменение зарядной (черные ромбики) и разрядной (белые кружки) емкости при циклировании током 20 мкА (33–37 циклы) и 10 мкА (38–46 циклы).

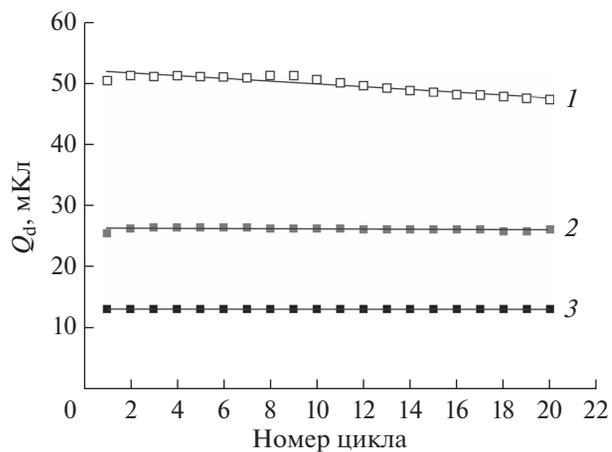


Рис. 7. Изменение емкости при циклировании в стационарном режиме при токах 80 мкА (1), 160 мкА (2) и 320 мкА (3).

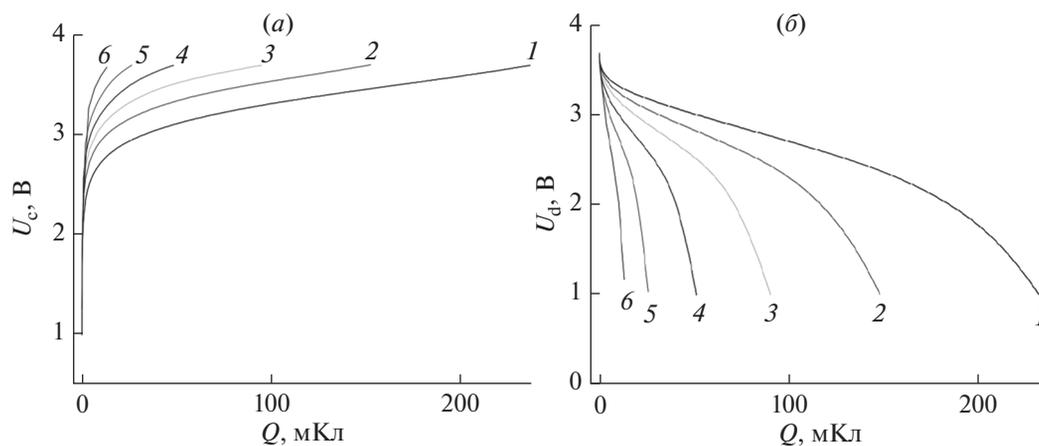


Рис. 8. Зарядные (а) и разрядные (б) кривые, полученные при токах 10 мкА (1), 20 мкА (2), 40 мкА (3), 80 мкА (4), 160 мкА (5) и 320 мкА (6).

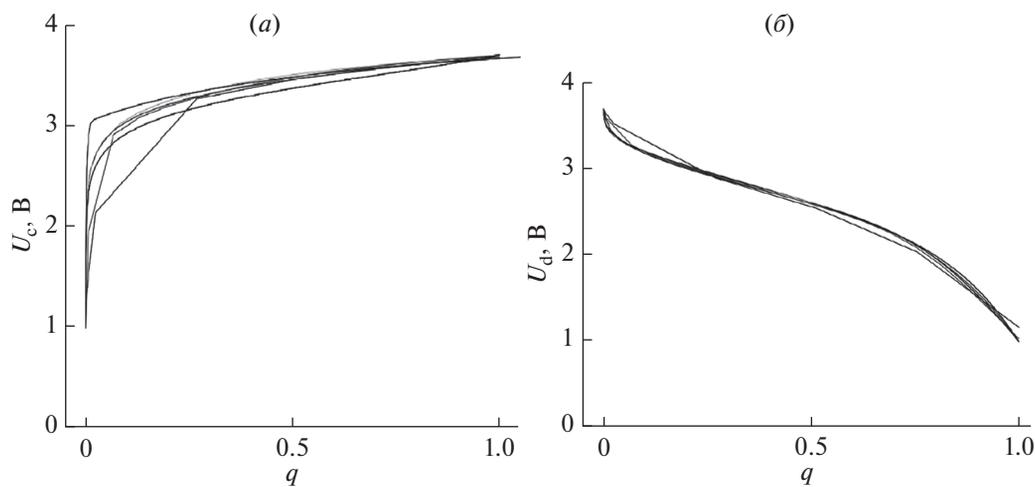


Рис. 9. Кривые рис. 8 в нормированных координатах.

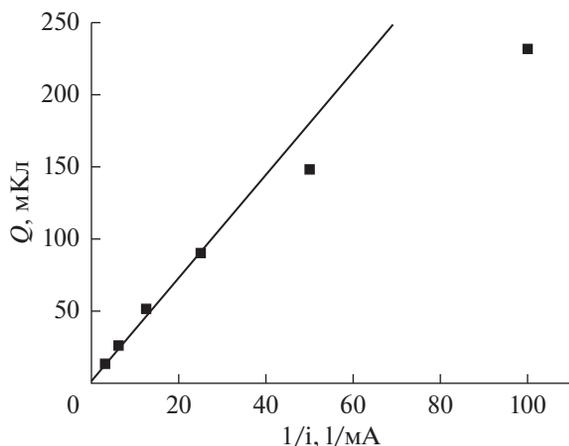


Рис. 10. Зависимость разрядной емкости от тока.

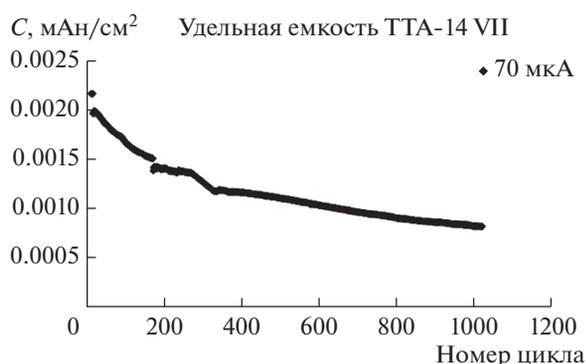


Рис. 11. Изменение разрядной емкости образца ТТЛИА с площадью электродов 1.44 см² при длительном циклировании.

В гальваностатических условиях емкость равна произведению тока на время, поэтому уравнение (2) можно представить в виде

$$Q = \pi n^2 F^2 D c^2 / 4i, \tag{3}$$

что подтверждает обратнопропорциональную зависимость между емкостью и током.

При токах циклирования меньше 40 мкА, очевидно, толщина диффузионного слоя превышает толщину активного материала на электродах и полубесконечная диффузия переходит в ограниченную диффузию, что и вызывает отклонение от прямой на рис. 10.

Для оценки возможностей стабильного циклирования были проведены длительные гальваностатические испытания с образцом ТТЛИА, имеющим площадь электродов 1.44 см². Испытания проводились при токе заряда и разряда 70 мкА (этот режим соответствовал току 130 мкА для образца ТТЛИА, описанного выше) и конечных напряжениях заряда и разряда, равных 3.7 и 1.0 В. Результаты длительных испытаний приведены на рис. 11.

Видно, что темп деградации на первом этапе (начальные 320 циклов) составлял 0.13% за цикл,

а затем снизился до уровня 0.04% за цикл. Эти результаты, в общем, согласуются с приведенными выше для другого образца ТТЛИА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ЯрГУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006, на оборудовании ЦКП “Диагностика микро-и наноструктур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries // *Nano Energy*. 2017. V. 33. P. 363.
2. Patil A., Patil V., Shin D.W., Choi J.-W., Paik D.-S., Yoon S.-J. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries // *Mat. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 1913.
3. Souquet J.L., Duclot M. Thin film lithium batteries // *Solid State Ionics* 2002. V. 148. P. 375.
4. Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B., Ueda A., Evans C.D. Thin-film lithium and lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. P. 33.
5. Jones S.D., Akridge J.R. Thin film rechargeable Li batteries // *Solid State Ionics*. 1994. V. 69. P. 357.
6. Dudney N.J. Thin film micro-batteries // 2008. V. 3. P. 44.
7. Bates J.B., Dudney N.J., Lubben D.C., Gruzalski G.R., Kwak B.S., Xiaohua Yu., Zuhr R.A. Thin-film rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources*. 1995. V. 54. P. 58.
8. Wang B., Bates J.B., Hart F.X., Sales B.C., Zuhr R.A., Robertson J.D. Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 3203.
9. Kulova T.L., Skundin A.M., Andreev V.N., Gryzlov D.Yu., Mironenko A.A., Rudyi A.S., Gusev V.N., Naumov V.V. Cyclic Voltammetry Studies of Silicon–Aluminum Thin-Film Electrodes Synthesized in the Presence of Oxygen // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 1157.
10. Kulova T.L., Mironenko A.A., Skundin A.M., Rudyi A.S., Naumov V.V., Pukhov D.E. Study of Silicon Composite for Negative Electrode of Lithium-Ion Battery // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 1370.
11. Vasilev S.V., Lebedev M.E., Mazaletskii L.A., Metlitskaya A.V., Mironenko A.A., Naumov V.V., Novozhilova A.V., Rudyi A.S., Fedorov I.S. Development of the technology of magnetron sputtering deposition of LiPON films and investigation of their characteristics // *Russian Microelectronics*. 2017. V. 46. P. 424.
12. Rudyi A.S., Vasil'ev S.V., Metlitskaya A.V., Novozhilova A.V., Churilov A.B., Lebedev M.E., Mironenko A.A., Naumov V.V., Fedorov I.S. An experimental examination of thin films of lithium phosphorus oxynitride (a solid electrolyte) // *Tech. Phys. Lett.* 2017. V. 43. P. 503.
13. Lithium Batteries: Science and Technology. G.-A. Nazri and G. Pistoia (eds.). Springer. 2009. NewYork, 708 p.
14. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11. С. 171.
15. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с. [*Galus Z. Teoretyczne Podstawy Elektroanalizy Chemicznej*. Państwowe wydawnictwo naukowe: Warszawa, 1971. 553 p.]

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 530.145.6

ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ В ПРОВОДНИКЕ С ПРИМЕСЬЮ

© 2021 г. Т. М. Махвиладзе^а, М. Е. Сарычев^а *

^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,
Нахимовский проспект, 36/1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: sarych@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.12.2020 г.

После доработки 15.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Развита модель двухкомпонентной электромиграции в твердотельном проводнике с примесью замещения (сплав типа твердого раствора замещения). Ранее предложенный подход к описанию этого процесса, использующий методы неравновесной термодинамики, в настоящей работе обобщен с целью учета внутренних механических напряжений, возникающих вследствие массопереноса в системе. Исследована зависимость критической длины электромиграции от эффектов, обусловленных взаимодействием (корреляцией) потоков атомов проводника и примеси. Детально рассмотрены практически важные случаи, когда процессы электромиграции превалируют в объеме проводника или в интерфейсе между проводником и защитным диэлектриком. Проанализировано влияние точечных кристаллических дефектов в диэлектрике на величину критической длины электромиграции в интерфейсе. Даны оценки величины предсказанных эффектов влияния примесей замещения на электромиграцию собственных ионов проводника. Показано, что в случае электромиграции в интерфейсах корреляционными эффектами влияния примеси замещения (вплоть до фактической блокировки электромиграции атомов проводника) можно управлять путем введения неравновесных точечных дефектов в слой защитного диэлектрика.

DOI: 10.31857/S0544126921040074

1. ВВЕДЕНИЕ

Определяющим фактором для функционирования и надежности нанометровых ИС во многом является качество межсоединений, в частности, элементов металлизации. С уменьшением размеров требования к надежности резко ужесточаются, критически влияя на производительность и стоимость ИС; актуальность исследований надежности межсоединений и методов ее повышения в последние годы резко возросла. Необходимость создания более плотноупакованных многоуровневых структур, обуславливая возрастающую актуальность проблемы надежности элементов нано- и микроэлектроники, в свою очередь определяет необходимость углубления теории и улучшения моделирования процессов, ведущих к их разрушению [1–3].

Среди этих процессов центральное место занимает электромиграция вакансий и ионов [1, 2], определяющая деградацию элементов металлизации. Разрыв микропроводников под действием электромиграции происходит вследствие накопления вакансий в некоторых местах проводника, определяемых неоднородностями его поликристаллической структуры или его конструкцион-

ными особенностями, с последующим зарождением и развитием в этих местах микрополостей.

Одним из активно исследуемых способов уменьшения нежелательной электромиграции является введение примесей замещения, которые должны затруднять диффузию собственных ионов проводника (см., например, [1, 4]). В частности, для алюминиевой металлизации уже довольно давно предлагалось использовать примесь меди (Cu), а для медной – олова (Sn) [1]. Однако применение подобного рода примесей осложнялось тем, что они сами подвержены электромиграции. Это делает особенно актуальным моделирование процессов электромиграции двухкомпонентных систем.

В настоящей работе исследуется электромиграция ионов проводника и содержащейся в нем примеси замещения (двухкомпонентная электромиграция). С этой целью проведено обобщение подхода, предложенного в работе [5], и сформулирована полная система кинетических уравнений, описывающая распределение ионов проводника и примеси с учетом не только взаимного влияния их потоков, но и действия внутренних механических напряжений, возникающих в системе вследствие массопереноса. В рамках развиваемой теории рассмотрено влияние примеси на

критическую длину электромиграции, то есть на минимальную длину проводника, начиная с которой при данной плотности тока процесс электромиграции оказывается возможным вследствие того, что поток атомов, возникающий под действием электронного ветра становится больше обратного потока (*back flow*), вызванного градиентом механических напряжений [6].

В рамках предложенного описания анализируется двухкомпонентная электромиграция (атомов проводника и примеси замещения) в металлизации типа медной, когда основной вклад в электромиграцию вносит граница (интерфейс) между проводником и слоем покрывающего его защитного диэлектрика [7]. Используя полученные ранее результаты по моделированию взаимосвязи прочностных свойств интерфейсов с величиной энергии активации электромиграции [8], проведен анализ влияния точечных кристаллических дефектов в объеме диэлектрика на величину критической длины электромиграции атомов проводника. Выполнены оценки наиболее существенных и практически важных из рассмотренных эффектов, показывающие, в частности, что путем введения неравновесных точечных дефектов в слой защитного диэлектрика можно управлять корреляционными эффектами влияния примеси замещения на электромиграцию собственных ионов проводника вплоть до ее фактической блокировки.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ; ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассмотрим массоперенос, возникающий при протекании достаточно сильного электрического

тока через металлический проводник, содержащий в качестве примеси замещения атомы другого металла (твердотельный раствор замещения). В такой системе, представляющей двухкомпонентный сплав, под действием электронного ветра должен иметь место процесс электромиграции как атомов (ионов) проводника, так и атомов примеси.

Обобщая подход, предложенный в работе [5] и использующий методы неравновесной термодинамики, при вакансионном механизме перемещения атомов будем описывать кинетику совместной электромиграции, включающую взаимное влияние потоков атомов проводника и примеси друг на друга, системой дрейфово-диффузионных уравнений, в которых дополнительно учитываются обратные потоки (*back flow*), вызванные возникновением механических напряжений в проводнике, обусловленных процессом массопереноса и релаксацией объема вакансий [2]. В связи с этим для полного описания в систему необходимо также включить уравнения пространственно-временного изменения компонент тензора механических напряжений и концентрации вакансий.

