

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
ПЕРЕКЛЮЧЕНИЙ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ОТКРЫТЫХ
“СЭНДВИЧ”-СТРУКТУР В СРЕДЕ КИСЛОРОДА© 2021 г. В. М. Мордвинцев^а, *, Е. С. Горлачев^а, С. Е. Кудрявцев^а^аЯрославский филиал Физико-технологического института им. К. А. Валиева Российской АН,
ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

*E-mail: Mordvintsev-Viktor@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Объектом исследования были образцы элементов энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти (мемристоров) на основе открытых “сэндвич”-структур $\text{TiN-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-W}$, в которых после выполнения электроформовки образуются проводящие наноструктуры с электрически изменяемыми характеристиками. Исследовано влияние давления кислорода и режима электроформовки на переключения элемента памяти. На новом экспериментальном материале подтвержден установленный ранее характер зависимости порогового давления кислорода (P_{th}) для импульсного “включения” элемента памяти от тока ограничения при переключениях (I_{lim}). Продemonстрировано наличие сдвига кривой $P_{\text{th}}(I_{\text{lim}})$ для различных условий выполнения электроформовки, которое может быть объяснено соответствующим изменением размеров проводящей наноструктуры. На основе полученных экспериментальных данных проведена оценка изменения размеров и удельного поверхностного сопротивления материала проводящей среды при изменении тока ограничения при электроформовке I_{lim} , которая демонстрирует увеличение “компактности” наноструктуры с его уменьшением. Уточнены ранее предложенные механизмы процессов. Разработана обоснованная методика выбора режимов выполнения электроформовки открытых “сэндвич”-структур.

Ключевые слова: электроформовка, элемент памяти, мемристор, переключение состояний, проводящая наноструктура, влияние кислорода, пороговое давление

DOI: 10.31857/S054412692102006X

ВВЕДЕНИЕ

Исследования конструкций, материалов и свойств мемристоров, т.е. элементов энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти, в которой информация кодируется величиной сопротивления, являются перспективным направлением микро- и наноэлектроники [1, 2]. Одним из типов материалов, в которых наблюдаются переключения сопротивления, являются оксиды кремния [3–5]. При этом они используются в виде тонких (порядка нескольких десятков нанометров) пленок в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ), которые подвергаются электроформовке путем подачи на них напряжения амплитудой около десяти вольт, после чего структуры приобретают нетривиальные свойства: N-образные вольтамперные характеристики (ВАХ) и эффекты бистабильности (памяти и переключений с использованием импульсов напряжения) [6, 7].

Для возникновения эффектов бистабильности в МДМ-структурах на основе SiO_2 необходимо

наличие не просто слоя диэлектрика, а участка его поверхности, открытого в газовую фазу и расположенного между электродами (изолирующей щели), что обеспечивает обмен молекулами кислорода между поверхностью и газовой средой [6, 7]. Проще всего такие, “открытые”, структуры сформировать в обычных (“закрытых”) МДМ-“сэндвич”-структурах путем локального удаления верхнего электрода и диэлектрика. При этом свободный торец слоя диэлектрика, располагающийся между двумя электродами, образует изолирующую щель, ширина которой определяется толщиной слоя диэлектрика [6]. Поскольку ее значения имеют порядок десятков нанометров, при используемых напряжениях между электродами (до 10 В) на поверхности изолирующей щели достигаются высокие электрические поля (около 10^6 В/см), которые необходимы и для электроформовки, и для переключений между низко- и высокопроводящими состояниями. Механизм процесса электроформовки — образование в изолирующей щели частиц проводящей фазы (ЧПФ), в случае окси-

