

УДК 621.377.622

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ОТКРЫТЫХ “СЭНДВИЧ”-СТРУКТУР TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo

© 2024 г. Е. С. Горлачев<sup>а</sup> \*, В. М. Мордвинцев<sup>а</sup>, С. Е. Кудрявцев<sup>а</sup><sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия

\*E-mail: egorlachev@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Исследовались процессы электроформовки и функционирования в вакууме мемристоров (элементов энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти) на основе открытых “сэндвич”-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo. Результаты экспериментов показали, что, во-первых, данные структуры с верхним молибденовым электродом характеризуются более высокими величинами начальной проводимости, чем ранее исследованные структуры TiN–SiO<sub>2</sub>–W. Во-вторых, для структур с Mo оказалось возможным снижение напряжения электроформовки до величин 6–8 В, что практически в два раза ниже, чем для структур с W в тех же экспериментальных условиях. Это повышает надежность функционирования элементов памяти, минимизируя вероятность пробоя. Эксперименты с предварительным термическим отжигом открытых “сэндвич”-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo в безмасляном вакууме показали, что при этом в структурах сохранялась высокая начальная проводимость, но уже не произошла полноценная электроформовка. На основании полученных результатов был предложен механизм появления высокой встроенной проводимости для открытых “сэндвич”-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo, в основе которого лежит перенос атомов молибдена через травитель на открытый торец SiO<sub>2</sub> при его формировании.

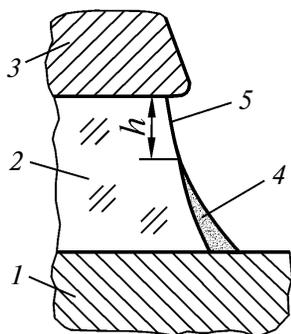
*Ключевые слова:* мемристор, элемент памяти, открытая “сэндвич”-структура, молибден, электроформовка, вакуум, термический отжиг

DOI: 10.31857/S0544126924010086

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перед микроэлектроникой стоят новые задачи, связанные как с обработкой и хранением все более увеличивающихся массивов информации, так и с новыми техническими принципами в высокопроизводительных вычислениях, в то время как стандартная кремниевая КМОП-технология (в том числе флеш-память) практически достигла своего теоретического предела. Одним из перспективных новых элементов микроэлектроники в этой связи выступает мемристор, т.е. элемент энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти, в которой информация, в отличие от флеш-памяти, кодируется не зарядом подзатворного диэлектрика, а величиной его сопротивления [1–4]. Переключение между высокопроводящим состоянием (“включенным”) и низкопроводящим (“выключенным”) в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ) называют мемристорным эффектом [3]. Этот принцип функционирования заведомо приводит

к тому, что информация, кодируемая высоко- или низкопроводящим состоянием, будет энергонезависима, т.е. храниться практически неограниченно долго при отключенном питании устройства, будет устойчива к радиационному воздействию, что выгодно отличает такую память от флеш-памяти. В последнее время все более актуальными становятся нейросети, а поскольку функционирование мемристоров практически аналогично функционированию синапсов, образующих нейросети мозга, то мемристоры становятся крайне актуальными как элементная база для создания нейросетей нового поколения для самообучающихся систем искусственного интеллекта [5–7]. Мемристорный эффект наблюдается в различных диэлектрических тонкопленочных материалах в МДМ-структурах, при этом основной массив последних мировых исследований посвящается поиску оптимального материала диэлектрика, будь то удобные с точки зрения совместимости с традиционной КМОП-технологией оксиды металлов, таких как HfO<sub>x</sub>, TaO<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub>, ZnO<sub>x</sub> и др. [8–11], халькогениды металлов



**Рис. 1.** Схематическое изображение открытой “сэндвич”-МДМ-структуры после выполнения электроформовки: 1 — нижний электрод (TiN); 2 — диэлектрик (SiO<sub>2</sub>) толщиной около 20 нм; 3 — верхний электрод (катод) (Mo, W, TiN); 4 — проводящая наноструктура; 5 — изолирующий зазор с переменной шириной  $h \approx 1$  нм.

