

ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

# КРЕМНИЕВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

ФИЗИКА  
ТЕХНОЛОГИЯ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Монография*

Под общей редакцией В.И. Рудакова

Ярославль  
«Индиго», 2014

УДК 621.382

ББК 38.852

К 79

Авторы: А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая, А.В. Проказников, Н.А. Аржанова, О.С. Трушин, Н.И. Барабанова, В.И. Рудаков, В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара, Е.С. Горлачев, С.П. Зимин, В.Ф. Бочкарев, А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик, А.А. Мироненко, В.Н. Гусев, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко, И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов, В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин.

Рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор *Н.И. Боргардт*  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

К 79

**Кремниевые наноструктуры. Физика. Технология. Моделирование:**  
монография / Под общ. ред. В.И. Рудакова. – Ярославль: Изд-во «Индиго»,  
2014. – 560 с.

ISBN 978-5-91722-225-7

В коллективной монографии рассмотрены физические явления, лежащие в основе технологических процессов изготовления кремниевых наноструктур. Представлены и обобщены данные об особенностях формирования наноструктур на основе кремния. Рассмотрены традиционные и новые подходы к проблеме моделирования технологических процессов.

Для научных работников, занимающихся физикой полупроводников, и специалистов в области полупроводниковой технологии, а также для всех, кто интересуется кремниевыми наноструктурами.

УДК 621.382

ISBN 978-5-91722-225-7

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	7
-------------------	---

## ГЛАВА 1.

### САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУР В РАМКАХ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕЛОКАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ЭРОЗИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

*(А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая)*

§ 1. Введение .....	8
§ 2. Математические модели эрозии .....	14
§ 3. Пространственно-нелокальная модель эрозии .....	28
§ 4. Состояние равновесия нелокальной нелинейной модели .....	38
§ 5. Волновые решения нелокального уравнения эрозии .....	46
§ 6. Заключение .....	52
Литература.....	53

## ГЛАВА 2.

### ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУР В КРЕМНИИ

*(А.В. Проказников, Н.А. Аржанова)*

§ 1. Введение .....	56
§ 2. Экспериментальные данные по колебательным процессам в явлениях на поверхности и свойства приграничного слоя.....	60
§ 3. Распределение потенциала и система уравнений для динамических переменных.....	66
§ 4. Постановка проблемы и обоснование алгоритма компьютерного моделирования формирования пористого пространства.....	76
§ 5. Масштабная инвариантность задачи .....	80
§ 6. Исследование закономерностей решения .....	84
§ 7. Результаты компьютерного моделирования .....	85
§ 8. Обсуждение .....	92
§ 9. Заключение .....	99
Литература.....	100

**ГЛАВА 3.**  
**МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**  
**ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

*(О.С. Трушин, Н.И. Барабанова)*

§ 1. Введение .....	106
§ 2. Микромагнитная модель .....	107
§ 3. Комплекс микромагнитного моделирования MICROMAG .....	110
§ 4. Однослойные магнитные наноструктуры .....	116
§ 5. Многослойные магнитные наноструктуры .....	132
§ 6. Заключение .....	141
Литература.....	142

**ГЛАВА 4.**  
**НЕЛИНЕЙНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ**  
**В КРЕМНИЕВОЙ ПЛАСТИНЕ ПРИ ЛАМПОВОМ НАГРЕВЕ**

*(В.И. Рудаков, В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара)*

§ 1. Введение .....	145
§ 2. Методика исследования нелинейных эффектов в кремниевой пластине при лучистом нагреве .....	147
§ 3. Температурная и оптическая бистабильность в кремниевой пластине .....	163
§ 4. Температурные автоколебания в кремниевой пластине .....	184
§ 5. Заключение .....	196
Литература.....	198

**ГЛАВА 5.**  
**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ**  
**ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ**

*(Е.С. Горлачев, С.П. Зимин)*

§ 1. Введение .....	202
§ 2. Формирование наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца .....	205
§ 3. Формирование наноструктурированных халькогенидов свинца методами плазменной обработки .....	217
§ 4. Формирование массивов нанонитей халькогенидов свинца под маской травления методом плазменной обработки.....	238
§ 5. Заключение .....	246
Литература.....	246

**ГЛАВА 6.**  
**ИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**  
**ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК**

*(В.Ф. Бочкарев)*

§ 1. Введение .....	255
§ 2. Методы роста пленок .....	258
§ 3. Получение диэлектрических пленок .....	267
§ 4. Рост пленок никеля .....	292
§ 5. Получение пленок ниобия .....	305
§ 6. Заключение .....	316
Литература.....	317

**ГЛАВА 7.**  
**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ**  
**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**  
**В НИЗКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ**

*(А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик, А.А. Мироненко, В.Н. Гусев)*

§ 1. Введение .....	323
§ 2. Установка плазмохимического осаждения .....	324
§ 3. Физика низкочастотного разряда .....	329
§ 4. Технологические особенности получения материалов.....	337
§ 5. Термическая стабильность и метастабильные процессы в пленках аморфного кремния, полученного методом НЧ-СПГФО .....	353
§ 6. Текстура поверхности аморфного кремния .....	358
§ 7. Фотолюминесценция нитрида кремния.....	364
§ 8. Эффект переключения проводимости .....	372
§ 9. Заключение .....	379
Литература.....	380

**ГЛАВА 8.**  
**ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КНИ**  
**МДП-НАНОТРАНЗИСТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**  
**БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

*(В.И. Рудаков, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко, В.В. Овчаров)*

§ 1. Введение .....	386
§ 2. Получение и свойства затворных структур типа W/HfO <sub>2</sub> /Si для МДП-нанотранзистора .....	388
§ 3. Формирование сверхмелких <i>p-n</i> -переходов в КНИ-структурах.....	403

§ 4. Получение ультратонких слоев силицида кобальта в структурах типа Ti/Co/Ti-, TiN/Ti/Co- и TiN/Co/Si (100) .....	416
§ 5. Заключение .....	428
Литература.....	429

## **ГЛАВА 9.**

### **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА**

#### **МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАНТИЛЕВЕРОВ**

*(И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов)*

§ 1. Введение .....	434
§ 2. Изготовление кантилеверов и методы экспериментальных исследований .....	436
§ 3. Особенности изготовления и конструкции кантилеверов. Морфология поверхности.....	446
§ 4. Математическая модель кантилевера .....	460
§ 5. Результаты измерений резонансных характеристик кантилеверов и их анализ .....	474
§ 6. Заключение .....	488
Литература.....	489

## **ГЛАВА 10.**

### **ПАМЯТЬ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ**

*(В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин)*

§ 1. Введение .....	493
§ 2. Физические основы явления электроформовки .....	494
§ 3. Развитие конструкции ячейки и матрицы памяти на основе открытых «сэндвич»-структур и технологии их изготовления.....	516
§ 4. Особенности процесса электроформовки и основные свойства ячеек памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах .....	530
§ 5. Заключение .....	556
Литература.....	557

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Появление этой монографии связано с определенным этапом развития научного коллектива Ярославского Филиала Физико-технологического института Российской академии наук (ЯФ ФТИАН РАН). За тридцатилетний период деятельности с момента создания институт неоднократно подвергался реорганизациям и имел разные названия: Институт микроэлектроники АН СССР, Институт микроэлектроники РАН, Институт микроэлектроники и информатики РАН. С самого начала внимание научных сотрудников института было сосредоточено главным образом на исследованиях в области кремниевых технологий, поскольку кремний был и остается основным материалом микроэлектроники, на базе которого создаются различные полупроводниковые приборы и устройства. Открытие новых физических явлений в мире наномасштабов потребовало проведения более детальных теоретических и экспериментальных исследований. Произошел переход от микро- к наноструктурам. Научная деятельность института также внесла существенный вклад в становление кремниевой нанотехнологии.

Конечно, рамки одной монографии тесны для охвата всех проблем в физике кремниевых наноструктур и даже подведения итогов научной деятельности института. Однако представленные в книге материалы дают возможность оценить многогранность и плодотворность исследований сотрудников ЯФ ФТИАН РАН. Монография посвящена особенностям формирования как самих кремниевых наноструктур, так и элементов наноприборов, которые могут быть использованы для совершенствования известных и создания новых полупроводниковых устройств. Большое внимание уделяется исследованию физических явлений, лежащих в основе технологических процессов, для глубокого понимания которых широко используется моделирование. В книгу вошли уже опубликованные в научных изданиях результаты исследований и совершенно новые данные. Надеемся, что монография будет интересна и тем, кто много лет посвятил служению науке в области полупроводниковой электроники, и тем, кто делает первые шаги в физике, технологии и моделировании кремниевых наноструктур.

Авторы благодарны Богдавленной Е.А. за большую работу, проведенную при подготовке рукописи к печати.

*В.И. Рудаков*

## Глава 10

# ПАМЯТЬ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ

*В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин*

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

В данной главе рассмотрены физические основы явления электроформовки, в том числе последние результаты, которые позволяют трактовать его как процесс самоформирования пространственных структур с характерными размерами, принципиально лежащими в нанометровом диапазоне. Такие наноструктуры формируются в поверхностных слоях диэлектриков при образовании в них проводящей среды в условиях сильных электрических полей и при наличии даже небольшой начальной проводимости вдоль поверхности диэлектрика. Электроформованные структуры обладают нетривиальными электрическими свойствами, что проявляется наличием у них N-образных вольтамперных характеристик (ВАХ) и эффекта бистабильности, который состоит в возможности двух состояний – с высокой и низкой проводимостью, – сохраняющихся неограниченно долго после снятия напряжения. Переключения между состояниями реализуется путем подачи импульсов напряжения определенных амплитуд и длительностей. Неразрушающее считывание информации о состоянии структуры возможно, если измерительное напряжение не превышает некоторого порогового значения. Таким образом, электроформованные структуры могут выполнять все функции элемента энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти, в котором информация кодируется размером образующейся проводящей наноструктуры.

Рассмотрены различные конструкции элемента и ячейки памяти. Показано, что они могут быть изготовлены методами традиционной кремниевой технологии. Представлено поэтапное развитие конструкции, обусловленное стремлением приблизить возможность практического использования памяти. Приведены основные характеристики экспериментальных образцов матриц памяти небольшой емкости, продемонстрированы их высокая радиационная и термическая стойкость.

Показано, что память на самоформирующихся проводящих наноструктурах обладает целым рядом технических характеристик, а также уникальным их сочетанием, которые делают целесообразным ее дальнейшее развитие.

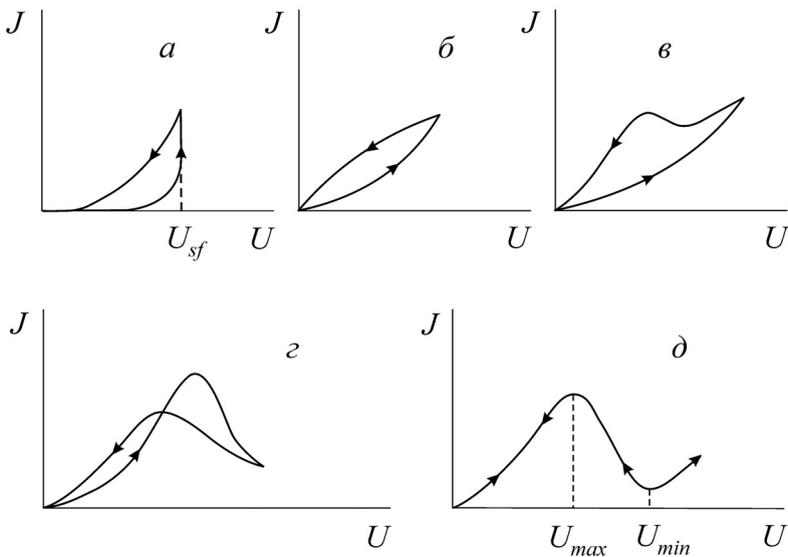
## § 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ

### А. Краткая история исследования электроформовки

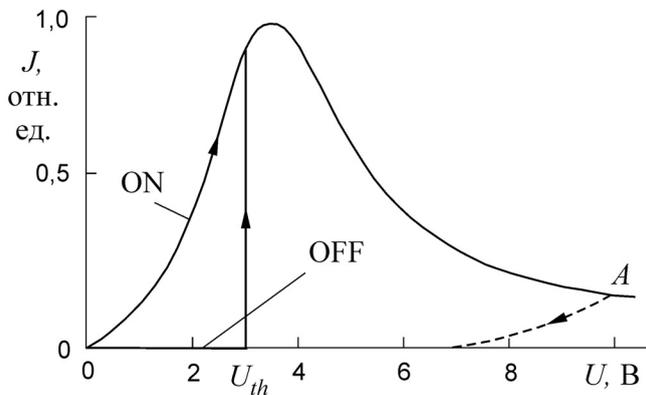
Явление электроформовки впервые было обнаружено в начале 1960-х гг. и было описано в работах Крейниной и др. [1] в СССР и Хикмотта (Hickmott T.W.) [2] в США. Доступность условий его наблюдения и нетривиальные, прежде всего, электрические свойства привели в дальнейшем к всплеску интереса к нему и многих других исследователей [3].

Объектом исследований служили обычные «сэндвич»-структуры – металл–диэлектрик–металл (МДМ), – в которых в качестве диэлектрика использовались пленки аморфных окислов толщиной от 10 нм до 2 мкм, а верхний и нижний электроды выполнялись из самых разных металлов. Все слои МДМ-структур получались методами тонкопленочной технологии. Изготовленные образцы помещались в вакуум не хуже 1 Па, и на них подавалось обычно медленно меняющееся (с частотой менее 10 Гц) электрическое напряжение в диапазоне от 0 до 10 В. Как правило, одновременно измерялись ВАХ, что давало информацию о происходящих в МДМ-структурах процессах. Характерная эволюция ВАХ показана на рис. 10.1. Во-первых, сначала необратимо на несколько порядков увеличивалась проводимость образцов, при напряжении  $U_{sf}$  – скачком. Во-вторых, на следующих стадиях появлялась N-образная кривая, которая в конечном состоянии (рис. 10.1d) имеет характерные положения максимума  $U_{max}$  в диапазоне от 2 до 5 В и минимума  $U_{min}$  – от 4 до 10 В для различных материалов. С дальнейшим ростом напряжения происходил электрический пробой. В таком поведении электрических характеристик и состояла электроформовка как физическое явление. На воздухе такие процессы не наблюдались. Поскольку отмеченная эволюция ВАХ имела место при напряжениях, меньших напряжения пробоя, электроформовка характеризовалась как допробойное явление.

Замечательным свойством электроформованной структуры является ее бистабильность. При напряжении до нескольких вольт она может находиться в состоянии либо с высокой (ON), либо с низкой проводимостью (OFF) (рис. 10.2), в зависимости от предыстории. Состояние ON возникает сразу после успешного выполнения электроформовки. Если затем, находясь в какой-либо точке, например  $A$ , на ветви с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС), резко (за время меньшее, ориентировочно,  $10^{-3}$  с) сбросить напряжение на структуре до 0, то она переходит в состояние OFF с токами, которые могут быть на несколько порядков меньше. Обратное переключение в состояние ON происходит быстро при превышении порогового значения напряжения  $U_{th}$  (рис. 10.2), которое коррелирует с величиной  $U_{max}$ . Оба состояния могут без разрушения считываться путем измерения тока при напряжениях, меньших  $U_{th}$ , и сохраняться неограниченно долго при отсутствии напряжений. Таким образом, электроформованная структура может выполнять все функции элемента энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти.



**Рисунок 10.1.** Качественная эволюция ВАХ МДМ-структуры в процессе электроформовки по мере роста (от *a* к *д*) амплитуды приложенного синусоидального напряжения  $V$  [3]



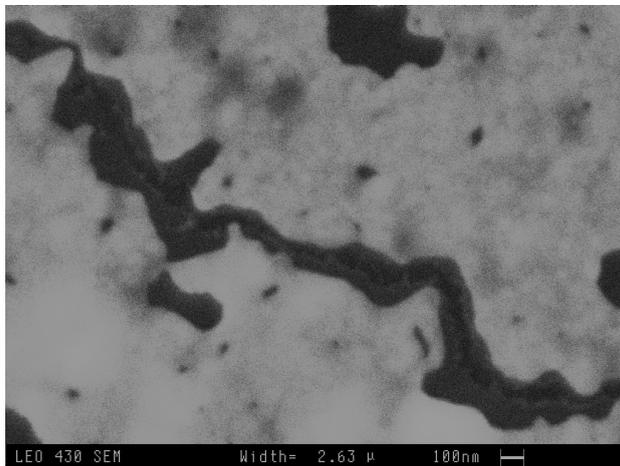
**Рисунок 10.2.** Типичные процессы переключения между высокопроводящим (ON) и низкопроводящим (OFF) состояниями структуры после электроформовки

Следует сразу отделить описываемое здесь явление электроформовки от близкого по проявлениям эффекта, который наблюдается в аналогичных структурах. Для его характеристики тоже иногда используют термин электроформовка [4].

В отличие от показанных на рис. 10.2 униполярных (при одной полярности напряжения) переключений, там наблюдаются биполярные переключения: высокопроводящее состояние появляется при одной полярности напряжения, низкопроводящее – при другой. При этом работает и совершенно другая физика, связанная с перемещением ионов в твердых электролитах [5, 6], каковыми являются определенные по составу диэлектрические пленки нанометровой толщины, которая обеспечивает достижение в них высоких значений электрических полей.

Для объяснения такого нетривиального поведения электроформованных структур сначала было предложено несколько физических механизмов, основанных на особых электрических свойствах, используемых в МДМ-структурах диэлектриков в высоких электрических полях, а именно на объемных свойствах слоев аморфных оксидов [3]. Однако, когда явление электроформовки было обнаружено и в принципиально других объектах – специальным образом приготовленных планарных структурах металл–изолятор–металл (МИМ) [7], стало ясно, что основную роль в нем играют процессы не в объеме диэлектрика, а на его поверхности. Диэлектрик в таких структурах может выполнять весьма специфические функции, поэтому, в частности, целесообразно для обозначения их использовать именно термин МИМ, а не МДМ.

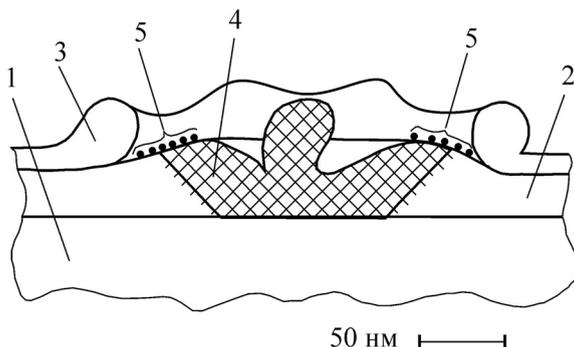
Планарные МИМ-структуры для исследования электроформовки создавались следующим образом [7]. На поверхность диэлектрической подложки осаждалась тонкая металлическая пленка (обычно толщиной десятки нанометров), и формировались подводящие к ней электроды из пленок металла большей толщины. Затем между электродами прикладывался импульс напряжения, в результате чего тонкая пленка пережигалась, и в ней формировалась изолирующая щель (рис. 10.3) шириной порядка десятых долей микрометра. В этом процессе



**Рисунок 10.3.** Изображение в растровом электронном микроскопе (РЭМ) изолирующей щели планарной МИМ-структуры после пережигания тонкой (25 нм) пленки золота импульсом напряжения

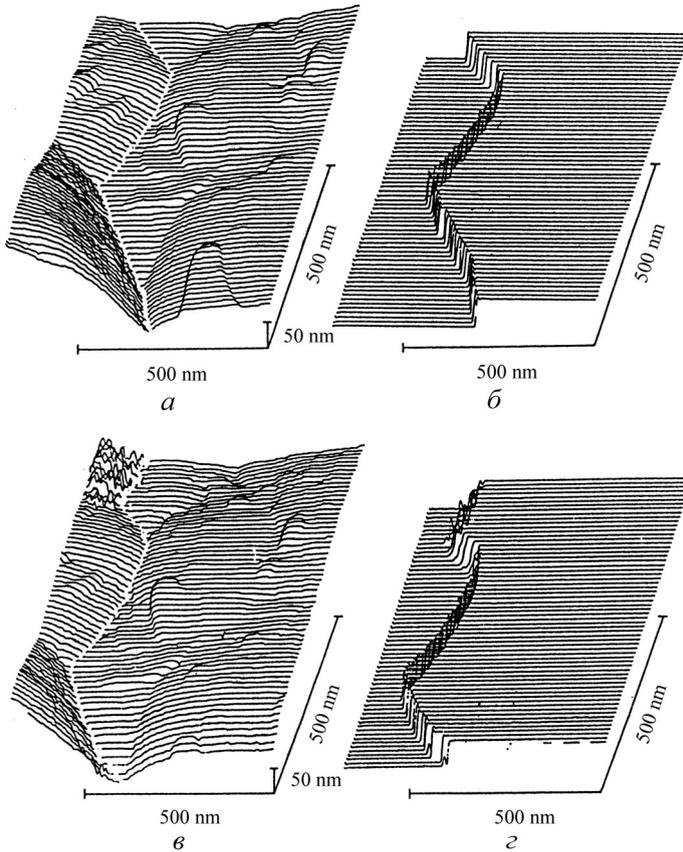
диэлектрик на поверхности изолирующей щели как-то модифицировался, во всяком случае, такая структура в результате обладала небольшой начальной проводимостью. Эта операция называлась базовой формовкой. Она могла выполняться и на воздухе. Далее структура помещалась в вакуум, содержащий молекулы органического вещества, обычно просто пары вакуумных масел. При подаче на нее напряжения наблюдалось характерное явление электроформовки, описанное ранее для «сэндвич»-МДМ-структур. Принципиальное наличие в газовой среде над планарной МИМ-структурой органических молекул позволило авторам утверждать [7], что рост ее проводимости и дальнейшее возникновение N-образной ВАХ в ходе электроформовки связаны с образованием «углеродистых проводящих путей». Проводящие пути возникают в органическом материале, адсорбирующемся на поверхности изолирующей щели из газовой фазы и подвергающемся деструкции в высоком электрическом поле.

При дальнейших исследованиях электроформовки в «сэндвич»-МДМ-структурах было обнаружено [8] образование в них каналов, аналогичных каналам пробоя, но меньшим по размерам (порядка 0,1 мкм в диаметре) и по степени разрушения исходной структуры (рис. 10.4). Очевидно, в первых экспериментах по электроформовке такие каналы не замечались, но тот факт, что для успешного ее наблюдения пленка диэлектрика всегда должна была быть «не очень высокого качества», позволяет утверждать, что во всех случаях «формованные» каналы фактически образовывались, т.е. происходили разрушения структуры в масштабе десятых долей микрометра. Авторы [8] утверждали, что за процесс электроформовки отвечает нанометровый участок 5 канала между краем 3 верхнего металлического электрода и каналом 4 повышенной проводимости в диэлектрике. Участок 5 играет роль изолирующей щели, диэлектрик поверхности которой подвергается модификации. Такие представления уже в существенной части уравнивали процессы в «сэндвич»-МДМ-структурах и в планарных МИМ-структурах в ходе электроформовки – в обоих случаях фактически «работала» поверхность диэлектрика, открытая в газовую фазу.



**Рисунок 10.4.** Схематическое изображение формованного канала, возникающего при выполнении электроформовки в «сэндвич»-МДМ-структуре [8]

Наконец, в [9] было представлено исследование изолирующей щели планарной МИМ-структуры после обычной ее электроформовки, выполненное с помощью сканирующего туннельного микроскопа в режимах профилометра и измерения потенциала. Результаты, представленные на рис. 10.5, позволили авторам утверждать, что правильнее вести речь об образовании в ходе электроформовки не проводящих путей, или проводящих нитей (filaments), а проводящих плоскостей, причем падение приложенного к структуре напряжения происходит в области шириной не более нескольких десятков нанометров. Последнее еще более усиливает аналогию с электроформованными «сэндвич»-МДМ-структурами (рис. 10.4) – в обоих случаях «активная зона» представляет собой участок поверхности диэлектрика, открытый в газовую фазу, и имеющий ширину порядка десятков нанометров. Именно в нем в ходе электроформовки и последующих переключений происходят процессы образования и «исчезновения» проводящей среды.