Для простоты в настоящей работе ограничимся рассмотрением одномерного случая, рассматривая проводник в виде однородного плоского слоя (см., например, [2, 9]). Тогда обратные потоки, уравнения кинетики внутренних механических напряжений и распределения концентрации вакансий можно записать в форме, полученной в [2]. Таким образом, в рамках сформулированных модельных представлений полная замкнутая система уравнений совместной двухкомпонентной электромиграции имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{L_{1b}}{C_b} (kT) \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left[L_{11} Z_1^* \rho j + L_{1b} Z_b^* \rho j - D_1 \frac{f_V \Omega_1 C_1}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right] \equiv - \frac{\partial}{\partial x} J_1, \\ \frac{\partial C_b}{\partial t} &= D_b f_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} + \frac{L_{b1}}{C_1} (kT) \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \\ &- \frac{\partial}{\partial x} \left[L_{bb} Z_b^* \rho j + L_{b1} Z_1^* \rho j - C_b \frac{f_V \Omega_1 D_b f_b}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right] \equiv - \frac{\partial}{\partial x} J_b, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= B \Omega_1 \left[-f_V \frac{\partial J_V}{\partial x} + (1 - f_V) \frac{C_V - C_V^{(e)}}{\tau_s} \right], \\ \frac{\partial C_V}{\partial t} &= - \frac{\partial J_V}{\partial x} - \frac{C_V - C_V^{(e)}}{\tau_s}, \quad J_V = -(J_1 + J_b), \end{aligned} \quad (1)$$

где x – координата вдоль проводника, t – время, $0 \leq C_1, C_b \leq 1$ – безразмерные концентрации (доли) ионов растворителя (1), т.е. металла проводника, и растворимого вещества (b), т.е. примеси замещения; C_V – концентрация вакансий в про-

воднике; D_1, D_b – коэффициенты диффузии в проводнике ионов проводника и примеси соответственно; Z_1^*, Z_b^* – эффективные заряды ионов проводника и примеси, $\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ –

сферическая часть тензора σ_{ik} механических напряжений, возникающих вследствие электромиграционного переноса вещества проводника, Ω_1 – удельный объем, приходящийся на один атом в материале проводника, ρ – удельное сопротивление проводника, f_V – коэффициент релаксации вакансий в матрице проводника, j – плотность электрического тока, τ_s – характерное время жизни вакансий относительно процессов генерации/аннигиляции, если их концентрация, соответственно, меньше или больше, чем равновесное значение $C_V^{(e)}$ [2, 9]; L_{11} , L_{bb} , L_{b1} и L_{1b} – феноменологические кинетические коэффициенты (Онзагера), причем недиагональные коэффициенты L_{1b} и L_{b1} описывают так называемый эффект вакансионного потока [5], т.е. взаимное влияние потоков атомов проводника и примеси друг на друга за счет обмена вакансиями при электромиграции; f_c – фактор корреляции, учитывающий влияние указанного эффекта на диффузионную способность атомов примеси ($D_b f_c = D_b^*$ – значение коэффициента диффузии, получаемое в

экспериментах по электромиграции соответствующих меченных атомов [5]); J_1 , J_b и J_V – полные диффузионно-дрейфовые потоки атомов проводника, атомов примеси и вакансий, соответственно.

Отметим, что для недиагональных кинетических коэффициентов выполняется равенство $L_{1b} = L_{b1}$ (теорема Онзагера), а их величины должны определяться типом кристаллической решетки проводника и частотами перескоков атомов проводника и примеси в ближайшую вакансию [5]. В случае низколегированных сплавов ($C_b \ll C_1$), который рассматривается далее, для диагональных коэффициентов имеют место соотношения [5, 10]:

$$L_{11} \cong C_1 D_1 / kT, \quad L_{bb} \cong C_b D_b f_c / kT. \quad (2)$$

Согласно уравнениям (1) вклады в потоки ионов проводника и примеси, возникающие под действием электрического тока j и градиента механического напряжения σ , даются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} J_1^* &= L_{11} Z_1^* \rho j + L_{1b} Z_b^* \rho j - C_1 \frac{D_1 f_V \Omega_1}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \\ J_b^* &= L_{bb} Z_b^* \rho J + L_{b1} Z_1^* \rho J - C_b \frac{f_V D_b f_c \Omega_1}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \end{aligned} \quad (3)$$

Эти величины определяют дрейфовые скорости $V_{1,b} = J_{1,b}^* / C_{1,b}$ ионов проводника (1) и примеси (b), возникающие в электрическом поле и поле механических напряжений.

3. КРИТИЧЕСКАЯ ДЛИНА ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ В СЛУЧАЕ ПРОВОДНИКА С ПРИМЕСЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Из экспериментов известно, что при заданной плотности тока j электромиграция имеет место только в том случае, если длина проводника оказывается больше некоторой пороговой (критической) величины l_c [6]. Соответственно, при заданной длине l она начинается только, если $j > j_c$ – критической плотности тока [6]. Необходимость выполнения этих условий обусловлена тем, что имеет место обратный поток вакансий (ионов) вследствие появления градиента механического

напряжения (см. выражения (3)) [6]. Поэтому в рамках рассматриваемой модели практический интерес представляет собой исследование изменения критической длины проводника при двухкомпонентной электромиграции атомов проводника и примеси в условиях взаимной корреляции их потоков.

Рассматривая далее случай разбавленного твердотельного раствора (низколегированный сплав), то есть считая, что $C_b \ll C_1 < 1$, в линейном по C_b приближении имеем

$$D_1 = D_1(0)(1 + \beta C_b), \quad (4)$$

где β – некоторый коэффициент, $D_1(0)$ – коэффициент диффузии атомов проводника в отсутствие примеси, и для дрейфовой скорости V_1 атомов проводника, которая определяется из соотношения $V_1 = J_1^* / C_1$, из (3) и (4) получим:

$$\begin{aligned} V_1 &= V_1(0) - D_1(0) \frac{f_V \Omega_1}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x} + \\ &+ C_b \left\{ V_1(0) \left(\beta + \frac{D_b f_b}{C_1 D_1(0)} \frac{Z_b^* L_{1b}}{Z_1^* L_{bb}} \right) - \beta \frac{D_1(0) f_V \Omega_1}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $V_1(0) = D_1(0)Z_1^* \rho j / kT$ – дрейфовая скорость V_1 , возникающая только под действием тока и в отсутствии примеси.

Поскольку полное решение системы уравнений (1) является достаточно сложной и громоздкой задачей, в качестве первого шага ограничимся далее приближением, в котором распределение механических напряжений σ вдоль проводника считается известным (см. также [6]). Отметим, что такое описание является точным для учета действия механических нагрузок, вызванных внешним источником, например, остаточных напряжений, вызванных технологией изготовления металлизации.

В этом приближении заменим в (5) градиент механических напряжений на среднюю по длине проводника величину [6], положив $\partial\sigma/\partial x \cong \Delta\sigma/\ell$, где ℓ – длина проводника, $\Delta\sigma$ – разность механического напряжения на концах проводника (между анодом и катодом), возникающая за счет транспорта атомов к аноду ($Z_{1,b}^* < 0$), а вакансий – к катоду. Вводя затем критическую длину $\ell_c = f_V \Omega_1 \Delta\sigma / |Z_1^* \rho j|$ проводника без примеси, из (5) получим

$$V_1 = V_1(0) \left\{ 1 - \frac{\ell_c (1 + \beta C_b)}{\ell} + C_b \gamma \right\}, \quad (6)$$

где $\gamma = \beta + \frac{D_b f_b Z_b^* L_{1b}}{C_1 D_1(0) Z_1^* L_{bb}}$.

Условием, определяющим критическую длину проводника, является обращение дрейфовой скорости ионов, то есть скорости электромиграции, в нуль. Тогда критическая длина ℓ_1 проводника, необходимая для возникновения электромиграционного потока его собственных атомов, определяется из условия $V_1 = 0$ и соотношения (6):

$$\ell_1 = \ell_c \frac{1 + \beta C_b}{1 + \gamma C_b}. \quad (7)$$

Из (6) видно, что при $\ell > \ell_1$ имеет место $V_1 > 0$, а в противоположном случае – $V_1 < 0$, то есть электромиграции отсутствует.

Аналогично, записывая из (3) дрейфовую скорость $V_b = J_b^* / C_b$ и используя условие $V_b = 0$, для

критической длины проводника ℓ_b относительно электромиграции атомов примеси, получим:

$$\ell_b = \ell_p / \left(1 + Z_1^* L_{1b} / Z_b^* L_{bb} \right), \quad (8)$$

где $\ell_p = f_V \Omega_1 \Delta\sigma / |Z_b^* \rho j|$ – пороговая длина электромиграции атомов примеси в матрице проводника без учета эффекта влияния электромиграции его собственных ионов, выраженного в кинетическом коэффициенте L_{1b} .

Отметим следующие особенности полученных величин (7) и (8). Во-первых, вследствие эффектов корреляции потоков J_1 и J_b критические длины ℓ_1 и ℓ_b теперь зависят от коэффициентов диффузии ионов проводника и примеси в отличие от соответствующих длин ℓ_c и ℓ_p , имеющих место в отсутствие корреляции. В случае соотношения (8) это реализуется через коэффициент L_{bb} , а в случае (7) величина $D_a(0)$ входит явно. Во-вторых, в силу этого же обстоятельства в выражении (7) для ℓ_1 знаменатель (в отличие от числителя) уже не представляет собой просто разложения по малой концентрации C_b . Величина γC_b может оказаться не малой за счет второго слагаемого в выражении для коэффициента γ , которое пропорционально L_{1b} , т.е. обусловлено эффектами взаимной корреляции потоков J_1 и J_b .

Применим далее полученные выше соотношения для оценки возможности возникновения электромиграции в объеме разбавленного сплава Al(Cu), представляющего практический интерес для повышения надежности проводящих микроэлементов на основе алюминия. Из выражения (7), прежде всего, следует, что ℓ_1 отличается от критической длины ℓ_c проводника без примеси. Характер этого отличия (величина ℓ_1 больше или меньше величины ℓ_c) зависит, в первую очередь, от значений величин коэффициентов β и γ и, в частности, от их знаков.

Согласно экспериментальным и расчетным данным работы [5] при миграции примесей в плоскости (111) гранцентрированной кубической решетки для параметров, входящих в полученные выше выражения, имеют место следующие соотношения:

$$\frac{L_{1b}}{L_{bb}} = \frac{-2 + \varphi \omega_3 / \omega_1}{1 + (7/2 F) \omega_3 / \omega_1}, \quad \beta = -18 + 4 \frac{\omega_4}{\omega_0} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} + \frac{7}{2} \right), \quad (9)$$

где $\omega_0, \omega_1, \omega_3, \omega_4$ – частоты прыжков атомов проводника в соседнюю с ними вакансию, когда примесный атом также является соседним с этой вакансией (ω_1, ω_3) и когда он не является соседним

(ω_0, ω_4); φ, F – некоторые слабо меняющиеся функции от ω_4/ω_0 , причем $\varphi, F \sim 1$ [5]; ω_2 – частота перескока атома примеси в соседнюю вакансию.

Так, в случае примеси Cu в алюминии (сплав Al(Cu)) по данным работы [5], включающим и данные о характерных значениях частот $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \omega_3$ и ω_4 , имеем следующие оценки для параметров, входящих в выражения (7) и (8):

$$L_{1b}/L_{bb} \cong -0.4, \quad \beta \cong 100, \quad D_b f_b / D_a(0) \approx 0.9, \\ Z_b^* / Z_1^* \sim 0.4, \quad C_1 \sim 1. \quad (10)$$

Отметим, что для всех рассмотренных в [5] твердотельных растворов имеют место отрицательные значения параметра L_{1b}/L_{bb} , причем $L_{1b}/L_{bb} \approx -(0.3-1.4)$. Из этих оценок следует, что в (7) $0 < \gamma < \beta$. Согласно (10), для сплава Al(Cu) отличие γ от β мало ($\beta - \gamma \approx 0.1 \ll \beta$). Для других сплавов на основе алюминия Al(Zn) и Al(Mg) по данным [5] $\beta - \gamma \approx 4-10$ и $\beta \approx 20$, т.е. влияние корреляции потоков сказывается значительно сильнее.

Из оценок (10) и выражения (7) следует, что примесь меди (как и некоторых других металлов) за счет эффектов корреляции потоков может увеличивать пороговую длину электромиграции атомов алюминия ($\ell_1 > \ell_c$), т.е. затруднять ее. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными по электромиграции в Al(Cu) металлизации [11].

При тех же оценках (10) имеем, что в выражении (8) для пороговой длины ℓ_p электромиграции атомов меди в алюминиевом проводнике знаменатель близок к нулю, то есть ℓ_p может быть очень большой, и, следовательно, эффекты корреляции сильно ограничивают массоперенос медной примеси. В то же время из экспериментов известно, что в Al(Cu) металлизации атомы меди обладают достаточно высокой электромиграционной подвижностью [11]. Это может быть связано, например, с тем, что в реальных алюминиевых поликристаллических проводниках электромиграция в основном идет по межзерненным границам, для которых оценки значений параметров в выражениях (7) и (8) могут, вообще говоря, измениться. В частности, результаты работы [12] показывают, что эффективные заряды ионов меди и алюминия в межзеренной границе поликристаллического алюминия в зависимости от текстуры образующих ее зерен и температуры могут оказаться значительно меньше, чем в объеме зерен.

4. СЛУЧАЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ВДОЛЬ ИНТЕРФЕЙСА; ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Применим теперь описание, основанное на системе уравнений (1) и следующих из них соотношений (7), (8), к выяснению особенностей возникновения электромиграции в интерфейсе меж-

ду проводником (материал 1), содержащим в качестве примеси замещения атомы другого металла (b), и покрывающим этот проводник защитным диэлектриком (материал 2).

Случай электромиграции в интерфейсе представляет значительный практический интерес, в частности, потому, что он реально имеет место для медной (Cu) металлизации, поскольку в поликристаллическом медном проводнике на этом пути энергия активации дрейфа атомов меди меньше, чем в межзеренных границах и объемах зерен [1]. С целью торможения нежелательного электромиграционного потока в медном проводнике исследовалось добавление (растворение) примеси атомов различных металлов, например, олова (Sb) [1].

Как было показано в экспериментах с медной металлизацией (без примеси), имеющей различные защитные диэлектрические покрытия [7], энергия активации электромиграции атомов меди H_{EM} оказалась линейно связанной с обратной работой W_a разделения по интерфейсу проводника и диэлектрика:

$$H_{EM} = \alpha + \chi W_a, \quad (11)$$

где α и χ — положительные константы.

В нашей работе [8] была предложена и развита модель, в которой соотношение (11) было обосновано и получено исходя из того, что в системе типа медной металлизации электромиграция ионов проводника в основном происходит по интерфейсу металл—защитный диэлектрик. Рассматривался случай, когда интерфейс представляет собой плоский слой (бикристаллическая модель). Поскольку электромиграционный поток пропорционален коэффициенту диффузии D_1 ионов проводника (в данном случае имеется в виду диффузия в интерфейсе) [2], то энергия активации электромиграции $H_{EM} \approx E_D$, где E_D — энергия активации соответствующего диффузионного процесса (т.е. $D_1 \sim \exp(-E_D/kT)$). Анализ микроскопического механизма вакансионной диффузии вдоль интерфейса в [8] привел к соотношению (11); там же были получены выражения для параметров α и χ через микрохарактеристики материалов 1 и 2 и интерфейса. В рамках данной модели параметр $\alpha > 0$ (α — энергия активации диффузии атомов проводника по свободной поверхности), а $\chi > 0$ зависит от микрохарактеристик взаимодействия атомов материалов 1 и 2 через интерфейс и дается выражением:

$$\chi = z_l \pi^2 \lambda^2 / 2n_l \delta_c^2,$$

где z_l — число ближайших соседей (координационное число) иона из граничной плоскости материала 1 в граничной плоскости материала 2; λ — усредненное изменение расстояния между ионом

проводника в граничной плоскости материала 1 при его попадании в седловую точку энергетического барьера, отделяющего его от вакансии в соседнем узле этой плоскости, и его ближайшими соседями в граничной плоскости материала 2; n_I – количество связей между атомами граничных плоскостей материалов 1 и 2 в интерфейсе в расчете на единицу его площади; δ_c – минимальное расстояние между материалами 1 и 2, начиная с которого они могут рассматриваться как разделенные.