[12], оксиды кремния SiO<sub>x</sub> [13–16] или даже органические материалы [17].

Исследуются и структуры со стехиометрическим диоксидом кремния (SiO<sub>2</sub>) [18–24], поскольку его применение хорошо согласуется со стандартной кремниевой технологией. Существенной особенностью является то, что в случае SiO<sub>2</sub> необходимо наличие открытого торца пленки SiO<sub>2</sub> [18, 19], поэтому конструкция таких мемристоров представляет собой открытую “сэндвич”-МДМ-структуру. Преимущество их состоит в униполярности такого элемента памяти, когда все управляющие напряжения имеют одну полярность. Критически важным условием изготовления мемристоров на основе открытых “сэндвич”-структур является необходимость относительно длительного процесса электроформовки, когда на структуру подается значительное напряжение (около 10 В), при котором существует заметная вероятность возникновения электрического пробоя. Поэтому большая часть усилий по совершенствованию элементов памяти на таких структурах посвящена исследованию возможностей увеличения эффективности (скорости и надежности) выполнения электроформовки. Одним из направлений при этом является выбор оптимальных материалов электродов МДМ-структуры [24]. В частности, было показано, что замена в обычно используемых структурах TiN–SiO<sub>2</sub>–W материала верхнего электрода с W на Mo может дать целый ряд положительных результатов. В данной работе рассматриваются особенности электроформовки и функционирования элементов памяти на базе открытых “сэндвич”-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo с верхним Mo электродом в сравнении с такими же структурами с W электродом.

## 2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДИКА ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ И ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы с мемристорами (элементами памяти) в виде открытых “сэндвич”-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo (рис. 1) изготавливались по отработанной ранее тонкопленочной технологии для структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W [20]. Слои МДМ-структур осаждались на окисленную кремниевую пластину методом магнетронного распыления. Для формирования рисунка в них применялись контактная фотолитография и жидкостное травление. Собственно мемристоры, т.е. проводящие наноструктуры с переменным сопротивлением, представляющие собой проводящую среду 4, отделенную от катода 3 изолирующим зазором 5 с переменной нанометровой шириной  $h$  [23], образовывались в результате электроформовки на открытом торце слоя SiO<sub>2</sub> между двумя электродами (изолирующей щели). В данной работе использовались образцы с одной кремниевой пластины толщиной SiO<sub>2</sub> 21.2 нм. Проводящие дорожки к электродам структур и контактные площадки к чипу с элементами памяти создавались в слое алюминия (на рис. 1 не показан). На одном чипе располагались до 12 мемристоров, на последней операции на цельной кремниевой пластине они защищались слоем фоторезиста. Чипы вырезались из пластины, расклеивались и разваривались в круглые металлостеклянные корпуса. Подробно конструкция открытых “сэндвич”-структур и технология их изготовления описывались ранее [19–23]. В то же время технологии изготовления образцов структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo и TiN–SiO<sub>2</sub>–W несколько различались, что было связано с большей химической активностью Mo по сравнению с W. Если верхнюю пленку алюминия (Al) можно было без проблем селективно протравить от W, то Mo активно стравливался в стандартном кислотном травителе для алюминия. При этом были сильно выражены и электрохимические эффекты. Это потребовало заметного усложнения технологии. Во-первых, был введен дополнительный защитный диэлектрический слой магнетронного диоксида кремния между слоями Mo и Al, который отдельно удалялся после формирования рисунка в слое Al. Во-вторых, была добавлена обращенная фотолитография с тем же рисунком (и фотошаблоном), что в слое Al, которая предварительно (перед осаждением Al) формировала окна в защитном слое SiO<sub>2</sub>, необходимые для обеспечения электрического контакта между дорожками Al и электродами МДМ-структуры (слоями TiN и Mo).