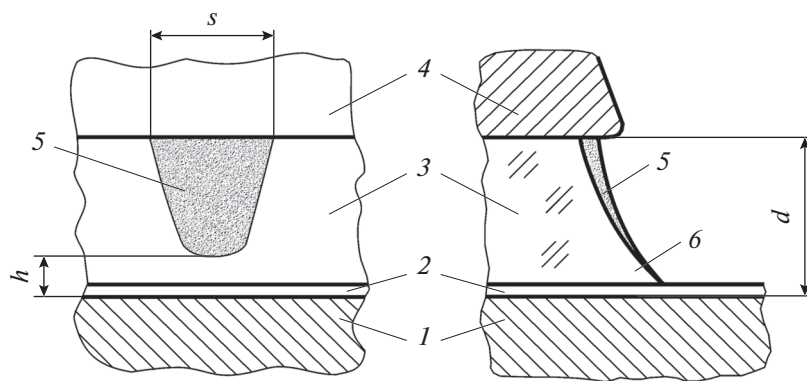


Рис. 1. Схематическое изображение изолирующей щели открытой “сэндвич”-структуры TiN–TiO₂–SiO₂–W после выполнения электроформовки. 1 — нижний электрод изолирующей щели (TiN); 2 — слой диэлектрика (TiO₂) толщиной 2–3 нм; 3 — слой диэлектрика (SiO₂) толщиной 25 нм; 4 — верхний электрод изолирующей щели (W); 5 — проводящая среда (наноструктура) на поверхности открытого торца (изолирующей щели); 6 — изолирующий зазор переменной ширины h .

дов кремния — это атомы кремния, возникающие за счет деструкции молекул SiO₂ при электронном ударе и удаления кислорода в газовую среду. Накопление ЧПФ приводит к формированию связанного кластера — проводящей среды, которая отделяется от катода структуры изолирующим зазором с переменной (зависящей от напряжения) нанометровой шириной. Проводящая среда образует наноструктуру, которая вместе с изолирующим зазором определяют сопротивление структуры в целом [8].

Особенностью элементов памяти на электроформованных открытых “сэндвич”-МДМ-структурах является их чувствительность к давлению кислорода над поверхностью изолирующей щели. В работе [9] были представлены результаты по воздействию кислорода на импульсные переключения в структурах TiN–TiO₂–SiO₂–W после стандартной (ранее используемой) процедуры электроформовки. В данной работе исследуется влияние режима электроформовки на чувствительность таких структур к кислороду.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 схематически показана открытая “сэндвич”-структура TiN–TiO₂–SiO₂–W. Особенности конструкции образцов элементов памяти и технологии их изготовления приведены в [9]. Единственным значимым отличием структур была несколько большая толщина пленки диоксида титана, за счет большего давления кислорода при отжиге поверхности титана в кислородной плазме [10]. В [9] он выполнялся при потоке кислорода 7.6 см³/мин, в данном случае — при 9.2 см³/мин. Как и ранее, все исследованные

образцы были получены с одной и той же (но другой) кремниевой пластины.

Методика электроформовки по-прежнему включала размещение образцов в вакууме с остаточным давлением порядка 10^{–2} Па, однако, в отличие от [9], это была вакуумная камера установки с безмасляной откачкой, которая использовалась и в дальнейших экспериментах. Предварительные эксперименты показали, что электроформовка протекала одинаково в масляном и безмасляном вакууме. На структуры подавались треугольные импульсы напряжения амплитудой около 10 В со скоростью изменения 2 В/с, при этом ток искусственно ограничивался на заданном уровне I_{limf} . Во всех экспериментах использовалась полярность напряжения с “плюсом” на верхнем вольфрамовом электроде, при которой обеспечивается большая надежность электроформовки и переключения элементов памяти. В частности, это приводило к тому, что проводящая среда в изолирующей щели, которая образуется со стороны анода [6] в результате электроформовки, должна располагаться вблизи пленки вольфрама (рис. 1). Факт успешного выполнения электроформовки фиксировался по появлению характерных N-образных ВАХ [8] и возможности перевода структуры из полученного высоко- в низкопроводящее состояние (“выключение”) коротким импульсом напряжения той же полярности с амплитудой ~8 В и длительностью 100 нс. Обратное переключение (“включение”) происходило при достижении порогового значения напряжения ($U_{th} \approx 3$ В) для процесса образования ЧПФ [9]. Сразу после электроформовки каждый элемент памяти “прирабатывался” с целью достижения более стабильного состояния: на него подавался треугольный импульс напряжения амплитудой около 10 В и длительностью 120 с с тем же ограничением тока I_{limf} .