В работе [8] с помощью соотношения (11), а также результатов работ [13, 14] по моделированию адгезионной прочности интерфейсов, были найдены и исследованы зависимости $H_{EM} \approx E_D$ от концентраций неравновесных точечных кристаллических дефектов (атомарные примеси внедрения и замещения, вакансии) в объемах проводника и защитного диэлектрика. Покажем теперь, что развитые в [8] представления позволяют проанализировать, как дефектность материалов может влиять на величину критической длины электромигра-

ции, если она происходит по интерфейсу между проводником, содержащим примесь замещения b , и покрывающим его диэлектриком.

Для этого заметим, что в данном случае в выражение (7) для критической длины электромиграции атомов проводника ℓ_1 входит величина $D_1(0) \sim \exp(-E_D/kT)$, т.е. коэффициент их диффузии в интерфейсе в отсутствии атомов примеси b . Отсюда следует, что при анализе влияния точечных дефектов на величину энергии активации E_D можно использовать соотношение (11) и другие результаты модели, развитой в [8].

Рассмотрим, например, в качестве объемных точечных дефектов атомарную примесь внедрения в материалах, образующих интерфейс. Согласно результатам [8] и соотношению (11), энергия активации электромиграции (диффузии) собственных ионов проводника в интерфейсе $H_{EM} \approx E_D$, как функция концентраций атомов примеси внедрения в соединенных материалах, может быть представлена в виде:

$$H_{EM} \approx E_D(C_1, C_2) = E_D^{(0)} + \chi \sum_{i=1}^2 \frac{kT}{\Omega_i} \left\{ b \ln \left[\frac{1 + (h_i - 1)C_i}{1 - C_i} \right] - d_i \ln \left[\frac{1 + (h_{si} - 1)C_i}{1 - C_i} \right] \right\}, \quad (12)$$

где C_1 и C_2 – безразмерные концентрации (доли) атомов примесей внедрения в проводнике и защитном диэлектрике соответственно; $E_D^{(0)} = E_D(0, 0) = \alpha + \chi W_a^{(0)}$, $W_a^{(0)} = W_a(0, 0)$ – работа разделения в отсутствие этих примесей, $h_i = K_{ai}/K_{di}$ (безразмерный параметр), K_{ai} , K_{di} – константы скорости процессов адсорбции и десорбции примесей при их обмене между объемом i -го материала и границей; $h_{si} = K_{ai}^{(s)}/K_{di}^{(s)}$ (безразмерный параметр); $K_{ai}^{(s)}$ и $K_{di}^{(s)}$ – константы скорости процессов адсорбции и десорбции примесных атомов на свободной поверхности i -го материала (d_i – толщина приповерхностного слоя i -го материала, в котором эти процессы происходят); Ω_1 и Ω_2 – удельные объемы, приходящиеся на один атом (молекулу) в материалах 1 и 2, соответственно, b – ширина интерфейса. Отметим, что в (12) подразумевается,

что концентрации C_1 и C_2 неравновесных примесей определяются внешними источниками и поэтому могут быть равными нулю.

Несомненный интерес представляет вопрос о том, как зависимость $E_D(C_1, C_2)$, определяемая выражением (12), может влиять на значения критических длин ℓ_1 и ℓ_b электромиграции собственных ионов проводника и ионов примеси замещения в интерфейсе. При этом наибольшее практическое значение имеет, прежде всего, поведение величины ℓ_1 (см. (7)), которая ограничивает электромиграцию собственных ионов, являющуюся основным фактором, приводящим к деградации металлизации.

Согласно (7) зависимость ℓ_1 от концентрации примеси замещения C_b определяется соотношением величин и знаков параметров γ и β , причем из (6) следует, что

$$\gamma - \beta = \frac{D_b f_b Z_b^* L_{1b}}{D_1(0) Z_1^* L_{bb}} \sim D_b L_{1b} / C_1 L_{bb} D_1(0) \sim \text{sign}(L_{1b} / L_{bb}) \exp(E_D/kT). \quad (13)$$

При оценке (13) учтено, что для большинства металлов при обычных (порядка комнатных) температурах Z_1^* и Z_b^* отрицательны [7, 12], а знак и

величина отношения L_{1b}/L_{bb} зависят от особенностей кристаллической структуры приграничного слоя проводника в интерфейсе. Кроме того, учтем,

что поскольку в рамках модели [8] интерфейсная электромиграция атомов примеси b происходит также в приграничном слое проводника, то при $C_b \ll C_1$ коэффициент диффузии D_b не связан с обратимой работой разделения интерфейса W_a .

Ограничимся далее для простоты случаем, когда примесь внедрения введена только в материал 2, т.е.

$$\Delta H_{EM}(C_2) = \Delta E_D(C_2) = \chi k T \frac{1}{\Omega_2} \left\{ b \ln \left[\frac{1 + (h_2 - 1)C_2}{1 - C_2} \right] - d_2 \ln \left[\frac{1 + (h_{s2} - 1)C_2}{1 - C_2} \right] \right\}, \quad (14)$$

где $\Delta H_{EM}(C_2) = \Delta E_D(C_2) = E_D(C_1 = 0, C_2) - E_D^{(0)}$ – добавка к энергии активации диффузии (электромиграции) собственных ионов проводника в интерфейсе, обусловленная примесью внедрения в материале 2.

Из (7), (11), (13) следует, что, если имеет место $L_{1b}/L_{bb} < 0$ (см. Разд. 3), то увеличение энергии активации диффузии ($\Delta E_D(C_2) > 0$) будет приводить к увеличению величины ℓ_1 . Анализ выражения (14) и результаты работы [8] показывают, что уже за счет

в защитный диэлектрик. Отметим, что в этом случае нет необходимости рассматривать возможное непосредственное влияние примеси внедрения на электромиграцию атомов проводника и примеси замещения, которая в интерфейсе происходит в приграничном слое проводника [8]. Тогда, положив в (12) $C_1 = 0$, получим

достаточно малых концентраций примеси внедрения в защитном диэлектрике (материале 2) можно сильно уменьшить $D_1(0)$ и тем самым увеличить ℓ_1 . Например, считая далее, что $C_2 \ll 1$ и $C_2 h_2, C_2 h_{s2} \gg 1$ [8] и приравнявая для удобства проведения оценок $\Delta E_D(C_2)$ в (14) к $\varepsilon E_D^{(0)}$ (где ε – численный коэффициент, который можно варьировать, например в интервале $0 < \varepsilon < 1$), получим выражение для оценки C_2 в зависимости от величины ε :

$$C_2 = \left(h_{s2}^{d_2/b} / h_2 \right)^{b/(b-d_2)} \exp \left[\varepsilon E_D^{(0)} \Omega_2 / \chi k T (b - d_2) \right]. \quad (15)$$

Применим соотношение (15) к случаю, когда $b \sim d_2 \sim |b - d_2|$ и $b > d_2$. Положив для определенности $\lambda \leq \delta_c/2$, $n_I \approx \Omega_2^{-2/3}$, $z_I \sim 1$ и $b = 3 \text{ \AA}$, $d_2 = 2 \text{ \AA}$, $\Omega_2 \sim \Omega_1 \approx 10^{-29} \text{ м}^3$ [15], $E_D^{(0)} \approx 1 \text{ эВ}$ [7, 8], при комнатных температурах $kT \approx 0.025 \text{ эВ}$ из (15) получим следующую оценку C_2 как функцию параметра ε :

$$C_2 = \left(h_{s2}^2 / h_2^3 \right) \exp(16\varepsilon). \quad (16)$$

Например, при $\varepsilon = 0.3$ (т.е. $\Delta E_D(C_2) = 0.3 E_D^{(0)} \sim 0.3 \text{ эВ}$) и, используя полученную в [8] для примеси внедрения оценку $h_2, h_{s2} \sim 10^8$, имеем из (16), что концентрация примеси, необходимая для такого увеличения энергии активации, составляет $C_2 \sim 10^{-6}$, а при $\varepsilon = 0.5$ ($\Delta H_{EM}(C_2) = 0.5 \text{ эВ}$) соотношение (16) дает $C_2 \sim 10^{-5}$, что согласуется со сделанными выше допущениями относительно соотношения величин h_2, h_{s2} и C_2 .

Из этих оценок получим, что при комнатных температурах ($kT \approx 0.025 \text{ эВ}$) и $\varepsilon = 0.3$ ($\Delta E_D(C_2) \sim 0.3 \text{ эВ}$) за счет эффекта, обусловленного присутствием примеси внедрения в защитном диэлектрике, экспоненциальный множитель в правой части соотношения (13) можно увеличить в $\exp[\Delta E_D(C_2)/kT] \sim 10^5$ раз. Таким образом,

если $L_{ab}/L_{bb} < 0$ и $\beta > 0$ (например, как это имело место (см. Разд. 3) в случае сплава Al(Cu)), то при данной оценке и выполнении условия $|\gamma| C_b < 1$ (что возможно, так как предполагается выполнение соотношения $C_b \ll C_1 < 1$) приходим к выводу, что, комбинируя величины концентраций примесей C_2 в диэлектрике и C_b в проводнике, можно сделать величину ℓ_1 сколь угодно большой.

Полученные оценки показывают, что эффектами корреляции между электромиграционными потоками атомов проводника и растворенной в нем примеси замещения, имеющими место в интерфейсе между проводником и покрывающим его слоем защитного диэлектрика, можно управлять (вплоть до полной блокировки электромиграции атомов проводника) путем введения неравновесных точечных дефектов (например, примеси внедрения) в этот диэлектрик.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе развита модель двухкомпонентной электромиграции атомов твердотельного проводника и примеси замещения. В модели, ранее предложенной в работе [5], подход к описанию таких систем, использующий методы неравновесной термодинамики, обобщен с целью учета

внутренних механических напряжений, возникающих вследствие массопереноса в системе.

Исследована зависимость величины критической длины проводника, необходимой для возникновения электромиграционных потоков каждого из компонентов, от эффектов, обусловленных их воздействием друг на друга (корреляцией потоков атомов проводника и примеси). Получено, в частности, что вследствие указанной взаимной корреляции критическая длина для атомов проводника ℓ_1 становится зависящей от коэффициента их диффузии и соответствующего кинетического коэффициента Онзагера L_{1b} , описывающего влияние потока атомов примеси, вследствие чего возможно выполнение условия $\ell_1 > \ell_c$, где ℓ_c – критическая длина проводника относительно электромиграции в отсутствие примеси в нем. Даны оценки для сплава Al(Cu), показавшие, что для этого случая данный эффект коррелирующего действия примеси на условия возникновения электромиграции атомов проводника действительно должен иметь место.

Применяя развитые здесь теоретические представления к исследованию двухкомпонентной электромиграции в интерфейсе между проводником и смежным с ним материалом (например, защитный диэлектрик в случае медной металлизации), проведено исследование влияния точечных кристаллических дефектов на величину критической длины интерфейса при наличии в нем примеси замещения. Показано, что введение в защитный диэлектрик неравновесных дефектов позволяет, за счет влияния этих дефектов на корреляционное воздействие потока примеси, эффективно управлять величиной критической длины электромиграции ℓ_1 , которая оказывается функцией концентрации дефектов. Для дефектов в виде атомарной примеси внедрения проведены оценки ее концентрации, необходимой для существенного изменения ℓ_1 . Таким образом, в случае электромиграции в интерфейсах корреляционными эффектами влияния примеси замещения можно управлять путем введения неравновесных точечных дефектов (например, примеси внедрения) в слой защитного диэлектрика, затрудняя тем самым нежелательный массоперенос (вплоть до фактической его блокировки).

Результаты работы представляют интерес для улучшения технологии изготовления и повышения надежности функционирования проводящих элементов микро- и нанoeлектронных схем.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tu K.N.* Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 9. P. 5451–5473.
2. *Валиев К.А., Гольдштейн Р.В., Житников Ю.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Теория и моделирование нано- и микропроцессов разрушения тонкопленочных проводников и долговечность металлизации интегральных микросхем. Часть 1. Общая теория переноса вакансий, генерации механических напряжений и зарождения микрополостей при электромиграции. Деградация и разрушение многоуровневой металлизации // *Микроэлектроника.* 2009. Т. 38. № 6. С. 404–427.
3. *Makhviladze T., Sarychev M.* Electromigration theory and its applications to integrated circuit metallization // *Proc. SPIE,* 2010. V. 7521. P. 752117(15).
4. *Zhang W., Yi L., Chang P., Wu J.* A method for AlCu interconnect electromigration performance predicting and monitoring // *Microel. Engineering.* 2008. V. 85. № 3. P. 577–581.
5. *Ho P.S.* Solute effects on electromigration // *Phys. Rev.* 1973. V. B8. № 10. P. 4534–4539.
6. *Blech I.A.* Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 4. P. 1203–1210.
7. *Lane M.W., Liniger F.J., Lloyd J.R.* Relationship between interfacial adhesion and electromigration in Cu metallization // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 3. P. 1417–1421.
8. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Влияние точечных дефектов на скорость электромиграции по границе соединенных материалов // *Микроэлектроника.* 2020. Т. 49. № 6. С. 450–458.
9. *Kirchheim R.* Stress and electromigration in Al-lines of integrated circuits // *Acta Metal. Mater.* 1992. V. 40. № 2. P. 309–323.
10. *Manning J.R.* Diffusion kinetics for atoms in crystals. van Nostrand, N.Y. 1968. 300 p.
11. *Hu C.-K., Ho P.S., Small M.B.* Electromigration in Al(Cu) two-level structures: effect of Cu and kinetics of damage formation // *J. Appl. Phys.* 1993. № 2. V. 74. P. 969–979.
12. *Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Моделирование влияния структуры межзеренной границы на эффективные заряды ионов в процессах электромиграции // *Микроэлектроника.* 2019. Т. 48. № 6. С. 430–438.
13. *Алексеев А.И., Махвиладзе Т.М., Минушев А.Х., Сарычев М.Е.* Термодинамическая модель влияния атомарных примесей на адгезионную прочность интерфейсов // *Микроэлектроника.* 2011. Т. 40. № 5. С. 325–330.
14. *Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* Влияние примесей на работу отрыва по границе соединенных материалов // *Поверхность.* 2009. № 12. С. 73–78.
15. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С. и Мелихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 825 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.3.049.77

ФИЗИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ СТРУКТУРЫ С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ

© 2021 г. С. Ш. Рехвиашвили^{а, *}, Д. С. Гаев^б, А. Н. Бойко^с

^аИнститут прикладной математики и автоматизации КБНЦ Российской АН,
Ул. Шортанова, 89А, Нальчик, 360000 КБР, Россия

^бКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, КБР, Россия

^сМосковский институт электронной техники (МИЭТ), Площадь Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

*E-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2021 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Предложена и численно реализована физико-топологическая модель интегрального конденсатора на основе барьера Шоттки. Теоретически показано, что путем формирования объемной функциональной структуры конденсатора можно добиться значительного увеличения его емкости. Составлена распределенная эквивалентная схема конденсатора, учитывающая конструктивно-технологические особенности. Построена SPICE-модель интегрального конденсатора и на численном примере проведена идентификация параметров модели. С помощью схемотехнического моделирования изучено влияние паразитных параметров на характеристики интегрального конденсатора.