Большая часть экспериментов по электроформовке и функционированию элементов памяти выполнялась с использованием установки, собранной на основе вакуумной системы УСУ-4 [21, 22]. На ее фланце была закреплена специально изготовленная вакуумная камера, в которой

размещались исследуемые образцы так, что часть металлостеклянного корпуса с чипом оказывалась внутри вакуумной камеры. Наружные выводы чипа с помощью коммутатора подключались к прибору ИППП-1/2, позволяющему подавать на образец заданные импульсы и измерять соответствующие вольт-амперные характеристики (ВАХ). Экспериментальные исследования проводились в безмасляном высоком вакууме, получаемом при откачке камеры турбомолекулярным насосом до рабочего давления примерно  $10^{-2}$  Па, и после предварительного отжига рабочей камеры  $250^\circ\text{C}$  для очистки ее стенок от загрязнений. Часть экспериментов выполнялась в камере с масляным вакуумом, создаваемым механическим и паромасляным насосами.

Непосредственно перед выполнением электроформовки каждой структуры проводилось измерение ее начальной проводимости, которая характеризовалась значением напряжения  $U_{10}$ , при котором достигался ток 10 нА. При этом использовалось ограничение тока на уровне 10 нА, чтобы не изменить исходное состояние структуры. Чем меньше была величина  $U_{10}$ , тем больше начальная проводимость структуры. Электроформовка элементов памяти проводилась при подаче на структуры треугольных импульсов напряжения амплитудой  $U_F$  со скоростью изменения 2 В/с, т.е. в квазистатическом режиме. При выполнении электроформовки и всех последующих измерениях “плюс” напряжения подавался на верхний металлический электрод, что практически гарантировало от случайных электрических пробоев [24]. В экспериментах со структурами TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo  $U_F$  составляло от 6 до 10 В. Ток при электроформовке ограничивался на уровне 60 мкА, чтобы дополнительно минимизировать вероятность пробойных явлений. Факт успешного выполнения электроформовки фиксировался по появлению характерных N-образных ВАХ [19] и мемристорного эффекта. При отсутствии электроформовки импульс подавался вновь, а при повторном отрицательном результате его амплитуда увеличивалась (обычно с шагом 2 В). Процедура электроформовки включала в себя так называемую приработку, заключающуюся в подаче на элемент после успешной электроформовки медленного (со скоростью развертки 0.2 В/с) треугольного импульса амплитудой  $U_{FF}$ , который стабилизировал функционирование элемента (“прирабатывал” его). Стандартная для данных экспериментов величина  $U_{FF}$  составляла 10 В.

Включение отформованных и приработанных элементов памяти, т.е. их перевод в высокопроводящее состояние, проводилось подачей прямоугольных импульсов напряжения амплитудой 5 В и длительностью 30 мс. Ток ограничения при включении составлял 60 мкА, как и при электроформовке. Для контроля функционирования мемристора фиксировалось значение тока  $i_{ON}$  при