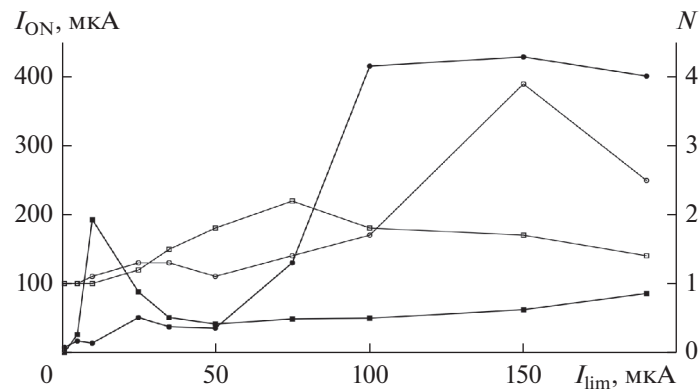


Рис. 2. Зависимости среднего тока I_{ON} “включенного” состояния (зачерненные фигуры) и среднего числа N , необходимых для “включения” импульсов (полые фигуры) от тока ограничения I_{lim} при переключениях для двух образцов в высоком вакууме. Ток ограничения при электроформовке $I_{limf} = 190$ мкА.

Фактически эта процедура была частью операции электроформовки.

Подробное описание экспериментальной установки для исследования влияния газовой среды на процессы переключения элементов памяти, а также методики переключений приведены в [9]. Для переключения из низко- в высокопроводящее состояние (“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} мог варьироваться в диапазоне от 1 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, схема ограничения тока при этом отключалась. Для каждого исследуемого элемента памяти для каждого значения давления и тока ограничения I_{lim} выполнялась серия из 30 циклов “включения”/”выключения” в режиме одиночных импульсов. “Включение” считалось успешным, если ток i_{av} был более $0.95I_{lim}$. В противном случае импульс “включения” повторялся. Для каждого цикла фиксировались значения i_{ON} и потребовавшееся количество n импульсов “включения”. i_{ON} и n могли отличаться для разных циклов в несколько раз, поэтому вычислялись средние по серии значения тока i_{ON} “включенного” состояния и числа N потребовавшихся импульсов. Отказ по “включению” элемента памяти фиксировался, если высокопроводящее состояние не появлялось после подачи 200 одиночных импульсов.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДИКИ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ

В обычной методике электроформовки использовалось ранее эмпирически выбранное значение тока ограничения I_{limf} , равное 190 мкА. Однако для образцов элементов памяти с исследуемой в данной работе кремниевой пластины при этом получались нестандартные результаты. На рис. 2 приведены зависимости среднего тока i_{ON} “включенного” состояния от I_{lim} при переключениях в высоком вакууме (до подачи в систему кислорода). Вместо ожидаемого монотонного увеличения i_{ON} , стремящегося к насыщению (такая кривая приведена на рис. 5) наблюдались значительные выбросы тока на кривых, которые можно было трактовать как проявления пробойных эффектов. На некоторых образцах, действительно, наблюдались заметные разрушения структур даже в оптическом микроскопе. В принципе, такие результаты могут быть связаны с повышенной толщиной слоя диоксида титана (см. выше), что и должно приводить к большей нестабильности при прохождении тока через пленку TiO_2 . В любом случае, пробойные эффекты должны были быть устранены, что можно обеспечить путем уменьшения значения тока ограничения I_{limf} при электроформовке, которое не должно превышать и при последующих переключениях элемента памяти.

