

ISSN 0868-7129

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. К.А. ВАЛИЕВА

ТРУДЫ ФТИАН

Основаны в 1991 году

Главный редактор
член-корреспондент РАН В. Ф. ЛУКИЧЁВ

Том 31

КВАНТОВЫЕ КОМПЬЮТЕРЫ,
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА
физика, технология, диагностика
и моделирование

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
Т.М. МАХВИЛАДЗЕ

МОСКВА НАУКА 2023

Рецензенты:

*доктор технических наук П.П. Мальцев,
доктор физико-математических наук К.В. Руденко*

Труды Физико-технологического института / гл. ред. В.Ф. Лукичѳв ; Физико-технологич. ин-т им. К.А. Валиева РАН. – М. : Наука, 1991 – . – ISSN 0868-7129.

Т. 31: Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника : физика, технология, диагностика и моделирование / отв. ред. Т.М. Махвиладзе. – 2023. – 135 с. – ISBN 978-5-02-040972-9.

Том 31 Трудов ФТИАН посвящен актуальным проблемам технологии нано- и микроэлектроники. В сборник включены статьи, в которых представлены последние результаты сотрудников института по разработке физических основ, моделированию и оптимизации процессов формирования, функционирования и технологии изготовления перспективных элементов, структур, приборов и устройств нано- и микроэлектроники, их деградации и долговечности в ходе эксплуатации. Большое внимание уделено, в частности, результатам, относящимся к исследованию устойчивости интерфейсных структур, которая во многом определяет время жизни актуальных планарных и объемных ИС в условиях сильного электромиграционного массопереноса и механических воздействий.

Для широкого круга специалистов в области квантовых информационных технологий, микро- и наноэлектроники, а также студентов и аспирантов, обучающихся по соответствующим специальностям.

ISBN 978-5-02-040972-9

- © Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, 2023
- © Российская академия наук и издательств о «Наука», продолжающееся издание «Труды ФТИАН» (разработка, оформление), 1991 (год основания), 2023
- © ФГБУ Издательство «Наука», редакционно-издательское оформление, 2023

УДК 621.377.622

Е. С. ГОРЛАЧЕВ, В. М. МОРДВИНЦЕВ, С. Е. КУДРЯВЦЕВ

**ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ
ОТКРЫТЫХ «СЭНДВИЧ»-СТРУКТУР $TiN-TiO_2-SiO_2-W$
В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ***Ярославский филиал Физико-технологического института
им. К. А. Валиева РАН***Введение**

Мемристор — это элемент энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти, в которой информация кодируется величиной сопротивления, а переключения выполняются импульсами напряжения [1–4]. Достоинствами мемристоров являются энергонезависимость, высокая надежность и стойкость, потенциально высокая плотность записи информации и высокая скорость переключения. В настоящее время мемристоры считаются особенно перспективными устройствами как для потенциальной замены флеш-памяти [5, 6], так и для нейрокомпьютерных систем, нейросетей нового поколения для систем искусственного интеллекта [7–9]. Мемристорный эффект наблюдается в различных диэлектрических пленочных материалах в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ), при этом в основном последние мировые исследования сосредоточены на бинарных оксидах металлов, таких как HfO_x , NiO_x , ZnO_x , TiO_x и др. [1, 5], в силу простоты этих материалов и их совместимости с КМОП-технологией. Отдельно можно выделить оксиды кремния [10–12], особенно привлекательные с точки зрения хорошего согласования со стандартной кремниевой технологией. В ходе исследований, проводимых последние годы в нашей лаборатории, оксид кремния используется в виде тонких (порядка нескольких десятков нанометров) пленок в МДМ-структурах, которые подвергаются электроформовке путем подачи напряжения по определенному алгоритму, после чего структуры приобретают нетривиальные свойства: N-образные вольт-амперные характеристики (ВАХ) и эффекты бистабильности (памяти и переключений с использованием импульсов напряжения) [13], что и позволяет применять их в качестве мемристоров.

Кроме того, ключевой особенностью наших структур является наличие не просто слоя диэлектрика, а участка его поверхности, открытого в газовую фазу

и расположенного между электродами (изолирующей щели) [13], что позволяет обмениваться молекулами между поверхностью SiO_2 и газовой фазой. Технологически такие открытые структуры удобно формировать из обычных «сэндвич»-структур путем локального удаления слоев верхнего электрода и диэлектрика. При этом свободный торец слоя диэлектрика образует изолирующую щель, ширина которой задается его толщиной [14]. Поскольку она имеет порядок 10 нм, при используемых напряжениях между электродами в изолирующей щели достигаются высокие электрические поля (около 10^6 В/см), которые необходимы для электроформовки, переключения из низко- в высокопроводящее состояние («включения») и переключения из высоко- в низкопроводящее состояние («выключения»). Механизмом процесса электроформовки является образование в изолирующей щели частиц проводящей фазы (ЧПФ) и их накопление в виде проводящей наноструктуры, отделенной от катода изолирующим зазором, который определяет сопротивление структуры в целом [14]. Понятно, что особенностью открытых «сэндвич»-структур должна быть их чувствительность к составу и давлению газовой среды как для процесса переключений, так и электроформовки, поскольку от этого зависит наличие на поверхности изолирующей щели различных компонентов, способных влиять на образование ЧПФ.

В первых вариантах экспериментальные образцы матриц такой памяти были выполнены на основе открытой «сэндвич»-структуры n^+ -Si-SiO₂-W [14]. В дальнейшем было показано, что ее замена на структуру TiN-SiO₂-W дает возможность улучшить некоторые характеристики [15], а введение дополнительного слоя TiO₂ толщиной несколько нанометров на поверхности нитрида титана позволяет заметно уменьшить вероятность возникновения разрушающего электрического пробоя в структурах [16]. Параметры структур TiN-TiO₂-SiO₂-W при функционировании в вакууме при этом следующие: напряжение электроформовки 10–12 В; амплитуда треугольного импульса включения 5–6 В; амплитуда импульса выключения 8 В; разница между сопротивлениями высоко- и низкопроводящего состояний 3–4 порядка. Следует отметить униполярный характер нашей памяти: электроформовка, включение и выключение происходят при одной полярности. Это может быть полезно с точки зрения схемотехнических решений устройств памяти, поскольку в устройстве используется один источник напряжения.

В данной работе представлен обзор экспериментальных исследований воздействия кислорода на импульсные переключения в структурах TiN-TiO₂-SiO₂-W после стандартной процедуры электроформовки, влияния режима электроформовки на чувствительность таких структур к кислороду, а также процессов их переключения и электроформовки в атмосфере инертных газов, которые были опубликованы и представлены нами на конференциях за последние несколько лет [17–20].