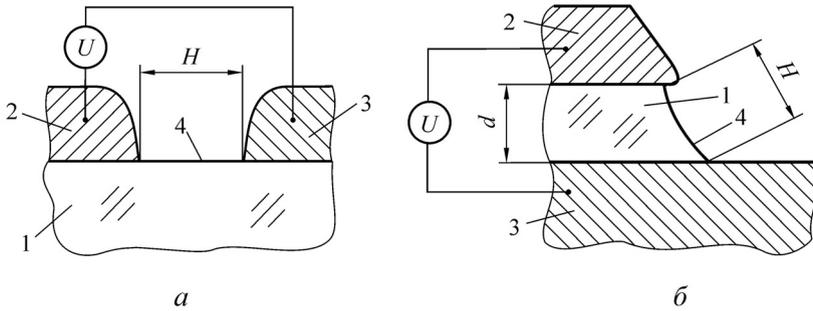


**Рисунок 10.5.** Топография (а, в) и распределение потенциала (б, з) на участке поверхности изолирующей щели отформованной планарной МИМ-структуры, полученные с помощью СТМ. Напряжение на структуре – 0,5 В. (а, б) – состояние OFF, (в, з) – состояние ON [9]

## Б. Идея нано-МИМ-диода с активной проводящей средой

Авторы работы [11] подошли к явлению электроформовки совершенно с другой стороны. Занимаясь исследованиями возможностей модификации поверхности твердого тела с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа, в определенных условиях эксперимента они обнаружили некоторый аналог N-образной ВАХ (рис. 10.1*д*) [10], которую можно было объяснить процессом образования в нанометровом зазоре между поверхностью образца и вольфрамовым зондом микроскопа проводящей среды. Сравнение полученных данных с анализом результатов исследования электроформовки, приведенным в предыдущем разделе, позволило предположить общую природу процессов в обоих случаях, а это привело к идее прибора, который был назван нано-МИМ-диодом с активной проводящей средой [11]. При этом логика состояла в следующем. В конечном состоянии, после выполнения электроформовки, активной областью, в которой происходят процессы образования (переключение из OFF в ON) проводящей среды и ее «исчезновения» (переключение из ON в OFF), во всех случаях («сэндвич»-МДМ-структуры, планарные МИМ-структуры, изолирующий зазор сканирующего туннельного микроскопа) является изолирующая щель между проводящими электродами, открытая в газовую фазу, что обеспечивает свободный обмен молекулами (см. ниже) с газовой средой. Причем ширина изолирующей щели имеет порядок единиц и десятков нанометров. Но тогда можно исходно взять структуру (рис. 10.6*а*), представляющую собой открытую в газовую фазу поверхность диэлектрика (изолирующую щель), расположенную между двумя металлическими электродами, находящимися на расстоянии порядка нескольких десятков нанометров. Необходимые высокие электрические поля (порядка  $10^6 \div 10^7$  В/см) в диапазоне приложенных к электродам напряжений до 10 В будут обеспечиваться именно малой шириной изолирующей щели. Если такую структуру поместить в вакуум, то будут обеспечены все условия для протекания электроформовки со всеми ее нетривиальными свойствами. В то же время можно было надеяться избежать разрушений структуры в субмикрометровом масштабе, как это имеет место при электроформовке в «сэндвич»-МДМ и планарных МИМ-структурах. Все это позволило говорить о нано-МИМ-диоде как о реальном наноприборе, позволяющем выполнять функции элемента энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти.

Реализовать планарную конструкцию нано-МИМ-диода (рис. 10.6*а*) достаточно сложно: для этого надо владеть процессом литографии с нанометровым разрешением. Однако аналогичную в физическом отношении конструкцию можно легко получить в виде открытой «сэндвич»-МДМ (или МИМ)-структуры (рис. 10.6*б*). В ней изолирующая щель формируется путем локального травления верхнего электрода и слоя диэлектрика и представляет собой свободный торец диэлектрической пленки, который открыт в газовую фазу. Ширина  $H$  изолирующей щели определяется толщиной  $d$  диэлектрической пленки и легко может быть получена в диапазоне от 10 нм и выше при хорошем качестве диэлектрика, обеспечивающем напряжения его объемного электрического пробоя выше



**Рисунок 10.6.** Схематическое изображение нано-МИМ-диода ( $H = 10 \div 30$  нм): (а) – планарной конструкции, (б) – в виде открытой «сэндвич»-МДМ-структуры. 1 – диэлектрик, 2, 3 – металлические электроды, 4 – поверхность изолирующей щели, открытая в вакуум

необходимого диапазона до 10 В. Кроме того, в такой конструкции может быть просто, в сравнении с планарной, решена проблема топологического соединения большого количества элементов памяти в матрицу, поскольку вводится два слоя металла: нижние проводящие шины отделяются от верхних слоем диэлектрика, а нано-МИМ-диоды в виде свободных торцов слоя диэлектрика формируются в областях перекрещивания краев верхней шины с нижними.

В подобных открытых «сэндвич»-МДМ-структурах, с шириной изолирующей щели около 20 нм и выполненных из различных материалов, действительно наблюдается явление электроформовки с эффектами бистабильности и памяти. В то же время контроль с помощью растрового электронного микроскопа показал отсутствие разрушений структур, по крайней мере, в субмикрометровом масштабе, при их функционировании, что подтверждает правильность идеи нано-МИМ-диода.

На основе полученных результатов были развиты новые представления о механизмах процесса электроформовки, а сами открытые «сэндвич»-МДМ-структуры стали основой ячеек энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти в разных вариантах их конструкции: Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–W, Si–SiO<sub>2</sub>–W, TiN–SiO<sub>2</sub>–W и др. При этом в качестве верхнего электрода (анода) всегда использовалась пленка из вольфрама (W), поскольку он является обычным материалом для автоэмиссионных катодов, работающих в подобных условиях.

## **В. Механизмы процесса электроформовки и функционирования электроформованных структур**

### **В1. Процессы образования и исчезновения частиц проводящей фазы**

При электроформовке происходит образование частиц проводящей фазы (ЧПФ) на поверхности изолирующей щели, открытой в газовую среду. Возможны два принципиально различных источника для такого процесса. Во-первых,

это адсорбированные из газовой фазы молекулы, обычно органических соединений. Тогда в качестве ЧПФ могут выступать обогащенные углеродом соединения (в пределе – аморфный углерод), возникающие при деструкции исходных органических молекул. Именно такой вариант с образованием углеродистой проводящей среды исследовался в работах Пагния [7]. Этот же механизм образования ЧПФ реализовывался, очевидно, в первых работах авторов [12] с открытыми «сэндвич»-структурами, поскольку образцы располагались в «масляном» вакууме, и использовался режим малых токов при электроформовке. Второй возможный источник образования ЧПФ – это поверхностные слои диэлектрического материала, применяемого в качестве основания для изолирующей щели. Как отмечалось выше, для этого обычно используются аморфные оксиды различных металлов (или полупроводников), тогда можно предположить деструкцию оксида и обогащение поверхности изолирующей щели атомами соответствующего металла, которые и выполняют функцию ЧПФ. Поскольку изолирующая щель открыта в газовую среду, кислород может свободно удаляться из поверхностного слоя без накопления и разрушения самой структуры, что невозможно обеспечить в обычных («закрытых») «сэндвич»-МДМ-структурах. В режимах больших токов [13], даже если электроформовка происходит в «масляном» вакууме, основную роль играют именно процессы в поверхностных слоях диэлектриков. Это было подтверждено и прямыми экспериментами – электроформовка и переключения структур в безмасляном сверхвысоком вакууме протекали [14] полностью аналогично процессам в обычном вакууме, создаваемом паромасляными насосами.

В связи с этим приведем возможные механизмы образования и исчезновения частиц проводящей фазы на поверхности изолирующей щели, выполненной из диоксида кремния, именно этот материал использовался в большинстве экспериментальных работ авторов [14]. Механизм образования ЧПФ – это активируемая потоком электронов деструкция молекул диоксида кремния:



Реакция активируется электронным ударом. Кислород удаляется в газовую фазу, а поверхность изолирующей щели обогащается атомами кремния, которые и играют роль ЧПФ. Механизм их исчезновения – это обратная реакция окисления атомов кремния кислородом из газовой фазы:



Эта реакция активируется температурой.

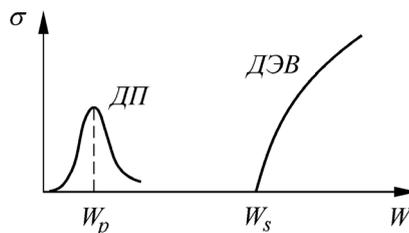
Накопление атомов кремния приводит к образованию проводящей среды на поверхности изолирующей щели. Хотя состав и структура этой проводящей среды, обогащенной атомами кремния, еще недостаточно изучены, следует отметить ее весьма необычные свойства. Она может обладать очень высокой проводимостью (пропускать большие токи) и стабильно существует на воздухе без изменения проводящего состояния практически неограниченное время при температурах вплоть до 250 °С.

Надо подчеркнуть, что такие механизмы образования и исчезновения ЧПФ не предполагают значительного необратимого переноса массы в ходе функционирования электроформованной структуры. Именно это наблюдалось экспериментально: после выполнения  $10^6$  циклов переключений из высокопроводящего состояния в низкопроводящее и обратно не было обнаружено каких-либо изменений в элементах нано-МИМ-диода в субмикрометровом масштабе [14] с помощью РЭМ. В то же время, если предполагать перенос массы в ходе одного такого цикла хотя бы в масштабе долей моноатомного слоя (например, исчезновение ЧПФ за счет их испарения), то за такое количество циклов можно было ожидать смещения границы пленки диоксида кремния, хотя бы локально, на расстояние порядка микрометров.

## В2. Механизм активации деструкции молекул диэлектрика и величина порогового напряжения

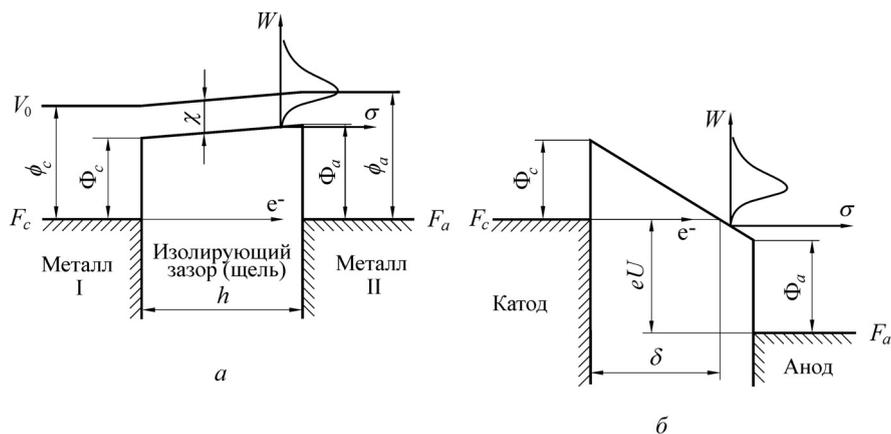
Как отмечено выше, реакция деструкции молекул диэлектрика ( $\text{SiO}_2$ ) активируется электронным ударом, однако о механизме активации можно сделать и более определенные заключения [15].

Значения энергии электронов, которые могут достигаться в условиях выполнения электроформовки (напряжения до  $10 \div 15$  В), не превышают 15 эВ. Поэтому можно утверждать, что в данном случае элементарным процессом, приводящим к диссоциации молекул при электронном ударе, может быть только процесс, аналогичный диссоциативному прилипанию электрона [16], являющемуся резонансным с максимумом  $W_p$  сечения как раз в диапазоне нескольких эВ (рис. 10.7). Диссоциация же через электронно-возбужденные состояния, которая является пороговым процессом и возможна только для энергий больших  $W_s \cong 15$  эВ [17], практически исключена.



**Рисунок 10.7.** Качественные зависимости сечений  $\sigma$  диссоциации молекул при электронном ударе от энергии  $W$  электрона: ДП – диссоциативное прилипание, ДЭВ – диссоциация через электронно-возбужденные состояния

Такой механизм активации образования ЧПФ может объяснить и отмеченное выше наличие порогового напряжения  $U_{th} = 2 \div 4$  В для процесса электроформовки и функционирования формованной структуры. На рис. 10.8 приведена энергетическая диаграмма МИМ-структуры, которая иллюстрирует



**Рисунок 10.8.** Энергетическая диаграмма МИМ-структуры, поясняющая пороговый характер процесса диссоциации молекул на поверхности изолирующей щели при электронном ударе. Приложенное напряжение  $U$ : (а) –  $U = 0$ , (б) –  $U > \Phi_a/e$ .  $V_0$  – уровень вакуума,  $F_c$  и  $F_a$  – уровни Ферми в металлических электродах.  $e^-$  – туннелирующий электрон

причину порогового характера электронностимулированной диссоциации молекул, находящихся на поверхности изолирующей щели, и объясняет характерное значение порогового напряжения. К диаграмме «привязана» качественная зависимость сечения диссоциативного прилипания  $\sigma$  для молекул на поверхности изолирующей щели (или зазора) от энергии  $W$  электрона. Видно, что при приложении внешнего напряжения  $U$  туннелирующие через изолирующую щель (или зазор) электроны могут попадать на уровни диссоциации молекул, только если оно превышает высоту потенциального барьера на аноде:  $eU > \Phi_a$ . Для типичных значений работы выхода  $\phi_a = 4 \div 5$  эВ из металла и сродства к электрону диэлектрика  $\chi = 1 \div 2$  эВ высота барьера  $\Phi_a = \phi_a - \chi$  как раз и лежит в диапазоне  $2 \div 4$  эВ. Для возникновения собственно ЧПФ требуются, возможно, еще несколько последовательных стадий химической реакции, но лимитирующей является именно стадия диссоциации исходных молекул при электронном ударе. Таким образом, можно утверждать, что пороговое напряжение для образования ЧПФ, в первом приближении, определяется высотой потенциального барьера на аноде:

$$U_{th} = \Phi_a / e. \quad (10.3)$$

### В3. Принципиальная важность обеспечения начальной проводимости вдоль поверхности изолирующей щели

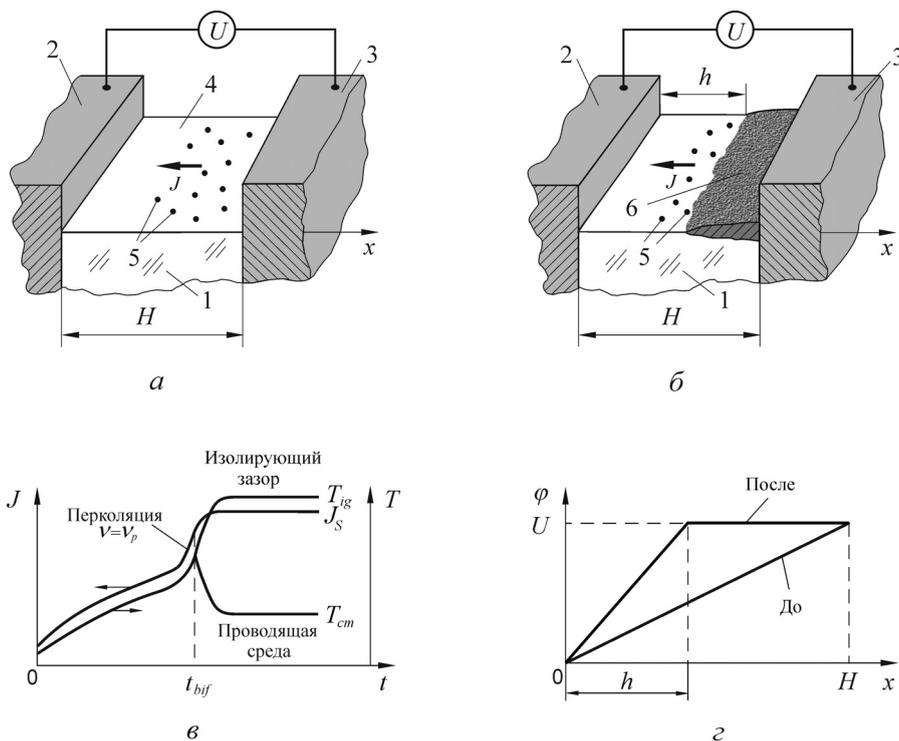
Следует обратить внимание на то, что предложенный механизм активации образования ЧПФ [15] имеет понятный физический смысл, в отличие от не очень ясного механизма их появления только за счет сильного электрического поля,

обсуждавшегося ранее [7]. Ясно, что для начала процесса электроформовки, предполагающего образование и накопление ЧПФ, такой механизм требует наличия потока электронов, т.е. исходной проводимости структуры вдоль поверхности изолирующей щели. Именно эти условия фактически и создавались предварительно для электроформовки в обычных «сэндвич»-МДМ-структурах и планарных МИМ-структурах: в первых это обеспечивалось образованием формованных каналов, во вторых – базовой формовкой. В nano-МИМ-диоде с толщиной диэлектрика около 20 нм даже в начальные моменты, до образования в изолирующей щели проводящей среды, протекание тока через структуру возможно за счет автоэмиссии с одного из металлических электродов (катода) из-за высоких электрических полей при напряжениях до  $10 \div 12$  В, когда и работает процесс электроформовки, ограничивающий ток за счет N-образной формы ВАХ, а значит, не только возможно образование ЧПФ, но можно избежать и разрушающего электрического пробоя структуры.

#### **В4. Явление электроформовки как процесс самоформирования пространственной структуры**

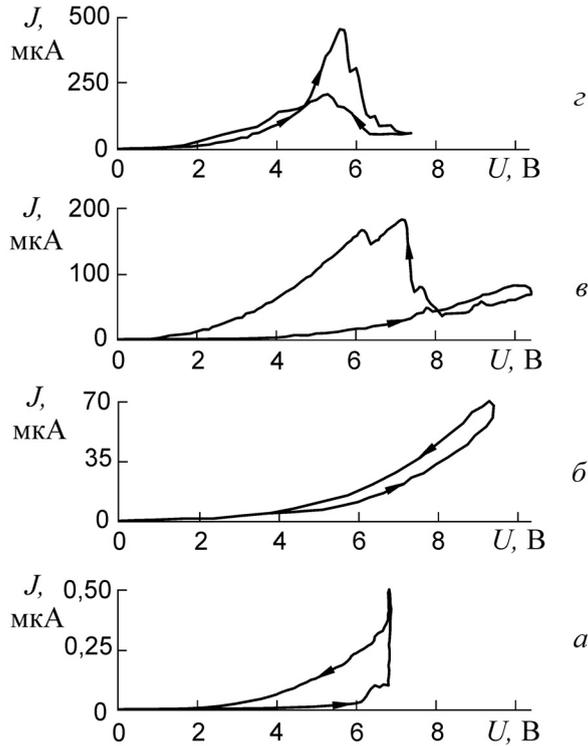
Сущность явления электроформовки состоит в процессе самоформирования пространственной структуры в возникающей на поверхности изолирующей щели проводящей среде. На рис. 10.9а схематично показан nano-МИМ-диод в условиях, необходимых и достаточных для начала электроформовки. Структура, представляющая собой открытую поверхность диэлектрика, расположенную между металлическими электродами (изолирующая щель шириной  $H$ ), помещена в вакуум и на ее электроды подано напряжение, превышающее пороговое значение для образования ЧПФ и обеспечивающее протекание сначала хотя бы небольшого тока  $J$ . В такой системе будут развиваться следующие процессы (рис. 10.9а). Электронностимулированная деструкция поверхностных молекул (например,  $\text{SiO}_2$ ) приводит к образованию ЧПФ (в первом приближении – атомов Si) в области изолирующей щели, прилегающей к аноду (см. рис. 10.8). По мере их накопления растет проводимость среды, образующейся на поверхности диэлектрика, постепенно увеличивается ток через структуру (рис. 10.9б) и поверхность разогревается за счет джоулева тепла. В некоторый момент времени концентрация  $n$  ЧПФ достигает порога протекания  $n_p$ , т.е. образуется связанный проводящий кластер (проводящая среда), при этом ток  $J$  и, соответственно, температура  $T$  поверхности начинают резко увеличиваться. Этот момент  $t_{bif}$  соответствует точке бифуркации, т.е. появлению в прежде однородной изолирующей щели двух различных пространственных областей: проводящей среды и изолирующего зазора, частично заполненного одиночными ЧПФ. Приложенное к структуре напряжение, до этого момента равномерно распределявшееся по ширине изолирующей щели (рис. 10.9г), почти все начинает падать на образовавшемся изолирующем зазоре, приводя к еще большему его разогреву (локальная температура может достигать значений 1000 К), температура проводящей среды вблизи анода при этом может

даже уменьшаться (рис. 10.1в). Высокая температура в области изолирующего зазора и прилегающей к нему части проводящей среды активирует реакцию исчезновения ЧПФ (например, окисления атомов Si адсорбированным из газовой фазы кислородом). Это приводит к сдвигу границы проводящей среды в сторону анода, т.е. увеличению ширины  $h$  изолирующего зазора, что должно ограничивать увеличение тока. В итоге в системе достигается новое состояние динамического равновесия, которому соответствуют некоторые стационарные значения тока  $J_s$  через структуру, температур поверхности зазора  $T_{ig}$  и проводящей среды  $T_{cm}$  вблизи анода (рис. 10.1в), а также ширины  $h$  изолирующего зазора.



**Рисунок 10.9.** Схематичное изображение МИМ-структуры (а, б), в которой развивается процесс электроформовки, и схема развития неустойчивости (в, з). (а) – стадия накопления ЧПФ, (б) – после образования проводящей среды и самоформирования изолирующего зазора. 1 – диэлектрик, 2, 3 – металлические электроды, 4 – изолирующая щель, 5 – ЧПФ, 6 – проводящая среда. (в) – зависимости тока  $J$  через структуру и температуры  $T$  поверхности изолирующей щели от времени  $t$ . (з) – распределение потенциала  $\varphi$  по ширине изолирующей щели до и после бифуркации

Таким образом, в системе развивается неустойчивость, результатом которой является самоформирование (самоорганизация) в первоначально однородной изолирующей щели пространственной структуры в виде изолирующего

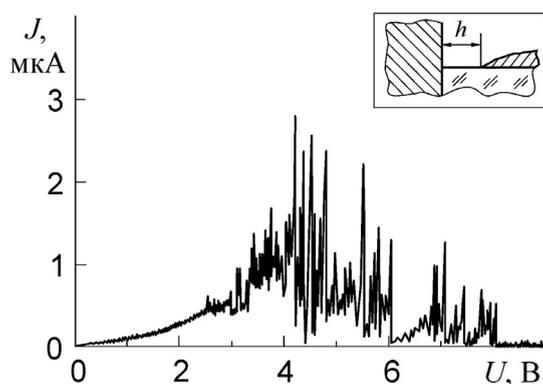


**Рисунок 10.10.** Набор типичных ВАХ, отражающих процесс электроформовки. Порядковый номер прохода: *а* – третий, *б* – седьмой, *в* – восьмой, *г* – двенадцатый («стационарное» состояние). Скорость изменения напряжения – 1,6 В/с. ВАХ сглажены (получены с помощью самописца с большой постоянной времени). Открытая «сэндвич»-структура  $n^+ \text{-Si-SiO}_2\text{-W}$

зазора и области проводящей среды. Стационарная ширина  $h$  зазора зависит от приложенного напряжения, но, как будет показано ниже, в любом случае она лежит в диапазоне нескольких нанометров. Несмотря на очевидные упрощения, предложенный сценарий качественно правильно описывает происходящие процессы и выражает суть явления электроформовки.

Отражение этих процессов можно наблюдать на реальных ВАХ нано-МИМ-диода в ходе электроформовки (рис. 10.10). Практически на структуру подают не постоянное напряжение, а импульсы линейно меняющегося напряжения в диапазоне от 0 до  $10 \div 12$  В и обратно, что и позволяет наблюдать ВАХ. Для данных на рис. 10.10 амплитуда напряжения каждого последующего импульса увеличивалась. При первых проходах (кривые *а* и *б*) монотонно на несколько порядков нарастает проводимость, что соответствует накоплению ЧПФ. При дальнейшем росте амплитуды импульса напряжения в некоторый момент, обычно на обратном его ходе (кривая *в*), ток начинает резко нарастать и возникает область с ОДС, этот момент соответствует перколяции. Ток в этой области ограничивается

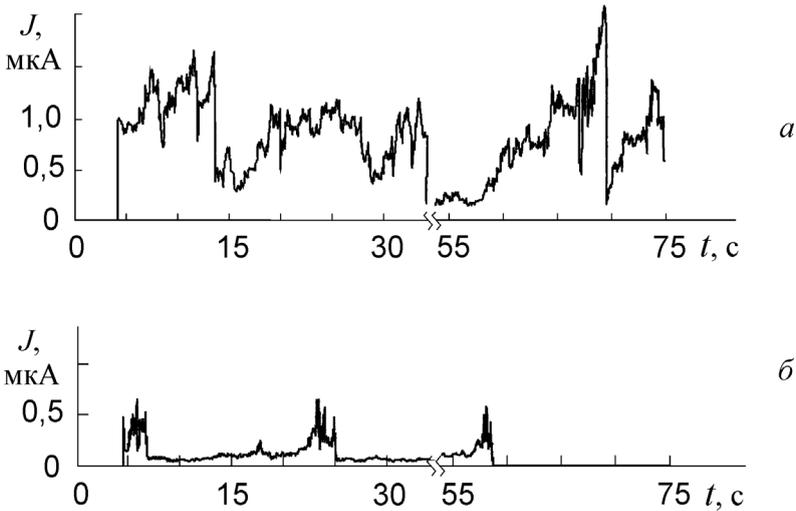
шириной формирующегося при этом изолирующего зазора. С дальнейшим уменьшением напряжения оно становится меньше порогового значения для образования ЧПФ, ширина изолирующего зазора «замораживается», и прописывается просто туннельная ВАХ нанометрового зазора постоянной ширины, когда ток с уменьшением напряжения монотонно падает. После этого N-образная ВАХ прорисовывается (кривая  $\varepsilon$ ) в обоих направлениях, отражая электрические свойства уже сформированного нанометрового изолирующего зазора переменной ширины, зависящей от приложенного напряжения. Таким образом, появление N-образной ВАХ можно рассматривать как признак формирования в изолирующей щели пространственной структуры проводящая среда – нанометровый изолирующий зазор.