Ключевые слова: интегральный конденсатор, варикап, объемная структура, физико-топологическое моделирование, эквивалентная электрическая схема

DOI: 10.31857/S0544126921040098

ВВЕДЕНИЕ

Конденсаторы в полупроводниковых интегральных микросхемах могут изготавливаться на основе $p-n$ -переходов транзисторных структур. Как известно, емкость таких конденсаторов определяется преимущественно барьерной емкостью области пространственного заряда (ОПЗ). Вследствие высоких уровней легирования, наибольшую емкость имеет переход “эмиттер–база”. Однако, этот переход имеет небольшое напряжение пробоя, поэтому для изготовления конденсаторов чаще всего используются переходы “база–коллектор” и “коллектор–подложка”. Основными недостатками интегральных конденсаторов на биполярных транзисторных структурах являются низкие значения емкости и добротности. Эти недостатки отсутствуют в МОП-конденсаторах, емкость которых, помимо всего прочего, не зависит от приложенного напряжения. Еще одним перспективным направлением в разработках интегральных конденсаторов представляется применение планарных структур на основе контакта “металл–полупроводник” или барьера Шоттки. Концентрация свободных электронов в металле предельно высока, поэтому ОПЗ формируется в тонком поверхностном слое полупроводника. Кроме того, ток через структуру “металл–полупроводник” почти полностью обусловлен основными носителями заряда. Это приводит к

снижению инерционности приборов на основе данной структуры за счет исключения явлений инжекции, накопления и рассасывания зарядов. Контактная разность потенциалов низкобарьерных диодов Шоттки с тонкими легированными слоями не превышает 0.2–0.3 В, что примерно в два раза меньше, чем в случае контакта двух кремниевых областей разного типа проводимости. Таким образом, конденсаторы на переходах “металл–полупроводник” могут обладать высокой добротностью.

Структуры “металл–полупроводник” широко применяются в СВЧ-детекторах, фотодиодах и транзисторах [1]. Кроме того, ведутся активные исследования оптоэлектронных свойств диодов Шоттки на пористом кремнии [2–4]. Такие диоды в [5–8] предложено использовать для создания варикапов с большой емкостью. Высокоемкостные конденсаторы на диодах Шоттки представляются перспективными компонентами не только для радиоэлектронных схем, но и для создания качественно новых микроэлектромеханических систем [9] и интегральных схем с мемристорами [10].

Настоящая работа посвящена моделированию эксплуатационных характеристик объемного интегрального конденсатора на основе перехода “металл–полупроводник”, который может быть изготовлен с помощью стандартных технологических процессов литографии, травления и напыления. В качестве теоретической основы ис-

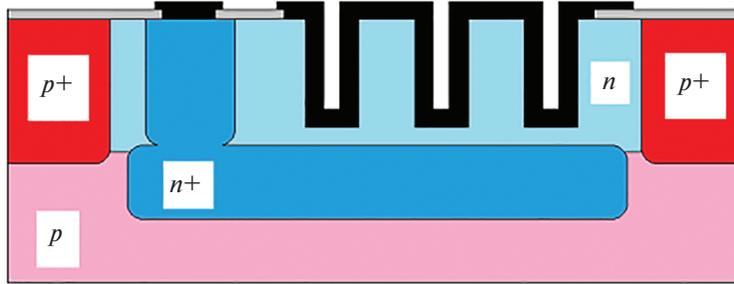


Рис. 1. Технологическая структура интегрального конденсатора.

пользуются методы физико-топологического моделирования [11–13], которые базируются на аналитических и численных решениях краевых задач для уравнения Пуассона и моделях электрофизических параметров. В качестве практического примера проводится схемотехническое моделирование РС-фильтра высоких частот на основе интегрального конденсатора. Полученные результаты представляют определенный интерес с точки зрения развития новых методов проектирования и моделирования трехмерных интегральных схем [13, 14]. Аналогичные подходы для моделирования структур с $p-n$ -переходами применялись, например, в [15–19].

ФИЗИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНСТРУКЦИИ

Структура интегрального конденсатора представлена на рис. 1. Оптимальная топология одной ячейки конденсатора выполняется в форме двух квадратов (рис. 2). Прибор изготавливается по

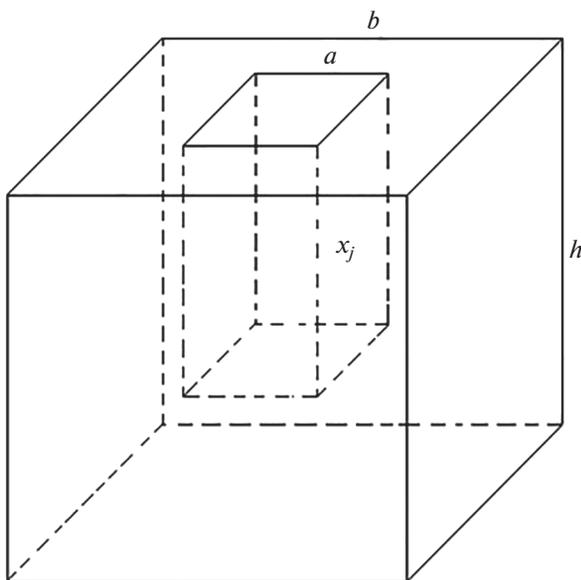


Рис. 2. Геометрия функционального элемента интегрального конденсатора.

стандартной планарно-эпитаксиальной технологии со скрытым слоем и изоляцией $p-n$ -переходами. В эпитаксиальном слое с помощью глубокого реактивного ионного травления (DRIE метод) формируются углубления требуемых размеров. Далее, с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD метод) наносится пленка металла и тем самым получается объемная структура конденсатора с барьером Шоттки.

Рассмотрим контакт полупроводника n -типа с металлом. Предполагается, что электроны из тонкого поверхностного слоя полупроводника переходят в металл. В этом слое возникает потенциальный барьер высотой [20, с. 23]: $\phi_b = \phi_m - \chi_s + \delta\phi$, где ϕ_m – работа выхода электрона из металла, χ_s – энергия электронного сродства полупроводника, $\delta\phi$ – учитывает поверхностные электронные состояния на границе раздела. Функция потенциала в обеденной области полупроводника является решением уравнения Пуассона

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon}, \tag{1}$$

где Δ – оператор Лапласа, ρ – объемная плотность заряда, $\epsilon = 12$ – диэлектрическая проницаемость кремния, ϵ_0 – электрическая постоянная. В одномерном случае для резкого и плоского перехода при

$$\phi(d) = 0, \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=d} = 0, \rho = qN_D$$

решение уравнения (1) имеет вид

$$\phi(x) = \frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon}(d-x)^2, \tag{2}$$

где q – заряд электрона, N_D – концентрация донорной примеси, d – ширина ОПЗ. При $x = 0$ и $\phi(0) = \phi_b$ из (2) получается известная формула

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon\phi_b}{qN_D}}. \tag{3}$$

Емкость одного структурного элемента конденсатора в форме правильного параллелепипеда, показанного на рис. 2, равна

$$C = C_1 + C_2 = C_0(b^2 + 4ax_j),$$

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} = \sqrt{\frac{q\epsilon_0 \epsilon N_D}{2\phi_b}}, \quad (4)$$

где C_1 и C_2 – емкость торцевых и боковых частей структуры, C_0 – удельная емкость перехода, a и b – планарные размеры структуры, x_j – глубина лунки. Полная емкость конденсатора получается умножением (4) на количество структурных

элементов (ячеек) в конструкции; зависимость емкости от внешнего напряжения U учитывается делением (4) на безразмерный фактор $\sqrt{1 \pm U/\phi_b}$.

Основными статическими параметрами интегрального конденсатора являются ток насыщения и встроенное сопротивление. Согласно теории термоэлектронной эмиссии [20, с. 96], для тока насыщения имеем

$$I_S = \frac{qN_C \langle v \rangle (b^2 + 4ax_j)}{4} \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right), \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad N_C = 2 \left[\frac{2\pi m k T}{(2\pi \hbar)^2} \right]^{3/2}, \quad (5)$$

где k и \hbar – постоянные Больцмана и Планка, $\langle v \rangle$ – средняя тепловая скорость электронов, N_C – эффективная плотность состояний электронов в зоне проводимости, m – эффективная масса электрона в полупроводнике. Для кремния $m[001] = 2.05m_e$ и $m[111] = 2.15m_e$, где m_e – масса электрона в вакууме. Вследствие кон-

структивных особенностей конденсатора его активное сопротивление будет определяться сопротивлением эпитаксиального слоя. Расчет сопротивления осуществляется посредством декомпозиции функционального слоя на отдельные ортогональные области. Для элемента на рис. 2 получается формула

$$\frac{1}{R} = \sum_r \frac{1}{r_i} = qN_D \mu_n \left(\frac{a^2}{h-x_j} + \frac{b^2-a^2}{h} + 4 \left[\frac{b-a}{2ax_j} + \frac{2(h-x_j)}{a(b-a)} + \frac{s}{a} \right]^{-1} \right), \quad (6)$$

где r_i – сопротивления областей, μ_n – подвижность электронов, h – толщина эпитаксиального слоя с учетом его диффузионного размытия, s – коэффициент, учитывающий растекание тока от боковых граней лунки. В круглых скобках первое слагаемое относится к области под лункой; второе слагаемое отвечает за область вокруг лунки; слагаемое в квадратных скобках учитывает вклад боковых граней лунки. Если предположить, что растекание тока, который протекает от боковых граней к скрытому слою, аналогично растеканию тока на перегибах меандрового резистора, то можно принять $s = 0.55$ [21, с. 45]. Подвижность электронов (размерность $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) рассчитывается по следующей эмпирической формуле [13]:

$$\mu_n = \mu_1 + \frac{\mu_2}{1 + \left(\frac{N}{N_0}\right)^\alpha},$$

$$\mu_1 = 88T_n^{0.57}, \quad \mu_2 = 1251.8T_n^{2.33}, \quad (7)$$

$$N_0 = 1.26 \times 10^{17} T_n^{-2.4}, \quad \alpha = 0.88T_n^{0.146},$$

где $N = N_D + N_A$ – полная концентрация легирующей примеси, $T_n = 300/T$. Формула (7) корректно учитывает рассеяние электронов на ионизированных примесях и акустических фононах.

Аналитическая модель (1)–(7) по своей сути одномерная, хотя и применяется здесь к трехмерному объекту. Это является основным недостатком модели. Чтобы установить условия применимости модели, необходимо с помощью (1) численно промоделировать пространственное распределение электрического поля внутри ОПЗ с учетом геометрии контактирующих областей. Это, в частности, позволит визуализировать искажения обедненного слоя в виде отклонений от прямоугольной формы вблизи изгибов структуры. Для этих целей внутри ОПЗ для уравнения (1) в квадрате $\bar{D} = \{(x, y): 0 \leq x \leq d, 0 \leq y \leq d\}$ со стороной d решалась разностная схема (задача Дирихле):

$$(\varphi_{i+1,j} + \varphi_{i-1,j} + \varphi_{i,j+1} + \varphi_{i,j-1}) - 4\varphi_{i,j} = -\frac{\xi^2}{\epsilon_0 \epsilon} \rho_{i,j},$$

$$\rho_{i,j} = \begin{cases} \rho_0, & (x_i, y_j) \in S, \\ 0, & (x_i, y_j) \in M, \end{cases} \quad \varphi(x_i, y_j)|_{\Gamma_M} = \phi_b, \quad (8)$$

$$\varphi(x_i, y_j)|_{\Gamma_S} = 0, \quad x_i = i\xi, \quad y_j = j\xi, \quad i, j = \overline{0, N},$$

где M и S – области, занятые металлом и полупроводником, Γ_M – граница раздела “металл–полупроводник”, Γ_S и ρ_0 – граница ОПЗ и плотность заряда в полупроводниковой области, $\xi = d/N$ – шаг равномерной сетки. Разностная схема (8) имеет

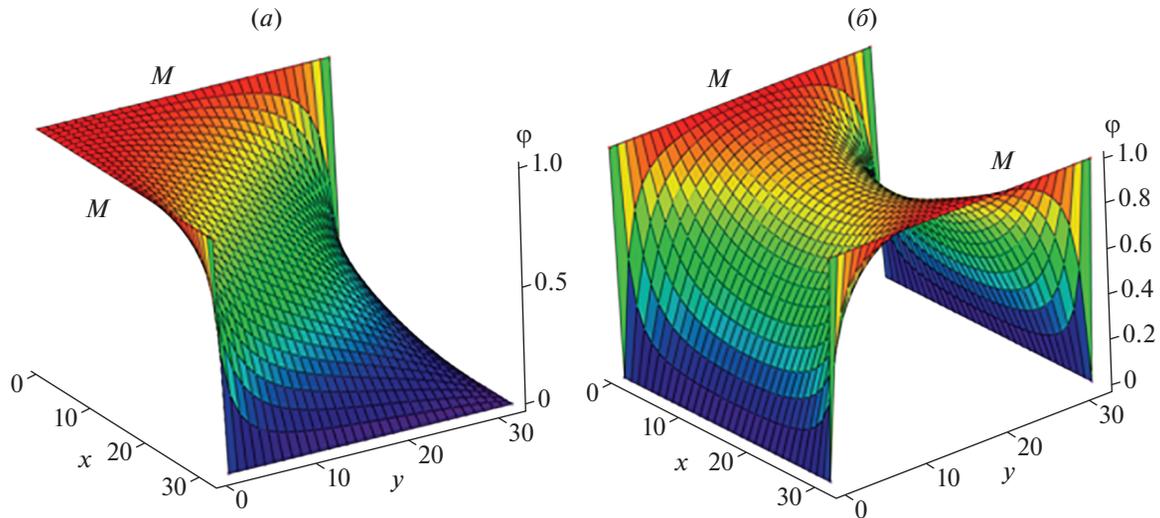


Рис. 3. Конфигурации электрического поля в барьерах Шоттки. Графики построены в относительных единицах.

погрешность аппроксимации $O(\xi^2)$. Схема (8) решалась с помощью метода релаксации [22]. Алгоритм заключается в проверке и численной коррекции уравнений на каждом шаге итерационного процесса. В итоге последовательные итерации приводят (“релаксируют”) к искомому решению краевой задачи.

На рис. 3 приведены результаты численного моделирования: (а) – участок ОПЗ в структуре “металл–полупроводник” с углом изгиба $\pi/2$; (б) – участок ОПЗ в тонком слое полупроводника между двумя металлическими контактами. Значения ρ_0 при моделировании подбирались так, чтобы максимум функции $\varphi(x, y)$ достигался строго на границе Γ_M . Вычислительные эксперименты показывают, что в окрестностях изгибов металлизации и при малых расстояниях между металлическими контактами происходят значительные пространственные трансформации ОПЗ. Если при заданном уровне легирования размеры функциональных областей конденсатора будут соизмеримы с шириной ОПЗ, которая определяется формулой (3), то даже малые изменения геометрии ОПЗ могут оказывать критическое влияние на свойства конденсатора. В этом случае аналитическая модель (1)–(7), очевидно, уже неприменима. Воспользоваться этой моделью для расчета интегрального конденсатора на рис. 1 можно, если обеспечивается условие

$$a \gg \max\{d, \lambda + 2\Delta, \sqrt{p/p_0}\}, \quad (9)$$

где λ – разрешающая способность литографического процесса, Δ – горизонтальное растравливание, p – заданная мощность, $p_0 = 1 - 4.5$ Вт/мм² – максимально допустимая удельная мощность рассеивания [21, с. 44]. Как показывает модели-

рование, расстояние от дна лунки до скрытого слоя должно быть намного меньше расстояния между соседними лунками. Это позволит минимизировать токи утечки, протекающие в горизонтальных направлениях. Смыкание ОПЗ соседних лунок при отрицательных напряжениях смещения надежно исключается, если расстояние между ними будет намного больше, чем $2d$.

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА

Схемотехническое моделирование интегрального конденсатора с учетом его физико-топологических параметров наиболее адекватно может быть проведено с помощью распределенной эквивалентной схемы [12]. В нашем случае требуется обеспечить соответствие этой схемы функциональному элементу на рис. 2; параметры схемы должны учитывать принцип декомпозиции, согласно которому получены формулы (4)–(6).