Эти соображения привели к несколько иной, более обоснованной, методике электроформовки. Она состояла в том, чтобы постепенно уменьшать значение тока I_{limf} и, снимая кривые зависимости $i_{ON}(I_{lim})$ при переключениях, остановиться на том значении I_{limf} , при котором исчезают значительные выбросы тока на этих кривых. Результат использования такой методики иллюстрирует рис. 3. I_{limf} и максимальное значение тока ограничения I_{lim} постепенно уменьшались от 190 до

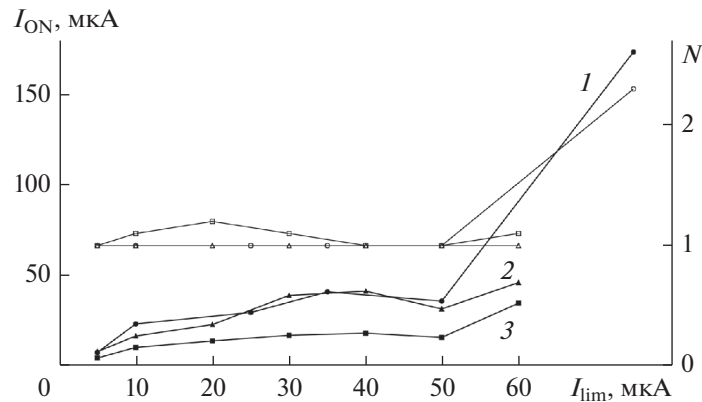


Рис. 3. Типичные зависимости среднего тока I_{ON} “включенного” состояния (зачерненные фигуры) и среднего числа N , необходимых для “включения” импульсов (полые фигуры) от тока ограничения I_{lim} при переключениях в высоком вакууме для трех образцов с различными токами ограничения при электроформовке I_{limf} : 1 — 75 мкА, 2 и 3 — 60 мкА.

60 мкА. Как видно, электроформовка при $I_{limf} = 75$ мкА еще дает резкий скачок тока на зависимости $I_{ON}(I_{lim})$ при максимальном его значении. При электроформовке же следующих двух элементов памяти с ограничением по току 60 мкА на соответствующих кривых выбросы тока отсутствуют. Аналогичным образом ведет себя среднее число N потребовавшихся импульсов “включения”. Это явилось обоснованием использования 60 мкА в качестве максимального значения тока ограничения (и при электроформовке, и при переключениях) для всех элементов памяти с исследуемой в данной работе кремниевой пластины.

Значительное уменьшение тока I_{limf} (со 190 до 60 мкА) по сравнению с ранее использовавшимся значением потребовало отдельного исследования стабильности высокопроводящего состояния структур, возникающего после электроформовки в таком режиме. С этой целью были выполнены эксперименты, включающие измерение

тока “включенного” состояния в процессе “хранения” отформованных структур в течение большого времени в камере вакуумной установки. Типичные данные представлены на рис. 4. Ток I_{ON} уменьшается приблизительно на 10% за два месяца хранения, что не отличается от данных для прежних стандартных режимов электроформовки. Поскольку в течение этого времени за счет натекания в вакуумную камеру увеличивалось и давление воздуха в ней, встал вопрос о разделении воздействия двух возможных факторов, которые могут вести к уменьшению проводимости наноструктуры: времени хранения и парциального давления кислорода воздуха. С этой целью после 53 дней хранения давление кислорода было резко увеличено путем искусственного его напуска в вакуумную камеру (рис. 4). Как видно, это дало эффект несколько превышающий ожидаемый от просто “хранения”, но и он оказался незначительным. Полученные результаты позволяют утверждать, что на уменьшение тока I_{ON} сказываются оба фактора: и время “хранения” и давление кислорода, — однако первый из них имеет основное значение. При дальнейшей выдержке в тех же условиях проводимость “включенного” состояния стабилизируется. В целом, уменьшение I_{ON} не превышает 10%, что не должно сказаться на функционировании элементов памяти.