**Рисунок 10.11.** ВАХ электроформованной структуры, полученная с высоким временным разрешением (2 мкс) измерения тока. Скорость изменения напряжения – 1 В/с. Открытая «сэндвич»-структура Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–W. На вставке схематично показан изолирующий зазор переменной шириной  $h$

Необходимо отметить, что на рис. 10.10 представлены кривые тока, усредненного самописцем с относительно большой постоянной времени. Фактически в области ОДС (кривые  $\nu$  и  $\varepsilon$ ) имеют место резкие пики тока, как это показано на рис. 10.11, где ток измерялся с использованием аналого-цифрового преобразователя с шагом дискретизации около 2 мкс. И только при напряжениях, меньших порогового  $U_{th}$ , кривая действительно становится плавной. Этот результат говорит о том, что предложенные выше представления о конечном состоянии процесса электроформовки как стационарном состоянии с равновесной шириной самосформировавшегося изолирующего зазора являются слишком грубыми. В действительности имеет место следующая ситуация. При балансе процессов накопления и выгорания проводящей среды между ними не достигается детального равновесия, т.е. при прохождении через изолирующий зазор достаточно большого тока процесс исчезновения проводящей среды захватывает область, большую равновесной. Соответственно увеличивается ширина  $h$  изолирующего

зазора, а ток резко падает, и нужно некоторое время для накопления ЧПФ и восстановления равновесного значения  $h$  (см. вставку на рис. 10.11). Поэтому даже при постоянном напряжении ширина  $h$  зазора будет случайным образом пульсировать, что отражается и на величине тока – пики тока соответствуют отдельным актам образования и выгорания проводящей среды. Таким образом, можно утверждать, что конечным состоянием структуры при электроформовке является не стационарное, а автоколебательное состояние.



**Рисунок 10.12.** Зависимости тока  $J$  электроформованной структуры от времени  $t$  при постоянном напряжении  $U = 8,5$  В. Получены с помощью самописца. Открытая «сэндвич»-структура  $Al-Al_2O_3-W$ . Балластное сопротивление, МОм: (а) – 1; (б) – 0,3

Это наглядно видно на временных зависимостях тока электроформованной структуры для постоянного напряжения, взятого из области с ОДС (рис. 10.12). Кривые здесь получены с помощью самописца с большой постоянной интегрирования, поэтому острые пики практически отсутствуют. Характером автоколебаний можно управлять с помощью последовательно включенного балластного сопротивления. При этом в определенном диапазоне величины сопротивления большие его значения, как видно по рис. 10.12, дают большие средние значения тока, что отражает существенную нелинейность происходящих в такой системе процессов. Объяснение этого эффекта состоит в том, что большее последовательное сопротивление эффективнее ограничивает броски тока и не дает процессу выгорания проводящей среды захватить слишком большие области поверхности диэлектрика, уменьшая тем самым среднюю по времени ширину изолирующего зазора и увеличивая средний ток. Измерения показали, что минимальная ширина токового пика по временной оси менее 1 мкс, хотя для части

таких пиков длительности составляют десятки мкс, что характеризует диапазон характерных времен накопления проводящей среды. Наличие случайных автоколебаний в электроформованной структуре при напряжениях больше порогового  $U_{th}$  усложняет управление процессами переключений элемента памяти на ее основе, тем не менее эта проблема решается путем выбора оптимальных и четко контролируемых временных характеристик и амплитуд переключающих импульсов напряжения (см. ниже).

Процессы самоформирования пространственной структуры при электроформовке являются универсальными и имеют место и во всех других объектах, в которых наблюдалось это явление: «сэндвич»-МДМ-структурах и планарных МИМ-структурах, – при самых различных материалах электродов и диэлектрика. Причем, надо отметить, что структура с нанометровым изолирующим зазором является аттрактором с очень большой областью притяжения. Можно выбрать начальное состояние системы, очень далекое от конечного, но если обеспечить определенные условия: вакуум, небольшую начальную проводимость и напряжения, не слишком большие, но превышающие пороговое значение, – то через разрушение начальных конструкций, испарение металла, модификацию диэлектрика она все равно придет к нанометровому изолирующему зазору. Он как раз в этих условиях и формируется, и будет определять электрические характеристики системы в ее конечном состоянии. Эта особенность, т.е. жесткие условия формирования зазора, создает физические предпосылки для высокой стабильности электроформованных структур и их электрических характеристик.

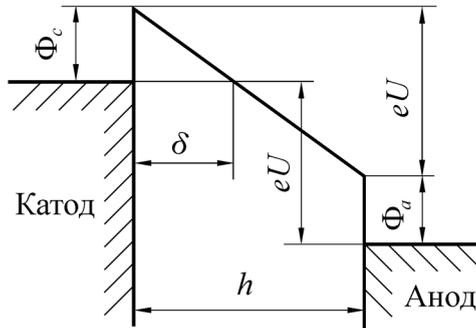
### **В5. Электроформовка – явление принципиально нанометрового пространственного масштаба**

Из изложенного в предыдущем разделе механизма формирования в ходе электроформовки пространственной структуры в виде проводящей среды и изолирующего зазора переменной ширины ясно, что изолирующая щель должна заполняться проводящей средой до тех пор, пока плотности тока через структуру не станут очень большими. А именно, они должны обеспечивать разогрев поверхности изолирующей щели до температур, как минимум 700 К, чтобы эффективно «включилась» термически активируемая реакция исчезновения ЧПФ, что остановит рост проводящей среды и приведет к установлению равновесного значения ширины изолирующего зазора. Чтобы обеспечить такие разогревы, нужны плотности тока не менее  $10^6$  А/см<sup>2</sup>, они могут обеспечиваться только туннельным механизмом проводимости при ширине зазора  $\delta$  около 1 нм [18].

Последнее условие позволяет оценить диапазон значений ширины  $h$  изолирующего зазора в электроформованной структуре. На рис. 10.13 показана энергетическая диаграмма изолирующего зазора МИМ-структуры после электроформовки (в случае наличия в изолирующей щели проводящей среды) при приложении к ней внешнего напряжения  $U$ . В предположении однородного электрического поля в зазоре и одинаковой высоты энергетических барьеров на катоде ( $\Phi_c$ ) и аноде ( $\Phi_a$ ) справедливо соотношение:

$$h = \frac{eU}{\Phi_c} \delta, \quad (10.4)$$

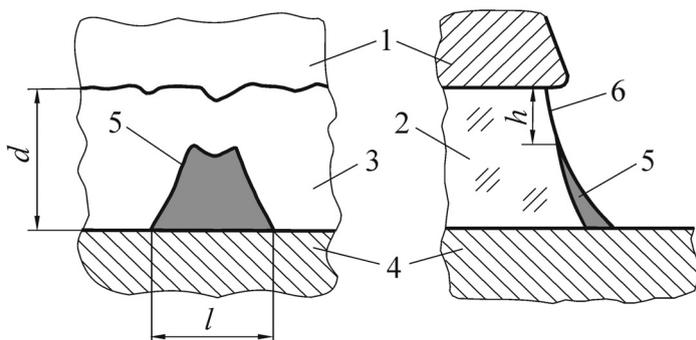
где  $e$  – заряд электрона. Учитывая, что  $\Phi_c \cong 3$  эВ, а в условиях электроформовки используются напряжения  $U$  до 12 В, равновесные значения ширины  $h$  изолирующего зазора могут достигать 4 нм. Минимальные значения  $h \cong 1$  нм реализуются при условии  $h = \delta$ , которое соответствует максимуму ВАХ. Таким образом, то, что ширина самоформирующегося изолирующего зазора лежит в диапазоне нескольких нанометров, имеет фундаментальные физические причины, а электроформовка – это явление принципиально нанометрового пространственного масштаба.



**Рисунок 10.13.** Энергетическая диаграмма изолирующего зазора МИМ-структуры.  $\Phi_c = \Phi_a$

Надо отметить также, что в открытой «сэндвич»-МИМ-структуре при приложении напряжения ток начинает протекать в самом «слабом» месте, с одного из nanoострий на поверхности катода, именно здесь формируется проводящая среда (рис. 10.14). Поскольку электроформовка, как правило, выполняется с включением последовательно структуре балластного сопротивления, ограничивающего ток, падение напряжения на нем приводит к автоматическому уменьшению напряжения собственно на структуре. Поэтому на других участках открытого торца проводящая среда формироваться не успевает. Таким образом, в изолирующей щели возникает только одно место, где развивается процесс электроформовки. Это неоднократно подтверждалось простым экспериментом, в котором одновременно напряжение подавалось на несколько рядом расположенных, поэтому идентичных, параллельно соединенных открытых «сэндвич»-МИМ-структур с топологически не связанными свободными торцами диэлектрической пленки. В итоге всегда отформованной оказывалась только одна из них. Из самых общих соображений (формы траекторий электронов, эмитируемых с катода), ширина  $l$  области проводящей среды, по крайней мере,

в определенных условиях будет иметь порядок толщины  $d$  слоя диэлектрика, т.е. около 20 нм. Это позволяет говорить о том, что в результате электроформовки в открытой «сэндвич»-МИМ-структуре образуется единичная пространственная структура, имеющая характерные размеры в нанометровом диапазоне по всем трем измерениям, иначе – проводящая наноструктура. Более строго условия формирования единичной наноструктуры сформулированы в [19].



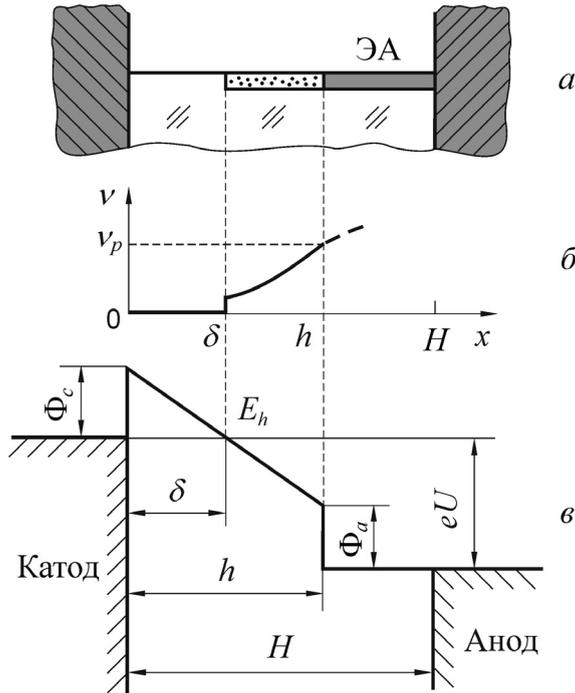
**Рисунок 10.14.** Схематичное изображение изолирующей щели открытой «сэндвич»-структуры с проводящей наноструктурой, сформированной в ходе электроформовки. 1 – верхний металлический электрод, 2 – слой диэлектрика толщиной  $\sim 20$  нм, 3 – изолирующая щель (свободный торец слоя диэлектрика), 4 – нижний электрод, 5 – проводящая среда, 6 – изолирующий зазор переменной ширины  $h$

## Г. Моделирование статических ВАХ электроформованных структур

Поскольку при электроформовке в открытых «сэндвич»-МИМ-структурах можно вести речь об образовании единичных проводящих наноструктур, а кроме того, аналог N-образных ВАХ наблюдался и в экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом [10], то модель статических ВАХ должна обеспечивать наличие характерной N-образной кривой для каждой такой наноструктуры, а не только в среднем, для всего их множества, которое заполняет изолирующую щель, например, в планарной МИМ-структуре (рис. 10.5), что позволяло говорить вообще о формирующихся проводящих плоскостях. Таким образом, механизм, ответственный за формирование на ВАХ области с ОДС, должен работать для любого, даже единичного, «проводящего пути».

Даже упрощенная модель поведения МИМ-структуры в ходе электроформовки, а также после ее выполнения, должна учитывать следующие процессы. Во-первых, приложение к металлическим электродам структуры напряжения  $U > \Phi_c/e$  приводит к туннелированию электронов с катода через треугольный потенциальный барьер шириной  $\delta$  (рис. 10.15). Во-вторых, прохождение тока при напряжениях, больших порогового  $U_{th} = \Phi_a/e$  (10.3), вызывает образование

ЧПФ (реакция (10.1)) на поверхности изолирующей щели со стороны анода (рис. 10.8). Скорость этого процесса пропорциональна плотности тока. В-третьих, при превышении концентрацией ЧПФ порога  $v_p$  протекания (его значения для различных модельных решеток лежат в диапазоне  $0,3 \div 0,6$  [20]) со стороны металлического анода образуется проводящий кластер, который играет роль нового эффективного анода (ЭА, рис. 10.15). Причем его граница, обращенная к катоду, является подвижной. Ее положение в изолирующей щели зависит от



**Рисунок 10.15.** Схема изолирующей щели в ходе электроформовки (а), зависимость концентрации  $v$  ЧПФ от координаты  $x$  (б) и энергетическая диаграмма (в) в предположении однородного поля в изолирующем зазоре. ЭА – эффективный анод.  $E_h$  – электрическое поле в зазоре

приложенного к структуре напряжения. В-четвертых, прохождение тока приводит к разогреву поверхности изолирующей щели, причем, поскольку плотность тока падает по мере продвижения к аноду из-за расхождения пучка электронов, максимальные температуры достигаются со стороны катода. В-пятых, разогрев поверхности изолирующей щели активизирует реакцию исчезновения ЧПФ (10.2), скорость которой экспоненциально зависит от обратной температуры. Баланс всех этих процессов определяет стационарное состояние (поскольку моделируются статические ВАХ, принимается приближение стационарного, а не автоко-

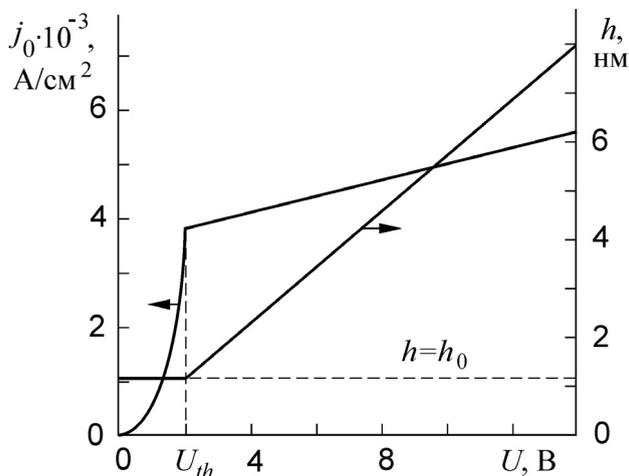
лебательного, конечного состояния), в том числе равновесное значение  $h$  ширины изолирующего зазора, для заданного значения приложенного напряжения  $U$ .

Решение соответствующей системы уравнений [21] дает зависимости, характер которых показан на рис. 10.16. В них учтено также, что для напряжений  $U < U_{th} = \Phi_a$  образование ЧПФ становится невозможным, поэтому ширина изолирующего зазора «замораживается» на некотором значении  $h = h_0$ , и ток определяется туннелированием просто через трапециевидный потенциальный барьер постоянной ширины  $h_0$  со средней высотой  $\Phi_{av} = (\Phi_c + \Phi_a - eU) / 2$ . В этом случае справедливо общее выражение для туннельного тока [18]:

$$j = \frac{A}{h_0^2} \left[ \Phi_{av} \exp(-Bh_0\sqrt{\Phi_{av}}) - (\Phi_{av} + eU) \exp(-Bh_0\sqrt{\Phi_{av} + eU}) \right], \quad (10.5)$$

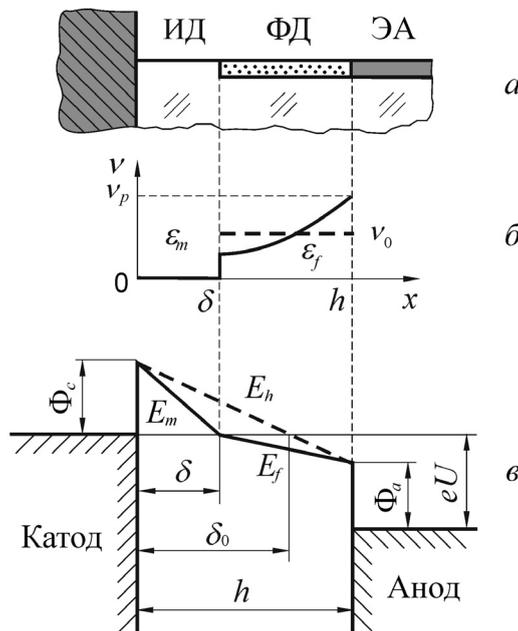
где  $A$  и  $B$  – константы.

Как видно (рис. 10.16), несмотря на то, что с увеличением напряжения ширина изолирующего зазора постоянно увеличивается, области с ОДС (т.е. N-образной ВАХ) не возникает. Это происходит потому, что при неизменных форме (треугольной) и высоте ( $\Phi_c$ ) потенциального барьера на катоде (рис. 10.15в) туннельный ток зависит только от ширины барьера  $\delta$ , которая определяется напряженностью поля  $E_h$ . С ростом напряжения величина  $\delta$  слабо, но все-таки монотонно, падает, поскольку  $h$  растет медленнее, чем  $U$ , а значит, напряженность поля  $E_h = U/h$  в изолирующем зазоре тоже монотонно увеличивается.



**Рисунок 10.16.** Рассчитанные зависимости плотности тока  $j_0$  на катоде и ширины  $h$  изолирующего зазора от приложенного к МИМ-структуре напряжения  $U$  для стационарного состояния в предположении однородного поля в изолирующем зазоре

Из сказанного в предыдущем абзаце следует, что для возникновения области с ОДС в такой системе необходим некоторый дополнительный механизм изменения (модуляции) прозрачности потенциального барьера на катоде для туннелирующих электронов, а именно, чтобы с ростом напряжения  $U$  его прозрачность уменьшалась. К такому эффекту может привести, например, учет сил изображения в катоде, что должно не только несколько изменить форму потенциального барьера, но и увеличивать его высоту с ростом ширины изолирующего зазора, происходящем при увеличении  $U$  [22]. В [21] был рассмотрен другой достаточно общий механизм, который приводит к аналогичному результату. Он связан с учетом неоднородности диэлектрика в изолирующем зазоре.



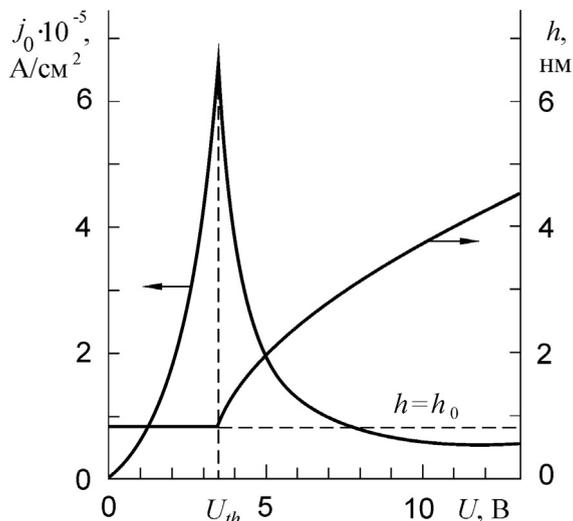
**Рисунок 10.17.** Схема изолирующего зазора в ходе электроформовки (а), зависимость концентрации  $v$  ЧПФ от координаты  $x$  (б) и энергетическая диаграмма (в) с учетом неоднородности диэлектрика в зазоре. ИД – исходный диэлектрик, ФД – формованный диэлектрик, ЭА – эффективный анод.  $E_h$  – напряженность поля для случая однородного диэлектрика,  $E_m$  и  $E_f$  – напряженности поля для случая двухслойного диэлектрика

Как ясно из механизма образования ЧПФ (рис. 10.8), они не могут возникать в области потенциального барьера, где энергия дна зоны проводимости выше уровня Ферми в катоде (в области шириной  $\delta$  на рис. 10.15 и 10.17). В то же время они должны образовываться в поверхностных слоях диэлектрика вблизи эффективного анода (в области между координатами  $\delta$  и  $h$  на рис. 10.15б и 10.17б). Эту область можно назвать формованным диэлектриком (ФД).

Он представляет собой фактически композиционный материал «проводящие частицы в диэлектрической матрице», диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_f$  которого зависит от концентрации  $\nu$  ЧПФ. Характер соответствующей зависимости можно представить известным выражением [23]:

$$\varepsilon_f = \frac{\varepsilon_m}{(1-\nu)^3}, \quad (10.6)$$

где  $\varepsilon_m$  – диэлектрическая проницаемость исходного диэлектрика (ИД, или «матрицы»). Качественно зависимость  $\nu$  от координаты показана на рис. 10.17б. В первом приближении, однако, в области формованного диэлектрика ее можно заменить постоянной усредненной величиной  $\nu_0$  (показана пунктиром), тогда диэлектрическая проницаемость ФД может быть найдена в соответствии с выражением (10.6) при  $\nu = \nu_0$ , а диэлектрик в изолирующем зазоре будет двухслойным. Напряженности поля в областях ИД ( $E_m$ ) и ФД ( $E_f$ ) отличаются: напряженность  $E_m$  больше, чем  $E_h$ , которая была бы для однородного изолирующего зазора, а  $E_f$  меньше  $E_h$ . Их значения связаны обычным граничным условием на поверхности раздела двух диэлектрических слоев:  $\varepsilon_m E_m = \varepsilon_f E_f$ . Таким образом, в случае неоднородного диэлектрика в изолирующем зазоре существует эффект уменьшения ширины потенциального барьера, через который происходит туннелирование электронов с катода, по сравнению со значением  $\delta_0$  для однородного диэлектрика (рис. 10.17). Решение соответствующей системы уравнений с учетом этого эффекта [21] дает уже статическую ВАХ с областью ОДС (рис. 10.18).



**Рисунок 10.18.** Рассчитанные зависимости плотности тока  $j_0$  на катоде и ширины  $h$  изолирующего зазора от приложенного к МИМ-структуре напряжения  $U$  для стационарного состояния с учетом неоднородности диэлектрика в изолирующем зазоре [21]

При этом ширина  $h$  изолирующего зазора по-прежнему монотонно растет с увеличением  $U$ , но несколько медленнее, чем на рис. 10.16. Значение напряжения  $U_{max}$  совпадает с пороговым напряжением  $U_{th}$  образования ЧПФ, что имеет очевидный смысл: все механизмы, приводящие к подвижности эффективного анода и возникновению области с ОДС, прекращают действовать, как только отключается процесс образования ЧПФ. Ширина изолирующего зазора «замораживается», область формованного диэлектрика при этом исчезает, и при напряжениях, меньших  $U_{th}$ , должна наблюдаться обычная туннельная ВАХ (10.5) зазора с постоянной шириной  $h_0$ .

Качественное совпадение расчетной ВАХ (рис. 10.18) при физически допустимых значениях всех параметров с типичными экспериментальными ВАХ электроформованных структур (например, рис. 10.10 $\epsilon$ ) позволяет говорить об адекватности предложенной в [21] модели.

### **§ 3. РАЗВИТИЕ КОНСТРУКЦИИ ЯЧЕЙКИ И МАТРИЦЫ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ ОТКРЫТЫХ «СЭНДВИЧ»-СТРУКТУР И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

С того момента, как было продемонстрировано, что на основе электроформованных открытых «сэндвич»-структур можно создать прибор нанoeлектроники, обладающий функциями энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти, были реализованы пять вариантов конструкции такого прибора. Они перечислены в Таблице 10.1. Каждая новая конструкция требовала полного цикла разработки технологии, изготовления образцов, выполнения их испытаний, осмысления результатов. Каждый такой цикл занимал три–четыре года и позволял решить наиболее актуальные на тот момент проблемы (столбец 4) и одновременно улучшить другие характеристики памяти (столбец 3).