На рис. 4 приведена предлагаемая эквивалентная схема элемента конденсатора. Источники тока I_1 – I_6 описывают идеальные барьеры Шоттки. Резисторы R_1, R_2 и конденсаторы C_1, C_2 учитывают составляющие от дна лунки и областей вокруг лунки. Резисторы R_3 – R_{10} и конденсаторы C_3 – C_6 отвечают за вклады от боковых частей лунки. Диод D описывает влияние подложки и скрытого слоя.

Для идентификации параметров эквивалентной схемы нами рассматривалась структура при $T = 300$ К со следующими типовыми конструктивно-технологическими параметрами: эпитаксиальный слой с ориентацией (111) и уровнем легирования $N_D = 5 \times 10^{16}$ см⁻³; $a = 5$ мкм; $b = 15$ мкм; $x_j = 2$ мкм; $h = 3$ мкм; $\phi_b = 0.6$ эВ –

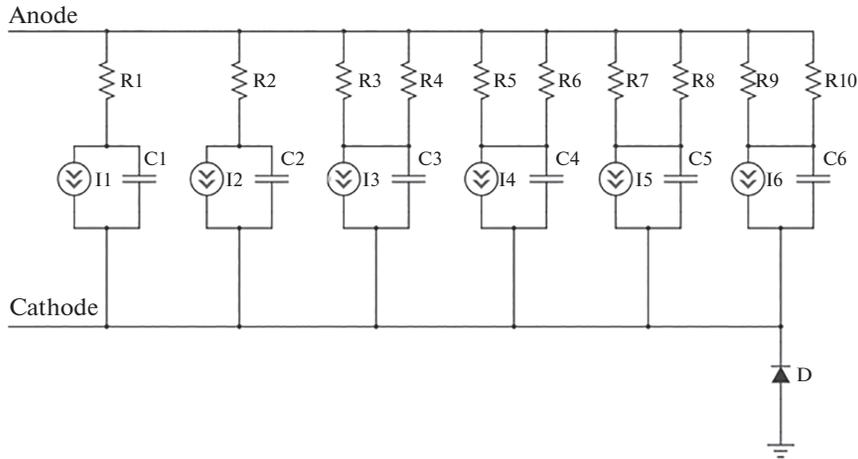


Рис. 4. Распределенная эквивалентная схема функционального элемента интегрального конденсатора.

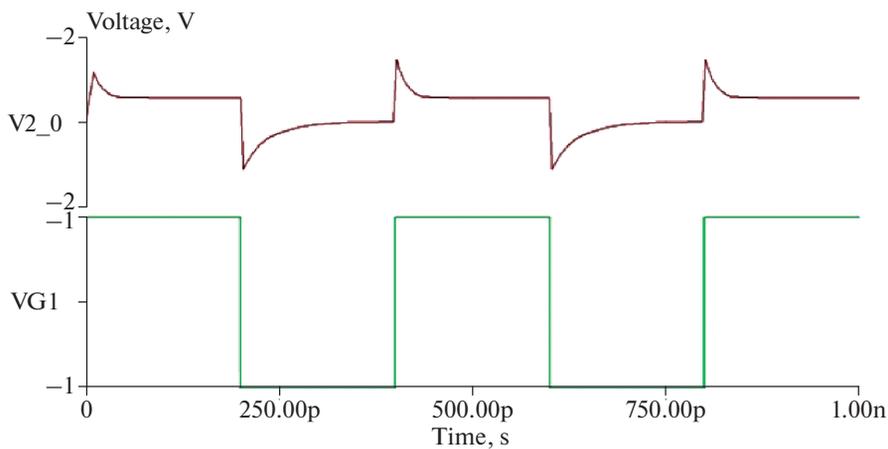


Рис. 5. Осциллограмма сигнала фильтра высоких частот на основе интегрального конденсатора.

характерное значение для контакта Al–Si [20]. Рассчитанные по (3)–(6) сосредоточенные параметры конденсатора равны $C = 0.22$ пФ, $I_S = 5.12$ нА, $R = 13.4$ Ом.

Схемотехническое моделирование интегрального конденсатора осуществлялось на примере простейшего RC-фильтра высоких частот. Использовалась программа TINA-TI (Texas Instruments). Параметры эквивалентной схемы рассчитывались в соответствии с рассмотренной выше физико-топологической моделью. Задание на моделирование в SPICE-формате приведено ниже.

* Modeling of Integrated Capacitor

```
VG1 1 0 PULSE(-1 1 0 0 0 0.2N 0.4N)
D1 1 2 D_Schottky_1
D2 1 2 D_Schottky_2
D3 1 2 D_Schottky_3
D4 1 2 D_Schottky_3
D5 1 2 D_Schottky_3
D6 1 2 D_Schottky_3
Ds 0 2 D_Sub
Rn 2 0 130
```

```
.MODEL D_Schottky_1 D(IS=0.483N RS=
52.269 CJO=21.055F VJ=0.6)
.MODEL D_Schottky_2 D(IS=3.867N RS=
19.601 CJO=0.168P VJ=0.6)
.MODEL D_Schottky_3 D(IS=0.193N RS=
849.372 CJO=8.422F VJ=0.6)
.MODEL D_Sub D(IS=1F RS=100MEG CJO=
0.1P VJ=1)
.TRAN 0.1P 1N
.PROBE V([2])
.END
```

На рис. 5 показаны результаты моделирования переходного процесса фильтра. Полученная осциллограмма типична для фильтра высоких частот [23, с. 15]. Процессы переключения обусловлены барьерными и диффузионными емкостями в диоде Шоттки и диоде на основе p – n -перехода “подложка–скрытый слой”. Времена разрядки определяются емкостями, встроенными сопротивлениями интегральных областей и нагрузочным сопротивлением фильтра. Из-за различия электрофизических свойств диода Шоттки и паразитного диода D имеет место асимметрия сиг-

нала. Подробное исследование влияния подложечной структуры на работу интегрального конденсатора на барьере Шоттки представляет большой интерес и является предметом отдельной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты теоретического исследования интегрального 3D-конденсатора на основе барьера Шоттки. Выделяются следующие основные результаты: 1) разработана и реализована физико-топологическая модель прибора; 2) с учетом физико-топологической модели разработана и реализована распределенная эквивалентная электрическая схема прибора; 3) проведено схемотехническое моделирование фильтра высоких частот на основе интегрального конденсатора. Полученные результаты важны для проектирования и изготовления интегральных конденсаторных структур с заданными параметрами, а также, по нашему мнению, вносят определенный вклад в общее развитие теоретической базы для 3D-микроэлектроники [14].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kwok K.Ng.* Complete Guide to Semiconductor Devices. Wiley-IEEE Press, 2002.
2. *Puisford N.J., Rikken G.L.J.A., Kessener Y.A.R.R., Lous E.J., Venhuizen A.H.J.* Carrier injection and transport in porous silicon Schottky diodes // *J. Luminescence*. 1993. V. 57. P. 181–184. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(93\)90129-B](https://doi.org/10.1016/0022-2313(93)90129-B)
3. *Lazarouk S., Katsouba S., Tomlinson A., Benedetti S., Mazzoleni S., Mulloni S., Mariotto G., Pavesi L.* Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode // *Materials Science and Engineering B*. 2000. V. 69–70. P. 114–117. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00280-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00280-9)
4. *Selvam K., Rajashankar S., Haji-Sheikh M.J.* Measurement of light sensitivity of chromium/porous silicon Schottky diodes made by silicon nitride masking // *Twelfth International Conference on Sensing Technology (ICST), IEEE*, 2019. P. 330–335. <https://doi.org/10.1109/ICSensT.2018.8603629>
5. *Vega D., Reina J., Pavon R., Rodriguez A.* High-density capacitor devices based on macroporous silicon and metal electroplating // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2014. V. 61. № 1. C. 116–122. <https://doi.org/10.1109/TED.2013.2290065>
6. *Vega D., Reina J., Marti F., Pavon R., Rodriguez A.* Macroporous silicon for high-capacitance devices using metal electrodes // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9. P. 473. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-473>
7. *Тимошенко С.П., Гаев Д.С., Бойко А.Н.* Варикап и способ его изготовления // Патент на изобретение RU 2614663, заявка № 2015156481 от 29.12.2015.
8. *Тимошенко С.П., Бойко А.Н., Гаев Д.С., Калмыков Р.М.* Интегральный варикап повышенной емкости на основе пористого кремния // *Известия вузов. Электроника*. 2017. Т. 22. № 1. С. 15–19. [*Timoshenkov S.P., Boyko A.N., Gaev D.S. et al.* An Integrated High-Capacitance Varicap Based on Porous Silicon // *Russian Microelectronics*. 2018. V. 47. P. 465–467. DOI 10.1134/S1063739718070156]
9. *Драгунов В.П., Остертак Д.И.* Микроэлектромеханические преобразователи // *Микроэлектроника*. 2012. Т. 41. № 2. С. 120–135. [*Dragunov V.P., Oster-tak D.I.* Microelectromechanical converters // *Russian Microelectronics*. 2012. V. 41. № 2. P. 107–121. DOI 10.1134/S1063739712010027]
10. *Ракитин В.В., Русаков С.Г.* Мемристорный генератор последовательности импульсов // *Микроэлектроника*. 2019. Т. 48. № 4. С. 300–307. [*Rakitin V.V., Rusakov S.G.* Memristor Based Pulse Train Generator // *Russian Microelectronics*. 2019. V. 48. № 4. P. 255–261. DOI 10.1134/S1063739719040073]
11. *Бубенников А.Н.* Моделирование интегральных микротехнологий, приборов и схем. М.: Высш. шк., 1989.
12. Автоматизация проектирования БИС. В 6 кн. Практ. пособие. Кн. 5. Кремлев В.Я. Физико-топологическое моделирование структур элементов БИС. М.: Высш. шк., 1990.
13. *Kircher R., Bergner W.* Three-dimensional simulation of semiconductor devices. Birkhauser Verlag, 1991.
14. *Pavlidis V.F., Savidis I., Friedman E.G.* Three-dimensional integrated circuit design. Morgan Kaufmann Publishers, 2017.
15. *Baccarani G., Ciampolini P., Pierantoni A.* Three-dimensional simulation of semiconductor devices: state of the art and prospects // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1993. A326. P. 253–259. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(93\)90360-T](https://doi.org/10.1016/0168-9002(93)90360-T)
16. *Ubaldi F., Pozzi G., Fazzini P.F., Beleggia M., Beleggia M.* Three-dimensional field models for reverse biased p-n junctions. In book: *Microscopy of Semiconducting Materials*. Cambridge, 2007.
17. *Kosec G., Trobec R.* Simulation of semiconductor devices with a local numerical approach // *Engineering Analysis with Boundary Elements*. 2015. V. 50. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.enganabound.2014.07.013>
18. *Nouar F.S., Mansouri S., Amrani M., Marie P., Massoum M.* Three-dimensional devices transport simulation lifetime and relaxation semiconductor // *International J. Electrical and Computer Engineering*. 2015. V. 5. № 2. P. 243–250. <https://doi.org/10.11591/ijece.v5i2.pp243-250>
19. *Benaichi M., Chetouani A., Karkri A., Moussaid D., Elqabbaj S.E.* Three-dimensional drift-diffusion model for simulation and investigation of bordering effects in silicon solar cells // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 13. P. 630–636. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.022>
20. *Rhoderick E.H., Williams R.H.* Metal-semiconductor contacts. Oxford University Press, 1988.
21. *Пономарев М.Ф., Коноплев Б.Г.* Конструирование и расчет микросхем и микропроцессоров. М.: Высш. шк., 1986.
22. *Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P.* Numerical recipes: the art of scientific computing. Cambridge University Press, 2007.
23. *Tietze U., Schenk Ch., Schmid E.* Electronic Circuits: Design and Applications. Springer-Verlag, 1991.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.382

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРПОЛЯЦИИ В МИКРОСХЕМЕ СЧИТЫВАНИЯ СИГНАЛОВ GEM ДЕТЕКТОРОВ

© 2021 г. В. В. Шумихин^{а, *}, Э. В. Аткин^а, Д. А. Азаров^а, П. Ю. Иванов^а, Д. Д. Норманов^а

^а Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (НИЯУ МИФИ),
Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: vvshumikhin@mephi.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 28.10.2020 г.

Принята к публикации 28.10.2020 г.

Приводятся результаты проектирования специализированной интегральной микросхемы, предназначенной для считывания сигналов GEM детекторов. Микросхема имеет встроенную цифровую систему обработки сигналов, предназначенную для вычисления максимальной амплитуды сигнала (входного заряда) и основанную на принципе интерполяции. Применение интерполяции позволило вычислять максимальную амплитуду заряда с точностью 1.5 МЗР при использовании встроенного 10-битного АЦП с максимальной частотой преобразования 25 МГц для усилителя-формирователя с временем достижения максимума 320 нс. Микросхема разработана по КМОП технологии UMC MMRF 180 нм.

DOI: 10.31857/S0544126921050069

ВВЕДЕНИЕ

В считывающей электронике, предназначенной для амплитудных измерений, существует несколько известных подходов к поиску пика сигнала:

1) аналоговое пиковое детектирование [1]. Недостатками аналогового детектирования пика являются: наличие статических ошибок, высокая потребляемая мощность пикового детектора, наличие мертвого времени, а также необходимость в цифровом преобразовании значения максимума для последовательной передачи данных по высокоскоростным интерфейсам;

2) использование сгенерированного сигнала “время над порогом” [2], который дает как отметку начала, так и прогнозирование амплитуды сигнала по его длительности. Недостатками такого подхода являются относительно невысокая линейность и точность обнаружения пика;

3) использование высокоскоростного АЦП и нахождение пика путем выбора максимального значения из полученных отсчетов [3]. Точность определения пика напрямую зависит от быстродействия АЦП. Для обработки быстрых сигналов требуется АЦП с очень высокой скоростью. Например, для обработки максимального сигнала с временем пика формирования 100 нс необходим АЦП с частотой дискретизации более 100 МГц при разрешении 10 бит [4, 5];

4) использование высокоскоростного АЦП и передача всех отсчетов в систему удаленной обработки для вычисления пика сигнала с помощью

программного обеспечения [6]. Преимущество такого подхода — снижение требований к быстродействию АЦП. Также этот подход имеет ряд преимуществ перед другими, поскольку передача необработанных данных позволяет сохранить гибкость дальнейшей обработки цифрового сигнала. Недостатком такого подхода является необходимость передачи огромного количества данных из микросхемы считывания во внешнюю систему обработки данных. В современных экспериментах поток данных от одной многоканальной микросхемы легко достигает нескольких Гбит/с, что делает электронику более сложной и дорогой.

В статье описывается подход, основанный на технике интерполяции. Использование интерполяции для вычисления пика сигнала внутри микросхемы, позволяет значительно уменьшить поток выходных данных, сохраняя точность обнаружения пика, одновременно снижая требования к скорости АЦП.

СТРУКТУРА МИКРОСХЕМЫ

Микросхема предназначена для считывания сигналов GEM детекторов [7]. Прототип имеет 8 аналоговых каналов считывания с дифференциальной структурой для повышения помехоустойчивости. Сигнал в каждом канале оцифровывается 10-битным АЦП последовательного приближения с частотой дискретизацией 25 МГц и после обрабатывается интерполятором. Данные из всех восьми каналов сериализуются и переда-

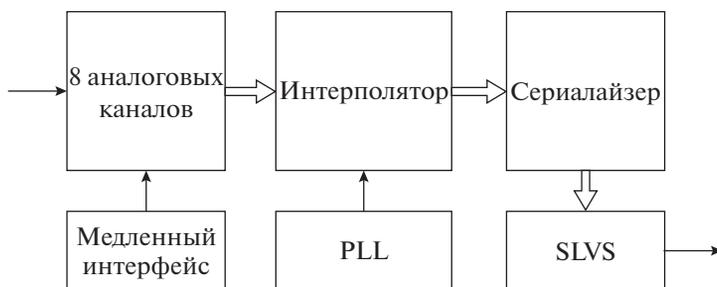


Рис. 1. Структурная схема микросхемы.