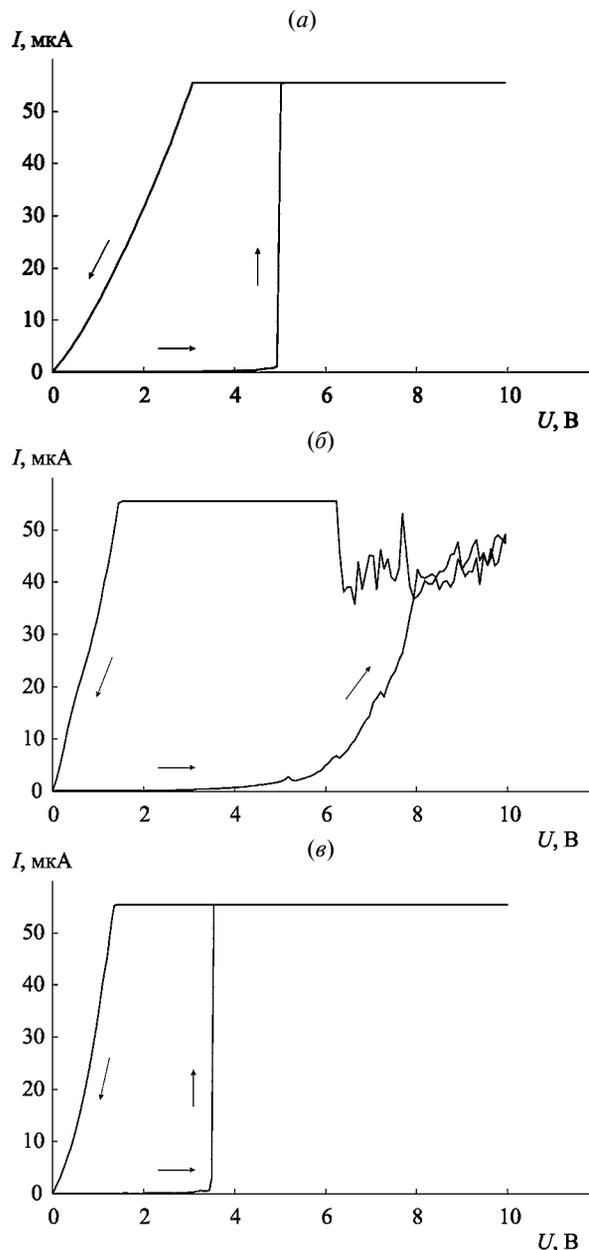


Рис. 2. Типичные ВАХ открытой “сэндвич”-структуры TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo при подаче треугольного импульса с амплитудой 10 В: а — исходное “включенное” состояние; б — успешная электроформовка той же структуры после ее выключения коротким импульсом амплитудой 8 В; в — после приработки структуры импульсом амплитудой 10 В.

напряжении 1 В, определяемое из контрольной ВАХ структуры в интервале 0–1 В с током ограничения 1 мА. Выключение элементов (т.е. их перевод в низкопроводящее состояние) проводилось подачей одиночного прямоугольного импульса длительностью 100 нс с амплитудой 8–10 В с отдельного генератора импульсов, подключаемого к структурам с помощью коммутатора (поскольку прибор ИППП-1/2 не позволяет формировать

такие короткие импульсы), при отключенной схеме ограничения тока. Соответственно фиксировалось значение тока  $i_{OFF}$  при напряжении 1 В на контрольной ВАХ структуры в интервале 0–1 В с током ограничения 1 мкА. Исследования надежности переключений мемристоров состояли в том, что выполнялась серия из 30 циклов включения и выключения. Включение считалось успешным, если средняя величина тока при подаче импульса была более 95% тока ограничения [22]. Импульс включения при необходимости повторялся и фиксировалось число потребовавшихся для включения импульсов  $N$ . По итогу величины  $i_{ON}$  и  $i_{OFF}$  усреднялись для 30 циклов и получались средние значения тока включенного  $I_{ON}$  и выключенного  $I_{OFF}$  состояний.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым экспериментальным результатом, обнаруженным для открытых МДМ-структур  $TiN-SiO_2-Mo$ , были значительно более высокие, чем для структур  $TiN-SiO_2-W$ , начальные проводимости. Значения  $U_{10}$  лежали в диапазоне 0.3–3.7 В (табл. 1), а токи при одинаковых напряжениях часто на несколько порядков превышали типичные значения токов в структурах  $TiN-SiO_2-W$ . Как будет показано далее, с этой особенностью связаны, очевидно, и все другие замеченные отличия структур  $TiN-SiO_2-Mo$ .