В последующих экспериментах использовалась описанная выше модифицированная и, тем самым, более обоснованная методика выполнения электроформовки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 приведены усредненные по четырем элементам памяти зависимости $I_{ON}(I_{lim})$, снятой в ходе их переключений в высоком вакууме (порядка 10^{-2} Па), для тока ограничения I_{limf} при элек-

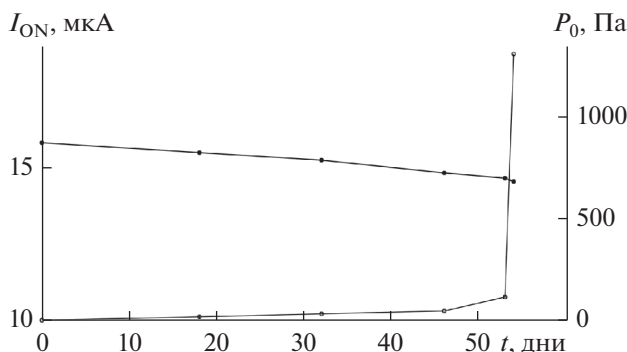


Рис. 4. Типичные зависимости среднего тока I_{ON} “включенного” состояния (зачерненные кружки) и остаточного давления P_0 в вакуумной камере (полые кружки) от времени t хранения “включенного” элемента.

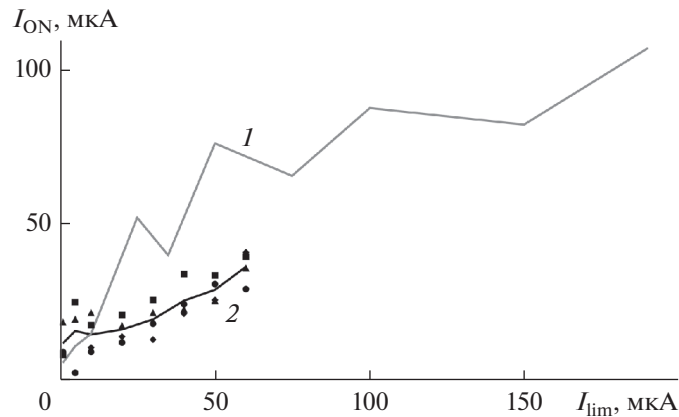


Рис. 5. Усредненные зависимости среднего тока I_{ON} “включенного” состояния от тока ограничения I_{lim} при переключениях в высоком вакууме для образцов с разных кремниевых пластин и различных токов ограничения при электроформовке I_{limf} : 1 — первая пластина и 190 мкА [9], 2 — вторая пластина и 60 мкА, получена усреднением по 4 образцам.

троформовке 60 мкА. Для сравнения показана аналогичная кривая для образцов с другой кремниевой пластины при прежней методике электроформовки — с ограничением тока на уровне 190 мкА [9]. 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 мы находимся на линейном участке зависимости. Замедление роста I_{ON} , очевидное для больших токов, здесь еще не начинается. Это означает, что накопление ЧПФ, активируемое электронным ударом [11], т.е. самим током, при образовании проводящей среды еще не ограничивается внутренними процессами в наноструктуре [9]. Отмеченное качество кривой $I_{ON}(I_{lim})$ можно рассматривать как еще один, дополнительный, и более жесткий, критерий правильности методики электроформовки: ток ограничения при ее выполнении должен уменьшаться до таких значений, когда зависимость $I_{ON}(I_{lim})$, снятая в ходе переключений элемента памяти, перестанет отклоняться от линейной в области больших I_{lim} .

Для данных при электроформовке с током ограничения 60 мкА более четко видна еще одна особенность кривой $I_{ON}(I_{lim})$ — она заметно отклоняется от линейной зависимости при малых значениях I_{lim} . I_{ON} почти перестает зависеть от тока ограничения и превышает I_{lim} , при этом, для больших значений I_{lim} выполняется обратное их соотношение. Этот эффект связан с тем, что как показано в [9], процесс “включения” структуры при постоянном напряжении (длительности импульсов 30 мс) ~ 5 В фактически представляет собой серию самопроизвольных наносекундных