Рис. 2. Структура канала.

ются по SLVS интерфейсу [8] с частотой 320 МГц. Для управления микросхемой используется медленный интерфейс. Упрощенная структура микросхемы приведена на рис. 1.

АНАЛОГОВЫЙ КАНАЛ

Аналоговый канал имеет дифференциальную структуру, начиная с выхода зарядочувствительного усилителя (ЗЧУ) (см. рис. 2). Зарядовый сигнал с детектора преобразуется в напряжение, фильтруется усилителем-формирователем и обрабатывается АЦП.

Зарядочувствительный усилитель реализован по архитектуре телескопического каскода с дополнительным (boosting) усилителем. Для обеспечения низкого уровня шума, в качестве входного транзистора, выбран n-канальный МОП транзистор с эквивалентной шириной 3 мм и длиной 300 нм. Ток, протекающий через входной транзистор равен 1.5 мА. Коэффициент передачи определяется емкостью обратной связи 500 фФ. Для разряда емкости используется резистор 500 кОм. Псевдодифференциальный выход ЗЧУ обеспечивается применением фильтра низких частот, построенным на псевдорезисторе. Более подробно схема описана в статье [9].

Усилитель-формирователь (УФ) представляет из себя интегратор второго порядка, построенный на двух полностью дифференциальных усилителях, формирующих выходные сигналы относительно напряжения 0.9 В, равного половине напряжения питания. УФ имеет изменяемую постоянную времени 210 и 320 нс.

Ключ выполняет функцию переключения сигналов при изменении полярности входного сигнала. Дополнительный усилитель обеспечивает

усиление сигнала для увеличения размаха сигнала на входе АЦП.

Эквивалентный шумовой заряд канала составляет 1000 эл при паразитной емкости детектора 50 пФ. Потребляемая мощность аналоговой части канала 4 мВт. Канал рассчитан на работу с сигналами обеих полярностей с динамическими диапазоном до 100 фКл.

АЦП построен по архитектуре последовательного приближения MCS (англ. MergedCapacitor-Switching) [10]. Применение архитектуры MCS позволяет сократить время преобразования на 1 такт и уменьшить площадь матрицы АЦП в 2 раза по сравнению с традиционной архитектурой. АЦП имеет дифференциальный вход. АЦП имеет разрядность 10 бит и частоту дискретизации 25 МГц. Потребляемая мощность АЦП составляет 1 мВт. Запуск начала преобразования задается внешним сигналом. Цифровые сигналы с выхода АЦП поступают на вход интерполятора.

ИНТЕРПОЛЯТОР

Интерполяция позволяет найти функцию кривой, которая проходит через заданный набор точек. Зная функцию, можно вычислить промежуточные значения вблизи ожидаемого пика сигнала. Для выбора алгоритма интерполяции было рассмотрено несколько известных алгоритмов интерполяции. Для реализации была выбрана интерполяция полиномами Лагранжа. Подробно интерполятор описан в [5].

Данные поступающие из АЦП в интерполятор синхронизируются и записываются в кольцевой буфер на 6 слов. При совпадении данных с шаблоном соотношения амплитуд сигналов: $PTS [0] < PTS [1] < PTS [2] \geq PTS [3] > PTS [4] > PTS [5]$,

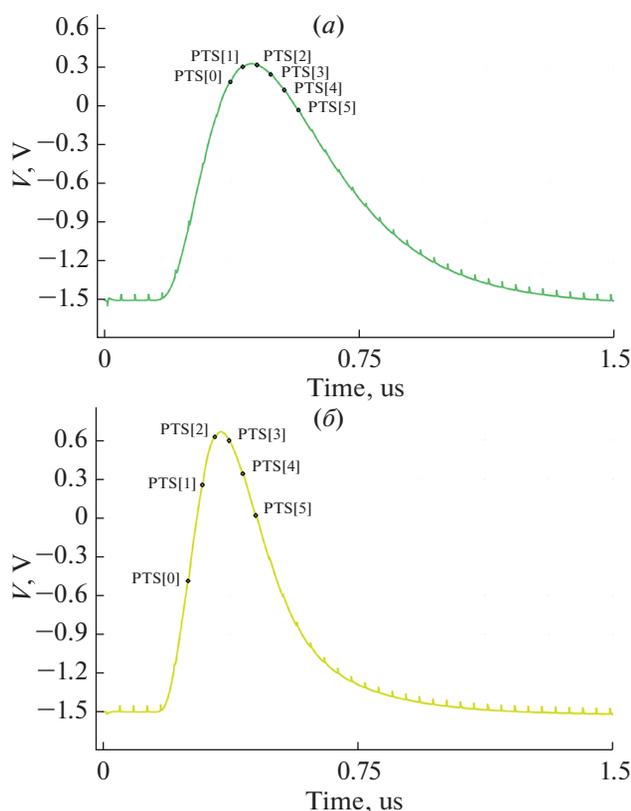


Рис. 3. Выход усилителя-формирователя: (а) – 320 нс УФ; (б) – 210 нс УФ.

где $PTS[i]$ – отсчеты АЦП, интерполятор вычисляет значения в промежуточных точках, между отсчетами $PTS[1]$ и $PTS[3]$. Для достижения требуемого уровня точности в один младший значащий разряд (МЗР) значения вычисляются в трех промежуточных точках между соседними отсчетами. Это позволяет повысить фактическую частоту дискретизации АЦП в 4 раза. Далее в цикле происходит сравнение вычисленного значения с предыдущим максимальным, и после того как текущее значение окажется меньше предыдущего, цикл поиска максимума останавливается.

Интерполятор имеет 12 битный выход, что позволяет улучшить разрешение системы. Дополнительной функцией интерполятора является определение времени достижения максимума, по которому в удаленной системе можно вычислить время прихода сигнала, так как постоянная времени усилителя-формирователя известна. Разрешение определения временной метки составляет 10 нс ($1/(\text{частота дискретизации АЦП} \cdot 4)$). Потребляемая мощность интерполятора составляет 4 мВт.

На рис. 3 показан выход усилителя-формирователя (вход АЦП) с обозначенными отсчетами, которые берутся для вычисления максимальной амплитуды сигнала интерполятором. Разница между реальной максимальной амплитудой сиг-

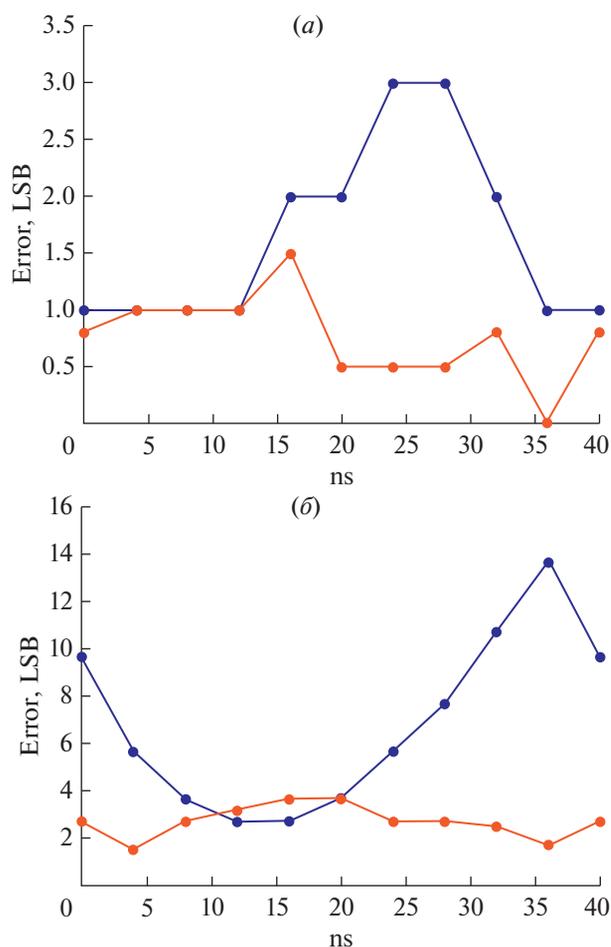


Рис. 4. Ошибка определения максимума (синяя линия – пиковый детектор, красная линия – интерполятор): (а) 320 нс УФ; (б) 210 нс УФ.

нала и максимальным отсчетом АЦП составляет 10 мВ, для УФ с временем достижения максимума 320 нс и 34 мВ для УФ с временем достижения максимума 210 нс, что соответствует ошибке в определении максимума в 2.8 и 9.5 МЗР соответственно. На рис. 4 показана ошибка в определении максимума интерполятором и ошибка, полученная при сравнении реальной максимальной амплитуды сигнала и максимального значения в выборке отсчетов АЦП в зависимости от сдвига пика сигнала относительно старта преобразования. Для сигнала усилителя-формирователя временем достижения максимума 320 нс максимальная ошибка определения пика уменьшилась с 3 до 1.5 МЗР, а для УФ 210 нс с 13.7 до 3.7 МЗР.

Интерполятор был апробирован в составе интегральной специализированной микросхемы для считывания сигналов GEM детекторов. Микросхема спроектирована по КМОП технологии с проектной нормой 180 нм компании UMC (Тайвань). Микросхема содержит 8 каналов считыва-

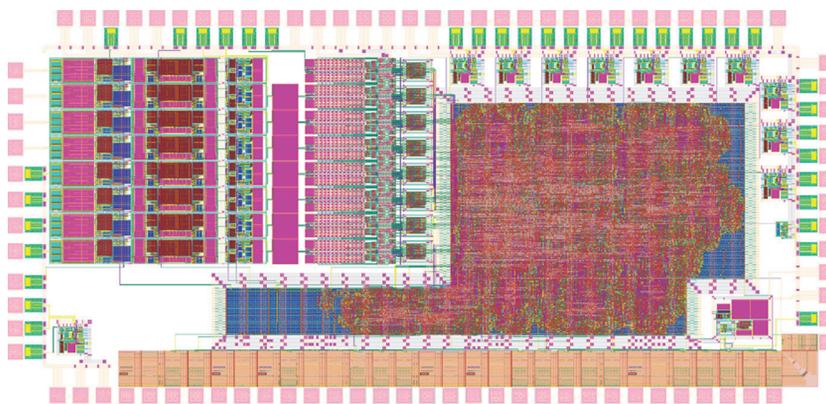


Рис. 5. Топология микросхемы.

ния, интерполятор для каждого канала, сериалайзер, выходные интерфейсы SLVS и PLL для задания тактового сигнала 320 МГц. Топология микросхемы представлена на рис. 5. Размер кристалла 3240×1525 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена многоканальная специализированная интегральная микросхема, предназначенная для съема сигнала с GEM детектора и определения его максимальной амплитуды. Для определения максимума сигнала использован интерполятор, обеспечивающий точность 1.5 МЗР при использовании 10 битного АЦП с частотой дискретизации 25 МГц, для сигнала с временем достижения максимума 320 нс и 3.7 МЗР для сигнала с временем достижения пика 210 нс. Микросхема разработана и изготовлена по КМОП технологии УМС MMRF 180 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 18-79-10259.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iakovidis G. et al.* VMM – An ASIC for Micropattern Detectors // The European Physical Journal Conferences 174:07001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201817407001>
2. *Wong W.S. et al.* Introducing Timepix2, a frame-based pixel detector readout ASIC measuring energy deposition and arrival time // Radiation Measurements V. 131. February 2020, 106230.
3. *Kasinsky et al.* STS-XYTER, a high count-rate self-triggering silicon strip detector readout IC for high resolution time and energy measurements // 2014 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), Seattle, WA. 2014. P. 1–6, <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2014.7431048>.
4. *Шумихин В.В. и др.* Интерполятор для определения амплитуды сигнала в считывающей детекторной электронике // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 1. С. 46–51.
5. *Shumikhin V.V. et al.* Implementation of the interpolator for signal peak detection in read-out ASIC // 2020 JINST 15 C01017.
6. *Adolfsson J. et al.* SAMPA Chip: the New 32 Channels ASIC for the ALICE TPC and MCH Upgrades // J. Instrumentation. April, 2017. V. 12.
7. *Sauli F.* GEM: A new concept for electron amplification in gas detectors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, V. 386. Is. 2–3. 21 February 1997. P. 531–534.
8. JEDEC Standard JESD8-13 2001 Scalable Low-Voltage Signaling for 400 mV (SLVS-400) (Solid State Technology Association, Printed in U.S.A.).
9. *Аткин Э.В., Шумихин В.В.* Зарядочувствительный усилитель с псевдодифференциальным выходом // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 3. P. 236–240.
10. *Hariprasath V. et al.* Merged capacitor switching based SAR ADC with highest switching energy-efficiency // Electronics Letters 2010. V. 46. Is. 9.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.3.08:621.3.089.2:621.311.6

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ШУМОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНВЕРТОРНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ SEPIC/CUCK С БИПОЛЯРНЫМ ВЫХОДОМ

© 2021 г. В. П. Бабенко^а, В. К. Битюков^{а, *}

^аМИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),
Просп. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*E-mail: bitukov@mirea.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Представлены результаты исследования комбинированного импульсного преобразователя постоянного входного напряжения в биполярное выходное по повышающе-понижающей топологии SEPIC-Cuck, особенностей коммутационных процессов в переходных режимах работы. Схемотехническое моделирование позволило уточнить характеристики коммутационных процессов, оценить параметры пульсаций входного тока, сформулировать рекомендации по выбору элементов преобразователей и формированию сигналов управления.

Ключевые слова: конвертор, повышающе-понижающий преобразователь, Boost-Buck, SEPIC, Cuck, моделирование, коммутационные процессы, параметры, сигналы управления

DOI: 10.31857/S0544126921040025

ВВЕДЕНИЕ

При разработке мобильных устройств с батарейным питанием от однополярного источника часто возникает необходимость обеспечить аналоговые микроэлектронные устройства двумя разнополярными напряжениями, положительным и отрицательным, близкими по номиналу и с небольшими нагрузочными токами. В условиях, когда в процессе работы у источника батарейного питания напряжение изменяется в значительных пределах, используются конверторные (понижающие/повышающие) DC/DC преобразователи, обладающие свойством как повышать, так и понижать выходное напряжение относительно входного [1]. Комбинация преобразователей, построенных по топологиям SEPIC и Cuck, также привлекает внимание разработчиков низковольтной микросети постоянного тока биполярного типа для питания микроэлектронных устройств с использованием возобновляемых источников электроэнергии, выходное напряжение или частота у которых изменяется в широких пределах [2].

Традиционно повышающе-понижающие преобразователи состоят из двух секций: входной и выходной, между которыми включен разделительный конденсатор. Схемотехника секций содержит элементы типового понижающего, повышающего и инвертирующего преобразователя. В

более простых асинхронных топологиях конверторов используется один активный (транзистор) и один пассивный (диод) ключевой элемент. Синхронные топологии обладают лучшими характеристиками. Но управление всем многообразием транзисторных ключевых элементов конвертора усложняет его схемотехнику, что конечно отражается и на стоимости. Для получения выходного биполярного напряжения из входного однополярного напряжения интересным решением, особенно в условиях, когда напряжение питания изменяется в значительных пределах, является комбинация однополярных конверторных преобразователей неинвертирующего SEPIC и инвертирующего Cuck, у которых входная секция идентична топологии повышающего DC/DC преобразователя. Это позволяет упростить схемотехнику исследуемого комбинированного преобразователя SEPIC/Cuck.