Поскольку исходной целью работы было исследование влияния замены материала верхнего электрода открытых МДМ-структур с W на Mo, электроформовка сначала выполнялась в режимах, принятых для структур  $TiN-SiO_2-W$ . В частности, начальная величина амплитуды импульса электроформовки составляла 10 В (для структур  $TiN-SiO_2-W$  в тех же экспериментальных условиях это была минимальная величина амплитуды, при которой происходила электроформовка [23]). При этом оказалось, что этого напряжения хватало для успешного прохождения электроформовки в 100% случаев. Более того, оказалось, что часть структур в исходном состоянии уже находилась в высокопроводящем, “включенном”, состоянии, и для них при попытке проведения электроформовки имели место ВАХ вида, показанного на рис. 2, а. Проведение циклов включения и выключения для подобных структур было возможно и без обычной электроформовки, но при этом надежность включения была невысокая, а токи в выключенном состоянии не снижались ниже значений порядка 100 нА. Для получения N-образной ВАХ, характерной для электроформовки, необходимо было выключить элемент (выжечь исходно существующие проводящие пути), причем для полного выключения (до токов  $i_{OFF}$  порядка 10 нА) нужна была достаточно большая амплитуда импульса — 8–10 В. При этом ВАХ электроформовки имела нестандартный вид (рис. 2, б), характеризующийся значительным

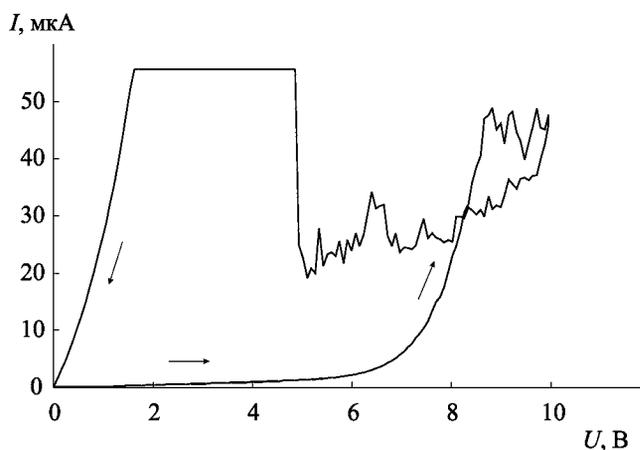


Рис. 3. Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры  $TiN-SiO_2-Mo$  при отсутствии исходного “включенного” состояния и амплитуде треугольного импульса 10 В.

и относительно плавным нарастанием тока до появления резких хаотичных его скачков, говорящих о начале образования проводящей среды в изолирующей щели структуры, что представляет собой начальную фазу электроформовки. На достигнутых относительно больших значениях ток держался и при дальнейшей электроформовке вплоть до резкого нарастания вблизи 5 В на обратном ходе напряжения. Аналогичный вид имели ВАХ процесса электроформовки (рис. 3) для большинства структур, для которых не наблюдалось исходного “включенного” состояния. Таким образом, типичная ВАХ процесса электроформовки открытых “сэндвич”-структур  $TiN-SiO_2-Mo$  характеризовалась “хвостом”, т.е. высокими токами на прямом и обратном ходу в области высоких напряжений справа от пика тока, обусловленного возникновением проводящей наноструктуры, где на ВАХ электроформовки  $TiN-SiO_2-W$  обычно имел место участок с малыми токами порядка единиц микроампер [23]. Аналогичные результаты наблюдались и при электроформовке в масляном вакууме. Данная особенность указывает на наличие некоторой “посторонней” проводимости, не имеющей прямого отношения к электроформовке и включенной параллельно областям открытого торца структуры, где процесс электроформовки развивался.

В то же время нельзя утверждать, что эта проводимость не имеет косвенного влияния на процесс электроформовки. Более того, типичным для структур  $TiN-SiO_2-Mo$  оказалось относительно невысокое напряжение электроформовки  $U_F$ , заметно меньшее, чем для структур  $TiN-SiO_2-W$ . Все исследованные в этой части эксперимента структуры отформовались при величине  $U_F = 10$  В, а подавляющая часть структур отформовалась первым же импульсом 10 В (см. табл. 1, где запись вида  $10 \times 1$  означает, что электроформовка произошла при подаче первого импульса амплитудой 10 В).