1. Образцы мемристоров и экспериментальная установка

Конструкция используемых образцов мемристоров на базе открытых «сэндвич»-структур TiN-TiO₂-SiO₂-W показана на рис. 1 [21]. Слои структуры на окисленной кремниевой подложке формировались с помощью магнетронного (в том числе реактивного) распыления, их толщины были следующими:

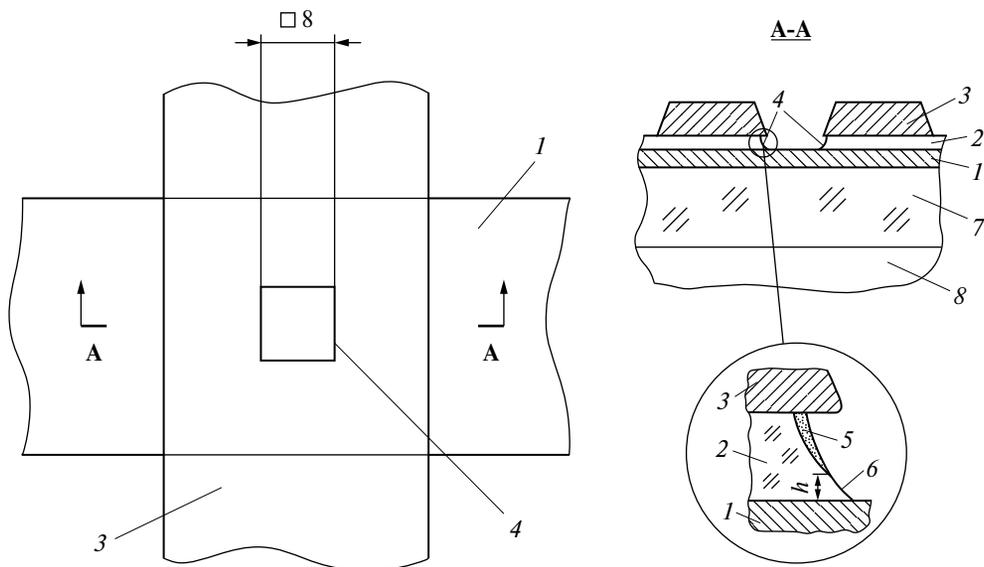


Рис. 1. Схематическое изображение открытой «сэндвич»-структуры $\text{TiN-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-W}$ после выполнения электроформовки: 1 – нижний электрод TiN ; 2 – диэлектрик SiO_2 ; 3 – верхний электрод W ; 4 – изолирующая щель в форме открытого торца слоя диэлектрика; 5 – проводящая среда на поверхности открытого торца; 6 – изолирующий зазор с переменной шириной h ; 7 – слой толстого (0.6 мкм) диоксида кремния; 8 – подложка Si

нижний электрод TiN – 40–50 нм, TiO_2 – около 3 нм, SiO_2 – 23 нм, верхний электрод W – 100–120 нм. Изолирующая щель в виде открытого торца слоя SiO_2 в плане представляла собой квадрат со стороной 8 мкм. На изготовленных чипах элементы памяти группировались в кросс-бар матрицы размером 3×3 элемента. Кремниевые чипы с мемристорами разваривались в металлостеклянные корпуса ТО-5. В отличие от предыдущей конструкции [16], ячейки памяти не включали биполярный транзистор, который обеспечивал бы индивидуальную выборку каждой открытой «сэндвич»-структуры в случае соединения их в матрицу, но это позволяло подавать на открытую «сэндвич»-структуру напряжения любой полярности. Мемристоры полностью изготавливались на мощностях ЯФ ФТИАН; подробно производство образцов описано в [18, 19, 21].

Экспериментальная установка для исследования влияния состава и давления газовой среды (от $\sim 10^{-2}$ Па до 1 атмосферы) на процессы переключения элементов памяти была собрана на базе вакуумной системы УСУ-4 [17–20]. На отдельном фланце была установлена специально изготовленная вакуумная камера, в которой размещались исследуемые образцы так, что часть металлостеклянного корпуса с чипом оказывалась внутри вакуумной камеры, а его выводы – снаружи. Откачка объема камеры проводилась с помощью турбомолекулярного насоса VARIAN Mini-TASK, позволяющего получать безмасляный высокий вакуум. Для контролируемой подачи газа в камеру использовалась система напуска газа СНА-2. Применялся газообразный кислород с содержанием паров воды менее 0.007%, в качестве инертных газов применялись аргон и азот. Давление P газа до значений 10^3 Па измерялось вакуумметром Thyracont VSM72 с датчиком Пирани и холодным катодом, а для значений выше

10^3 Па – с помощью манометра РОСМА ТВ5. После предварительной продувки газовой системы и откачки камеры до остаточного давления около 10^{-2} Па насос отсекался и выполнялся напуск газа до нужного значения P .

2. Методика электроформовки и исследования функционирования мемристоров на базе открытых «сэндвич»-структур TiN–TiO₂–SiO₂–W

Методика электроформовки включала в себя два варианта. Первый вариант [18] включал помещение структур с целью электроформовки в вакуум с остаточным давлением порядка 10^{-2} Па, создаваемым масляным диффузионным насосом, после чего образцы переносились в установку для исследования влияния газовой среды на их функционирование. Второй вариант включал размещение образцов изначально в вакуумной камере установки с безмасляной откачкой, которая использовалась и в дальнейших экспериментах [19, 20]. С целью электроформовки на структуры с применением прибора ИППП-1/2 подавались треугольные импульсы напряжения амплитудой от 10 В со скоростью изменения 2 В/с, при этом ток искусственно ограничивался на заданном уровне тока ограничения при электроформовке I_{limf} . Во всех экспериментах использовалась полярность напряжения с «плюсом» на W. Факт успешного выполнения электроформовки фиксировался по появлению характерных N-образных ВАХ [14] и эффектов бистабильности, то есть возможности перевода структуры из полученного высоко- в низкопроводящее состояние (выключение) и обратно. Если электроформовка не проходила на данной амплитуде после 3-х попыток, то напряжение повышалось на 2 В, и так вплоть до 20–22 В, когда в случае отсутствия электроформовки элемент обычно пробивался. Результатом выполнения электроформовки является формирование на поверхности изолирующей щели (см. рис. 1) проводящей наноструктуры со стороны верхнего электрода W [21] с переменной шириной h нанометрового изолирующего зазора.