импульсов “включения”–“выключения”, постепенно выводящих ее на высокое значение проводимости. Механизм ограничения тока работает следующим образом. Если в результате самопроизвольного наносекундного импульса из-за роста проводимости структуры (накопления проводящей среды) мгновенное значение тока i превысило установленное значение I_{lim} , напряжение на структуре падает, пока не начнет выполняться обратное соотношение: $i < I_{lim}$, — после чего напряжение восстанавливается до 5 В и процесс “включения” продолжается. Но если значения I_{lim} малы, то уже первые самопроизвольные импульсы приводят к уменьшению напряжения до значений меньше порогового ($U_{th} \approx 3$ В), когда становятся невозможными образование и выгорание ЧПФ, причем напряжение сохраняется на этом уровне. Тогда проводящее состояние структуры может фиксироваться при условии $I_{ON} > I_{lim}$.

Было исследовано влияние давления P кислорода на процессы переключения элемента памяти с использованием различных значений I_{lim} , которые изменялись при переходе от одного образца к другому. В то же время, для каждого из них давление кислорода менялось от минимального (вакуум на уровне 10^{-2} Па) до значения, при котором “включение” переставало происходить. На рис. 6 показаны типичные 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. Отсутствие экспериментальных точек для каждой кривой при больших давлениях означает, что на следующем значении давления “включение” оказалось невозможным, что фиксирует пороговое давление P_{th} для процесса “включения”. В целом, характер кривых не отличался от данных приведенных в [9]. В частно-

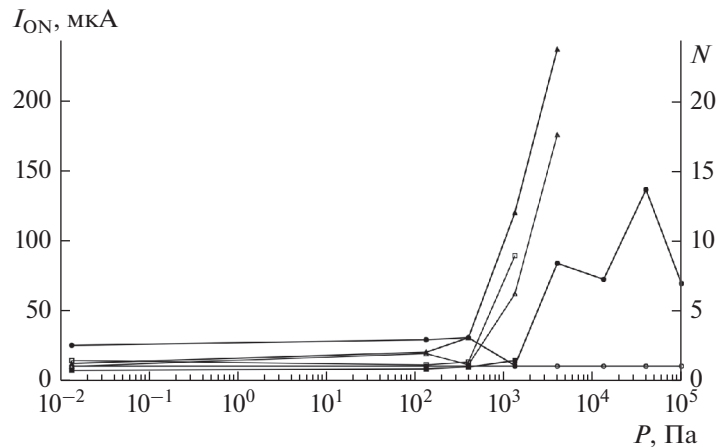


Рис. 6. Зависимости среднего тока I_{ON} “включенного” состояния (зачерненные фигуры) и среднего числа N необходимых для “включения” импульсов (полые фигуры) от давления P кислорода. Ток ограничения при электроформовке $I_{limf} = 60$ мкА. Ток ограничения I_{lim} при переключениях (в мкА) для трех образцов: кружки — 5, треугольники — 20, квадраты — 50.

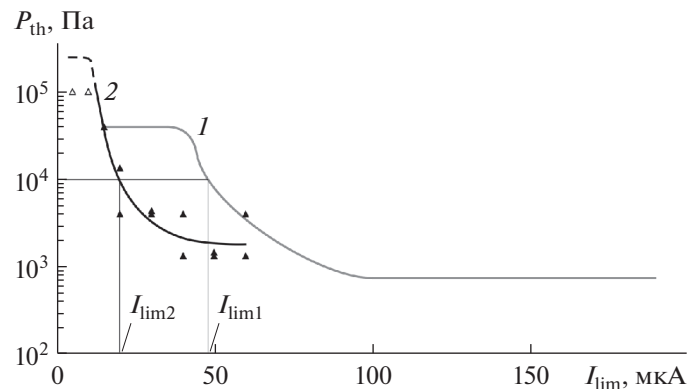


Рис. 7. Зависимости порогового давления P_{th} , при котором элемент памяти перестает “включаться”, от тока ограничения I_{lim} при переключениях для образцов с разных кремниевых пластин и различных токов ограничения при электроформовке I_{limf} : 1 — первая пластина и 190 мкА [9], 2 (с экспериментальными точками) — вторая пластина и 60 мкА.