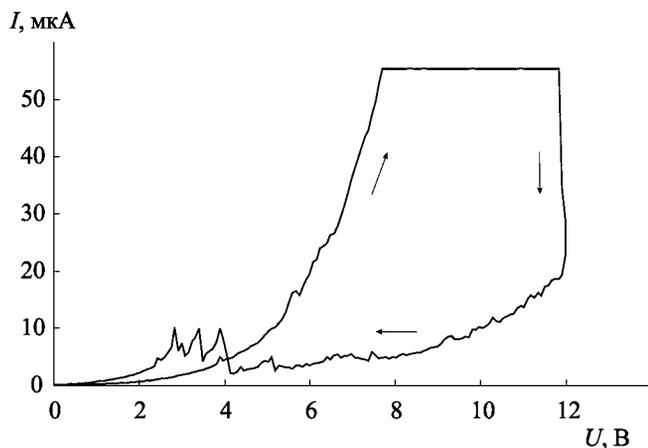


Рис. 4. Типичная ВАХ открытой “сэндвич”-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  после отжига в высоком безмасляном вакууме  $200^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и выключения ее коротким импульсом напряжения амплитудой 9 В.

Для последующего надежного функционирования по-прежнему была необходима приработка импульсом 10 В (рис. 2, в), но все элементы надежно отработали по 30 циклов, величина  $N$  лежала в интервале 1.1–2.4. Ток  $I_{\text{OFF}}$  для большей части образцов был на нормальном уровне — примерно 10 нА. Естественно предполагать, что именно наличие повышенной начальной проводимости в структурах  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  явилось причиной понижения в них напряжения электроформовки. Ведь она инициируется именно протеканием тока (и последующей деструкцией молекул на поверхности открытого торца за счет электронного удара) [23], по крайней мере, на части “потенциально активных” проводящих путей.

В предыдущей работе [23] было продемонстрировано существенное влияние органики на поверхности открытого торца “сэндвич”-МДМ-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  на их электроформовку. В частности, удаление адсорбированного на поверхности  $\text{SiO}_2$  слоя, содержащего органические молекулы, путем предварительного отжига в безмасляном вакууме приводило к уменьшению начальной проводимости и практически исчезновению нормального (до больших значений токов) процесса электроформовки в безмасляном вакууме. Это позволило сделать вывод, что проводящая среда при электроформовке таких структур образуется именно из органических молекул путем их деструкции при прохождении тока, поэтому можно говорить об углеродистой проводящей среде. В связи с обнаружением повышенной начальной проводимости в структурах  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  встал вопрос о причине ее появления — вызвана она наличием органики (например, в увеличенной концентрации) в адсорбированном слое или ее источником является что-то другое. Для прояснения этого вопроса были выполнены эксперименты с предварительным отжигом образца в высоком безмасляном вакууме,

что должно было привести к удалению адсорбированного слоя, и последующей подачей напряжения до значений, достаточных для электроформовки. Фактически использовались напряжения до 20 В. После обычного отжига образцов при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч измерения в безмасляном вакууме дали следующие результаты. Как и до отжига, все исследованные элементы имели высокую начальную проводимость:  $U_{10} = 0.3\text{--}0.7$  В. Как и без отжига, при подаче напряжения часто имели место ВАХ исходно “включенного” состояния (типа рис. 2, а). Однако после его выключения коротким импульсом напряжения с амплитудой 9–10 В в структурах не проходила полноценная электроформовка, т.е. не появлялись N-образные ВАХ с большими (превышающими 60 мкА) значениями тока в пике, хотя по-прежнему наблюдались аномально высокие значения плавно меняющегося тока при больших напряжениях (рис. 4).