1. СХЕМОТЕХНИКА

Базовые топологии однополярных повышающе-понижающих преобразователей SEPIC (Single Ended Primary Inductance Converter-преобразователь с несимметрично нагруженной первичной индуктивностью) и Cuck или uc (по имени автора доктора Slobodan Cúuk из Калифорнийского технологического института, в русской

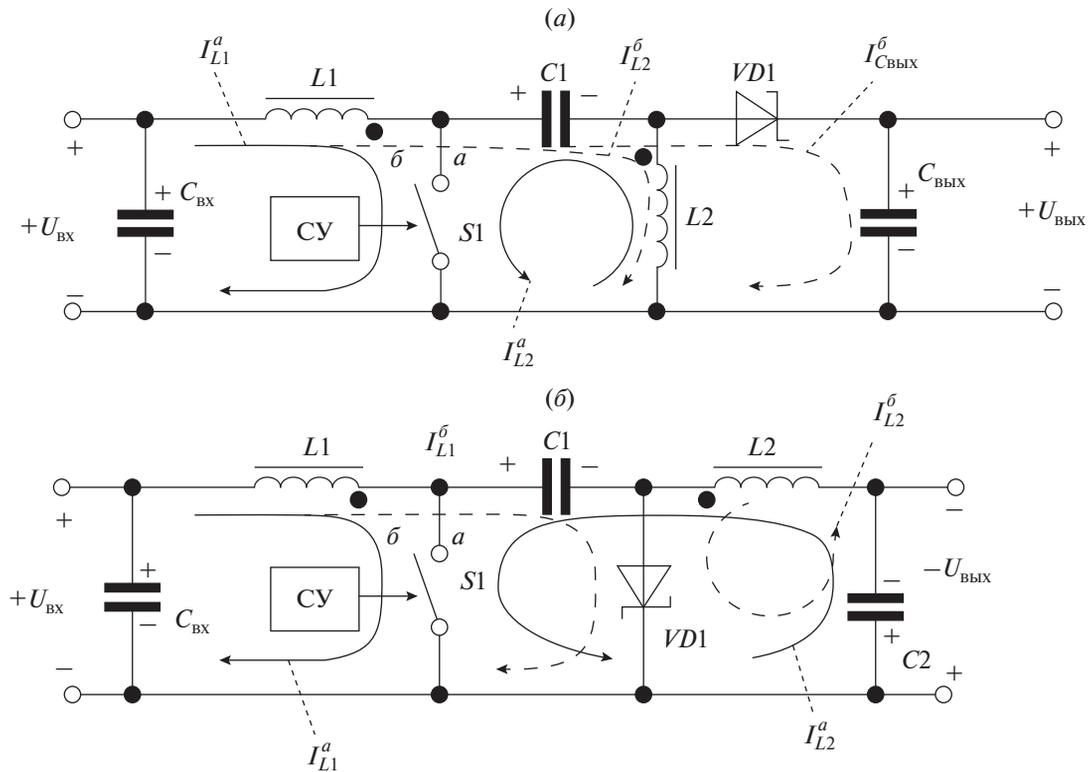


Рис. 1. Базовые топологии однополярных повышающе-понижающих преобразователей: *a* – неинвертирующий SEPIC; *б* – инвертирующий Cuck.

транскрипции встречается как Кук или Чук) приведены на рис. 1.

Структурно повышающе-понижающие преобразователи (рис. 1), представляют собой последовательно соединенные секции повышающего (входная секция) преобразователя, коммутируемые активным ключом *S1* (обычно MOSFET транзистор), и выходной секции, понижающей или инвертирующей, коммутируемой в асинхронной топологии диодным ключом *VD1* (диод Шоттки). Разделительный (“летающий”) конденсатор *C1*, включенный между секциями препятствует прохождению постоянного тока со входа на выход, а также участвует в накоплении энергии и ее перекачке из входной секции в выходную. Топологии SEPIC и Cuck отличаются лишь порядком включения дросселя *L2* и диодного ключа *VD1*.

Процессы преобразования электрической энергии в рассматриваемых преобразователях имеют много общего и состоят из двух сменяющих друг друга фаз – фазы накопления энергии в дросселе входной секции *L1* при замкнутом ключе *S1* и фазы перекачки энергии из дросселя *L1* в выходную секцию и нагрузку при разомкнутом ключе *S1*.

В первой фазе работы преобразователя (рис. 1) на интервале времени $t_{вкл}$, когда ключ *S1* замкнут (положение *a*), через дроссель *L1* протекает линейно нарастающий ток I_{L1}^a (показан сплошной

линией), в магнитном поле дросселя *L1* накапливается электромагнитная энергия. При этом диод *VD1* обратнo смещен положительным напряжением $U_{вых}$, приложенным к катоду *VD1* (рис. 1*a*), и отрицательным – к аноду (рис. 1*б*), что поддерживает его в запертом состоянии. Конденсатор *C1*, заряженный на предыдущей фазе, разряжается током I_{L2}^a (сплошная линия) через дроссель *L2* и замкнутый ключ *S1*, вследствие чего энергия, накопленная в конденсаторе *C1*, перекачивается в энергию дросселя *L2*.

Во второй фазе работы преобразователя на интервале времени $t_{выкл}$, когда ключ *S1* разомкнут (положение *б*), ЭДС самоиндукции дросселя *L2* открывает диод *VD1* (рис. 1). Токм $I_{L2}^б$ (пунктирная линия) энергия дросселя *L2* перекачивается в конденсатор $C_{вых}$. Причем в случае схемы инвертирующего преобразователя (рис. 1*б*) токи I_{L2}^a и $I_{L2}^б$ на обеих фазах работы направлены в одну сторону и дозаряжают выходной конденсатор $C_{вых}$, снижая уровень пульсаций выходного напряжения. Напряжение на выходе $U_{вых}$ имеет полярность положительную в случае SEPIC (рис. 1*a*) и отрицательную – в случае Cuck (рис. 1*б*). Управление значением выходного напряжения и его стабилизацией выполняется контроллером (схемой управ-

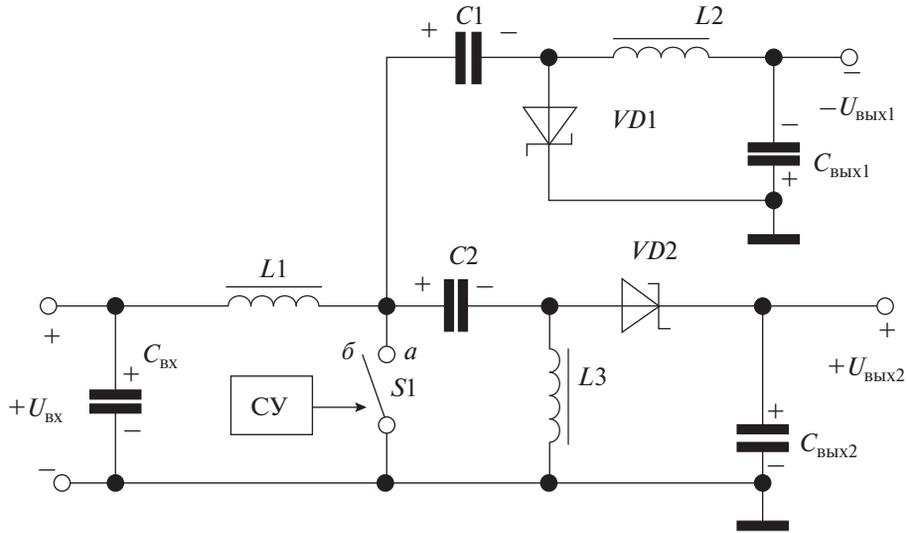


Рис. 2. Схема повышающе-понижающего конвертора SEPIC/Cuck с биполярным выходом.

ления (CY)), формирующим импульсы управления активным ключом с постоянным периодом повторения импульсов $T = t_{\text{вкл}} + t_{\text{выкл}} = 1/F$, где F – частота, и регулируемым интервалом времени $t_{\text{вкл}}$, когда ключ замкнут. Коэффициент преобразования $U_{\text{вых}}/U_{\text{вх}}$ обоих преобразователей зависит от коэффициента заполнения импульсной последовательности D (Duty ratio) [1]

$$\frac{U_{\text{вых}}}{U_{\text{вх}}} = \frac{D}{(1-D)},$$

$$\text{где } D = \frac{t_{\text{вкл}}}{t_{\text{вкл}} + t_{\text{выкл}}} = \frac{t_{\text{вкл}}}{T}.$$

Поскольку преобразователи SEPIC и Cuck имеют одинаковый мгновенный рабочий цикл $t_{\text{вкл}}$, представленная на рис. 2 упрощенная топология конвертора с биполярным выходом на основе объединения обеих конфигураций SEPIC и Cuck, позволяет использовать активный коммутационный узел общим для обоих преобразователей. Входная секция конвертора является общей и выполнена по схеме повышающего DC/DC преобразователя на базе дросселя $L1$ и активного ключа $S1$. Выходные секции конвертора различны для положительного и отрицательного выхода и отделены от входной секции разделительными конденсаторами $C1$ и $C2$. Выходная секция отрицательного выходного напряжения, выполненная на элементах $L2$ и $VD1$, соответствует топологии Cuck, а выходная секция положительного выходного напряжения, выполненная на элементах $L3$ и $VD2$, соответствует топологии SEPIC.

Если полагать, что конверторы SEPIC и Cuck работают без потерь и в режиме непрерывной проводимости, а также величина пульсаций вы-

ходного тока и напряжения мала по сравнению с их соответствующими величинами постоянного тока, то для обоих выходов преобразователей, положительного и отрицательного, преобразование будет идентичное по абсолютной величине в соответствии с уравнением:

$$|U_{\text{вых}}| = |U_{\text{вх}}| \frac{D}{1-D} \quad \text{и} \quad I_{\text{вых}} = I_{\text{вх}} \frac{D}{1-D}.$$

Несомненным достоинством топологии конвертора SEPIC/Cuck (рис. 2) является симметричность обоих каналов преобразования, возможность обойтись единым для обоих каналов активным ключом $S1$ и, что немаловажно, нижнего уровня [7], что заметно упрощает и удешевляет схему управления. Недостатки комбинации SEPIC/Cuck связаны с использованием пассивных ключей на диодах $VD1$ и $VD2$ (обычно диоды Шоттки), являющихся источником потерь в преобразователе и ухудшающими эффективность работы.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНВЕРТОРОВ НА ДРОССЕЛЯХ БЕЗ МАГНИТНОЙ СВЯЗИ

Для анализа процессов и факторов, влияющих на эффективность работы преобразователя, использовалось схемотехническое моделирование в среде Electronics Workbench (EWB), что обусловлено спецификой поставленной задачи. Программа EWB отличается удобным, интуитивно понятным интерфейсом, имеется обширная библиотека аналоговых и цифровых электронных компонентов, в том числе мощных MOSFET транзисторов, что открывает возможность схемотехнического моделирования силовых устройств [3, 4].

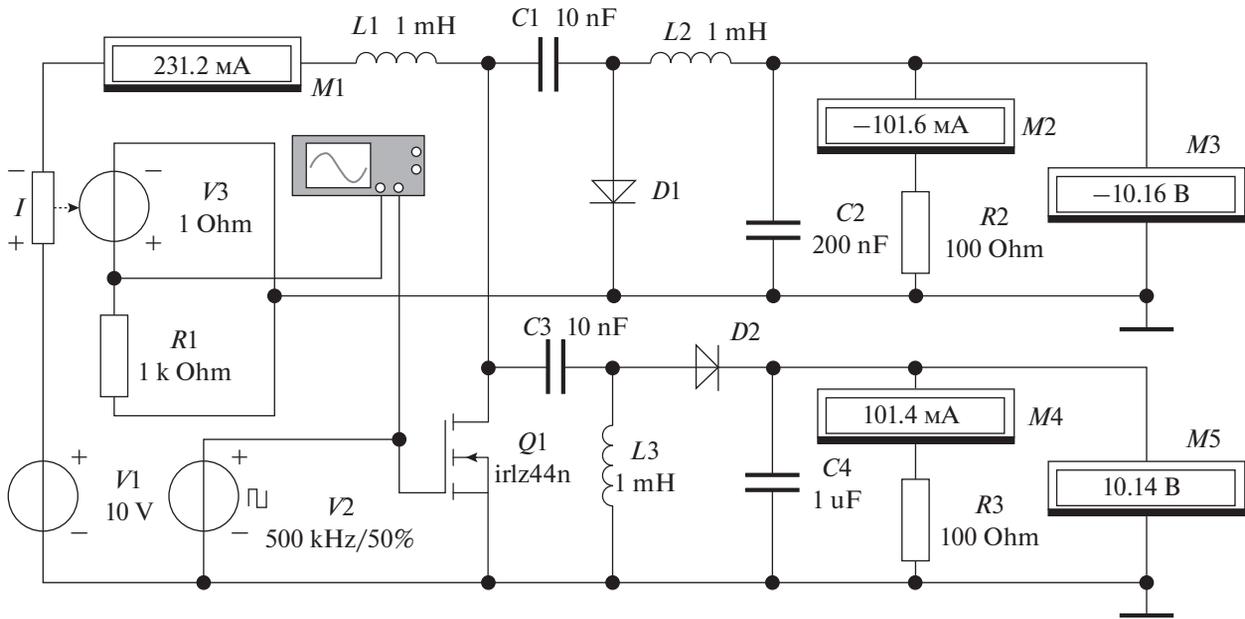


Рис. 3. Электрическая схема моделирования преобразователя SEPIC/Cuck.

В данной работе использованы результаты ранее опубликованных работ по исследованию силовых ключей MOSFET из библиотеки EWB [3, 4] в статическом и динамическом режиме и сопоставление их с соответствующими данными Data-sheet.

Схема для моделирования конвертора SEPIC/Cuck приведена на рис. 3. Ключ $Q1$ (MOSFET) коммутирует ток входного источника питания $I1$ с частотой тактовых импульсов, задаваемых генератором $V2$. Выходная секция преобразователя Cuck содержит элементы $L2$, $D1$, а секция SEPIC – $L3$, $D2$. Измерительными приборами $M2$ – $M5$ выполняется контроль постоянных составляющих выходного тока и напряжения. Измерения пульсаций выходного напряжения проводилось осциллографом.

Входной ток контролировался двумя способами. Постоянная составляющая входного тока измерялась амперметром $M1$. Для контроля формы входного тока (пульсаций) использовался преобразователь ток-напряжения $V3$ (Current Controlled Voltage Source), обеспечивающий преобразование тока, протекающего через датчик тока в напряжение на резисторе $R1$ относительно “земли”, пропорциональное измеряемому току, которое регистрировалось осциллографом.

На рис. 4 приведены осциллограммы сигналов. Согласно Datasheet n -канальный транзистор $Q1$ типа irlz44n из библиотеки ntnl (Infineon Technologies) имеет пороговое напряжение на затворе 2 В. Но для полного отпираания транзистора требуется напряжение на затворе порядка 10 В

[3], что обеспечивается установкой опций генератора импульсов $V2$ (рис. 4а).

Выходное напряжение положительного и отрицательного канала преобразователя содержит постоянную составляющую выходного напряжения, измерение которого выполнялось вольтметрами $M3$ ($U_{\text{вых-}}$) и $M5$ ($U_{\text{вых+}}$). Форма пульсаций выходного напряжения (рис. 4в, г), регистрируемая осциллографом, зависела от тока нагрузки и емкости конденсатора выходного фильтра. Уровень пульсаций выходного напряжения на выходе преобразователя Cuck был значительно ниже, чем на выходе преобразователя SEPIC. Это объясняется особенностями функционирования преобразователя Cuck, когда выходной ток протекает непрерывно и одного направления, как на этапе замкнутого ключа, так и разомкнутого. Приблизительно одинаковый уровень пульсаций выходного напряжения порядка 30 мВ (при выходном напряжении $U_{\text{вых}} = \pm 10$ В) достигался лишь подбором емкости конденсаторов фильтра: $C2 = 200$ нФ для отрицательного выхода и $C3 = 1$ мкФ для положительного выхода. Входной ток преобразователя также содержит две компоненты: постоянную составляющую 231 мА (амперметр $M1$) значительно превышающую пульсацию тока около 20 мА (рис. 4б) на частоте тактовых импульсов. Спектр гармоник входного тока, полученный при моделировании в режиме Analysis Fourier, приведенный на рис. 5, показал, что основная шумовая компонента входного тока (~ 8 мА) сосредоточена в первой гармонике на частоте 500 кГц.