сти видно, что перед приближением к значению P_{th} увеличивается необходимое число N импульсов “включения”, которое до этого, при малых P , было близко к 1, т.е. вероятность “включения” заметно уменьшается уже при подходе к пороговому давлению, и становится равной 0 после его достижения.

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. 7). Для $I_{limf} = 60$ мкА по сравнению со значением 190 мкА [9], кривая сдвигается влево и вверх. Кроме того, показанная на рисунке “полочка” при малых I_{lim} для экспериментальных данных при $I_{limf} = 60$ мкА отражает только тот факт, что пороговые давления P_{th} в этом диапазоне выше значения 10^5 Па, поскольку используемое оборудо-

дование 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 выше отмеченных экспериментальных точек, поэтому они показаны полыми треугольниками, а кривая выполнена пунктиром.

Смысл диаграммы рис. 7 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. В [9] экспериментальная кривая $P_{th}(I_{lim})$ в диапазоне изменения давления P_{th} объяснялась совместным действием трех факторов. Во-первых, это скорость поступления молекул кислорода на поверхность изолирующей щели, пропорциональ-

ная 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. 5). В-третьих, это экспоненциальная зависимость P_{th} от обратной температуры T поверхности изолирующей щели:

$$P_{th} = C \exp\left(\frac{E}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{E}{BI_{lim}}\right), \quad (1)$$

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. Выражение (1) хорошо объясняет наблюдающийся быстрый, на два порядка, рост P_{th} при изменении I_{lim} только в несколько раз.

Смещение кривой $P_{th}(I_{lim})$ влево при уменьшении I_{limf} означает, что соответствующие условию (1) температуры T поверхности изолирующей щели достигаются при меньших значениях I_{lim} , т.е. токи I_{ON} , которым пропорциональна температура T , при этом должны быть больше. Но как видно из рис. 5, I_{ON} , наоборот, заметно падает при уменьшении I_{limf} от 190 до 60 мкА, т.е. должно 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 (рис. 1). 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), т.е. меньше ширина s проводящей наноструктуры. Соответствующий фактор формы должен быть введен в выражение (1):

$$P_{th} = A \exp\left(\frac{Es}{DI_{lim}}\right), \quad (2)$$

где A и D — константы, а ширина s проводящей наноструктуры определяется условиями при выполнении электроформовки. Выражение (2) 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. 7), 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. 5 видно, что, приблизительно, выполняется соотношение $k_1 = 2k_2$. Тогда отношение размеров наноструктур

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{I_{ON2}}{I_{ON1}} = \frac{k_2 I_{lim2}}{k_1 I_{lim1}} = \frac{I_{lim2}}{2 I_{lim1}} \approx \frac{20}{2 \times 50} = 0.2,$$

где значения I_{lim1} и I_{lim2} взяты с рис. 7. 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 большими токами ограничения, т.е. до больших 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 электро-

формовки 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. 5), т.е. 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 требуют представления о причине образования полочки на кривых $P_{th}(I_{lim})$ при больших значениях тока ограничения (рис. 7). В [9] 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 больших значениях I_{lim} (рис. 5). 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 молекулой 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, т.е. 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. 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 [9]. В случае $I_{limf} = 60$ мкА такая полочка, если и присутствует (пунктирная линия на рис. 7), то расположена при заметно больших давлениях кислорода (экспериментальные точки, обозначенные полыми треугольниками на рис. 7, обусловлены невозможностью в эксперименте подать давления, превышающие 1 атмосферу).