На первом этапе выбор открытой «сэндвич»-структуры  $Al-Al_2O_3-W$  был связан с опасением, что при выполнении электроформовки критичным может оказаться пробой нанометрового слоя диэлектрика из-за неровностей поверхности нижнего электрода и неравномерности по толщине самой пленки диэлектрика. В этой же структуре слой оксида алюминия толщиной около 20 нм формировался электрохимическим анодированием ранее осажденной пленки алюминия, в котором был сформирован рисунок нижних электродов [12]. При этом на участках с повышенными локальными электрическими полями (например, на нановыступах и ступеньках нижнего электрода) автоматически обеспечивалось нарастание большего по толщине слоя  $Al_2O_3$ , что должно было выравнивать неоднородности поля в процессе электроформовки, уменьшая вероятность возникновения электрических пробоев в структуре. Подобный механизм вообще является одной из причин очень высокого качества нанометровых анодных пленок оксида алюминия как диэлектрика [24]. В качестве верхнего электрода

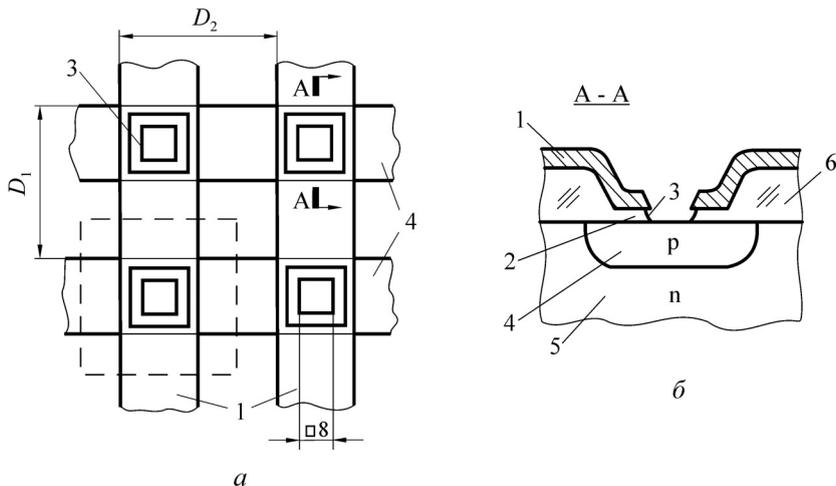
**Таблица 10.1.** Этапы исследования конструкций ячейки и матрицы памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах

№ эта-па	Конструкция элемента памяти (сроки)	Решенные проблемы	Следующие актуальные проблемы	$\rho$ , Ом·см нижнего электрода
1	2	3	4	5
1	Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W (1995–1997 гг.)	1. Проверка идеи нано-МИМ-диода с активной проводящей средой. 2. Демонстрация эффектов переключения и памяти.	1. Низкая стабильность составных элементов памяти. 2. При соединении в матрицу невозможно обеспечить выборку.	–
2	p-Si-TSiO <sub>2</sub> -W (1998–2002 гг.)	1. Состояния стали термически и радиационно стойкими. 2. Возможность соединения элементов памяти в матрицу.	Малая размерность матрицы памяти из-за: – больших падений напряжения на шинах p-Si; – больших токов утечки диода Шоттки.	7·10 <sup>-2</sup>
3	n <sup>+</sup> -Si-TSiO <sub>2</sub> -W (2003–2006 гг.)	1. Сняты жесткие ограничения на размерность матрицы памяти. 2. Возможность увеличения скорости записи на несколько порядков.	Плохое согласование с типовой кремниевой технологией из-за «привязки» элемента памяти к поверхности кремния.	5·10 <sup>-4</sup>
4	n <sup>+</sup> -Si-TiN- PXSiO <sub>2</sub> -W (2007–2009 гг.)	1. Конструкция согласована с типовой кремниевой технологией. 2. Уменьшены управляющие напряжения. 3. Увеличена радиационная стойкость.	Плохие адгезия и контакт TiN к Si в структурах TiN-PXSiO <sub>2</sub> -W из-за использования различного и не оптимального оборудования для получения слоев.	10 <sup>-4</sup>
4a	n <sup>+</sup> -Si-TiN- MSiO <sub>2</sub> -W (2010–2011 гг.)	Сняты проблемы с адгезией слоев и электрическим контактом TiN к Si.	Низкая стабильность электроформовки, в частности, из-за высокой вероятности электрического пробоя.	5·10 <sup>-5</sup>
5	n <sup>+</sup> -Si-TiNO- MSiO <sub>2</sub> -W (2012 г.–...)			от 5·10 <sup>-5</sup> до 10 <sup>-2</sup>

(катода), как и во всех последующих вариантах конструкции, использовалась пленка вольфрама, точнее, сплава, содержащего небольшие добавки титана, толщиной  $0,1 \div 0,15$  мкм, получаемая магнетронным распылением. Такой выбор был связан с тем, что, во-первых, его функция и условия при электроформовке очень близки к обычным для работы вольфрамовых автоэмиссионных катодов, а, во-вторых, при формировании открытой «сэндвич»-структуры вольфрам и нижележащий слой диэлектрика во всех случаях можно было травить с высокой селективностью друг от друга. Существенно также то, что можно было обеспечить селективное травление  $Al_2O_3$  от алюминия [25]. Для определения момента травли нанометровой пленки диэлектрика во всех конструкциях использовалась методика контроля *in situ* адмитанса системы электролит (травитель)–пленка диэлектрика–нижний электрод [25]. Она обладает очень высокой чувствительностью из-за обратно пропорциональной зависимости емкости слоя диэлектрика от его толщины. Это обеспечивает приемлемую воспроизводимость профиля травления (наклон изолирующей щели, подтрав под верхний электрод и др.) открытой «сэндвич»-структуры в нанометровом масштабе.

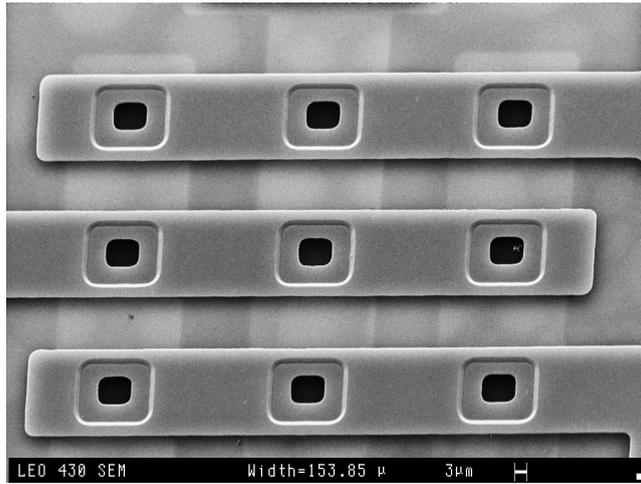
На открытых «сэндвич»-структурах  $Al-Al_2O_3-W$  была проверена идея нано-МИМ-диода с активной проводящей средой и экспериментально продемонстрированы в них эффекты переключения и памяти. В экспериментах по электроформовке активным материалом с переменной проводимостью служила, очевидно, органика, адсорбированная на поверхности оксида алюминия из масляного вакуума. В то же время стабильность состояний элемента памяти, особенно высокопроводящего, в такой конструкции оказалась очень низкой, проводимость могла уменьшаться на порядок в течение нескольких дней хранения в комнатных условиях. Наиболее вероятной причиной такой особенности была низкая стабильность структуры пленки алюминия в нанометровых масштабах, что потребовало замены как материалов конструкции, так и технологии ее изготовления. Кроме того, поскольку ВАХ отформованных структур были практически симметричны при смене полярности напряжения, в такой конструкции, при соединении их в матрицу, не было возможности обеспечить выборку отдельной ячейки, что необходимо как минимум при записи и считывании информации.

Эти проблемы были решены при переходе к следующему варианту конструкции ячейки (этап 2 табл. 10.1). В ней в качестве нижнего электрода элемента памяти использовался полупроводник, а именно кремний, с его вентильными свойствами. Для обеспечения правильной полярности, т.е. чтобы при эмиссии электронов с верхнего электрода («минус» на W) слой полупроводника включался в прямом направлении, кремний должен быть *p*-типа проводимости [26]. В открытой «сэндвич»-структуре  $p-Si-TSiO_2-W$  (рис. 10.19) области *p*-Si в виде нижних проводящих шин матрицы создавались диффузией бора в исходную пластину *n*-кремния с удельным сопротивлением  $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Поверхностная концентрация бора составляла около  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (слоевое сопротивление около  $700 \text{ Ом}/\square$ ). Изоляция шины от подложки осуществлялась обратным смещенным *p-n*-переходом.

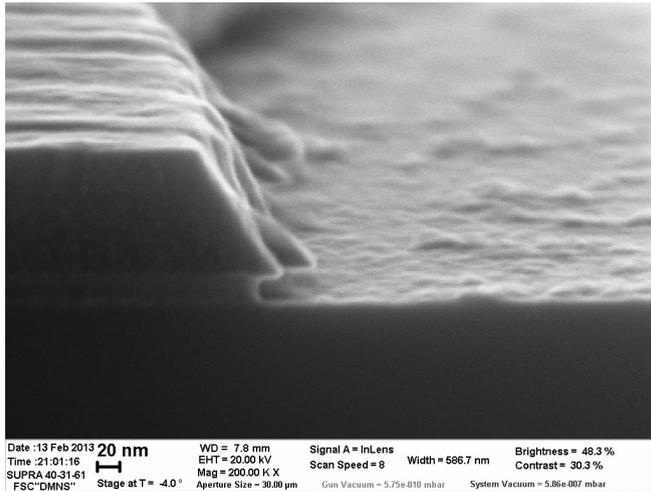


**Рисунок 10.19.** Схематичное изображение фрагмента матрицы памяти (а) и поперечного сечения ячейки (б) матрицы для «диодной» конструкции. 1 – верхняя проводящая шина матрицы и верхний электрод элемента памяти (W), 2 – слой тонкого  $\text{SiO}_2$ , 3 – изолирующая щель (свободный торец пленки  $\text{SiO}_2$ ), 4 – нижняя проводящая шина и нижний электрод элемента памяти ( $p$ -Si), 5 – подложка  $n$ -Si, 6 – слой толстого  $\text{SiO}_2$  над областями  $n$ -кремния. Пунктиром показана ячейка матрицы в плане

Нанометровым диэлектриком, в котором формировался свободный торец, служил слой диоксида кремния, который получался термическим (Т) окислением, что обеспечивало высокое его качество. Свободный торец элемента памяти (изолирующая щель) в плане имел форму квадрата со стороной 8 мкм, периоды расположения ячеек в матрице составляли:  $D_1 = D_2 = 32$  мкм. После выполнения электроформовки в изолирующей щели структуры образуется проводящая среда с изолирующим зазором переменной шириной  $h$  (рис. 10.14), при этом возникает фактически интегральный прибор: «металлический электрод–изолирующий зазор–проводящая среда–полупроводник», в котором на последней границе раздела реализуется барьер Шоттки. Особенности такого диода Шоттки являются: во-первых, специфический материал проводящего электрода – образовавшаяся при электроформовке проводящая среда, во-вторых, малая площадь контакта проводящего электрода с полупроводником – только по торцу диэлектрической пленки. Фактически получается, что в поверхность полупроводника упирается проводящее «нанолезвие». Тем не менее при обратной полярности («плюс» на W) в полупроводнике должен образовываться обедненный слой, на котором будет падать большая часть приложенного напряжения, и, кроме свойств такого прибора как элемента памяти, можно было рассчитывать на появление у него выпрямляющей ВАХ, что и подтвердилось экспериментально. Это позволило реализовать выборку индивидуальной ячейки памяти при объединении их в матрицу (рис. 10.19а) за счет обычной «диодной» электрической развязки [4], а соответствующую конструкцию ячейки памяти можно назвать «диодной».



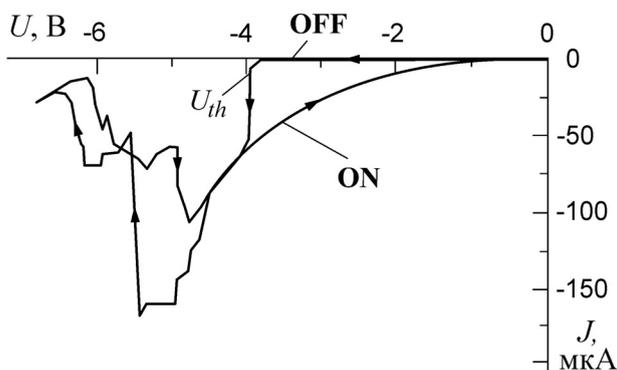
**Рисунок 10.20.** РЭМ-изображение изготовленной матрицы памяти на основе структуры  $p\text{-Si-TSiO}_2\text{-W}$



**Рисунок 10.21.** Типичное РЭМ-изображение скола изготовленной открытой «сэндвич»-структуры  $\text{TiN-MSiO}_2\text{-W}$ . Видно нависание края пленки W над свободным торцом слоя  $\text{SiO}_2$

Изготовление (рис. 10.20, 10.21) и испытание экспериментальных образцов матриц памяти размерностью  $3 \times 3$  ячейки подтвердили возможность ее функционирования в режимах записи, стирания, считывания, хранения информации, а также выборки индивидуальной ячейки в режиме записи и считывания.

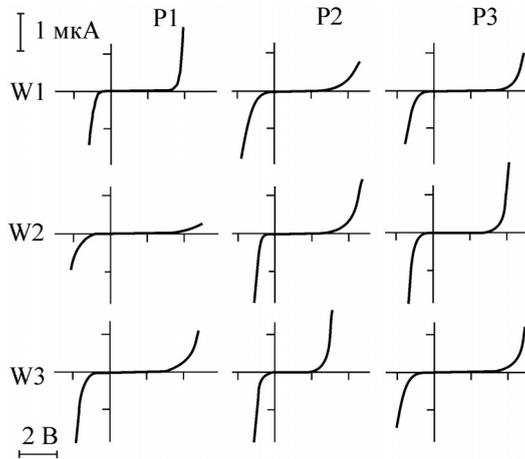
Стирание, для которого требовались напряжения около 8 В (см. ниже), можно было выполнять только параллельно для всех ячеек матрицы. На рис. 10.22 показаны типичные квазистатические ВАХ ячейки матрицы после выполнения электроформовки для прямой полярности напряжения, когда ее свойства определяются элементом памяти (здесь и ниже, в отличие от § 2, ВАХ приводятся с учетом знаков напряжения и тока). Измерялся ток  $J$  в W шине в зависимости от напряжения  $U$  между шинами W и  $p$ -Si. Сначала ячейка находилась в низкопроводящем состоянии OFF. Затем, при достижении порогового напряжения  $U_{th}$ , составляющего около 4 В, она переключается в высокопроводящее состояние ON («включение»). На обратном ходе напряжения прописывается N-образная кривая.



**Рисунок 10.22.** Квазистатические ВАХ «диодной» ячейки матрицы памяти для прямой полярности напряжения. Скорость изменения напряжения – 0,5 В/с

Из данных рис. 10.22 ясны требования к характеристикам управляющих импульсов напряжения (см. также комментарии к рис. 10.2). Для надежного «включения» использовались прямоугольные импульсы амплитудой 5 В длительностью около 1 мс, вероятность «включения» при меньших длительностях была слишком мала (см. ниже), что связано с тем, что процесс накопления ЧПФ является относительно медленным в сравнении с процессом их выгорания при «отключении» (переключении из высоко- в низкопроводящее состояние). Для «отключения» использовались импульсы напряжения с амплитудой более 8 В и длительностью 1 ÷ 100 мкс. Разница между сопротивлениями высоко- и низкопроводящих состояний могла составлять 3 ÷ 4 порядка. Для неразрушающего считывания применялись треугольные импульсы напряжения амплитудой 1,5 ÷ 2 В. При обратной полярности напряжение пробоя, определяемое свойствами барьера Шоттки, составляло 2 ÷ 4 В (рис. 10.23), т.е. диод Шоттки получался не очень качественным, тем не менее это позволило реализовать выборку индивидуальной ячейки в отмеченных выше режимах. Образцы показали также высокую стабильность памяти: термическую (состояния сохранялись на воздухе

при выдержке до температур 200 °С в течение 2 часов, и как минимум несколько лет в комнатных условиях) и радиационную (в режиме хранения информации состояния не изменялись до накопленных доз более 1 Мрад).

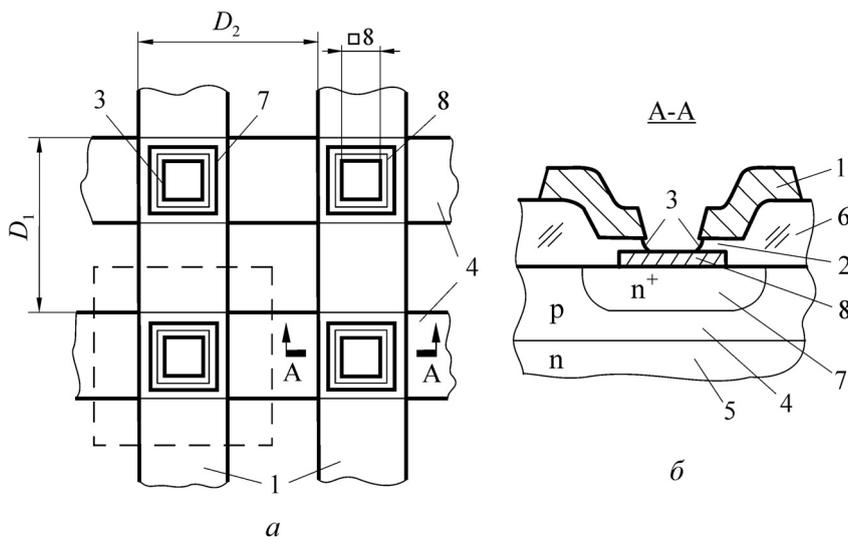


**Рисунок 10.23.** Типичные ВАХ ячеек «диодной» матрицы после выполнения электроформовки (состояние ON) для обеих полярностей напряжения. W1, 2, 3 – вольфрамовые шины, P1, 2, 3 – шины *p*-кремния. На пересечении каждой W и P шины располагается ВАХ соответствующей ячейки матрицы

Следующей актуальной проблемой (столбец 3 табл. 10.1) для совершенствования ячейки памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах стала принципиально малая размерность матрицы для «диодной» конструкции. Такой недостаток вызывался двумя причинами. Во-первых, это низкое качество диода Шоттки при обратных напряжениях, очевидно, из-за формы проводящей среды в виде «нанолезвия», создающего повышенные локальные напряженности поля в обедненном слое полупроводника. При этом не только напряжения пробоя были слишком малы и плохо воспроизводились (рис. 10.23), но и слишком велики были токи утечки, которые при обратном смещении для всех невыбираемых ячеек матрицы будут складываться и могут сравняться с измеряемым при считывании током выбираемой ячейки уже при относительно небольшом количестве ячеек в матрице. Во-вторых, падения напряжения на нижних шинах *p*-кремния были слишком велики из-за высокого их сопротивления, которое нельзя было уменьшить путем увеличения концентрации бора в кремнии, поскольку при этом резко уменьшались и напряжения пробоя диода Шоттки.

Эти проблемы были устранены в следующем варианте конструкции ячейки (этап 3 табл. 10.1), которую, в отличие от предыдущей, «диодной», можно назвать «транзисторной» [27]. В ней для электрической развязки ячеек в матрице используется уже биполярный *n-p-n*-транзистор, а элемент памяти в виде открытой «сэндвич»-структуры  $n^+ - \text{Si} - \text{TSiO}_2 - \text{W}$  встраивается в его эмиттер: изолированная

в плоскости подложки область  $n^+$ -кремния транзистора является одновременно и нижним электродом элемента памяти. Конструкция ячейки и матрицы памяти была полностью аналогична приведенной на рис. 10.24, за исключением того, что отсутствовал слой нитрида титана. Области  $p$ -кремния выполняют функции сразу и нижних шин матрицы памяти, и базы транзистора. В открытом состоянии транзистора практически весь ток из верхнего вольфрамового электрода через эмиттер и базу попадает сразу в подложку (коллектор транзистора) и эффективно в ней растекается, что позволяет уменьшить на несколько порядков (пропорционально коэффициенту усиления по току транзисторной структуры) токи в шине  $p$ -кремния, а значит, и падения напряжения на ней.



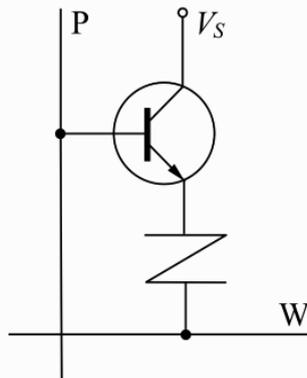
**Рисунок 10.24.** Схематичное изображение фрагмента матрицы памяти (а) и поперечного сечения ячейки матрицы (б) для «транзисторной» конструкции. 1 – верхняя проводящая шина матрицы и верхний электрод элемента памяти (слой W), 2 – слой тонкого  $\text{SiO}_2$ , 3 – изолирующая щель (свободный торец пленки  $\text{SiO}_2$ ), 4 – нижняя проводящая шина и база транзистора ( $p$ -Si), 5 – подложка  $n$ -Si (коллектор транзистора), 6 – слой толстого  $\text{SiO}_2$  над областями  $p$ - и  $n$ -кремния, 7 – эмиттер транзистора ( $n^+$ -Si), 8 – нижний электрод элемента памяти (TiN). Пунктиром показана ячейка матрицы в плане

Свойства ячейки при обратной полярности напряжения определяются характеристиками эмиттерного перехода, который вне зависимости от процессов образования и удаления проводящей среды в изолирующей щели элемента памяти может быть получен с нужными характеристиками по напряжению пробоя и току утечки. Все это позволяет снять жесткие ограничения по размерности матрицы в «транзисторной» конструкции ячейки.

Области  $p$ - и  $n^+$ -типа в кремнии создавались последовательно диффузией, соответственно, бора и фосфора через маску  $\text{SiO}_2$  в исходную кремниевую

подложку  $n$ -типа. Поверхностное сопротивление  $p$ -областей составляло около  $1000 \text{ Ом}/\square$ , а  $n^+$ -областей – около  $20 \text{ Ом}/\square$  (поверхностная концентрация фосфора – порядка  $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). В изготовленных образцах коэффициент передачи тока транзисторной структуры составлял около 100, т.е. токи в шине  $p$ -кремния были на два порядка ниже, чем в вольфрамовой шине. Обратные напряжения пробоя эмиттерного перехода лежали в диапазоне  $12 \div 15 \text{ В}$ , токи утечки при меньших напряжениях не превышали долей наноампера.

Тонкий (около  $20 \text{ нм}$ ) слой диоксида кремния (рис. 10.24) формировался термическим окислением и только над областями  $n^+$ -Si. Открытый торец в нем создавался как и в предыдущих конструкциях ячейки. Над областями  $p$ -Si и  $n$ -Si всегда оставался толстый (около  $0,5 \text{ мкм}$ )  $\text{SiO}_2$ , формировавшийся тоже термическим окислением перед диффузией фосфора, что при функционировании матрицы памяти исключало образование на их поверхности инверсных слоев, которые для используемых напряжений на проводящих шинах (до  $10 \text{ В}$ ) могли бы приводить к паразитным замыканиям между элементами матрицы. Электрические контакты к  $p$ - и  $n$ -областям кремния создавались путем осаждения слоя (толщиной около  $0,6 \text{ мкм}$ ) сплава алюминий–кремний, в нем же формировались подводящие к матрице проводники и контактные площадки к чипу.



**Рисунок 10.25.** Упрощенная эквивалентная электрическая схема «транзисторной» ячейки памяти. Символом  $Z$  обозначен элемент памяти.  $P$  – шина  $p$ -кремния,  $W$  – вольфрамовая шина.  $V_s$  – напряжение между шиной  $p$ -Si и подложкой, запирающее коллекторный переход транзистора

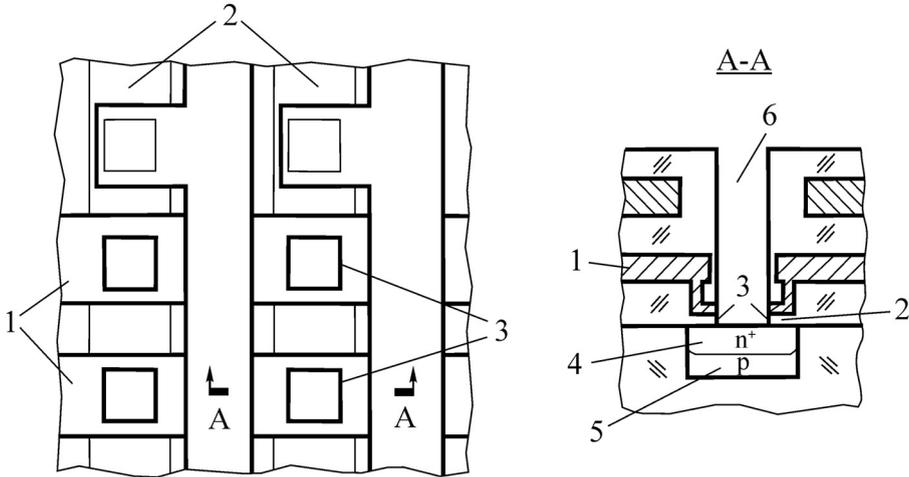
Упрощенная эквивалентная электрическая схема ячейки показана на рис. 10.25. Элемент памяти, представляющий собой, в первом приближении, пережигаемое и регенерируемое импульсами напряжения сопротивление, просто соединен последовательно с эмиттером биполярного транзистора. Напряжение  $V_s$  подложки (относительно  $p$ -шины) поддерживает постоянно запертым коллекторный переход транзисторов, что, в частности, обеспечивает электрическую изоляцию шин  $p$ -кремния друг от друга.