Для включения применялись прямоугольные импульсы напряжения амплитудой 5 В и длительностью 30 мс, вырабатываемые прибором ИППП-1/2 с ограничением тока на уровне I_{lim} и измерением среднего значения тока i_{av} за время около 1 мс в конце импульса напряжения. Ток ограничения I_{lim} составлял до 200 мкА. Для последующего контроля состояния элемента памяти фиксировалось значение тока при напряжении 1 В (ток I_{ON} включенного состояния). Выключение элемента проводилось подачей одиночного прямоугольного импульса длительностью 100 нс с амплитудой 6–9 В с генератора импульсов Г5–56.

Методика экспериментальных исследований переключений электроформованных структур в контролируемой атмосфере различного давления состояла в следующем. Для каждого исследуемого элемента памяти, для каждого значения давления и тока ограничения I_{lim} выполнялась серия из 30 циклов включения/выключения. Включение считалось успешным, если ток i_{av} был более $0.95 \cdot I_{lim}$. В противном случае импульс включения повторялся до включения, по итогу вычислялись средние по серии значения тока включенного состояния I_{ON} и числа потребовавшихся импульсов N . Отказ по включению элемента памяти фиксировался, если высокопроводящее состояние не появлялось после подачи 200 последовательных одиночных импульсов.

3. Влияние тока ограничения I_{lim} на средний ток I_{ON} включенного состояния в атмосфере кислорода

Исследования влияния тока ограничения I_{lim} от 190 мкА (такое значение использовалось и при выполнении электроформовки) в сторону уменьшения на средний ток I_{ON} включенного состояния и необходимое число N импульсов включения в высоком вакууме показали, что ток I_{ON} практически монотонно растет с увеличением I_{lim} [18]. Это связано с тем, что образование ЧПФ активируется электронным ударом, а значит, самим током, и происходит до тех пор, пока напряжение на структуре превышает пороговое значение U_{th} . В то же время, когда из-за искусственного ограничения тока напряжение на структуре падает ниже U_{th} , образование ЧПФ прекращается. Механизмы процессов электроформовки и переключений детально обсуждались в [13, 22].

Было исследовано влияние давления P кислорода на процессы переключения электроформованных структур с использованием различных значений I_{lim} ; для каждого элемента давление кислорода менялось от минимального ($\sim 10^{-2}$ Па) до значения, при котором включение становилось невозможным. На рис. 2 показаны характерные изменения тока I_{ON} включенного состояния и среднего числа N импульсов, необходимых для включения, с ростом давления кислорода для трех образцов с разными токами ограничения. Как видно, увеличение давления может приводить и к уменьшению, и к увеличению I_{ON} , причем, как тенденция, действует следующая закономерность: для малых I_{lim} более характерно уменьшение токов I_{ON} с увеличением давления, а для больших I_{lim} — их увеличение. В то же время есть достаточно четкое влияние тока ограничения на то давление P кислорода, после которого элемент памяти перестает включаться (пороговое давление P_{th}). Видно также, что перед приближением к значению P_{th} заметно увеличивается необходимое число N импульсов включения, которое до этого, при малых P , было равно 1. Это означает, что

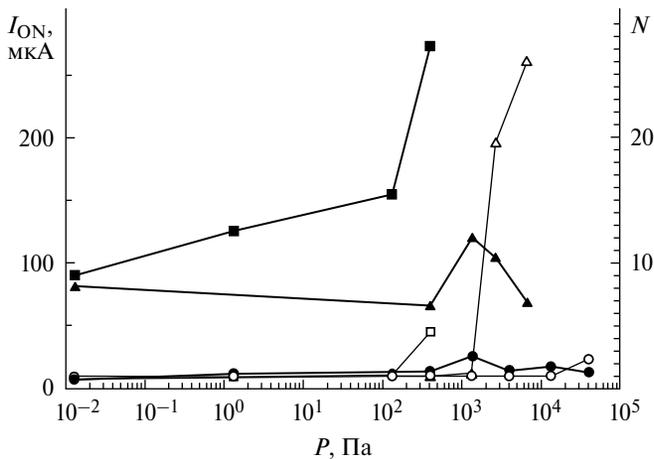


Рис. 2. Зависимости среднего тока I_{ON} включенного состояния (зачерненные фигуры) и среднего числа N необходимых для включения импульсов (полые фигуры) от давления P кислорода. Ток ограничения I_{lim} (в мкА) для трех образцов: кружки — 25; треугольники — 62.5; квадраты — 190

вероятность включения значительно уменьшается уже при подходе к пороговому давлению и становится равной нулю после его достижения. В контрольных экспериментах, в которых давление менялось от максимально возможного, но меньшего P_{th} , в сторону уменьшения, характер зависимостей $I_{ON}(P)$ и $N(P)$ не изменился. Такой результат позволяет однозначно утверждать, что основные особенности зависимостей на рис. 2 определяются именно давлением кислорода и не зависят от предыстории образца [18].

4. Зависимость порогового давления P_{th} кислорода от тока ограничения I_{lim}

На рис. 3 приведена зависимость P_{th} от I_{lim} ; зачерненным кружкам соответствует ситуация, когда элемент памяти прекратил переключаться «внутри» серии из 30 циклов при определенном давлении кислорода, полым кружкам и вертикальным отрезкам — когда при меньшем давлении элемент полностью отработал все 30 циклов, а на следующем, большем, давлении его не удалось ни разу включить, то есть P_{th} лежит между этими двумя значениями.

Зависимость на рис. 3 имеет две «полочки»: при больших и малых значениях I_{lim} и область, в которой пороговое давление меняется примерно на два порядка. Для объяснения такого характера зависимости $P_{th}(I_{lim})$ надо более детально рассмотреть механизм процесса включения электроформованной структуры с изолирующей щелью из SiO_2 , который состоит в следующем. При подаче на нее напряжения, большего U_{th} , начинается не просто накопление ЧПФ в виде атомов избыточного кремния в приповерхностных слоях SiO_2 , эта, относительно медленная, стадия была выполнена в процессе электроформовки. При включении начинается быстрая перестройка состояния поверхности с участием атомов кислорода, тоже активируемая электронным ударом, приво-