Но механизм действия наносекундных импульсов является универсальным. С чем тогда может быть связано увеличение P_{th} выше значения полочки для $I_{limf} = 190$ мкА при низких значениях I_{lim} ? Можно предложить два возможных механизма этого эффекта. Во-первых, как показано выше, 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 [9]). В то же время, экспериментально не удалось уловить уменьшение длительности этих импульсов с помощью измерения осциллограммы, аналогичной приведенной в [9]. Впрочем, это может быть связано просто с тем, что соответствующая методика работает на пределе своего временного разрешения. 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 большая удельная поверхностная проводимость ее материала. Тогда большие давления кислорода требуются, чтобы компенсировать затруднение его проникновения ко второму монослою.

В целом, можно констатировать, 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} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена обоснованная методика выбора режимов выполнения электроформовки открытых “сэндвич”-структур $TiN-TiO_2-SiO_2-W$. Продemonстрирована возможность использования электроформованных структур в качестве мемристоров — элементов памяти, в которых информация кодируется их проводимостью. Исследовано влияние давления кислорода и режима электроформовки на переключения элемента памяти.

На дополнительном экспериментальном материале подтвержден установленный ранее характер зависимости порогового давления кислорода (P_{th}) для импульсного “включения” элемента памяти от тока ограничения при переключениях (I_{lim}). Показано наличие сдвига кривой $P_{th}(I_{lim})$ для раз-

личных условий выполнения электроформовки. Причем, уменьшение тока ограничения при электроформовке (I_{limf}) сдвигает эту кривую влево и вверх, что возможно только при соответствующем уменьшении размеров проводящей наноструктуры, образующейся в ходе электроформовки. Уточнены ранее предложенные механизмы процессов, приводящих к наблюдаемой форме кривой $P_{th}(I_{lim})$. 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.

Авторы выражают признательность за участие в изготовлении экспериментальных образцов В.В. Наумову, Ю.В. Поздняковой, Л.В. Левиной, Д.Н. Сергушову, А.А. Хребтюгову, А.И. Якубинской, а также за участие в подготовке экспериментальной установки для исследования влияния газовой среды на процессы переключения элементов памяти — В.Л. Левину.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук Министерства образования и науки Российской Федерации по теме № 0066-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abunahla H., Mohammad B.* Memristor Device Overview. In: *Memristor Technology: Synthesis and Modeling for Sensing and Security Applications. Analog Circuits and Signal Processing*. Cham: Springer, 2018. 106 p.
2. *Белов А.Н., Перевалов А.А., Шевяков В.И.* Мемристорные структуры для микро- и наноэлектроники. *Физика и технология* // Изв. Вузов. Электроника. 2017. Т. 22. № 4. С. 305–321.
3. *Mehonic A., Munde M.S., Ng W.H., Buckwell M., Montesi L., Bosman M., Shluger A.L., Kenyon A.J.* Intrinsic resistance switching in amorphous silicon oxide for high performance SiO_x ReRAM devices // *Microelectronic Engineering*. 2017. V. 178. P. 98–103.
4. *Тихов С.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Королев Д.С., Белов А.И., Михайлов А.Н., Тетельбаум 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.
5. *Захаров П.С., Итальянцев А.Г.* Эффект переключения электрической проводимости в структурах металл–диэлектрик–металл на основе нестехиометрического оксида кремния // *Труды МФТИ*. 2015. Т. 7. № 2. С. 113–118.
6. *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.
7. *Chang Y.F., Fowler B., Zhou F., Chen Y.-C., Lee J.C.* Study of self-compliance behaviors and internal filament characteristics in intrinsic SiO_x -based resistive switching memory // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. 033504.
8. *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.
9. *Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л.* Влияние давления кислорода на переключения мемристоров на основе электроформованных открытых “сэндвич”-структур // *Микроэлектроника*. 2020. Т. 49. № 4.
10. *Мордвинцев В.М., Наумов В.В., Симакин С.Г.* Влияние давления кислорода на процесс окисления поверхности нитрида титана в плазме // *Микроэлектроника*. 2019. Т. 48. № 6. С. 460–466.
11. *Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л.* Влияние толщины слоя диоксида кремния на процесс электроформовки в открытых “сэндвич”-структурах $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ // *ЖТФ*. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1681–1688.