Характеристики ячеек памяти «транзисторной» конструкции подробно обсуждаются в § 4. Здесь же необходимо отметить только следующее. В «транзисторной» конструкции возникла дополнительная возможность улучшения характеристик матрицы памяти, связанная с улучшением выпрямляющих свойств ячейки. Из-за малых значений напряжения пробоя индивидуальную выборку ячейки в «диодной» конструкции можно было реализовать только до относительно низких прямых напряжений, поэтому для записи информации это позволяло использовать лишь относительно медленный (около 1 мс) процесс переключения из низко- в высокопроводящее состояние, для которого достаточно амплитуды импульса 5 В (рис. 10.22). Обратное быстрое переключение требует напряжений более 8 В, что для выборки индивидуальной ячейки было нереализуемо. Высокие напряжения пробоя «транзисторной» ячейки позволяют без проблем использовать при индивидуальной записи в ячейку быстрый процесс переключения из высоко- в низкопроводящее состояние. Экспериментально было показано, что для этого достаточно импульсов напряжения длительностью около 20 нс (см. § 4). Тем самым можно на много порядков увеличить скорость записи информации в такую матрицу.

Важным достоинством рассматриваемой конструкции ячейки памяти является принципиально хорошая согласованность технологии ее изготовления с типовой кремниевой технологией, что позволяло рассчитывать на относительно легкую интеграцию собственно матрицы и схем управления на одном чипе. В то же время попытка изготовить такую матрицу памяти с применением одной из промышленных кремниевых технологий столкнулась со следующей проблемой. С одной стороны, как ясно из изложенного выше, изолирующая щель элемента памяти должна быть открыта в газовую среду, а с другой – современные микросхемы используют как минимум два–три слоя металлизации, суммарная толщина которых составляет несколько микрометров. Элемент памяти в такой конструкции ячейки «привязан» к поверхности кремния, поскольку слой  $n^+$ -кремния выполняет сразу две функции: и нижнего электрода открытой «сэндвич»-структуры, и эмиттера транзистора (или диода). Поэтому возникает проблема формирования глубоких узких колодцев (рис. 10.26), обеспечивающих доступ изолирующей щели к газовой среде. Последнее, если и возможно в принципе, то очень нетехнологично. Кроме того, совмещение слоев высоколегированного кремния функций сразу двух элементов конструкции ячейки (эмиттера транзистора и нижнего электрода элемента памяти) приводит к неоптимальности ее характеристик и в других отношениях.

Техническое решение, устраняющее эти проблемы, может состоять во введении дополнительного проводящего слоя (помимо  $n^+$ -кремния) [28] в качестве нижнего электрода открытой «сэндвич»-структуры (рис. 10.14). Тогда элемент памяти можно пространственно оторвать от поверхности кремния, в частности, вынести на поверхность многослойной металлизации, обеспечив, естественно, электрическое соединение его с транзисторной (или диодной) структурой в кремнии. Это позволяет также независимо менять характеристики слоев высоколегированного кремния и нижнего электрода открытой «сэндвич»-структуры,

оптимизируя свойства ячейки памяти в целом. Такое техническое решение было реализовано в ходе следующего этапа совершенствования конструкции ячейки (этап 4 табл. 10.1). Соответствующий вариант конструкции показан на рис. 10.24. От предыдущего варианта он отличается только наличием элемента из нитрида титана над областью  $n^+$ -кремния.



**Рисунок 10.26.** Схематическое изображение возможной конструкции фрагмента матрицы памяти в плане и поперечного сечения ячейки с диодом, обеспечивающим электрическую развязку ячеек в матрице, выполненной по КНИ-технологии с двухслойной металлизацией. 1 – верхний электрод элемента памяти и верхняя проводящая шина матрицы, 2 – слой диэлектрика ( $\text{SiO}_2$ ) толщиной около 20 нм, 3 – изолирующая щель в виде свободного торца слоя диэлектрика, 4 – локальная область  $n^+$ -Si диода и нижний электрод элемента памяти, 5 – нижняя проводящая шина матрицы и область  $p$ -Si диода, 6 – канал в двухслойной металлизации, обеспечивающий доступ газовой среды к поверхности изолирующей щели

Нитрид титана был выбран в качестве нижнего электрода открытой «сэндвич»-структуры  $\text{TiN}-\text{PXS}\text{SiO}_2-\text{W}$  по следующим соображениям. Во-первых, этот материал широко используется в традиционной технологии микросхем. Во-вторых, он обладает достаточно высокой проводимостью. В-третьих, он очень стоек к окислению, что должно исключить образование естественного окисла на его поверхности, как это имеет место для кремния в открытой «сэндвич»-структуре  $n^+$ -Si-TSiO<sub>2</sub>-W. Последнее является неустраняемым фактором для структур на кремнии и может существенно влиять на характер протекания в них процесса электроформовки. Пленка нитрида титана получалась реактивным магнетронным распылением титановой мишени в атмосфере азота. Поскольку в структуре  $\text{TiN}-\text{PXS}\text{SiO}_2-\text{W}$  слой диоксида кремния располагается на слое нитрида титана, в качестве способа формирования  $\text{SiO}_2$  должен быть

выбран один из низкотемпературных методов его осаждения. Сначала использовалось плазмохимическое (ПХ) осаждение из смеси моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и монооксида азота (NO). Технология позволяла формировать пленки диэлектрика толщиной около 20 нм с качеством несколько худшим, чем для термического  $\text{SiO}_2$ , но приемлемым для применения в исследуемом элементе памяти. В частности, слои  $\text{PXSIO}_2$  оказались заметно более «рыхлыми», что проявлялось в большей скорости их травления в жидкостном травителе при формировании изолирующей щели открытой «сэндвич»-структуры, а также в значительном поглощении молекул воды поверхностным слоем диоксида кремния на свободном торце. Последнее приводило к резкому увеличению вероятности электрического пробоя структуры, что потребовало введения вакуумного отжига непосредственно (в едином вакуумном цикле) перед выполнением электроформовки. Несмотря на эти проблемы, образцы матриц памяти на базе структуры  $\text{TiN-PXSIO}_2\text{-W}$  были успешно изготовлены и испытаны.

Изменение материала нижнего электрода элемента памяти потребовало выполнения дополнительных исследований с целью выяснения возможных особенностей процесса электроформовки. Результаты изучения сравнительного поведения структур  $n^+\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  и  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  при электроформовке будут обсуждаться в § 4. Здесь же необходимо отметить, что для структур на нитриде титана пороговое напряжение  $U_{th}$  образования ЧПФ, получаемое путем квазистатического переключения из низко- в высокопроводящее состояние, оказалось почти на 1 В ниже, чем для структур на кремнии. Это позволило, соответственно, уменьшить амплитуды управляющих импульсов напряжения (столбец 3 табл. 10.1). Кроме того, испытания на радиационную стойкость в различных режимах функционирования ячеек памяти показали, что электроформованные структуры  $\text{TiN-PXSIO}_2\text{-W}$  оказались существенно более стабильными, чем структуры  $n^+\text{-Si-TSiO}_2\text{-W}$ .

Необходимость дальнейшего совершенствования конструкции на базе структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  (этап 4а табл. 10.1) была связана с частными технологическими проблемами, обусловленными особенностями используемого оборудования. Во-первых, разрыв технологического процесса в ходе цикла изготовления структур из-за переноса пластин с установки плазмохимического осаждения  $\text{SiO}_2$  на установку магнетронного осаждения W приводил к повышенной дефектности, в частности, по адгезии слоев. Во-вторых, используемая для реактивного магнетронного осаждения нитрида титана установка не позволяла нагревать подложку, что вызывало низкую надежность контакта слоя  $\text{TiN}$  к  $n^+\text{-Si}$  (рис. 10.24). Эти проблемы были решены путем переноса технологических процессов осаждения всех слоев «сэндвич»-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  на одну установку, в которой был предусмотрен разогрев подложки. При этом пленка  $\text{SiO}_2$  тоже осаждалась методом реактивного магнетронного распыления кремниевой мишени в атмосфере кислорода, причем в едином вакуумном цикле с осаждением пленки W. Качество такого магнетронного (М) диоксида кремния было выше, чем плазмохимического, хотя и несколько ниже, чем термического  $\text{SiO}_2$ . Из-за использования повышенных температур осаждения улучшилось и качество пленки  $\text{TiN}$ , что видно по величине ее удельного сопротивления (столбец 5 табл. 10.1).

Несмотря на частный характер таких усовершенствований, они обострили общую принципиальную проблему, связанную с развитием конструкции ячейки памяти. Дело в том, что при каждом переходе к следующей конструкции (табл. 10.1):  $p\text{-Si-TSiO}_2\text{-W}$ ,  $n^+\text{-Si-TSiO}_2\text{-W}$ ,  $\text{TiN-PXSiO}_2\text{-W}$ ,  $\text{TiN-MSiO}_2\text{-W}$ , – заметно снижалась стабильность процесса электроформовки, в частности увеличивалась вероятность электрического пробоя диэлектрика при ее выполнении, одновременно повышалась чувствительность структур к электростатическому электричеству. Как видно, основное отличие приведенных конструкций состоит в материале нижнего электрода, а именно – в его удельном сопротивлении (столбец 5 табл. 10.1), которое монотонно уменьшалось в этой последовательности. Возникло предположение, что именно эта характеристика контролирует стабильность электроформовки и вероятность электрических пробоев структур. Механизм такого влияния удельного сопротивления материала нижнего электрода рассмотрен в § 4. Сначала эта проблема достаточно эффективно решалась путем совершенствования аппаратуры для электроформовки: исключались неконтролируемые скачки напряжения, уменьшались паразитные емкости, включаемые параллельно исследуемой структуре, использовались более аккуратные правила обращения с образцами и т.п. Однако для последних вариантов конструкции эти меры уже не давали необходимого результата. Повышенная вероятность электрического пробоя не помешала изготовить и успешно испытать образцы матриц памяти небольшой емкости, но эта проблема может стать критичной на следующем этапе, когда необходимо резко увеличивать количество ячеек в матрице.

Возможным решением проблемы является переход (этап 5 табл. 10.1) на конструкцию элемента памяти с нижним электродом из нитрида титана с добавками кислорода, условно – оксинитрида титана ( $\text{TiNO}$ ). Это позволяет сохранить все достоинства предыдущей конструкции, в то же время удельное сопротивление оксинитрида титана можно сделать значительно больше, чем для нитрида титана, а варьируя содержание кислорода, можно изменять удельное сопротивление плавно и в широких пределах (столбец 5 табл. 10.1). В настоящее время работы по совершенствованию конструкции ячейки памяти находятся на этом этапе.

В Таблице 10.2 приведен укрупненный технологический маршрут изготовления экспериментальных образцов матриц памяти для варианта конструкции на основе открытой «сэндвич»-структуры  $\text{TiNO-MSiO}_2\text{-W}$ . Он позволяет оценить степень согласованности технологии изготовления матрицы с типовой кремниевой технологией, а также уровень ее сложности.

Как видно, все макрооперации, за исключением двух последних, представляют собой обычные процессы для типовой кремниевой технологии, что создает предпосылки для интеграции матрицы памяти на одном чипе со схемами управления и для быстрого перенесения технологии изготовления такой памяти в промышленность в случае достижения памятью на самоформирующихся проводящих наноструктурах привлекательных технических характеристик. Особенности выполнения операции электроформовки (макрооперация 23) будут более

**Таблица 10.2.** Укрупненный технологический маршрут изготовления матриц памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах на основе открытых «сэндвич»-структур  $\text{TiNO-MSiO}_2\text{-W}$

№ п/п	Макрооперация
1	Формирование знаков совмещения в кремниевой пластине. Фотолитография № 1.
2	Окисление кремниевых пластин, формирование слоя $\text{SiO}_2$ для маски при диффузии бора.
3	Формирование маски для диффузии бора в слое $\text{SiO}_2$ . Фотолитография № 2.
4	Диффузия бора в кремниевую пластину.
5	Окисление кремниевых пластин, формирование слоя $\text{SiO}_2$ для маски при диффузии фосфора и толстого диэлектрика матрицы памяти.
6	Формирование маски для диффузии фосфора в слое $\text{SiO}_2$ . Фотолитография № 3.
7	Диффузия фосфора в кремниевую пластину.
8	Вскрытие участков контактов к областям $p$ -кремния. Фотолитография № 4.
9	Формирование переходного слоя «силицида титана»: осаждение структуры $\text{Ti-TiN}$ , вжигание, удаление слоев $\text{TiN}$ и $\text{Ti}$ .
10	Осаждение слоя $\text{TiNO}$ магнетронным реактивным распылением.
11	Формирование рисунка нижних электродов элементов памяти в слое $\text{TiNO}$ . Фотолитография № 5.
12	Осаждение структуры $\text{SiO}_2\text{-W}$ магнетронным распылением.
13	Вскрытие участков контактов к областям $n$ -, $n^+$ - и $p$ -кремния. Фотолитография № 6.
14	Осаждение и вжигание слоя сплава алюминий-кремний (АК1).
15	Формирование рисунка проводников и контактных площадок в слое АК1. Фотолитография № 7.
16	Формирование рисунка $W$ шин. Фотолитография № 8.
17	Формирование изолирующих щелей матриц памяти. Фотолитография № 9.
18	Формирование линий скрайбирования. Фотолитография № 10.
19	Формирование защитных элементов слоя фоторезиста. Фотолитография № 11.
20	Измерение электрических характеристик по тестовым структурам.
21	Скрайбирование пластин и выломка чипов.
22	Сборка чипов (расклейка и разварка) в металлостеклянные корпуса.
23	Выполнение электроформовки.
24	Вакуумная герметизация корпусов.

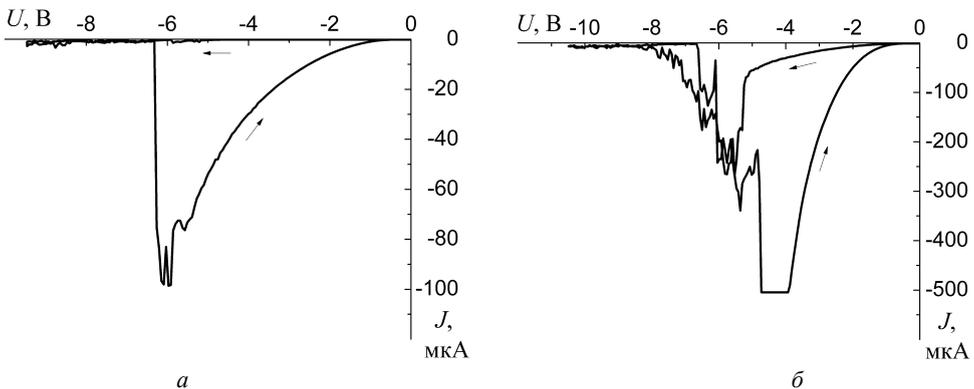
подробно описаны в § 4. Необычность же технологии герметизации корпусов (макрооперация 24) состоит в выполнении ее в вакууме, что связано с необходимостью обеспечения контролируемой газовой среды пониженного давления над

поверхностью матрицы памяти [14]. Влияние газовой среды на процессы электроформовки и функционирования элементов памяти также будут обсуждаться в § 4. Для изготовления экспериментальных образцов использовались металло-стеклянные корпуса типа ГО-5 с двенадцатью выводами, их герметизация выполнялась пайкой в вакууме.

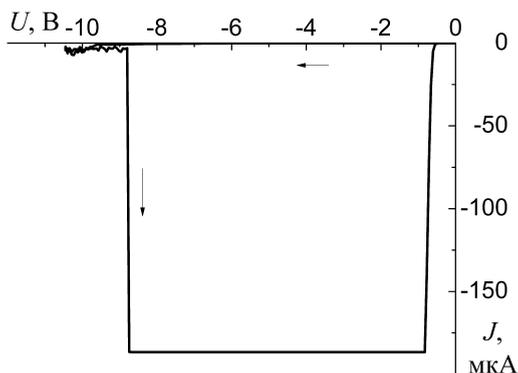
## § 4. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЯЧЕЕК ПАМЯТИ НА САМОФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРОВОДЯЩИХ НАНОСТРУКТУРАХ

### А. Практические способы выполнения электроформовки

Электроформовка как технологическая операция состоит в подаче на предварительно изготовленную и помещенную в достаточно высокий вакуум открытую «сэндвич»-структуру напряжения по определенному алгоритму. Самый простой, но и самый «жесткий» практический способ выполнения электроформовки состоит в использовании напряжения в форме треугольного импульса с амплитудой около 10 В и скоростью изменения порядка нескольких вольт в секунду. Его достоинство состоит в том, что одновременно с электроформовкой можно снимать и ВАХ, форма которой дает информацию о происходящих в структуре процессах (рис. 10.27а). При этом стадия накопления частиц проводящей фазы реализуется в области максимальных напряжений, что становится заметным по появлению относительно небольших токов, а стадия развития неустойчивости и формирования проводящей наноструктуры имеет место на обратном ходе на-



**Рисунок 10.27.** ВАХ, отражающие типичный процесс электроформовки в открытых «сэндвич»-структурах  $n^+$ -Si-MSiO<sub>2</sub>-W.  $U$  – напряжение между вольфрамовой шиной и областью  $p$ -кремния,  $J$  – ток в вольфрамовой шине. (а) – первый проход, (б) – второй проход, ограничение тока на уровне 0,5 мА. Скорость изменения напряжения – 2 В/с

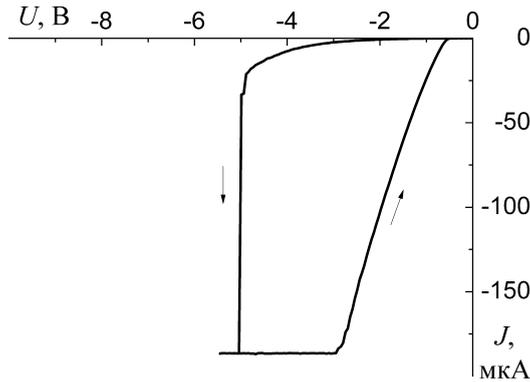


**Рисунок 10.28.** ВАХ, отражающие возникновение электрического пробоя при выполнении электроформовки в открытых «сэндвич»-структурах TiN-MSiO<sub>2</sub>-W. Первый проход напряжения. Скорость изменения напряжения – 2 В/с

пряжения и проявляется в резком броске тока, т.е. в появлении N-образной кривой. После первого такого импульса напряжения, как правило, состояние структуры еще далеко от стационарного, поэтому требуется еще один–два таких же прохода напряжения (рис. 10.27б) с ограничением тока на определенном желаемом уровне, в результате чего возникает высокопроводящее состояние, которое можно рассматривать как конечное. Во всяком случае, при данном уровне ограничения тока проводимость структуры значительно уже не повышается.

Кривые рис. 10.27 типичны для открытых «сэндвич»-структур  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W. В случае элементов памяти на нитриде титана уровень токов уже при первом импульсе напряжения значительно выше. Более того, как отмечено в предыдущем разделе, при таком алгоритме выполнения электроформовки возможны электрические пробои, которые проявляются следующим образом. Уже на первом проходе возникает состояние с очень большой проводимостью при малых напряжениях (рис. 10.28). Это состояние невозможно «отключить», т.е. перевести в низкопроводящее состояние, импульсом напряжения с любыми приемлемыми значениями амплитуды (вплоть до 13 В). Нормально отформованная структура, даже с большой проводимостью, «отключается» импульсом с амплитудой до 8 В. Длительность импульса при этом может варьироваться в широких пределах: от 0,1 до 10 мкс.

Поскольку наиболее опасной, с точки зрения возникновения электрического пробоя, является экспозиция в диапазоне от 9 до 6 В (последнее значение близко к положению максимума ВАХ отформованной структуры, см., например, рис. 10.30а) на обратном ходе напряжения, целесообразно использовать другой, более «мягкий» алгоритм электроформовки. На первой стадии выполняется экспозиция при максимальном напряжении (около 10 В) до появления токов заданного уровня (либо до появления его составляющих в определенном диапазоне частот, характерных для автоколебаний тока из-за накопления



**Рисунок 10.29.** ВАХ, отражающие типичный процесс электроформовки в открытых «сэндвич»-структурах  $\text{TiN-MSiO}_2\text{-W}$  на второй стадии, после выдержки при напряжении 10 В до появления тока 10 мкА на первой стадии. Скорость изменения напряжения – 2 В/с

ивыгорания проводящей среды), после чего напряжение резко сбрасывается до нуля. На второй стадии подается аналогичный приведенному выше треугольный импульс напряжения, но его амплитуда не превышает 6 В, т.е. только на два-три вольта выше ожидаемого порогового напряжения  $U_{th}$  образования ЧПФ, для структур на кремнии  $U_{th}$  лежит около 4 В (см. следующий раздел). Типичная ВАХ для второй стадии показана на рис. 10.29, т.е. фактически происходит первичное «включение» элемента памяти. Вероятность электрического пробоя при таком алгоритме электроформовки резко уменьшается, поскольку исключается сколько-нибудь длительная экспозиция в «опасном» диапазоне напряжений. Недостатком такого способа является то, что факт возникновения N-образной ВАХ не фиксируется явным образом, поэтому, строго говоря, нельзя утверждать, что образование проводящей наноструктуры произошло. Однако успешность выполнения электроформовки легко устанавливается фактом последующих последовательных «отключений» элемента памяти с помощью коротких импульсов напряжения и «включений» в условиях, аналогичных рис. 10.29. Завершенность процесса достигается после дополнительных одного-двух подобных циклов, после чего хорошо воспроизводится как значения порогового напряжения  $U_{th}$  «включения», так и токи высокопроводящего состояния (см. следующий раздел).

Возможно также использование более сложных и более эффективных алгоритмов электроформовки, здесь они обсуждаться не будут.

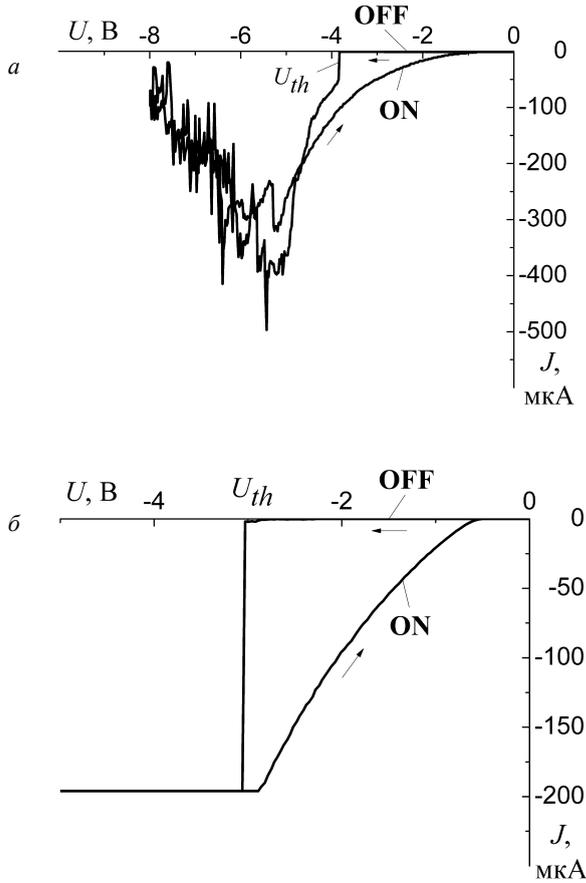
## Б. Основные статические характеристики элемента памяти

После достижения конечного состояния при электроформовке основные статические характеристики элемента памяти получаются при измерении квазистатических (при скоростях изменения напряжения не более 2 В/с) ВАХ, таких, как показанные на рис. 10.30а [28]. Измерялся ток  $J$  в цепи вольфрамовой

шины в зависимости от напряжения  $U$  между шинами  $p$ -кремния и вольфрама (рис. 10.24). На коллекторном переходе поддерживалось постоянное запирающее напряжение  $V_s = 2$  В.