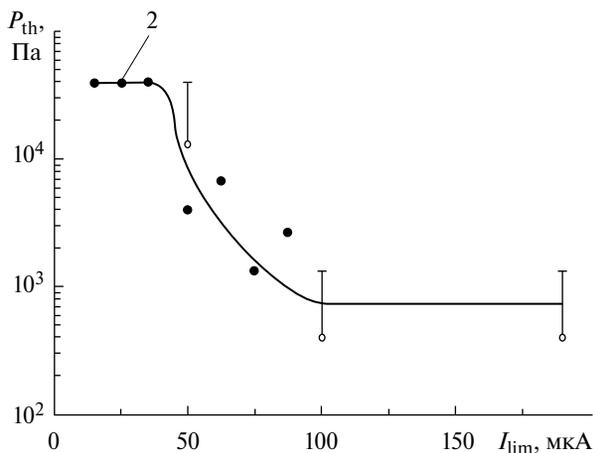


Рис. 3. Зависимость порогового давления P_{th} , при котором элемент памяти перестает включаться, от тока ограничения I_{lim} . Цифра 2 означает, что для экспериментальной точки $I_{lim} = 25$ мкА данные получены для двух образцов. Пояснения см. в тексте

дящая к резкому увеличению проводимости вдоль поверхности изолирующей щели [22]. Назовем это состояние «высокопроводящая конфигурация поверхности» (ВКП). Оно может разрушаться термически даже в условиях высокого вакуума, когда за счет роста общей проводимости наноструктуры увеличивается ток через нее, что приводит к ее омическому разогреву. Из полученных экспериментальных данных ясно также, что процессу перехода структуры в высокопроводящее состояние дополнительно препятствует поступление кислорода из газовой фазы, то есть окисление избыточных атомов кремния (ЧПФ) на поверхности изолирующей щели кислородом тоже приводит к разрушению ВКП. Учитывая термически активируемый характер этого процесса, его, в буквальном смысле, можно назвать «выгоранием».

С учетом вышесказанного понятно уменьшение величины порогового давления P_{th} кислорода с ростом тока ограничения (см. рис. 3). Увеличение I_{lim} приводит к такому же росту среднего тока в процессе включения элемента памяти, который, в свою очередь, пропорционален току I_{ON} во включенном состоянии. Если считать, что большая часть рассеянной мощности $W = UI_{ON}$ отводится от поверхности изолирующей щели за счет теплопроводности, то, в первом приближении, средняя за импульс температура T наноструктуры увеличивается пропорционально I_{lim} , поскольку амплитуда U импульса напряжения включения поддерживается постоянной:

$$T = a_1 UI_{ON} = a_2 I_{lim}, \quad (1)$$

где a_1 и a_2 – константы. Это увеличивает вероятность соединения кислорода с атомами избыточного кремния (ускоряет реакцию выгорания ЧПФ), поэтому для достижения того же эффекта с ростом I_{lim} требуются меньшие потоки кислорода.

Существенно, что воздействие газообразного кислорода на изолирующую щель структуры имеет чисто поверхностный и обратимый характер. Это проявляется в том, что после достижения порогового давления и прекращения переключений структуры откачка камеры до высокого вакуума сразу восстанавливает ее обычную переключаемость. Не требуется проведение повторной электроформовки (которая на много порядков более медленна, чем включение [22]), как можно было бы ожидать, если бы «прокислению» подвергались все поверхностные слои изолирующей щели.

Учитывая экспоненциальный характер зависимости константы скорости реакции K от обратной температуры T и линейную зависимость скорости реакции V от потока j молекул кислорода на поверхность изолирующей щели (он пропорционален давлению P), в первом приближении, с учетом (1), можно записать

$$V = Kj = AP \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = AP \exp\left(-\frac{E}{BI_{lim}}\right), \quad (2)$$

где E – энергия активации окисления атома кремния; k – постоянная Больцмана; A и B – константы. Условие достижения одинакового эффекта, в частности, такого окисления ЧПФ, которое приводит к невозможности включения элемента памяти и выражается в достижении величиной P порогового значения

P_{th} , состоит в сохранении одного и того же значения скорости реакции V при изменении $P = P_{th}$ и I_{lim} , поэтому из (2) следует соотношение

$$P = P_{th} = \frac{V}{A} \exp\left(\frac{E}{BI_{lim}}\right) = C \exp\left(\frac{E}{BI_{lim}}\right), \quad (3)$$

где C – константа. Выражение (3) хорошо объясняет не только качественный характер экспериментальной зависимости на рис. 3 – пороговое давление уменьшается с ростом тока ограничения, но и количественный – при изменении I_{lim} в 2.5 раза (от 40 до 100 мкА), P_{th} меняется почти на два порядка.

Полочка на зависимости рис. 3 при высоких значениях тока ограничения может быть связана с тем, что I_{ON} , а значит, и средний ток в течение действия импульса включения слабо зависят от I_{lim} в диапазоне от 100 до 200 мкА [18]. Это объясняется тем, что в таких условиях токи начинают ограничиваться внутренними процессами в формирующейся проводящей наноструктуре. Поэтому фактически температура T наноструктуры, а поэтому и скорость реакции, и пороговое давление P_{th} , перестают меняться с изменением I_{lim} в этом диапазоне.

Что касается полочки при малых I_{lim} , то она может быть следствием следующих факторов. Уменьшение I_{lim} приводит к уменьшению средней температуры поверхности изолирующей щели, однако увеличение давления P_{th} и, соответственно, потока j на нее молекул кислорода принципиальным делает не среднее, а «мгновенное» значение температуры. Как известно [23], выражение для потока j молекул газа имеет вид

$$j = \frac{1}{4} Mv = \frac{1}{4} \frac{P}{\kappa T_g} \sqrt{\frac{8\kappa T_g}{\pi m}} = P \sqrt{\frac{1}{2\pi\kappa T_g m}} \approx 3 \cdot 10^{22} P, \quad (4)$$

где M – объемная концентрация молекул; v – средняя скорость молекул; m – масса молекулы; T_g – температура газа. Для кислорода при комнатной температуре (температура вакуумной камеры) между потоком j (единицы измерения – $m^{-2} \cdot s^{-1}$) молекул и давлением P газа, выраженным в Па, получается соотношение, показанное в последней части равенства (4). Тогда, если считать, что площадь, занимаемая одной ЧПФ (она имеет атомарные размеры) на поверхности изолирующей щели, равна 0.1 nm^2 , на нее за время 10–30 нс (характерная длительность быстрых импульсов тока [18] и соответствующего разогрева поверхности) при давлении около $3 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (уровень полочки при малых I_{lim} на рис. 3) из газовой фазы будет поступать порядка нескольких молекул. Амплитуда наносекундных импульсов тока может быть достаточно большой, поскольку в данных экспериментах она не ограничивалась аппаратно. Поэтому локальная «мгновенная» температура T поверхности тоже может быть заметно больше средней за время действия импульса включения. Очевидно, что в такой ситуации вероятность окисления ЧПФ одним или несколькими наносекундными импульсами тока будет приближаться к 1; то есть важным для протекания реакции окисления становится не средний ток (и, соответственно, средняя температура T поверхности) за время действия «импульса» включения (30 мс), а именно наличие таких коротких импульсов тока. Поскольку их

амплитуда не зависит от значения I_{lim} , а определяется процессами в самой проводящей наноструктуре, на кривой рис. 3 и наблюдается полочка при высоких давлениях P_{th} .