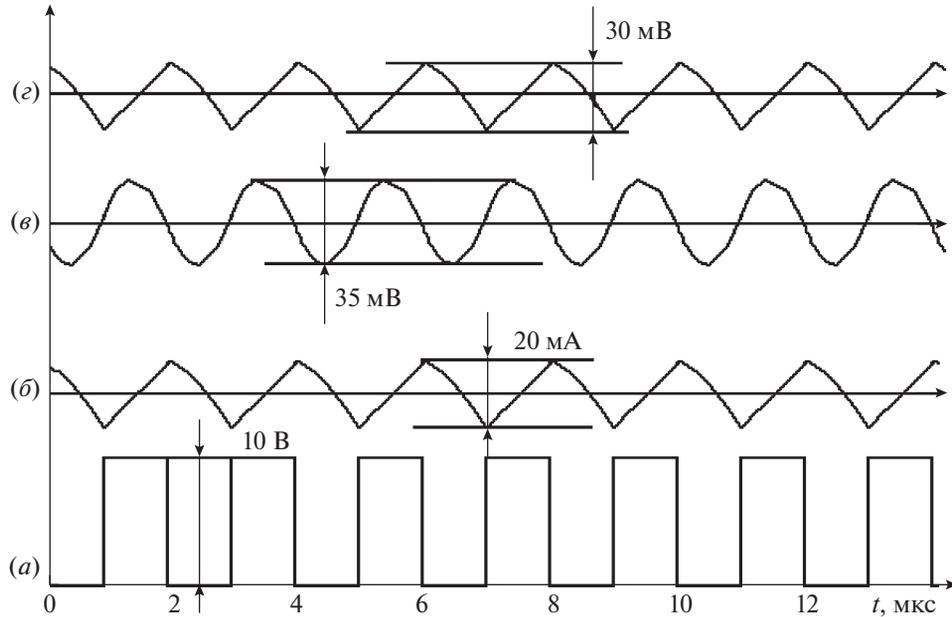


Рис. 4. Временные диаграммы: *a* – тактовые импульсы; *б* – пульсации входного тока. Пульсации выходного напряжения: *в* – канал SEPIC; *г* – канал Cuck.

Нагрузочные характеристики положительного ($U_{\text{вых}+}$) и отрицательного ($U_{\text{вых}-}$) каналов практически идентичны (рис. 6б). Дифференциальная рассогласованность выходного напряжения не превышала 10 мВ в широком диапазоне изменения тока нагрузки. Нагрузочная характеристика при токах нагрузки в диапазоне от 50 до 500 мА имеет падающий характер, соответствующий динамическому сопротивлению $R_i = \left| \frac{\Delta U_{\text{вых}}}{\Delta I_n} \right| \approx 15$ Ом. Изменением коэффициента заполнения импульсов D регулировалось выходное напряжение по обоим каналам, но и при этом дифференциальная рассогласованность каналов была менее 10 мВ (рис. 5б).

КПД в широком диапазоне выходных токов превышал 0.9 и лишь при малых токах нагрузки (менее 10 мА) снижался до 0.8. Это объясняется тем, что основные потери преобразования связаны с потерями на диодах $VD1$ и $VD2$, точнее с “пяткой” на их ВАХ, величина которой практически не зависит от протекающего тока и при малых токах нагрузки существенно увеличивает потери.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНВЕРТОРОВ НА МАГНИТОСВЯЗАННЫХ ИНДУКТИВНОСТЯХ

В последнее время производители индуктивных элементов расширили номенклатуру магнитосвязанных индуктивностей, намотанных на общий сердечник. Такое решение позволяет улучшить массогабаритные и стоимостные характеристики

преобразователя, а также повысить их КПД [5]. Эффективность конвертора SEPIC/Cuck, выполненного на магнитосвязанных индуктивностях, проверялась по схеме, показанной на рис. 7.

В качестве индуктивного элемента $T1, T2$ использовался библиотечный компонент Nonlinear Transformer с широкими возможностями настройки параметров. Было выбрано одинаковое количество витков (20) первичной и вторичной обмотки. Особое внимание потребовала настройка индуктивностей рассеяния трансформатора. Недостаточная величина индуктивности рассеяния (менее 10^{-6} Гн) приводила к существенным колебательным процессам на входном токе преобразователя и ошибкам моделирования. В остальных временные диаграммы и характеристики мало отличались от результатов исследования схемы на дискретных индуктивностях (рис. 3).

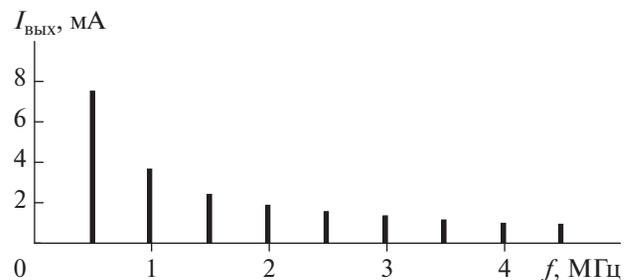


Рис. 5. Спектр гармоник входного тока.

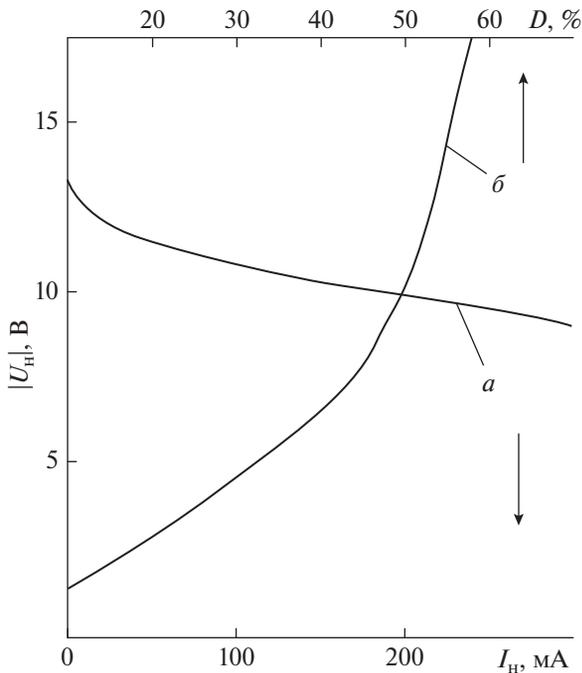


Рис. 6. Характеристики конвертора SEPIC/Cuck, идентичные для положительного и отрицательного выхода: *a* – нагрузочная (зависимость выходного напряжения от тока нагрузки); *б* – регулировочная (зависимость выходного напряжения от коэффициента заполнения импульсов *D*).

Практически все основные производители преобразовательной электроники предлагают свои схемотехнические решения конверторов SEPIC/Cuck на своей элементной базе, обычно с использованием контроллеров повышающих DC/DC преоб-

разователей [6, 7]. Один из вариантов конвертора с биполярным выходным напряжением SEPIC/Cuck на базе DC/DC контроллера ADP1613 (Analog Device) приведен рис. 8 [8].

Конвертор с биполярным выходным напряжением топологии SEPIC/Cuck представляет собой повышающий импульсный преобразователь постоянного напряжения с ШИМ управлением и внутренним *n*-канальным MOSFET ключом на ток до 2.0 А и внутренним генератором, частота которого задается цепочкой *C2, C3, R1* в диапазоне 300–1000 кГц. Регулировка и стабилизация выходного напряжения выполняется лишь по положительному каналу $U_{\text{вых+}}$, уровень которого устанавливается делителем в цепи отрицательной обратной связи *R2, R3*. Но так как отрицательный канал является зеркальной копией положительного, то поддерживается хорошая перекрестная стабилизация обоих выходов. При параметрах, приведенных на рис. 8, тактовая частота преобразования составляла 400 кГц, а выходное напряжение ± 12 В при выходном токе до 0.4 А.

Для снижения пульсаций выходного напряжения по каналу $U_{\text{вых-}}$ используется дополнительный низкочастотный фильтр на элементах *L1, C7, C8*. Канал $U_{\text{вых-}}$ имеет меньший уровень пульсаций по сравнению с каналом $U_{\text{вых+}}$, что дает возможность обойтись более простой фильтрацией лишь конденсатором *C6*. Резистор *R4* ограничивает величину входного тока преобразователя и защищает его при нештатных ситуациях.

В контроллере предусмотрена защита от перегрузки по току, отключение при перегреве. Входное напряжение $U_{\text{вх}} = 2.5\text{--}20$ В.

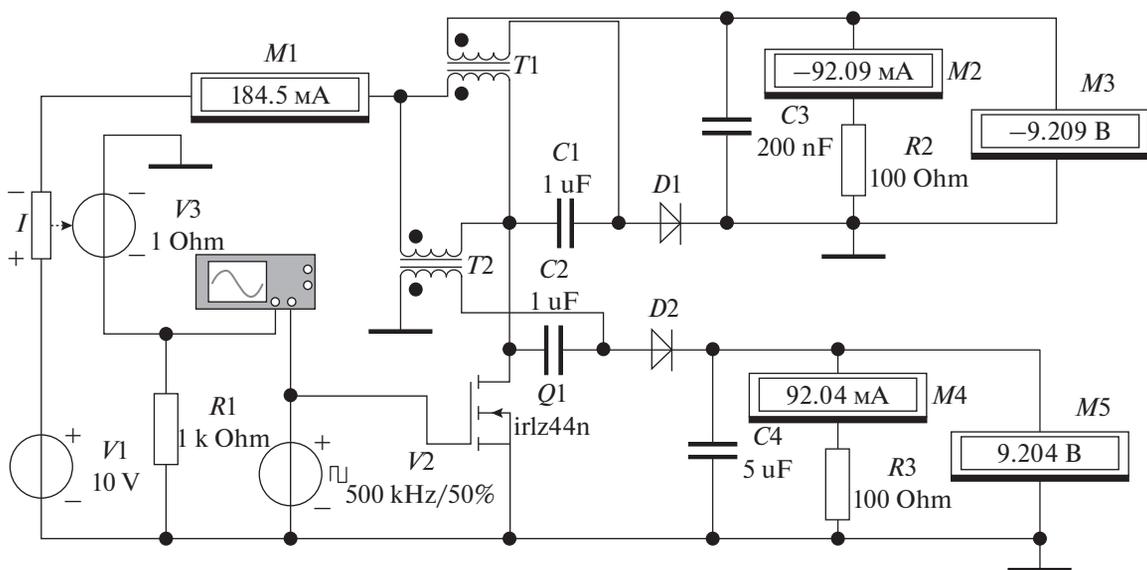


Рис. 7. Схема моделирования гибридного конвертора SEPIC/Cuck на магнитосвязанных индуктивностях.

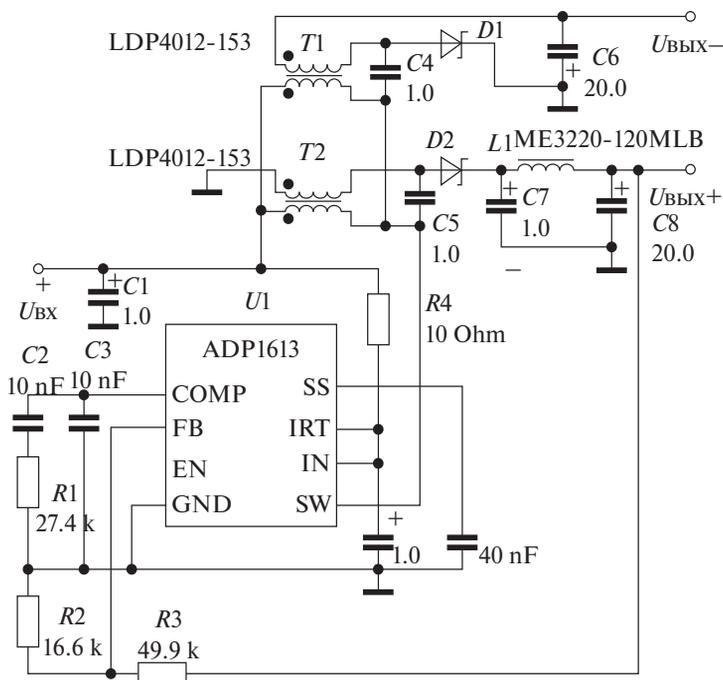


Рис. 8. Схема конвертера SEPIC/Cuk с биполярным выходным напряжением на контроллере ADP1613.

ВЫВОДЫ

Моделирование энергетических характеристик (нагрузочных, регулировочных) и шумовых (спектр пульсаций входного тока) повышающе-понижающего преобразователя, построенного по топологии SEPIC/Cuk, подтвердило хорошую идентичность каналов положительного и отрицательного выходного напряжения. Дифференциальное различие напряжений обоих выходов при изменении тока нагрузки и коэффициента заполнения импульсов не превышало 0.1%. Входной ток практически постоянный с небольшим уровнем пульсаций (менее 2.5%) без коротких бросков тока, характерных для импульсных устройств. Основная энергия шума сосредоточена в первой гармонике на частоте преобразования и сравнительно просто ослабляется входным конденсатором фильтра. Моделирование нагрузочных и регулировочных характеристик не выявило заметного влияния схемотехники конвертера на дросселях без магнитной связи и с магнитной связью. Но при использовании магнитосвязанных индуктивностей недопустимо использовать трансформаторы с сильной магнитной связью между обмотками, у которых коэффициент связи между обмотками может достигать 0.99. Высокую эффективность преобразования, при низком уровне пульсаций входного тока, можно обеспечить лишь при использовании специальных магнитосвязанных индуктивностей с малым коэффициентом связи (индуктивность рассеивания не менее 1 мкГн).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Битюков В.К., Симачков Д.С., Бабенко В.П.* Источники вторичного электропитания. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Инфра-Инженерия, 2019. 376 с.
2. *Ferrera M.B., Litrán Salvador P., Duran E., Marquez Jose Manuel Andujar.* A SEPIC-Cuk Converter Combination for Bipolar DC Microgrid Applications // Conference: March 2015, IEEE International Conference on Industrial Technology At: Seville Volume: Proceedings of the 2015 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT). P. 884–889.
3. *Бабенко В.П., Битюков В.К.* Имитационное моделирование процессов переключения силовых полевых транзисторов в программе Electronics Workbench // Радиотехника и электроника. 2019. Т. 64. № 2. С. 199–205.
4. *Бабенко В.П., Битюков В.К., Кузнецов В.В., Симачков Д.С.* Моделирование статических и динамических потерь в MOSFET-ключках // Российский технологический журн. 2018. Т. 6. № 1. С. 20–39.
5. *Макаренко В.* О применении связанных катушек индуктивности в DC/DC-преобразователях, часть 1 // Электронные компоненты и системы. 2013. № 8. С. 24–29.
6. *Plasoianu Gheorghe.* SEPIC/Cuk converter sprouts second output // EDN Notes. May 1. 2017. <https://www.edn.com/sepic-cuk-converter-sprouts-second-output/>
7. *Designing a Boost-Buck(Cuk) Converter with the HV9930/AT9933* // Supertex Inc. AN-H51, 1–15 pp. <http://supertex-i.ru/doc/AT9933.pdf>
8. *Томпсетт Кевин.* Улучшенная топология для формирования биполярного питания из одного входного напряжения // Электронные компоненты. 2012. № 3. С. 67–73.