На ВАХ рис. 10.30 элементы памяти сначала находились в низкопроводящем состоянии (OFF), они предварительно были «отключены» коротким импульсом напряжения длительностью 200 нс и амплитудой 8 В для структуры  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W и 6 В для структуры TiN-SiO<sub>2</sub>-W. С увеличением напряжения при пороговом значении  $U_{th}$  происходит резкое «включение» элементов памяти, т.е. переключение в высокопроводящее состояние (ON), в котором они и остаются до завершения цикла подачи напряжения. При значительном увеличении скорости изменения напряжения значение  $U_{th}$  несколько увеличивается, однако вблизи указанных скоростей развертки оно близко к равновесному. Для структур на  $n^+$ -Si (рис. 10.30а) наглядно виден N-образный характер кривой с максимумом между 5 и 6 вольтами, т.е. несколько выше значения  $U_{th}$ , и с резкими бросками тока при напряжениях больших  $U_{th}$  (ВАХ измерялись с использованием прибора ОАО «МНИПИ» ИППП-1 с малой постоянной времени). Характерно, что значения токов при напряжениях, меньших  $U_{th}$ , заметно меньше, чем для структур на TiN. Для последних большие токи при напряжениях, превышающих  $U_{th}$ , делают слишком большой вероятность электрического пробоя в квазистатическом режиме, поэтому ВАХ (рис. 10.30б) снималась с ограничением тока на уровне 200 мкА. При этом N-образный характер кривой маскируется, но он может быть зафиксирован при скоростях развертки, на два-три порядка больших. Вероятность электрического пробоя при этом резко падает. Наличие «полочки» с нулевыми токами вблизи начала координат (это особенно хорошо видно на рис. 10.30б) связано с падением напряжения (около 0,6 В) на прямо смещенном эмиттерном переходе транзистора ячейки памяти (рис. 10.24).

Величина  $U_{th}$  – пороговое напряжение образования ЧПФ – является фундаментальной физической характеристикой, которая определяет параметры управляющих импульсов напряжения для элемента памяти. Ясно, что для надежного «включения» амплитуда  $U_{ON}$  соответствующего импульса должна несколько превышать значение  $U_{th}$ . Однако это превышение не должно быть слишком большим, поскольку из-за N-образного характера ВАХ токи состояния ON уменьшаются с ростом этого превышения, что будет уменьшать отношение токов в состояниях ON и OFF ( $J_{ON}/J_{OFF}$ ) при считывании информации. По той же причине, с целью увеличения  $J_{ON}/J_{OFF}$  напряжение  $U_{OFF}$  «отключающего» импульса должно быть существенно (раза в два) больше значения  $U_{th}$ . При этом надо учитывать, что, чем больше была амплитуда предыдущего «отключающего» импульса, тем, с одной стороны, больше будет величина  $J_{ON}/J_{OFF}$  но, с другой стороны, «труднее» будет происходить последующее «включение» элемента памяти, для этого будет требоваться большее время (см. ниже). Последнее связано с тем, что чрезмерное выгорание ЧПФ при «отключении» резко увеличивает время их накопления при «включении», в пределе, при слишком большой амплитуде «отключающего» импульса, может вообще потребоваться выполнение исходной длительной электроформовки, если ЧПФ в изолирующей щели не останется вовсе.



**Рисунок 10.30.** Типичные квазистатические ВАХ элемента памяти после выполнения электроформовки и «отключения» коротким импульсом напряжения для структур  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W (а) и TiN-SiO<sub>2</sub>-W (б).  $J$  – ток в цепи W шины,  $U$  – напряжение между W шиной и шиной  $p$ -Si. Скорость развертки напряжения – 0,5 В/с. Удельное сопротивление TiN – 100 мкОм·см, ограничение тока на уровне 200 мкА

Напротив, для обеспечения неразрушающего считывания информации с элемента памяти амплитуда  $U_{RD}$  импульса считывания должна быть несколько (на один–два вольта) ниже  $U_{th}$ . Практически удобно использовать  $U_{RD}$  в интервале  $1 \div 2$  В. Для указанных соотношений амплитуд управляющих импульсов –  $U_{ON}$ ,  $U_{OFF}$  и  $U_{RD}$  – легко обеспечить отношения токов  $J_{ON}/J_{OFF}$  при считывании в диапазоне  $10^2 \div 10^4$  (для структур на нитриде титана эта величина получается еще на порядок больше). Типичные значения токов  $J_{ON}$  для высокопроводящего состояния в интервале  $1 \div 2$  В можно оценить по статическим ВАХ (рис. 10.30). Эти две величины –  $J_{ON}$  и  $J_{ON}/J_{OFF}$  – тоже являются основными статическими характеристиками элемента памяти.

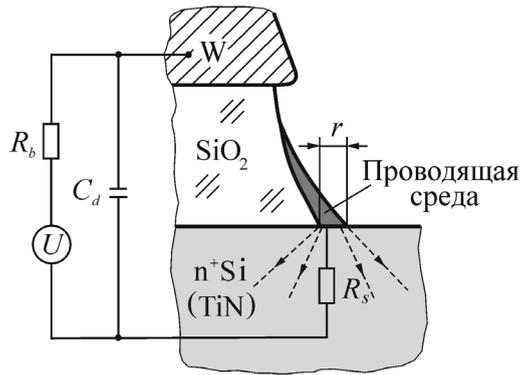
Следует обратить особое внимание на большие значения отношения токов  $J_{\text{ON}}/J_{\text{OFF}}$  в высоко- и низкопроводящем состояниях, являющиеся характерным свойством элементов памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах. Причиной такой особенности является экспоненциальный характер зависимости тока от ширины  $h_0$  изолирующего зазора (см. выражение (10.5)), причем в высокопроводящем состоянии, после соответствующего импульса напряжения, фиксируется («замораживается») значение  $h_0$ , несколько меньшее, чем в низкопроводящем. В прикладном плане это означает легкость идентификации состояния элемента памяти, что, в частности, позволяет упростить схемы управляющей электроники.

Сравнение рис. 10.30а и 10.30б позволяет выявить основные отличия статических характеристик элементов памяти на базе открытых «сэндвич» структур  $n^+\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  и  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ . Первым из них является, как уже отмечено выше, существенно большие значения токов для структур на нитриде титана. Конечной причиной этого могут быть различия в сопротивлениях растекания  $R_s$  (рис. 10.31) от проводящей наноструктуры, расположенной в изолирующей щели, в нижний электрод. Оно определяется удельным сопротивлением  $\rho$  материала электрода и размером  $r$  области контакта с ним проводящей наноструктуры ( $r$  – радиус этой области в предположении ее формы в виде круга) [29]:

$$R_s = \frac{\rho}{4r}. \quad (10.7)$$

Поскольку значения  $r$  лежат в нанометровом диапазоне, сопротивление растекания может быть значительным даже при относительно низких удельных сопротивлениях  $\rho$  материала. Для поверхностных слоев  $n^+$ -кремния эмиттерной области транзистора значения  $\rho$  составляли около 400 мкОм·см (профиль концентрации фосфора по глубине в кремнии измерялся с помощью вторично-ионного масс-спектрометра, удельное сопротивление кремния на поверхности оценивалось по концентрации фосфора [30]), в то время как для нитрида титана – 50 ÷ 100 мкОм·см (табл. 10.1), т.е. в 4 ÷ 8 раз меньше.

Сопротивление растекания  $R_s$  включается последовательно изолирующей щели и возникающей в ней проводящей наноструктуре локально (рис. 10.31), в непосредственной близости от нее. Его уменьшение должно приводить при электроформовке к увеличению доли приложенного к структуре напряжения, падающей собственно на изолирующей щели, а значит, к достижению меньших значений ширины  $h$  изолирующего зазора из-за возможности образования ЧПФ на большей (по ширине) части щели (рис. 10.8, 10.17), что будет увеличивать проводимость наноструктуры, образующейся при электроформовке. После ее завершения это должно проявиться в больших значениях тока для отформованной структуры в состоянии ON, равно как и в увеличении вероятности ее пробоя при напряжениях, больших  $U_{th}$ , что и наблюдается экспериментально для структур на TiN.



**Рисунок 10.31.** Схематичное изображение открытой «сэндвич»-структуры после электроформовки и элементов эквивалентной схемы: сопротивления растекания  $R_s'$  в нижний электрод и паразитной емкости  $C_d$  подводящих проводников.  $R_b$  – внешнее балластное сопротивление

Следует обратить внимание и на следующее принципиальное различие кремния и нитрида титана. На поверхности Si в обычных условиях образуется слой естественного окисла толщиной несколько нанометров (около 3 нм на  $n^+$ -Si), который отделяет проводящую среду в изолирующей щели от нижнего электрода. В ходе электроформовки этот слой тоже должен подвергаться деструкции, как и поверхностные слои  $\text{SiO}_2$  открытого торца, однако из-за большой его толщины это требует длительного времени, а оставшаяся, не превратившаяся еще в проводящую среду, часть естественного окисла будет работать как дополнительное последовательно включенное локальное нелинейное сопротивление. На поверхности нитрида титана, из-за высокой его термической стойкости к окислению, в условиях изготовления структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  соответствующего слоя окисла не образуется, поэтому подобные эффекты должны отсутствовать. Такое различие может обуславливать отличия как в процессе электроформовки (см. предыдущий раздел), так и в свойствах конечного состояния элементов памяти на кремнии и нитриде титана.

Вторая принципиальная особенность ВАХ элемента памяти на основе структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  (рис. 10.30б) состоит в существенно более полой (почти линейной), чем на рис. 10.30а, форме кривой для состояния ON в диапазоне от 0,6 до 3 В. Она слишком далека от экспоненты, которая должна описывать туннельную ВАХ (см. выражение (10.5)) нанометрового изолирующего зазора. Это может означать, что в данном случае сопротивление изолирующего зазора, имеющего туннельную ВАХ, относительно мало, а в общем сопротивлении электроформованной структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в состоянии ON основную роль играет последовательно соединенная с ним составляющая, близкая к постоянной, которая и дает приблизительно линейную зависимость тока от напряжения. Такое предположение полностью согласуется с упомянутой выше первой

особенностью ВАХ – большими токами, которые связаны с меньшей шириной изолирующего зазора, формирующегося при электроформовке в структурах TiN–SiO<sub>2</sub>–W. Постоянная составляющая в общем сопротивлении структуры может отражать, например, сопротивление самой проводящей среды. Увеличение прозрачности туннельного барьера (за счет уменьшения  $h$ ) должно не только уменьшить общее сопротивление структуры, но и увеличить вклад в него последовательного сопротивления проводящей среды, которое при не слишком больших токах (когда процессы образования и исчезновения ЧПФ еще не идут), очевидно, можно считать постоянным.

Наконец, третьей особенностью элемента памяти со структурой TiN–SiO<sub>2</sub>–W являются значительно меньшие (сравнить рис. 10.30а и 10.30б) значения порогового напряжения  $U_{th}$  квазистатического переключения из состояния OFF в состояние ON, которое совпадает с пороговым напряжением образования ЧПФ. Для подавляющего числа образцов  $U_{th}$  лежит в диапазоне 2,8 ÷ 3,4 В, в то время как для структуры  $n^+$ -Si–SiO<sub>2</sub>–W оно составляет 3,8 ÷ 4,3 В.

Как показано ранее (рис. 10.8), пороговое напряжение  $U_{th}$  образования ЧПФ определяется высотой потенциального барьера на границе раздела изолирующий зазор–эффективный анод. Если предыдущий «отключающий» импульс напряжения приводит только к частичному выгоранию проводящей среды и соответствующему увеличению ширины  $h$  изолирующего зазора, то и в состоянии OFF анодом структуры остается та же проводящая среда. Учитывая, что по составу и структуре она близка к аморфному кремнию, в первом приближении можно считать, что высота потенциального барьера на аноде близка к его высоте на границе раздела кремний–диоксид кремния. Как следует из параметров энергетической диаграммы границы Si–SiO<sub>2</sub> [30], эта величина может лежать в диапазоне 3,5 ÷ 4,3 В, что очень хорошо согласуется со значениями  $U_{th}$  для открытых «сэндвич»-структур с нижним электродом из кремния. Именно такая ситуация, очевидно, реализуется в элементах памяти со структурой  $n^+$ -Si–SiO<sub>2</sub>–W: поскольку в них относительно велико локальное сопротивление растекания, ограничивающее ток при подаче «отключающего» импульса напряжения, проводящая среда не «выгорает» полностью. Следует обратить внимание также на то, что непосредственно на начало процесса «включения» элемента памяти сопротивление растекания не влияет из-за малых значений тока, т.е. в величине порогового напряжения  $U_{th}$  составляющая от падения напряжения на последовательном сопротивлении практически отсутствует. Впрочем, даже если бы проводящая среда удалялась полностью (что возможно при больших амплитудах «отключающего» импульса), это не приводило бы к существенному изменению высоты барьера на аноде, поскольку и в этом случае она определялась бы границей раздела Si–SiO<sub>2</sub>, но здесь функцию анода будет выполнять  $n^+$ -Si нижнего электрода структуры.

Иная ситуация возникает в структуре TiN–SiO<sub>2</sub>–W. Значительное уменьшение сопротивления растекания приводит к увеличению проводимости наноструктуры и в дальнейшем – локальных плотностей тока при подаче импульса «отключения», поэтому проводящая среда «выгорает» на всем участке

изолирующей щели и анодом в состоянии OFF является нитрид титана. Высота потенциального барьера на границе раздела TiN–SiO<sub>2</sub> оказывается, очевидно, ниже, чем для Si–SiO<sub>2</sub>, что и приводит к уменьшению порогового напряжения  $U_{th}$ .

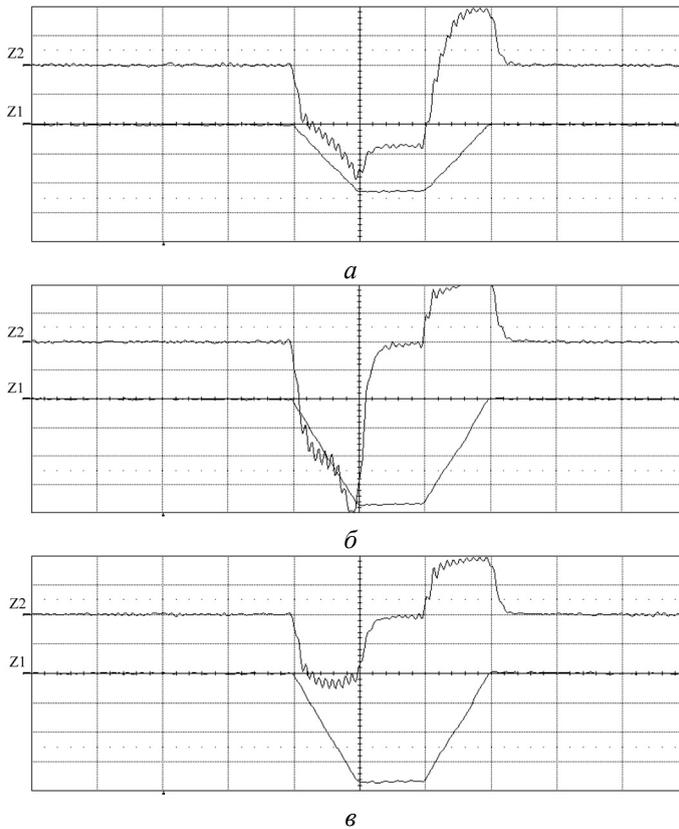
Следует отметить, что выгорание проводящей среды при подаче отключающего импульса напряжения не обязательно означает исчезновение в изолирующей щели всех ЧПФ, иначе для «включения» структуры был бы необходим фактически повторный процесс электроформовки, требующий повышенных напряжений и занимающий значительное время. Однако, как показывают эксперименты, при не слишком больших амплитудах импульса (менее 8 В для структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W) последующее включение происходит быстро (менее, чем за микросекунды), а значения  $U_{th}$  значительно меньше тех напряжений, которые требуются для исходного накопления ЧПФ при электроформовке. Поэтому можно утверждать, что ЧПФ в изолирующей щели остаются, нарушается только связность кластера (проводящей среды), который они образуют. Для больших же амплитуд «отключающего» импульса напряжения (10 В и более для структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W) ЧПФ, очевидно, удаляются полностью, поскольку в этом случае для «включения» элемента памяти действительно требуется фактически повторное выполнение электроформовки.

## В. Импульсные переключения элемента памяти

Предварительный выбор амплитуд импульсов «включения» и «отключения» элемента памяти на основе квазистатических ВАХ обоснован в предыдущем разделе. Последующие эксперименты с импульсными переключениями полностью подтвердили его правильность. В то же время, временные параметры управляющих импульсов принципиально не могут быть получены из квазистатических ВАХ. Это может быть сделано только на основе экспериментальных исследований динамики процессов переключений. Они проводились с использованием генератора импульсов и цифрового осциллографа. Их результаты (по временным характеристикам) практически не отличались для структур  $n^+$ -Si–SiO<sub>2</sub>–W и TiN–SiO<sub>2</sub>–W.

Как показали исследования, процесс «отключения», т.е. переключения из высоко- в низкопроводящее состояние, является быстрым. Для этого одинаково успешно использовались импульсы с длительностями от 50 нс до 100 мкс. Важно, однако, чтобы задний фронт импульса был достаточно коротким (практически менее 1 мкс), чтобы вероятность обратного «включения» элемента памяти на нем была пренебрежимо мала. Максимально достижимые скорости «отключения» иллюстрируются рис. 10.32.

Используется следующая методика измерений. Импульс напряжения трапециевидной формы подавался на выбираемую ячейку между шинами *p*-кремния и вольфрама (минус на вольфраме). Остальные ячейки матрицы были под обратным (запирающим) напряжением. Ток измерялся в цепи подложки на последовательно включенном сопротивлении 50 Ом. Каждый из трех участков импульса напряжения (рис. 10.32) имел длительность 50 нс, что было заметно больше длительности



**Рисунок 10.32.** Осциллограммы процесса «отключения» элемента памяти при последовательной подаче трех импульсов напряжения различной амплитуды. Z1 и Z2 обозначают уровни нулевых значений для импульса напряжения и тока соответственно. Цена деления: для тока – 0,1 мА, для напряжения – 2 В, для времени – 50 нс. Начальное состояние: (а), (б) – ON, (в) – OFF. Конечное состояние: (а) – ON, (б), (в) – OFF

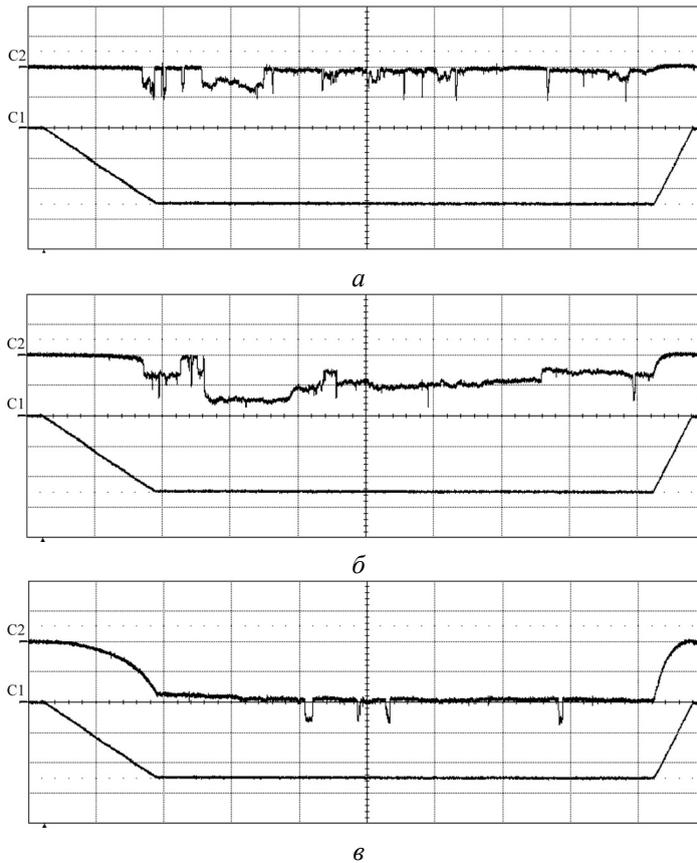
переходных процессов, обусловленных перезарядкой паразитных емкостей. По этой же причине более короткие импульсы напряжения не использовались. Фронты импульса напряжения формировались ступенчатой аппроксимацией (10 уровней на фронт). Фильтры в генераторе импульсов не использовались, поэтому на осциллограммах тока синхронно с фронтами видны соответствующие остаточные колебания тока. В осциллографе применялся фильтр с полосой 120,5 МГц, поэтому, в частности, осциллограммы импульсов напряжения сглажены (ступеньки отсутствуют). Для минимизации паразитных емкостей в цепи элемента памяти осциллограмма импульса напряжения снималась со второго выхода генератора. В чистом виде паразитные переходные процессы видны на осциллограмме тока рис. 10.32в, для которой проводимость элемента памяти не меняется и практически отсутствует, т.е. он был и остается в состоянии OFF.

На рис. 10.32а видно, что для структуры  $n^+ \text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  амплитуды импульса напряжения 4,3 В недостаточно для начала процесса переключения, поэтому постоянный уровень тока в области фиксированного значения напряжения просто характеризует начальное (и конечное после импульса) состояние ОН элемента памяти. При амплитуде 6,7 В (рис. 10.32б) происходит надежное его «отключение» – ток падает практически до нуля за время около 20 нс. Последнее значение можно рассматривать как оценку сверху минимально возможного времени переключения элемента памяти. Реальные времена «отключения» могут быть и значительно меньше, поскольку соответствующий спад тока отражает в большей степени, очевидно, переходной процесс в паразитных элементах цепи. Из таких осциллограмм можно получить и типичные значения тока в импульсе, протекающего при «отключении» – именно в этом режиме достигаются максимальные токи через ячейку – они лежат в диапазоне  $0,5 \div 1,0$  мА. На основе экспериментов можно сделать вывод, что для надежного «отключения» элемента памяти амплитуда импульса напряжения должна превышать величину  $U_{th}$  (см. предыдущий раздел) не менее чем на 2,5 В. Следует отметить, что для ячеек памяти на базе структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  (см. Таблицу 10.3) эти напряжения оказались несколько ниже из-за меньшей величины  $U_{th}$ .

Использование более высоких значений напряжения «отключения» из диапазона возможных (от 6,5 до 9 В) приводит к двум эффектам. Во-первых, получаются более низкие значения токов ячейки в состоянии OFF. Во-вторых, последующее «включение» элемента памяти (см. ниже) требует больших напряжений и времени. Поэтому выбор конкретных значений амплитуды «отключающего» импульса зависит от предполагаемого режима использования памяти. Если перепрограммирование матрицы планируется редко и время на выполнение этой операции не критично, то целесообразно использовать большие значения амплитуды напряжения «отключения». Если планируется частое перепрограммирование, то можно использовать минимальные напряжения «отключения», которые только гарантируют надежное выполнение этой операции.

Осциллограмма, приведенная на рис. 10.32в, просто иллюстрирует факт успешного переключения элемента памяти в состояние OFF предыдущим импульсом. Следует обратить внимание на то, что, несмотря на значительное превышение амплитудой импульса (6,7 В на рис. 10.32в) значения  $U_{th}$  (для структур  $n^+ \text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  оно находится около 4 В), обратное «включение» за такие малые времена не происходит. Этот результат является иллюстрацией значительно меньших скоростей переключения из низко- в высокопроводящее состояние. Причиной такого эффекта является то, что процессы накопления проводящей среды происходят значительно медленнее, чем ее исчезновения (выгорания). Другой особенностью является то, что, как показали исследования, процесс импульсного «включения» существенно менее стабилен, чем процесс «отключения».

Типичные результаты переключения из низко- в высокопроводящее состояние приведены на рис. 10.33. Импульсы «включения» подавались на элемент памяти со структурой  $n^+ \text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  в соответствии с той же методикой, что и импульсы «отключения» выше. При этом ограничивающее ток внешнее



**Рисунок 10.33.** Осциллограммы процесса «включения» элемента памяти при последовательной подаче трех одинаковых импульсов напряжения амплитудой 5 В. C1 и C2 на графиках обозначают уровни нулевых значений для импульсов напряжения и тока соответственно. Цена деления: для тока – 0,1 мА, для напряжения – 2 В, для времени – 5 мкс

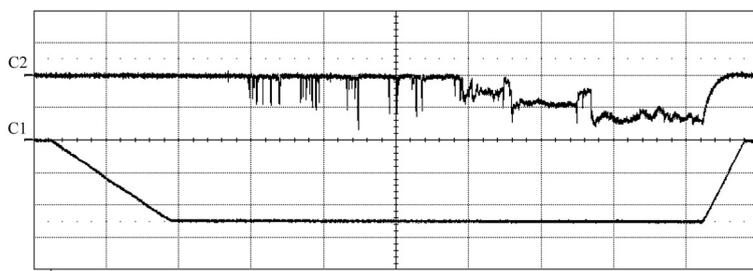
последовательное (балластное) сопротивление  $R_b$  (рис. 10.31) не использовалось. Показаны осциллограммы тока и напряжения при подаче на исходно отключенный элемент памяти последовательно трех импульсов напряжения амплитудой 5 В и длительностью 48 мкс.