5. Зависимость порогового давления P_{th} кислорода от тока ограничения I_{lim} для модифицированной методики электроформовки

В обычной методике электроформовки использовалось ранее эмпирически выбранное значение тока ограничения I_{limf} , равное 190 мкА. Однако для ряда образцов при этом наблюдались пробойные эффекты, которые можно устранить путем уменьшения значения тока ограничения I_{limf} при электроформовке и при последующих переключениях элемента памяти. Эти соображения привели к более обоснованной методике электроформовки. Она состояла в том, чтобы постепенно уменьшать значение тока I_{limf} и, снимая кривые зависимости $I_{\text{ON}}(I_{\text{lim}})$ при переключениях, остановиться на том значении I_{limf} , при котором исчезают значительные выбросы тока на этих кривых. В результате в качестве максимального значения тока ограничения (и при электроформовке, и при переключениях) далее использовалась величина 60 мкА [19]; также электроформовка далее проводилась непосредственно в рабочей камере с безмасляным вакуумом.

На рис. 4 приведены усредненные по нескольким элементам памяти зависимости $I_{\text{ON}}(I_{\text{lim}})$, снятой в ходе их переключений в высоком вакууме (порядка 10^{-2} Па), для тока ограничения I_{limf} при электроформовке 60 мкА. Для сравнения показана аналогичная кривая для образцов с другой кремниевой пластины при прежней методике электроформовки – с ограничением тока на уровне 190 мкА [18]. Видно, что уменьшение тока ограничения приводит к двум принципиальным эффектам. Во-первых, существенно уменьшаются токи I_{ON} включенного состояния. Это означает, что образующиеся в ходе электроформовки наноструктуры имеют меньшую проводимость. Во-вторых, при I_{lim} до 60 мкА имеет место линейный характер зависимости, означая, что накопление ЧПФ, активируемое электронным ударом [22], то есть самим током, при образовании проводящей среды еще не ограничивается внутренними процессами в наноструктуре [18].

Было исследовано влияние давления P кислорода на процессы переключения элемента памяти с использованием различных значений I_{lim} для модифицированной методики электроформовки [19]. В целом характер кривых не отличался от данных, приведенных на рис. 2 [18]. В то же время зависимости порогового давления P_{th} от тока I_{lim} ограничения при переключениях значительно отличаются для разных токов I_{limf} ограничения при электроформовке (рис. 5). Для $I_{\text{limf}} = 60$ мкА по сравнению со значением 190 мкА [18] кривая сдвигается влево и вверх. Кроме того, полочка при малых I_{lim} для экспериментальных данных при $I_{\text{limf}} = 60$ мкА отражает только тот факт, что пороговые давления P_{th} в этом диапазоне выше значения 10^5 Па, поскольку используемое оборудование не приспособлено для работы при избыточном (более 1 атмосферы) давлении в рабочей камере. Элементы памяти успешно функционируют и при атмосферном давлении кислорода, а фактически кривая должна идти

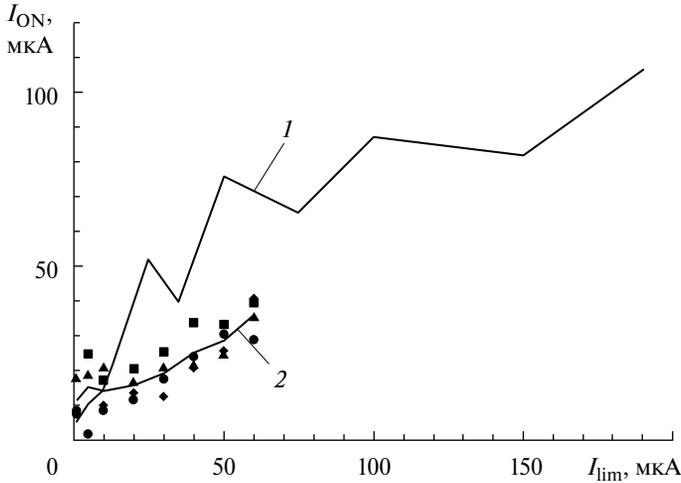


Рис. 4. Усредненные зависимости среднего тока I_{ON} включенного состояния от тока ограничения I_{lim} при переключениях в высоком вакууме для образцов с разных кремниевых пластин и различных токов ограничения при электроформовке I_{limf} : 1 – первая пластина и 190 мкА; 2 – вторая пластина и 60 мкА

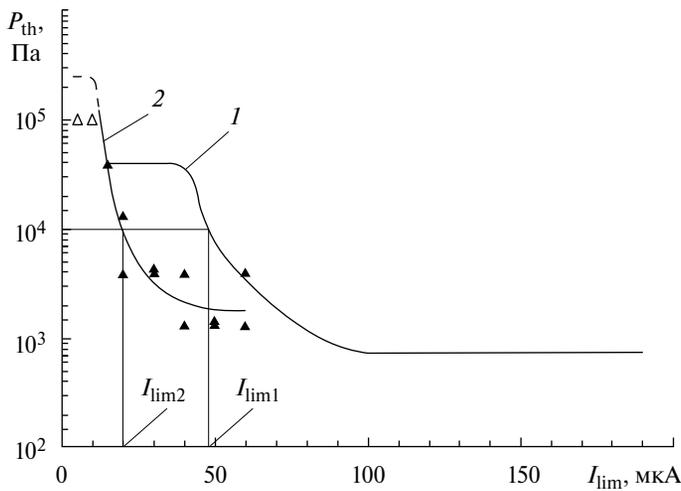


Рис. 5. Зависимости P_{th} от I_{lim} при переключениях для образцов с разных пластин и различных I_{limf} при электроформовке: 1 – первая пластина и 190 мкА (рис. 4); 2 (с экспериментальными точками) – вторая пластина и 60 мкА

выше отмеченных экспериментальных точек, поэтому они показаны полыми треугольниками, а кривая выполнена пунктиром. Смысл диаграммы рис. 5 состоит в том, что для точек, определяемых значениями давления P кислорода и тока I_{lim} , лежащих ниже кривой $P_{th}(I_{lim})$, процесс включения элемента памяти происходит успешно, а выше ее – он становится невозможным.

Выше в соответствии с результатами [18] экспериментальная кривая на рис. 3 $P_{th}(I_{lim})$ в диапазоне изменения давления P_{th} объяснялась совместным

действием трех факторов. Во-первых, это скорость поступления молекул кислорода на поверхность изолирующей щели, пропорциональная давлению P . Во-вторых, это линейная зависимость локальной температуры T поверхности изолирующей щели (и наноструктуры), на которой образуются ЧПФ (атомы кремния), от среднего тока I_{ON} через структуру (считается, что поверхность разогревается за счет джоулева тепла, а напряжение на структуре поддерживается постоянным), который пропорционален току I_{lim} (рис. 4). В-третьих, это экспоненциальная зависимость P_{th} от обратной температуры T поверхности изолирующей щели:

$$P_{th} = C \exp\left(\frac{E}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{E}{BI_{lim}}\right), \quad (5)$$

где E – энергия активации окисления атома кремния; k – постоянная Больцмана; B и C – константы. При этом избыточные атомы кремния (ЧПФ), образующиеся за счет деструкции поверхностных молекул SiO_2 при электронном ударе, термически окисляются поступающим из газовой фазы кислородом, что и препятствует накоплению ЧПФ (образованию проводящей среды) и включению структуры. Чем выше средняя температура во время действия импульса включения, тем меньшего давления кислорода достаточно для подавления накопления ЧПФ.

Смещение кривой $P_{th}(I_{lim})$ влево при уменьшении I_{limf} означает, что соответствующие условию (5) температуры T поверхности изолирующей щели достигаются при меньших значениях I_{lim} , то есть токи I_{ON} , которым пропорциональна температура T , при этом должны быть больше. Но как видно из данных рис. 4, I_{ON} , наоборот, заметно падает при уменьшении I_{limf} от 190 до 60 мкА, то есть должно бы было наблюдаться обратное смещение кривой $P_{th}(I_{lim})$ – вправо. Отмеченное противоречие может быть устранено, если предположить, что при разных значениях I_{limf} при выполнении электроформовки образуются проводящие наноструктуры с различными характеристиками. Прежде всего, надо ввести фактор формы наноструктур. Фактически это можно сделать путем учета различной их ширины s (размера вдоль изолирующей щели). Температура поверхности изолирующей щели (и наноструктуры) пропорциональна плотности рассеиваемой на ней мощности, которая отводится в слой диэлектрика за счет теплопроводности. Мы считаем, что все джоулево тепло выделяется в проводящей наноструктуре, поскольку удельная проводимость ее материала значительно меньше проводимости подводящих металлических электродов. Поэтому длина источника тепла (наноструктуры) для образцов с одинаковой толщиной d слоя диэлектрика всегда одна и та же, а площадь зависит только от ширины s . Если при меньших значениях тока I_{ON} температура оказывается выше, это означает, что больше должна быть плотность тока (она пропорциональна I_{ON}/s), то есть меньше ширина s проводящей наноструктуры. Соответствующий фактор формы должен быть введен в выражение (5)

$$P_{th} = A \exp\left(\frac{Es}{DI_{lim}}\right), \quad (6)$$

где A и D – константы, а ширина s проводящей наноструктуры определяется условиями при выполнении электроформовки. Выражение (6) дает правильное

смещение кривой $P_{th}(I_{lim})$ при изменении параметра s , с его уменьшением она сдвигается влево.

Наличие экспериментальных зависимостей порогового давления P_{th} от тока ограничения I_{lim} при переключениях позволяет получить определенную информацию о характеристиках проводящих наноструктур, образующихся в различных условиях электроформовки – при токах I_{limf} 190 и 60 мкА. Отношение размеров наноструктур можно оценить из следующих соображений. Одно и то же значение P_{th} , для определенности возьмем 10^4 Па (рис. 5), должно достигаться при одной и той же температуре поверхности наноструктуры, которая, в первом приближении, задается условием одинаковой плотности рассеиваемой мощности. Последняя величина пропорциональна току I_{ON} включенного состояния и обратно пропорциональна ширине s наноструктуры. Тогда должно выполняться условие $I_{ON1}/s_1 = I_{ON2}/s_2$, где индекс «1» относится к случаю $I_{limf} = 190$ мкА, а «2» – к случаю $I_{limf} = 60$ мкА. Поскольку предполагается пропорциональная зависимость между I_{ON} и I_{lim} , можно записать $I_{ON} = kI_{lim}$, однако коэффициент k должен быть различным для разных случаев. Из данных рис. 4 видно, что приблизительно выполняется соотношение $k_1 = 2k_2$. Тогда отношение размеров наноструктур

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{I_{ON2}}{I_{ON1}} = \frac{k_2 I_{lim2}}{k_1 I_{lim1}} = \frac{I_{lim2}}{2 I_{lim1}} \approx \frac{20}{2 \cdot 50} = 0.2, \quad (7)$$

где значения I_{lim1} и I_{lim2} взяты по данным рис. 5. Таким образом, ширина s образующейся проводящей наноструктуры при электроформовке с ограничением тока 60 мкА получается в 5 раз меньше, чем в случае тока ограничения 190 мкА. Такой результат в принципе ожидаем, поскольку при электроформовке с более высокими токами ограничения, то есть до более высоких значений тока включенного состояния, проводимость наноструктуры может увеличиваться прежде всего за счет расширения области протекания тока, что и должно приводить к увеличению ширины наноструктуры.

Полученный результат одновременно означает и то, что удельное поверхностное сопротивление материала наноструктуры в случае электроформовки с током $I_{limf} = 60$ мкА в несколько раз ниже, чем с током $I_{limf} = 190$ мкА. Действительно, в обоих случаях токи I_{ON} измерялись при одинаковом напряжении на структуре (1 В). В первом случае токи включенного состояния были в 2 раза меньше (рис. 4), то есть сопротивление наноструктуры – в 2 раза больше, но ширина s наноструктуры – в 5 раз меньше. Отсюда следует, что удельное поверхностное сопротивление должно быть в 2.5 раза выше.