Видно, что при первом импульсе (рис. 10.33а) ток появляется резко (за доли микросекунды) при достижении напряжения чуть более 4 В, что хорошо соответствует пороговому напряжению «включения» в квазистационарных условиях. Однако в дальнейшем, при постоянном напряжении 5 В, происходят многократные самопроизвольные случайно расположенные по времени переключения между высоко- и низкопроводящим состояниями, связанные с тем, что при этом напряжении идут как процессы накопления, так и «выгорания» проводящей среды в изолирующей щели элемента памяти. В конце импульса структура остается

с малой, но отличной от нуля проводимостью. Именно она приводит к тому, что при подаче второго импульса (рис. 10.33б) ток сначала нарастает более плавно, но затем все равно наблюдается резкий скачок, соответствующий дальнейшему нарастанию проводимости структуры. В начале импульса напряжения еще продолжают случайные переключения, однако затем формируется такая проводящая наноструктура, для полного «отключения» которой 5 В не хватает, элемент памяти постоянно находится в высокопроводящем состоянии, величина проводимости которого значительно варьируется со временем. Это состояние сохраняется и при завершении импульса напряжения. При подаче третьего импульса (рис. 10.33в) ток нарастает только плавно, поскольку структура уже находится в высокопроводящем состоянии, но дополнительное накопление проводящей среды приводит к некоторому увеличению проводимости до больших значений, чем при завершении предыдущего импульса. Это состояние сохраняется на протяжении всего импульса без самопроизвольных процессов «отключения». Подобное поведение элемента памяти является типичным, но не единственно возможным (см. ниже).

Для стабилизации процесса «включения» целесообразно использовать внешнее последовательное (балластное) сопротивление  $R_b$  (рис. 10.31) подходящей величины. До резкого скачка тока оно практически не должно влиять на ситуацию, а после появления значительной проводимости структуры падение напряжения на  $R_b$  должно автоматически уменьшать напряжение на элементе памяти, что будет блокировать самопроизвольные «отключения» его в течение импульса «включения». В этом случае можно увеличить и амплитуду импульса, что обеспечит более надежное и быстрое «включение». Ясно, что величина  $R_b$  будет ограничивать и проводимость структуры в конечном состоянии. Практически для переключения экспериментальных образцов ячеек памяти со структурой  $n^+ \text{-Si-SiO}_2 \text{-W}$  из низко- в высокопроводящее состояние использовались импульсы напряжения амплитудой 5,5 В и балластное сопротивление около 20 кОм. В то же время необходимо отметить, что стопроцентного результата такой алгоритм «включения» не давал по двум причинам. Во-первых, из-за наличия паразитной емкости  $C_d$  (рис. 10.31) подводных проводов не удается ограничить ток достаточно быстро: разрядка  $C_d$  обеспечивает протекание тока в течение времени, достаточного для случайного «отключения» элемента памяти. При этом необходимо обратить внимание, что для используемой конструкции экспериментальных образцов матрица памяти фактически была «голой», т.е. без электронных схем на чипе, поэтому проводящие наноструктуры подключались к внешним приборам непосредственно через цепочку достаточно длинных сначала микро-, а затем и макропроводников. В таких условиях уменьшить величину паразитной емкости до значений, меньших 20 пФ, не удавалось. При расположении схем электронного обрамления на одном чипе с матрицей памяти эти паразитные эффекты можно будет резко уменьшить.

Однако решающим фактором, ограничивающим стабильность процесса «включения», является другой эффект. Он состоит в том, что после нескольких переключений (обычно порядка десятка) элемент памяти может попасть



**Рисунок 10.34.** Осциллограмма процесса «включения» элемента памяти с «задержкой». C1 и C2 на графиках обозначают уровни нулевых значений для импульсов напряжения и тока соответственно. Цена деления: для тока – 0,1 мА, для напряжения – 2 В, для времени – 5 мкс

в низкопроводящее состояние, из которого «включить» его обычно используемым импульсом напряжения не удастся в течение относительно длительного времени. Рис. 10.34 иллюстрирует такую «неожиданную» задержку «включения» при обычном напряжении 5 В. Часто эта задержка может быть и существенно больше. Более того, в отдельных случаях «включение» вообще становится невозможным без увеличения амплитуды импульса напряжения более 5 В. То есть в таких относительно редких случаях проводящая среда в изолирующей щели выгорает в значительно большей степени, чем обычно, и фактически речь должна идти о процессе «доформовки» структуры. Она не эквивалентна первичной электроформовке, поскольку амплитуда и длительность импульса напряжения для нее требуются значительно меньшие (типично  $6 \div 7$  В и 1 мс), но воздействие на элемент памяти требуется существенно большее, чем в процессе обычного «включения».

Учитывая все вышесказанное, целесообразно использовать следующий алгоритм для «включения» элемента памяти. Поскольку существует достаточно большая вероятность (порядка 0,1), что, даже для оптимальных параметров (импульс амплитудой 5,5 В длительностью 0,1 мс и балластное сопротивление около 20 кОм), «включения» все-таки не произойдет, необходимо ввести контроль состояния элемента памяти после подачи импульса «включения». Далее, в случае обнаружения по-прежнему «отключенного» состояния, необходимо подать на элемент памяти повторный импульс с увеличенными на 0,5 В амплитудой и, возможно, в несколько раз – длительностью. Эти стадии алгоритма могут повторяться несколько раз, что обеспечивает уже гарантированное «включение» элемента памяти. Такой алгоритм заметно увеличивает среднее время переключения из низко- в высокопроводящее состояние. Однако применение его для стирания, а не записи, информации в энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти делает это ограничение не слишком существенным. Надо также отметить, что достаточно быстрый процесс единичного акта переключения в высокопроводящее состояние (доли микросекунды, рис. 10.33а), а также

дальнейшие исследования физики процесса и совершенствование конструкции элемента памяти позволяют надеяться, что длительность процесса «включения» можно будет уменьшить на несколько порядков.

**Таблица 10.3.** Режимы функционирования и параметры управляющих импульсов для матрицы памяти со структурой TiN-SiO<sub>2</sub>-W

Режим	Выбранный элемент памяти ( $m, n$ )	Невыбранный элемент памяти ( $i, j$ )
Считывание	$U_{RD}(W_n)$ : импульс амплитудой $(-1 \div -1,5)$ В, длительностью $(1 \div 100)$ мкс; $U(P_m) = 0$ В. Ток в W-шине (или подложке): OFF – менее 0,1 мкА, ON – более 1 мкА	$U(W_j) = 0$ В; $U(P_i) = (-1 \div -1,5)$ В; $V_s = 0$ В
«Включение» (OFF → ON)	1. $U_{ON}(W_n)$ : импульс амплитудой -5 В, длительностью 0,1 мс ( $R_b = 10 \div 15$ кОм); $U(P_m) = 0$ В; 2. Считывание состояния; 3. Если оно не ON, повторение пп. 1	$U(W_j) = 0$ В; $U(P_i) = -6$ В; $V_s = 0$ В
«Выключение» (ON → OFF)	$U_{OFF}(W_n)$ : импульс амплитудой -6 В, длительностью 200 нс; $U(P_m) = 0$ В	$U(W_j) = 0$ В; $U(P_i) = -6$ В; $V_s = 0$ В
$U(W)$ – напряжение на вольфрамовой шине; $U(P)$ – напряжение на кремниевой шине; $V_s$ – напряжение на подложке.		

В табл. 10.3 приведены параметры управляющих импульсов для матрицы со структурой элемента памяти TiN-SiO<sub>2</sub>-W, аналогичные обсуждавшимся выше для структуры  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W. Как видно, они несколько отличаются, в частности, рекомендуемые амплитуды импульсов меньше, чем для элементов памяти на  $n^+$ -Si, что связано с меньшим значением порогового напряжения  $U_{th}$  для структур на TiN (сравнить рис. 10.30а и 10.30б). В табл. 10.3 отдельно приведены также значения напряжений и для невыбираемых ячеек матрицы, которые обеспечивают их запертое состояние и, таким образом, выборку индивидуальной ячейки во всех режимах функционирования матрицы памяти.

### Г. Влияние газовой среды

Как уже отмечалось в § 2, процесс электроформовки наблюдается только в условиях достаточно хорошего вакуума, а наличие в газовой среде окисляющих компонентов способствует ее подавлению. Критическим давлением воздуха, выше которого электроформовка не происходит, является значение около 1 Па. Причем для открытых «сэндвич»-структур Si-SiO<sub>2</sub>-W проявляется это не

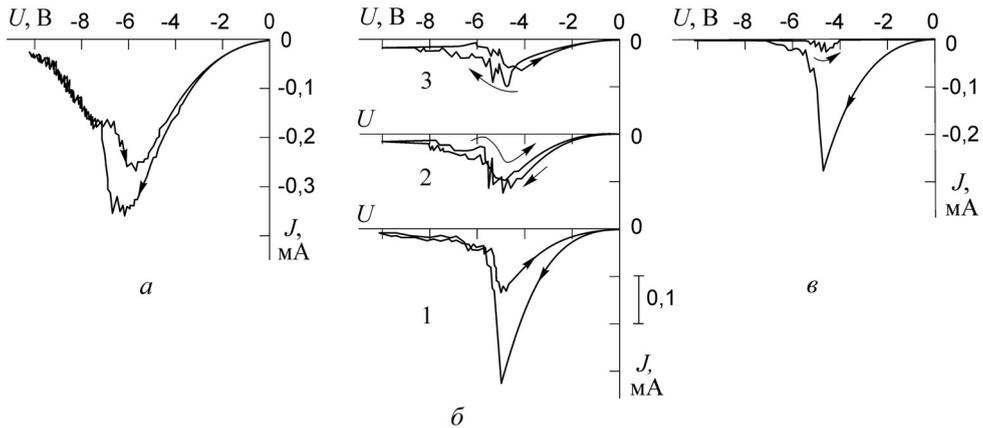
в отсутствии медленного нарастания проводимости структуры при экспозиции ее под напряжением допробойных значений ( $9 \div 11$  В), что отражает накопление ЧПФ, а в отсутствии последующего процесса перколяции, образования связного проводящего кластера, который должен проявляться в резком скачке проводимости (см., например, рис. 10.27а) в случае успешной электроформовки. Таким образом, и при давлениях выше критических значений процесс накопления ЧПФ идет, однако их концентрация не достигает порога протекания.

Газовая среда оказывает существенное влияние и на поведение структур Si-SiO<sub>2</sub>-W, в которых электроформовка уже была выполнена в обычных условиях, т.е. в высоком вакууме, в случае последующей подачи на них напряжения. На рис. 10.35 [14] показаны квазистатические ВАХ при различных давлениях воздуха в вакуумной камере, полученные с помощью самописца с большой постоянной времени (это привело к сглаживанию узких токовых пиков). Для давления 10 Па (рис. 10.35а) они практически не отличаются от кривых, получаемых в высоком вакууме при той же скорости развертки напряжения, значительная деградация проводимости отсутствует (небольшой «гистерезис» на обратном ходе существует, но на следующем цикле исходные значения тока вновь восстанавливаются), что означает еще малое влияние газовой среды. Необходимо отметить также, что снятие аналогичных ВАХ в высоком вакууме (порядка  $10^{-3}$  Па) после нескольких десятков циклов подачи напряжения приводило к постепенному увеличению проводимости, в итоге развивался процесс, заканчивавшийся пробоем, точнее, «коротким замыканием» структуры, что означало накопление в ней некоторых необратимых изменений.

При давлении 100 Па (рис. 10.35б) уже на обратном ходе кривой 1 наблюдается более чем двукратное уменьшение амплитуды тока. Эта тенденция имеет место и при следующих проходах (кривые 2 и 3), т.е. средняя проводимость структуры уменьшается. Наконец, при давлении 1000 Па (рис. 10.35в) уже на обратном проходе первого цикла напряжения токи уменьшаются на порядок, в дальнейшем они практически исчезают.

Уменьшение проводимости электроформованных структур в таких условиях связано с термическим окислением («выжиганием») ЧПФ кислородом, поступающим из газовой фазы, с учетом того, что локальный разогрев поверхности структур при достигаемых плотностях тока может составлять сотни градусов [7]. Это позволяет естественным образом объяснить наблюдаемую зависимость процессов уменьшения проводимости от остаточного давления воздуха – увеличение концентрации кислорода в газовой фазе сдвигает равновесие процессов образования и исчезновения ЧПФ в сторону последнего. Этим же объясняется и смещение (рис. 10.35) максимума ВАХ в сторону меньших напряжений с ростом давления кислорода.

Обращает на себя внимание меньшая чувствительность к давлению газовой среды таких квазистатических ВАХ в уже отформованных структурах по сравнению с процессом первоначальной электроформовки, которая в высоком вакууме может успешно выполняться при аналогичных параметрах подаваемого напряжения: треугольных импульсах напряжения с амплитудой 10 В и скоростью



**Рисунок 10.35.** Квазистатические ВАХ элемента памяти со структурой  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W, исходно находящегося в высокопроводящем состоянии (ON), полученном в высоком вакууме, при различных давлениях воздуха (Па): а – 10, б – 100, в – 1000. Скорость развертки напряжения – 0,5 В/с. Для (б) порядок проходов: 1 – первый, 2 – второй, 3 – третий

изменения напряжения 0,5 В/с, – однако она полностью подавляется уже при давлениях воздуха около 1 Па. Это может быть связано с большей чувствительностью к кислороду именно «активной» области поверхности изолирующей щели в виде формованного диэлектрика (ФД, рис. 10.17), чем сформированной уже проводящей среды. В ФД, представляющем собой исходный диэлектрик с вкраплениями ЧПФ, выделяется большая часть мощности, рассеиваемой при прохождении тока через структуру. В проводящей же среде выделяется незначительная ее доля. Соответственно отличаются и их температуры. На первой стадии электроформовки (рис. 10.9а) большая часть поверхности изолирующей щели как раз представляет собой такую «активную» область (ФД) с повышенной температурой поверхности, что из-за большей скорости окисления ЧПФ не позволяет их концентрации достигнуть порога протекания даже при меньших потоках кислорода из газовой фазы.

Дальнейшие эксперименты [14] показали, что чувствительность ВАХ электроформованной структуры Si-SiO<sub>2</sub>-W к давлению газовой среды существенно зависит от длительности импульса напряжения. В описанных выше результатах (рис. 10.35) структуры фактически подвергались воздействию (и при этом частично переключались из высоко- в низкопроводящее состояние и обратно) треугольных импульсов напряжения длительностью около 40 с. В следующем разделе приведены данные по переключению таких структур треугольными импульсами напряжения с длительностями порядка сотен микросекунд (до 1 мс). Они происходили многократно, в том числе и при давлениях воздуха уже значительно выше 1000 Па. В то же время при атмосферном давлении структуры все-таки необратимо отключались первым же импульсом. Таким образом,

допустимые, с точки зрения обеспечения многократности переключений, давления газовой среды значительно увеличиваются при уменьшении длительности воздействующих импульсов.

Такие результаты могут быть объяснены следующим образом. Для «выгорания» проводящей среды в изолирующем зазоре необходимы не только достаточно высокие температуры, т.е. большие рассеиваемые мощности при подаче импульса напряжения, но и достаточные количества кислорода. Если используется короткий импульс напряжения, то поступившего за время его действия из газовой фазы кислорода оказывается недостаточно для необратимого «выгорания» проводящей среды, т.е. такого, при котором ширина изолирующего зазора увеличится значительно, и прохождение тока при повторных импульсах напряжения станет невозможным. В первом приближении можно считать, что должно существовать некоторое критическое значение  $Q_{cr}$  величины  $Q$  (ее можно назвать экспозицией в кислороде при повышенной температуре поверхности), равной произведению давления  $P$  воздуха (или кислорода) на длительность  $\tau_t$  вершины импульса напряжения, обеспечивающей максимальный разогрев, ниже которого ( $Q_{cr}$ ) не нарушается обратимость процесса переключения состояния структуры:

$$P\tau_t = Q \leq Q_{cr} = (P\tau_t)_{cr}. \quad (10.8)$$

Из данных рис. 10.35 можно грубо оценить величину  $Q_{cr}$ . Если за критическое давление здесь принять 100 Па, с учетом того, что для условий рис. 10.35б критическая мощность рассеивалась только в пределах 1 В вблизи максимума кривой,  $Q_{cr}$  равна 200 Па·с. В этом случае для атмосферного давления получается критическая длительность импульса около 2000 мкс, что согласуется, в первом приближении, с приведенными выше экспериментальными данными. Такой подход предполагает, естественно, отсутствие эффекта второго порядка, связанного с постепенным накоплением последствий от каждого импульса напряжения, что может дополнительно ограничивать величину  $Q_{cr}$  для длинных последовательностей импульсов. Наличие соотношения (10.8) существенно ослабляет требования к давлению газовой среды над чипом памяти, поскольку при малых длительностях переключающих импульсов можно рассчитывать на приемлемость достаточно высоких давлений воздуха. Это должно значительно упростить технологию герметизации чипа с матрицей памяти.

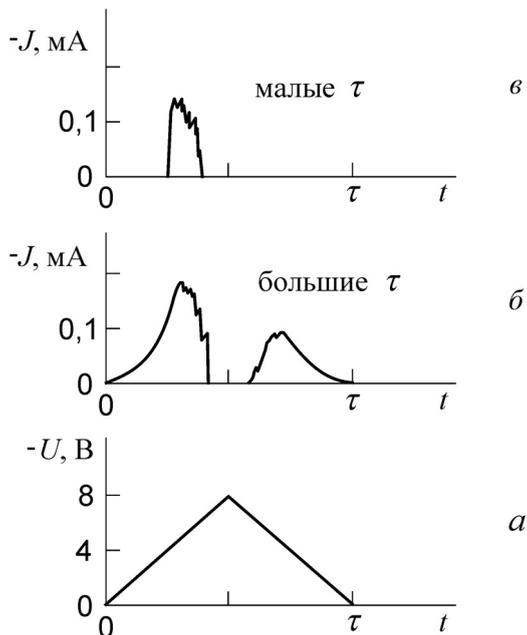
Практически, как отмечено в § 3, чипы с экспериментальными образцами матриц памяти размещались в металлостеклянном корпусе, который герметизировался пайкой в вакууме, что обеспечивало создание в нем нужной по составу и давлению газовой среды. Давление в корпусе контролировалось с помощью специально разработанной методики [14]. Исходно оно составляло около 100 Па и медленно увеличивалось в несколько раз в течение нескольких лет хранения корпуса в комнатных условиях, что не мешало нормальному функционированию матрицы памяти.

## Д. Предельное число циклов переключений

Предельное количество циклов переключения «запись–стирание» является одной из важнейших характеристик энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти. Соответствующие эксперименты проводились не в оптимальных режимах переключений, которые обсуждались в разделе Г данного параграфа, а в существенно более «жестких», чтобы выявить характер возможных ограничений. Исследования выполнялись для образцов ячеек памяти со структурой  $n^+ \text{-Si-SiO}_2 \text{-W}$ . Использовались две методики испытания ячеек памяти на предельное количество циклов «запись–стирание» [14].

В первом варианте на выбираемую ячейку матрицы подавались импульсы напряжения треугольной формы (рис. 10.36а), параметры которых регулировались в следующих пределах: длительность – от 0,15 до 1 мс, амплитуда – от 7 до 10 В, скважность – от 5 до 100. Одновременно контролировались осциллограммы тока через элемент памяти, типичный вид их представлен на рис. 10.36б и 10.36в. Образцы в негерметизированном виде размещались в вакуумной камере. Такая методика фактически близка к методике снятия квазистатических ВАХ, которая тоже использует треугольный импульс напряжения, только в данном случае скорость его изменения на несколько порядков выше. Кривые с максимумом тока наблюдались и на прямом, и на обратном ходе изменения напряжения (рис. 10.36б) только при достаточно больших длительностях  $\tau$  импульса (ориентировочно более 0,5 мс). Для меньших значений  $\tau$  ВАХ выглядели так, как показано на рис. 10.36в. Здесь на ветви с уменьшающимся напряжением элемент памяти обычно не успевал «включаться» и оставался в низкопроводящем состоянии, что связано с инерционностью процесса накопления ЧПФ, который не успевает развиться при быстро падающих значениях напряжения. Это и приводит к тому, что на обратном ходе напряжения вероятность «включения» структуры значительно ниже, чем на прямом. Поэтому для нарастающего напряжения на следующем импульсе при малых его значениях ток сначала отсутствовал, а «включался» элемент памяти при пороговом напряжении около 4 В, как это всегда имеет место и на квазистатических ВАХ электроформованных структур (рис. 10.30а). Таким образом, для малых значений  $\tau$  за полный цикл изменения напряжения происходили переключения элемента памяти OFF–ON–OFF (рис. 10.36в), а для больших  $\tau$  – переключения ON–OFF–ON (рис. 10.36б), т.е. для обоих вариантов – по одному полному циклу «запись–стирание». Методика оценки наработки элемента памяти включала подсчет количества циклов напряжения до момента, когда дальнейшие переключения состояний ячейки, при допустимых характеристиках импульса напряжения, становились невозможными.

Следует обратить внимание на качественное отличие ВАХ рис. 10.30а для квазистационарных условий от ВАХ рис. 10.36. В первом случае заметные токи после включения присутствуют при всех напряжениях, в последнем – только при напряжениях, меньших некоторого значения, когда структура находится в состоянии ON. Это связано с тем, что для постоянных (или медленно меняющихся) напряжений, больших максимума кривой, фактически всегда имеет место серия



**Рисунок 10.36.** Осциллограммы (зависимости от времени  $t$ ) импульса напряжения  $U$  между шинами вольфрама и  $p$ -кремния ( $a$ ) и типичных импульсов тока ( $b$ ) и ( $в$ ) в вольфрамовой шине ячейки памяти. Длительность импульса  $\tau$  менялась в диапазоне от 150 до 1000 мкс. Высокий вакуум

самопроизвольных процессов (рис. 10.30а) «включения» и «отключения» структуры. На квазистационарной ВАХ при этом отражаются усредненные значения тока такого автоколебательного процесса. При высокой же скорости развертки напряжения (рис. 10.36) в один ее период попадает только один такой цикл переключения.

Во второй методике испытания ячеек памяти на предельное количество циклов «запись—стирание» применялся специально сконструированный и изготовленный электронный блок, который позволял выполнять следующие функции. 1. Использовались независимые прямоугольные импульсы «включения» и «отключения» элемента памяти. Характеристики первых могли варьироваться в диапазонах от 4 до 6 В для амплитуды и от 1 мкс до 1 мс для длительности (при этом включалось балластное сопротивление  $R_b$ ), а для вторых — от 6 до 10 В для амплитуды и от 0,3 до 1 мкс для длительности. Это значительно уменьшало экспозицию элементов памяти при высоких напряжениях, которая наиболее сильно должна влиять на деградацию структур. 2. После каждого импульса контролировалось состояние элемента памяти путем измерения тока при длительности импульса около 1 мс и амплитуде напряжения 1,5 В, которое еще не приводило к переключению структуры, т.е. фактически выполнялась операция неразрушающего «считывания» информации. 3. На передней панели

блока были установлены светодиоды, индицирующие состояние элемента памяти. Пороги для срабатывания индикаторов могли регулироваться. 4. Длительность цикла «запись–считывание–стирание–считывание» выбиралась из соображений удобства визуального наблюдения за индикаторами и в то же время максимально быстрого набора числа циклов, практически она составляла от 0,1 до 0,5 с. Эта методика использовалась для образцов как находящихся в атмосфере вакуумной установки, так и уже герметизированных в корпус.

Нарушения работоспособности (отказ) ячеек памяти в ходе их испытаний на предельное количество циклов «запись–стирание» включали два типичных необратимых состояния, которые означали выход ячейки из строя. Первое – «короткое замыкание» элемента памяти. Это проявлялось в резком увеличении проводимости структуры, причем она не уменьшалась уже во всем диапазоне используемых амплитуд импульсов напряжения, т.е. структура переставала переключаться в низкопроводящее состояние. Второе – «глубокое отключение», при этом ток через структуру был близок к нулю во всем диапазоне используемых напряжений, т.е. структура переставала переключаться в высокопроводящее состояние. Обычно ее можно было «регенерировать», заново выполнив операцию электроформовки.