Уточнения потребовали и представления о причине образования полочки на кривых $P_{th}(I_{lim})$ при больших значениях тока ограничения (рис. 5). В [18] для $I_{limf} = 190$ мкА она объяснялась выходом на полочку при $I_{lim} > 100$ мкА зависимости $I_{ON}(I_{lim})$, однако для случая $I_{limf} = 60$ мкА эта зависимость остается линейной и при более высоких значениях I_{lim} (рис. 4). В то же время наличие полочки на кривой $P_{th}(I_{lim})$ и во втором случае вполне очевидно. Поэтому нужен другой, более общий механизм, объясняющий эту особенность. Она может быть связана с тем, что кинетика процесса исчезновения ЧПФ при реакции с кислородом предполагает, как минимум, две последовательные стадии: поступление молекул кислорода на поверхность наноструктуры (оно зависит от давления кислорода в газовой фазе) и собственно реакция ЧПФ с молеку-

лой кислорода (она зависит от температуры поверхности). С ростом I_{lim} растет температура, а значит, и скорость второй стадии. Это приводит к тому, что при некоторой температуре скорость процесса в целом перестает зависеть от второй стадии и целиком лимитируется стадией первой, то есть давлением кислорода. Но это и означает постоянство значения P_{th} и отсутствие его зависимости от I_{lim} в соответствующем диапазоне токов ограничения. Такой механизм может объяснить и сдвиг полочки на кривой $P_{th}(I_{lim})$ в сторону больших давлений при изменении режима электроформовки от $I_{limf} = 190$ мкА к $I_{limf} = 60$ мкА [19]. Как показано выше, в последнем случае достигаются более высокие температуры поверхности наноструктур, поэтому скорость второй стадии оказывается выше, а значит, при более высоком значении давления происходит переход к режиму лимитирования процесса поступлением кислорода.

Изменилась форма кривой $P_{th}(I_{lim})$ и при низких значениях I_{lim} . Наличие полочки для $I_{limf} = 190$ мкА объяснялось механизмом действия наносекундных импульсов тока при включении элемента памяти [18]. В случае $I_{limf} = 60$ мкА [19] такая полочка, если и присутствует (пунктирная линия на рис. 5), то расположена при заметно более высоких давлениях кислорода (экспериментальные точки, обозначенные полыми треугольниками на рис. 5, обусловлены невозможностью в эксперименте подать давления, превышающие 1 атмосферу). Можно предложить два возможных механизма эффекта увеличения P_{th} выше значения полочки для $I_{limf} = 190$ мкА при низких значениях I_{lim} (рис. 3). Во-первых, средняя плотность тока через наноструктуру для $I_{limf} = 60$ мкА в несколько раз выше, чем для $I_{limf} = 190$ мкА. Но тогда естественно предположить, что скорость увеличения проводимости наноструктуры (включения), пропорциональная скорости накопления ЧПФ, которая, в свою очередь, пропорциональна плотности тока, должна быть больше. Значит, меньше должна быть длительность наносекундных импульсов тока, поэтому требуются большие давления кислорода, чтобы вероятность окисления ЧПФ за один такой импульс оставалась близкой к 1 (это и есть условие образования полочки). В то же время экспериментально не удалось уловить уменьшение длительности этих импульсов с помощью измерения осциллограммы, аналогичной приведенной в [18]. Вторым потенциальным механизмом увеличения P_{th} является возможное расположение ЧПФ не только в первом монослое на поверхности проводящей наноструктуры, но и во втором, в глубине материала. На это указывает в несколько раз более высокая удельная поверхностная проводимость ее материала. Тогда, чтобы компенсировать затруднение его проникновения ко второму монослою, требуются более высокие давления кислорода.

В целом по приведенным выше экспериментальным данным [19] можно сделать вывод, что уменьшение тока ограничения I_{limf} при электроформовке повышает чувствительность переключений элементов памяти к кислороду в диапазоне средних значений I_{lim} и понижает ее при низких значениях I_{lim} .

6. Электроформовка и функционирование мемристоров TiN–TiO₂–SiO₂–W в атмосфере инертных газов

В первую очередь были проведены исследования влияния давления инертных газов (азот, аргон) на функционирование (т. е. включение/выключение)

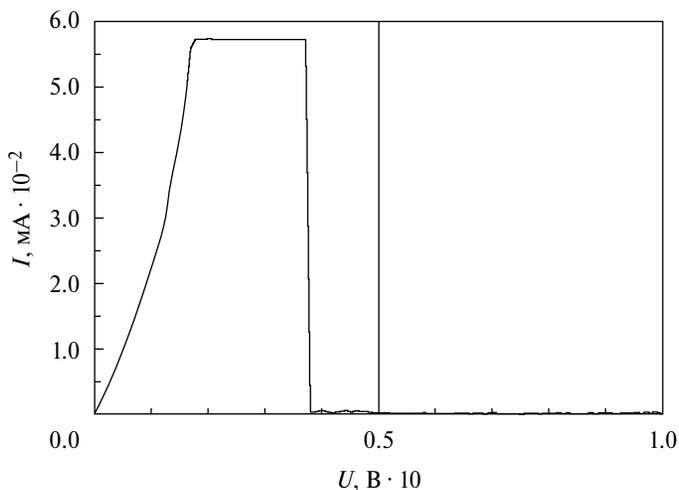


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика процесса электроформовки элемента памяти при давлении аргона $1.33 \cdot 10^4$ Па

элементов памяти, электроформовка которых проводилась в рамках вышеописанной модифицированной методики, то есть в безмасляном вакууме $\sim 10^{-2}$ Па, непосредственно в рабочей камере, с током ограничения и в ходе электроформовки, и в ходе включения 60 мкА [20]. Включение элементов памяти также проводилось в соответствии со стандартным вышеописанным методом. В результате было установлено, что элементы памяти, прошедшие электроформовку в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па, надежно функционируют в инертных газах (одинаково и в аргоне, и в азоте) во всем интервале давлений вплоть до максимального экспериментального значения в 1 атмосферу. Однако это потребовало полного удаления каких-либо окисляющих компонент (кислорода, воды) из рабочей камеры путем ее «продувки» инертным газом непосредственно перед проведением экспериментальных исследований.

Второй экспериментальный блок состоял в изучении влияния давления инертного газа непосредственно на сам процесс электроформовки. Нами установлено, что электроформовка при ее проведении в инертном газе успешно осуществляется при максимальном давлении инертного газа в $1.33 \cdot 10^4$ Па (опять же равноценно как для азота, так и для аргона). При этом процесс электроформовки, включая вид ВАХ, был практически идентичен электроформовке в вакууме. На рис. 6 приведена характерная вольт-амперная характеристика успешно осуществленного процесса электроформовки элемента памяти в аргоне при давлении $1.33 \cdot 10^4$ Па. При более высоких давлениях инертных газов вместо электроформовки имел место пробой структур. Однако необходимо указать, что даже после успешной электроформовки в инертном газе элементы памяти становились чувствительны к давлению инертного газа и надежно функционировали только при его значениях ниже $1.33 \cdot 10^4$ Па, при более высоких давлениях элементы не включались [20].