При использовании первой методики и высокого вакуума ячейки выдерживали количество циклов «запись–стирание» порядка  $10^4$ , а выход из строя практически всегда состоял в «коротком замыкании» элемента памяти. Ситуация резко изменилась, когда в вакуумную камеру контролируемо стал напускаться воздух. Количество дефектов типа «короткого замыкания» резко уменьшилось, а при слишком больших давлениях воздуха стали появляться, в основном, дефекты типа «глубокого отключения». Правильный выбор давления (порядка нескольких десятков Па) позволил значительно увеличить количество циклов до выхода ячейки из строя (до  $10^5$ ). Такие результаты объясняются тем, что «короткое замыкание» элемента памяти в высоком вакууме связано, очевидно, с избыточным (из-за недостатка кислорода) накоплением в изолирующей щели ЧПФ, что, в конечном итоге, приводит либо к электрическому пробое, либо к накоплению проводящей среды по все большей части свободного торца открытой «сэндвич»-структуры. Последнее может вызывать уменьшение локальных плотностей тока, которые становятся уже недостаточными для выжигания ЧПФ. Появление в газовой фазе дополнительного количества кислорода приводит к более интенсивному окислению ЧПФ при высоких температурах, а именно – во время прохождения значительных токов, что уменьшает количество ЧПФ, одновременно уменьшаются и токи через структуру. То есть наличие кислорода, фактически, подавляет избыточное образование ЧПФ и обеспечивает установление равновесия между процессами их образования и исчезновения на некотором новом уровне с меньшими токами. Таким образом, концентрация кислорода в газовой фазе над ячейкой памяти является существенным фактором, изменяющим ее наработку на отказ, причем должен существовать некоторый оптимальный диапазон парциальных давлений кислорода, когда предельное количество циклов переключений становится максимальным.

Использование второй методики для чипов матриц памяти, герметизированных в корпус с остаточным давлением воздуха около 100 Па, позволило получить количество циклов «запись–стирание» до отказа элемента памяти уже на уровне  $10^6$ .

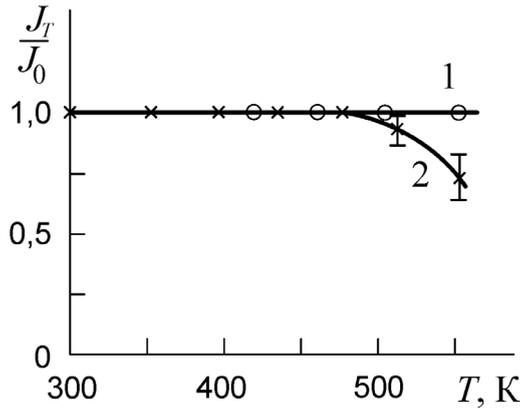
Следует обратить внимание также на то, что количество циклов переключения увеличивается с уменьшением длительности импульсов. Если квазистатических ВАХ в высоком вакууме (до возникновения «короткого замыкания») можно снять порядка десятков, то для треугольного импульса длительностью около 1 мс – порядка  $10^4$ . Ту же тенденцию демонстрируют и сравнение результатов испытаний в соответствии с первой и второй методиками, поскольку последняя из них обеспечивает значительно меньшие экспозиции элемента памяти при высоких напряжениях. Все это позволяет рассчитывать на то, что оптимизация как параметров управляющих импульсов, так и парциального давления кислорода позволит еще значительно увеличить предельное число переключений.

### Е. Термическая стабильность состояний памяти

В электроформованных открытых «сэндвич»-структурах Si–SiO<sub>2</sub>–W как на *p*-, так и на *n*<sup>+</sup>-кремнии оба состояния: и OFF, и ON, – демонстрировали высокую временную стабильность в обычных условиях. Хранение образцов в герметизированных корпусах при комнатной температуре и периодическое считывание информации с помощью импульсов напряжения амплитудой до 1,5 В не выявило изменений их проводящего состояния в течение трех лет (дольше измерения просто не выполнялись).

Специальные исследования термической стабильности дали результаты, показанные на рис. 10.37. Измерялись токи состояний ON (стабильность состояния OFF заведомо выше) ячеек памяти со структурой *p*-Si–SiO<sub>2</sub>–W при их отжиге в двух крайних условиях: в высоком вакууме и на воздухе. Данные были усреднены по нескольким матрицам. Как видно, в вакууме проводимость не меняется вплоть до температур 250 °С, на воздухе ее уменьшение начинается при 200 °С, но и при 250 °С оно еще не носит катастрофического характера. Эти результаты подтверждаются и для ячеек памяти со структурами *n*<sup>+</sup>-Si–SiO<sub>2</sub>–W и TiN–SiO<sub>2</sub>–W используемой технологией герметизации пайкой в вакууме: перед запайкой корпус, содержащий чип с матрицей памяти, всегда выдерживался в вакууме при температуре 250 °С в течение приблизительно 1 часа, состояния ON всех ячеек, полученные после выполнения электроформовки, при этом сохранялись практически во всех случаях (за исключением отдельных случайных переключений, связанных, очевидно, с воздействием электростатического электричества). Для больших температур проведение исследований было нецелесообразно в связи с заведомой невозможностью работы в таких условиях схем управляющей кремниевой электроники.

Такая высокая термическая стабильность на воздухе проводящей наноструктуры, возникающей при электроформовке, является неожиданной. Известно, что поверхность монокристаллического кремния уже в комнатных условиях

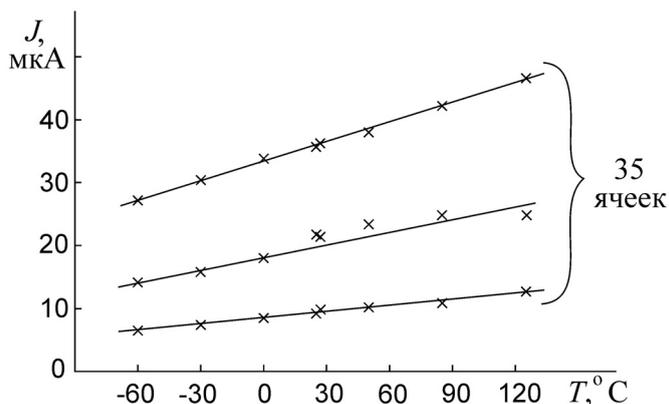


**Рисунок 10.37.** Зависимости отношения тока  $J_T$  после отжига к току  $J_0$  до отжига от температуры  $T$  отжига. Среда: 1 – вакуум  $3 \cdot 10^{-4}$  Па, 2 – воздух, атмосферное давление. Время отжига – 2 часа. Ячейка со структурой  $p$ -Si–SiO<sub>2</sub>–W в состоянии ON. Напряжение считывания – 1,5 В

покрывается естественным окислом толщиной несколько нанометров за время порядка нескольких часов. Тем не менее является экспериментальным фактом, что ЧПФ, представляющие собой, в первом приближении, атомы кремния (правильнее говорить о среде, обогащенной атомами кремния), в составе проводящей наноструктуры оказываются значительно устойчивее к окислению.

Были проведены также испытания экспериментальных образцов матриц памяти со структурой TiN–SiO<sub>2</sub>–W в герметизированных корпусах на функционирование в широком диапазоне температур. Методика испытаний включала следующие этапы. Сначала выполнялась запись в матрицу кода, для которого часть ячеек была в высоко-, а часть – в низкопроводящем состоянии. Затем осуществлялась термостабилизация образцов, которая занимала около 60 минут для каждой температуры в диапазоне от  $-60$  °С до  $+125$  °С. При каждой температуре проводилось считывание состояния (измерение тока) с помощью импульса напряжения амплитудой 1,5 В и длительностью 100 мкс. После завершения тепловых испытаний выполнялся контроль процесса перезаписи информации на инверсный код. Тем самым были продемонстрированы сохранность информации во всем практически значимом диапазоне температур и полная работоспособность матриц памяти в ходе тепловых испытаний.

На рис. 10.38 показаны экспериментальные зависимости тока считывания для состояния ON от температуры (токи состояния OFF были на два–три порядка ниже, и контролировался только факт неперевышения ими значения 0,1 мкА). Приведены данные для трех ячеек: с максимальными, средними и минимальными токами. Токи остальных 33 ячеек памяти располагались внутри этого диапазона, что иллюстрирует возможные разбросы проводимостей элементов памяти в состоянии ON. Как видно, ток высокопроводящего состояния медленно растет



**Рисунок 10.38.** Экспериментальные зависимости тока  $J$  в состоянии ON при напряжении  $U = 1,5$  В от температуры  $T$  для трех из 35 ячеек. Структура  $\text{TiN-PXSiO}_2\text{-W}$

с увеличением температуры. Это может отражать температурную зависимость как туннельного механизма проводимости [31] через изолирующий зазор шириной около 1 нм, так и полупроводниковый характер проводимости материалов ячейки, например проводящей среды (рис. 10.14).

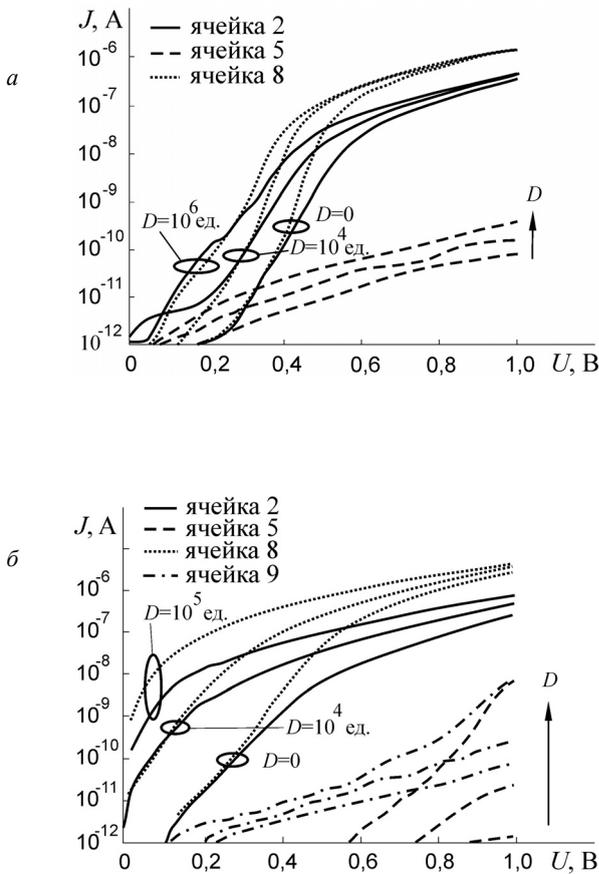
### Ж. Радиационная стойкость ячеек памяти

Одним из ценных свойств энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах является высокая радиационная стойкость, поскольку информация в ней сохраняется не зарядовым состоянием, как в традиционной полупроводниковой памяти, а размерами проводящей наноструктуры. Соответствующие испытания полностью подтвердили такие ожидания [32]. При этом основное внимание уделялось исследованию наиболее критичной характеристики – стойкости к накопленной дозе облучения.

Облучение экспериментальных образцов матриц «транзисторной» конструкции со структурой элементов памяти  $n^+\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  и  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  проводилось с использованием источника рентгеновского излучения с максимальной энергией квантов тормозного спектра 90 кэВ. Интенсивность облучения составляла 80 ед./с. Контролировались ВАХ ячеек памяти при прямой полярности напряжения («минус» на вольфрамовой шине) в диапазоне от 0 до 1 В. Снятие ВАХ ячейки проводилось при выключенном источнике излучения путем подачи пилообразного напряжения  $U$  с длительностью развертки 40 с. Выбор ячейки в матрице при измерениях осуществлялся подачей нулевого смещения на шину  $p$ -кремния (рис. 10.24). Остальные ячейки оставались в невыбранном состоянии

(отрицательное смещение на шине  $p$ -Si). Ток  $J$  измерялся в вольфрамовой шине. Коллекторный переход транзистора поддерживался в запертом состоянии за счет подачи на подложку  $n$ -кремния постоянного положительного напряжения величиной 2 В. Остальные детали методики приведены в [32].

В процессе воздействия ионизирующего излучения моделировались два основных режима, в которых ячейки памяти при ее функционировании могут находиться длительное время: режим хранения информации (при нулевых потенциалах на шинах) и режим считывания для невыбираемой ячейки (на вольфрамовой шине  $U_w = 0$ , на шине  $p$ -кремния  $U_p = -1$  В). Последний режим является важным, поскольку при считывании информации с матрицы большой



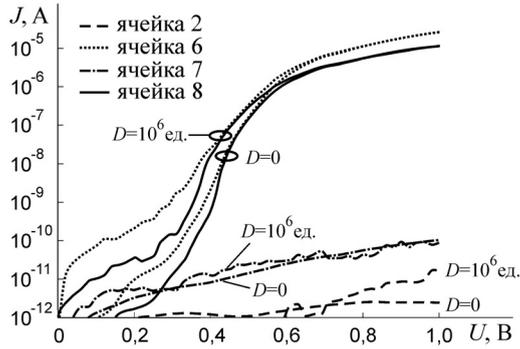
**Рисунок 10.39.** Экспериментальные ВАХ четырех ячеек памяти матриц со структурой  $n^+$ -Si-SiO<sub>2</sub>-W после различных доз  $D$  облучения. Номера ячеек: 2, 8 – в состоянии ON; 5, 9 – в состоянии OFF. Облучение в режиме: (а) – хранения информации ( $U_w = 0$ ,  $U_p = 0$  В), (б) – считывания информации для невыбранной ячейки ( $U_w = 0$ ,  $U_p = -1$  В)

емкости каждая ячейка будет находиться в невыбранном состоянии почти все время выполнения операции считывания и на несколько порядков (это определяется емкостью матрицы) дольше, чем в выбранном состоянии.

Типичные результаты для структур  $n^+ \text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  приведены на рис. 10.39 для нескольких ячеек каждой матрицы. Для высокопроводящего состояния взяты по две ячейки: с минимальными и максимальными токами. Токи остальных ячеек матрицы находятся между ними. Видно, что основным радиационным эффектом для состояния ON является смещение ВАХ вдоль оси напряжений в сторону меньших значений, при этом существенных искажений формы кривых, как правило, не наблюдается. Смещения ВАХ для облучения в режиме считывания заметно больше, чем в режиме хранения. Наибольшие изменения токов при воздействии ионизирующей радиации имеют место в диапазоне напряжений от 0 до 0,5 В. В диапазоне от 0,6 до 1 В значения токов меняются (растут) не сильно. Во всяком случае, их изменения не сказываются на возможности идентификации состояния ON, которое должно считываться при напряжении около 1 В. В [32] показано, что при напряжениях менее 0,5 В проводимость ячейки памяти определяется в основном процессами в кремниевой подструктуре. Смещения ВАХ после облучения связаны с накоплением заряда на границе раздела  $\text{Si-SiO}_2$ . При больших же напряжениях токи ячейки ограничиваются собственно элементом памяти (проводящей наноструктурой, сформированной при электроформовке в изолирующей щели открытой «сэндвич»-структуры), и это позволяет сделать вывод, что его высокопроводящее состояние (ON) не изменяется в режимах как хранения, так и считывания информации при воздействии радиации вплоть до доз  $10^6$  ед.

Более сложная ситуация в структурах  $n^+ \text{-Si-SiO}_2\text{-W}$  возникает для низкопроводящего (OFF) состояния. Как видно из рис. 10.39, токи состояний OFF с дозой облучения растут во всех случаях. Однако для режима хранения этот рост не велик при всех дозах до  $10^6$  ед. (рис. 10.39а), что не меняет самого состояния. Для режима же считывания токи увеличиваются на несколько порядков уже при дозах облучения около  $10^5$  ед. (рис. 10.39б). Это может сделать невозможным уверенную идентификацию состояния OFF при больших дозах, что будет эквивалентно потере информации.

Аналогичные эксперименты для структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  показали, что в них ситуация принципиально иная. Облучение до доз  $10^6$  ед. не меняет обоих состояний не только в режиме хранения информации, но и в режиме считывания даже состояние OFF оказывается нечувствительным к воздействию максимальных доз ионизирующего облучения (рис. 10.40). Такой результат связан с особенностями реальных механизмов проводимости ячеек памяти в низкопроводящем состоянии, которые требуют дополнительного изучения. Однако, с точки зрения его практического использования, вывод очевиден – изменение материала нижнего электрода элемента памяти с  $n^+$ -кремния на нитрид титана позволяет радикально увеличить радиационную стойкость ячейки памяти – до максимальных значений накопленной дозы, регламентируемых действующими нормами.



**Рисунок 10.40.** Экспериментальные ВАХ четырех ячеек памяти со структурой  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  после различных доз  $D$  облучения. Номера ячеек: 6, 8 – в состоянии ON; 2, 7 – в состоянии OFF. Облучение в режиме считывания информации для невыбранной ячейки ( $U_w = 0$ ,  $U_p = -1$  В)

Полученные данные позволяют утверждать, что радиационная стойкость собственно элемента памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах очень высока для всех критичных режимов (хранения информации и считывания для невыбранной ячейки) и для обоих состояний (ON и OFF). Поэтому показатели стойкости устройства памяти в целом будут, вероятно, определяться не потерей информации в элементе памяти, а отказом вспомогательных схем.

## § 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования явления электроформовки позволили выработать представления о нем как процессе самоформирования пространственной структуры в проводящей среде, возникающей на поверхности диэлектрика в ходе прохождения тока, в условиях высоких электрических полей. Электроформовка – это явление принципиально нанометрового пространственного масштаба, поскольку формирующаяся структура представляет собой проводящую среду с изолирующим зазором переменной ширины, имеющей, из фундаментальных физических принципов, величину порядка нескольких нанометров. Предложенная идея нано-МИМ-диода как МДМ-структуры с изолирующей щелью, открытой в газовую фазу и имеющей исходную ширину около 20 нм, дала возможность исключить процессы разрушения МДМ-структур в субмикрометровом масштабе, которые имели место в традиционных условиях выполнения электроформовки. Это позволило подобную конструкцию рассматривать как прибор нанoeлектроники, который после электроформовки может выполнять все функции элемента энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти, названной памятью на самоформирующихся проводящих наноструктурах.

Развитие конструкции и технологии изготовления ячейки и матрицы памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах, а также результаты их исследований и испытаний позволяют утверждать, что такая память обладает уникальным сочетанием технических и технологических характеристик, которое включает:

- энергонезависимость;
- электрическое перепрограммирование;
- высокую надежность различения состояний элемента памяти (проводимости состояний ON и OFF отличаются на несколько порядков);
- потенциально высокую плотность записи информации (активная область элемента памяти имеет размеры порядка 10 нм по всем трем измерениям);
- высокое быстродействие (менее 20 нс) при записи информации;
- высокую стабильность: термическую (состояния сохраняются при температурах выше 200 °С) и радиационную (состояния сохраняются при дозах облучения более  $10^6$  ед.);
- возможность изготовления традиционными методами кремниевой технологии, что обеспечит относительную простоту интеграции матрицы памяти и схем электронного обрамления на одном чипе, а также легкость промышленного освоения.

Следует отметить, что следующим наиболее актуальным шагом в развитии технологии памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах является повышение эффективности выполнения операции электроформовки, что необходимо для изготовления матриц памяти больших объемов. С учетом приведенных выше технических характеристик, повышение эффективности электроформовки откроет возможность практического использования такой памяти емкостью порядка нескольких Мбит, прежде всего для спецприменений: в космосе и атомной промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крейнина Г.С., Селиванова Л.Н., Шумская Т.И. Эмиссия и проводимость катода типа конденсатора // РЭ. – 1960. – Т. 5. – Вып. 8. – С. 1338–1341.
2. Hickmott T.W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – № 9. – P. 2669–2682.
3. Дирнлей Дж., Стоунхэм А., Морган Д. Электрические явления в аморфных пленках окислов // УФН. – 1974. – Т. 112. – Вып. 1. – С. 83–127.
4. Мордвинцев В.М. Энергонезависимая электрически перепрограммируемая память на самоформирующихся проводящих наноструктурах с кроссбар-архитектурой // Микроэлектроника. – 2012. – Т. 41. – Вып. 5. – С. 351–363.
5. Kozicki M.N., Gopalan C., Balakrishnan M., Park M., Mitkova M. Non-volatile memory based on solid electrolytes // Proc. of Non-volatile Memory Technol.

- Symp. – Orlando, Florida, 2004. – P. 10–17. (Материалы сайта <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?reload=true&arnumber=1380792>).
6. Chung A., Deen J., Lee J.-S., Meeyappan M. Nanoscale memory devices // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – № 41 – P. 412001.
  7. Pagnia H., Sotnik N. Bistable switching in electroformed metal-insulator-metal devices // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1988. – V. 108. – № 11. – P. 11–65.
  8. Гапоненко В.М. О природе образования формованных каналов в тонкопленочных МДМ-системах // *Изв. ВУЗов. Физика*. – 1992. – Вып. 5. – С. 115–120.
  9. Pagnia H., Sotnik N., Wirth W. Scanning tunneling microscopic investigations of electroformed planar metal-insulator-metal diodes // *Int. J. Electronics*. – 1990. – V. 69. – № 1. – P. 25–32.
  10. Мордвинцев В.М., Левин В.Л. Эффект переключения величины туннельного зазора СТМ с диэлектрической пленкой в эмиссионном режиме // *ЖТФ*. – 1994. – Т. 64. – Вып. 4. – С. 124–134.
  11. Валиев К.А., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л., Мордвинцев В.М., Савасин В.Л. Память на основе нано-МИМ-диода с углеродистой активной средой // *Микроэлектроника*. – 1997. – Т. 26. – Вып. 1. – С. 3–11.
  12. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. Особенности процесса самоорганизации углеродистых проводящих наноструктур при электроформовке открытой «сэндвич»-структуры металл-изолятор-металл с нанометровой изолирующей щелью // *ЖТФ*. – 1998. – Т. 68. – Вып. 11. – С. 85–93.
  13. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е. Исследование проводимости и электроформовки открытых «сэндвич»-структур Si–SiO<sub>2</sub>–W на высоколегированном кремнии // *Микроэлектроника*. – 2007. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 1–14.
  14. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л., Цветкова Л.А. Влияние давления газовой среды и длительности управляющих импульсов на стабильность характеристик элементов памяти на основе электроформованных структур Si–SiO<sub>2</sub>–W // *Микроэлектроника*. – 2010. – Т. 39. – Вып. 5. – С. 337–347.
  15. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. Электроформовка как процесс самоформирования проводящих наноструктур для элементов энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – Вып. 1–2. – С. 174–182.
  16. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Диссоциативное прилипание электрона к молекуле // *УФН*. – 1985. – Т. 147. – Вып. 3. – С. 459–484.
  17. Друкарев Г. Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами. – М: Наука, 1978. – 255 с.
  18. Симмонс Дж.Г. Силы изображения в туннельных переходах металл-окисел-металл // *Туннельные явления в твердых телах*. – М.: Мир, 1973. – С. 131–142.
  19. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е. Условия формирования единичной проводящей наноструктуры при электроформовке // *ЖТФ*. – 2002. – Т. 72. – Вып. 4. – С. 53–59.
  20. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

21. Мордвинцев В.М., Левин В.Л. Модель нано-МИМ-диода с углеродистой активной средой с учетом перколяции в изолирующей щели // Микроэлектроника. – 1998. – Т. 27. – Вып. 4. – С. 265–274.
22. Мордвинцев В.М. Процессы самоорганизации наноструктур в углеродистой среде, активируемой потоком электронов, в сильных электрических полях // Дисс. на соиск. уч. ст. д.ф.-м.н. – Ярославль, 2000. – 311 с.
23. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергия, 1973. – 328 с.
24. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные окисные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.
25. Мордвинцев В.М., Шумилова Т.К. Методика контроля процесса травления нанометрового слоя диэлектрика *in situ* путем измерения адмитанса системы // Микроэлектроника. – 1999. – Т. 28. – Вып. 2. – С. 122–133.
26. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л., Цветкова Л.А. Конструкция и свойства ячеек энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах // Тр. ФТИАН. – М.: Наука, 2008. – Т. 19. – С. 217–238.
27. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. Высокостабильная энергонезависимая электрически перепрограммируемая память на самоформирующихся проводящих наноструктурах // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – Вып. 1–2. – С. 183–191.
28. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е. Исследование электрических характеристик элементов памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах в виде открытой «сэндвич»-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  // Микроэлектроника. – 2013. – Т. 42. – Вып. 2. – С. 93–104.
29. Иоссель Ю.Я., Кочанов Э.С., Струнский М.Г. Расчет электрической емкости. – СПб.: Энергоиздат, 1981. – 208 с.
30. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
31. Модинос А. Авто-, термо- и вторично-эмиссионная спектроскопия. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. – 320 с.
32. Мордвинцев В.М., Согоян А.В., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. Исследование радиационного поведения ячеек энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах. I. Режим хранения информации // Микроэлектроника. – 2011. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 98–108.