Зависимость процесса электроформовки от давления инертного газа с полным отсутствием успешной электроформовки для давлений выше определенной пороговой величины P_{th} коррелирует с вышеописанными результа-

тами для кислорода, когда наблюдалась полочка, соответствующая максимальному давлению кислорода, при котором могли функционировать элементы памяти [18, 19]. Полученные результаты важны с точки зрения практического применения мемристоров на базе «сэндвич»-структур $\text{TiN-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-W}$, демонстрируя, что для их функционирования требования к составу и давлению газовой среды могут быть не критичными. Также важно заметить, что данные экспериментальные результаты подтверждают вышеописанные механизмы, основанные на том, что и электроформовка, и переключения происходят на открытой в газовую среду области диэлектрика, то есть на открытом торце пленки SiO_2 .

Выводы

В данной работе приведен обзор последних опубликованных результатов исследований функционирования в атмосфере кислорода и инертных газов различного давления мемристоров на базе электроформованных открытых «сэндвич»-структур $\text{TiN-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-W}$ [17–20]. Описана предложенная и обоснованная нами методика выбора режимов выполнения электроформовки таких структур. Приведены экспериментальные данные, демонстрирующие наличие порогового давления кислорода, выше которого становится невозможным импульсное включение элементов памяти. Показано, что пороговое давление экспоненциально зависит от значения тока ограничения во время действия импульса включения, на соответствующей кривой наблюдаются также две полочки: при малых и больших токах. Для объяснения полученных результатов описаны механизмы процессов накопления и исчезновения частиц проводящей фазы в таких структурах.

На основе полученных экспериментальных данных проведена оценка изменения размеров и удельного поверхностного сопротивления материала проводящей среды при изменении тока I_{limf} , которая демонстрирует увеличение «компактности» наноструктуры с его уменьшением. Исследования функционирования в инертных газах мемристоров на базе электроформованных в вакууме «сэндвич»-структур $\text{TiN-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-W}$ показали, что и для азота, и для аргона переключение элементов памяти надежно проходит во всем диапазоне давлений инертных газов вплоть до 1 атмосферы. Полученные результаты имеют как фундаментальную ценность, так и большое значение для практического применения памяти на базе разрабатываемых нами мемристоров, поскольку отпадает необходимость поддержания некоторого оптимального давления газа (как кислорода, так и инертного газа) над поверхностью чипа в процессе ее функционирования.

Авторы выражают благодарность за участие в изготовлении экспериментальных образцов В. В. Наумову, Л. В. Левиной, Д. Н. Сергушову, А. А. Хребтюгову, А. И. Якубинской.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К. А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0018: «Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтроники и мемристорного эффекта».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ielmini D.* Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. Vol. 31. P. 063002-1-25.
2. *Белов А.Н., Перевалов А.А., Шевяков В.И.* Мемристорные структуры для микро- и нанoeлектроники. Физика и технология // *Изв. вузов. Электроника.* 2017. Т. 22. № 4. С. 305–321.
3. *Abunahla H., Mohammad B.* Memristor device overview. In: *Memristor technology: Synthesis and Modeling for Sensing and Security Applications. Analog Circuits and Signal Proces.* Cham: Springer, 2018. 106 p.
4. *Sun W., Gao B., Chi M., Xia Q., Yang J.J., Qian H., Wu H.* Understanding memristive switching via in situ characterization and device modeling // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10. P. 3453-1-13.
5. *Kumar D., Aluguri R., Chand U., Tseng T.Y.* Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. S547–S556.
6. *Panda D., Sahu P.P., Tseng T.Y.* A collective study on modeling and simulation of resistive random access memory // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. Vol. 13. P. 8-1-48.
7. *Sung C., Hwang H., Yoo I.K.* Perspective: A review on memristive hardware for neuromorphic computation // *J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 124. P. 151903-1-13.
8. *Li Y., Wang Z., Midya R., Xia Q., Yang J.J.* Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges // *J. Phys. D; Appl. Phys.* 2018. Vol. 51. P. 503002-1-14.
9. *Ielmini D., Wang Z., Liu Y.* Brain-inspired computing via memory device physics // *APL Mater.* 2021. Vol. 9. P. 050702-1-21.
10. *Захаров П.С., Итальянцев А.Г.* Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл–диэлектрик–металл на основе нестехиометрического оксида кремния // *Тр. МФТИ.* 2015. Т. 7. № 2. С. 113–118.
11. *Тихов С.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Королев Д.С., Белов А.И., Михайлов А.Н., Тельябаум Д.И.* Изменение иммитанса при электроформовке и резистивном переключении в мемристивных структурах «металл–диэлектрик–металл» на основе SiO_x // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 107–111.
12. *Mehonic A., Munde M.S., Ng W.H., Buckwell M., Montesi L.* et al. Intrinsic resistance switching in amorphous silicon oxide for high performance SiO_x ReRAM devices // *Microelectron. Engineering.* 2017. Vol. 178. P. 98–103.
13. *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. № 1–2. С. 174–182.
14. *Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л.* Высокостабильная энергонезависимая электрически перепрограммируемая память на самоформирующихся проводящих наноструктурах // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4. № 1–2. С. 183–191.
15. *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. № 2. С. 92–104.
16. *Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е.* Влияние особенностей конструкции изолирующей щели открытых «сэндвич»-структур $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ и $\text{Si-SiO}_2\text{-W}$ на процесс их электроформовки // *Микроэлектроника.* 2017. Т. 46. № 4. С. 266–274.
17. *Gorlachev E.S., Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E.* Investigations of the resistive switching of the $\text{TiN-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-W}$ memristors in the oxygen atmosphere with varying pressure // *Proc. SPIE.* 2019. Vol. 11022. P. 110220D-1-6.

18. *Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л.* Влияние давления кислорода на переключения в мемристорах на основе электроформованных открытых «сэндвич»-структур // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 4. С. 287–296.
19. *Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е.* Влияние режима электроформовки на устойчивость переключений мемристоров на основе открытых «сэндвич»-структур в среде кислорода // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 3. С. 175–183.
20. *Gorlachev E.S., Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E.* Study of inert gas pressure influence on electroforming and resistive switching of TiN–TiO₂–SiO₂–W memristors // Proc. SPIE. 2022. Vol. 12157. P. 121570C-1-6.
21. *Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е.* О механизме образования проводящей среды в мемристорах на основе электроформованных открытых «сэндвич»-МДМ-структур // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 4. С. 304–312.
22. *Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л.* Влияние толщины слоя диоксида кремния на процесс электроформовки в открытых «сэндвич»-структурах TiN–SiO₂–W // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1681–1688.
23. *Пипко А.И., Плисковский В.Я., Пенчко Е.А.* Конструирование и расчет вакуумных систем. М.: Энергия, 1979. 504 с.