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы. Во-первых, как и для структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  [23], отжиг в безмасляном вакууме приводит к удалению большей части адсорбированного слоя, содержащего органику, что делает невозможным нормальное протекание процесса электроформовки в безмасляном вакууме. Во-вторых, повышенная начальная проводимость структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  не связана со свойствами адсорбированного слоя, содержащего органические молекулы, а вызвана собственно присутствием Mo в качестве верхнего электрода структуры, вместо ранее используемого W. Такую проводимость можно назвать “встроенной” в структуру при ее изготовлении. При этом активными с точки зрения возникновения эффекта электроформовки оказываются только те проводящие пути, в которые включены и органические молекулы, присутствующие на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Этим, в частности, объясняется наличие пиков небольшой амплитуды на кривой, показанной на рис. 4, вблизи 3 В — количество органики на поверхности после отжига значительно уменьшилось.

Можно было предположить следующий механизм появления более высокой встроенной проводимости для структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  по сравнению с  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ . Mo обладает более высокой химической активностью, чем W. Это следует как из общих соображений, связанных с их взаимным положением в периодической таблице элементов, так и из конкретных экспериментальных данных, приведенных выше. Такая особенность Mo могла приводить к более легкому переходу в раствор атомов молибдена при формировании открытого торца структуры (см. рис. 1) в травителе, содержащем плавиковую кислоту, и переносу их через раствор на образующуюся поверхность торца слоя  $\text{SiO}_2$ . Наличие атомов Mo на поверхности изолирующей шели шириной около 20 нм и могло стать

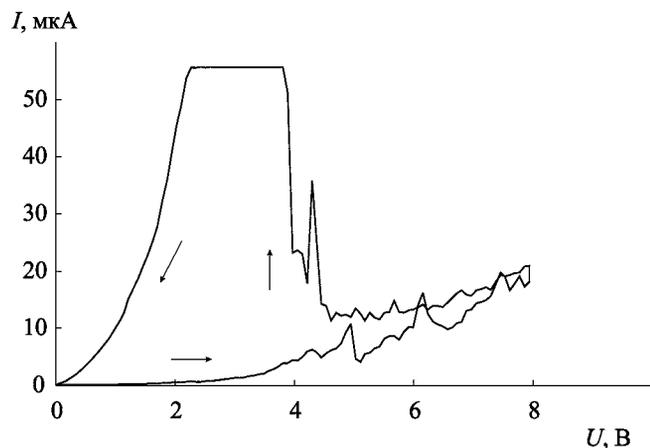


Рис. 5. Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  при амплитуде треугольного импульса 8 В.

причиной значительного увеличения токов через структуру, например, за счет прыжковой проводимости для электронов [25].

Возможность такого механизма подтолкнула к мысли, а нельзя ли специально, искусственно, внести атомы Mo из раствора на поверхность  $\text{SiO}_2$  в изолирующей щели структуры с целью достичь тех же эффектов? Соответствующие эксперименты были выполнены с использованием открытых “сэндвич”-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-TiN}$ , в которых и нижний, и верхний электроды были изготовлены из нитрида титана. Как известно [24], в таких структурах электроформовка развивается с трудом, а в случае ее удачного прохождения попытка снять ВАХ в квазистатических условиях с большой вероятностью приводит к электрическому пробое. Поэтому, если эффект от возможного внесения атомов молибдена будет присутствовать, то на фоне собственных свойств таких структур его можно будет легко заметить.

Эксперименты были организованы следующим образом. Корпус с чипом, содержащим структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-TiN}$ , обрабатывался в органическом растворителе для снятия защитного слоя фоторезиста. Далее выполнялось подтравливание (на несколько нанометров) открытого торца  $\text{SiO}_2$  в обычном для этой операции травителе на основе плавиковой кислоты и фторида аммония, но с добавлением молибденово-кислого аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ . В завершение корпус отжигался на воздухе при  $120^\circ\text{C}$  в течение 20 мин, что имитировало термообработку при задубливании фоторезиста в обычном технологическом процессе. В экспериментах варьировались концентрация молибденсодержащей соли (от 1 до 3%), время травления (оно предварительно выбиралось по результатам отдельного эксперимента, в котором измерялась скорость травления в данном составе, уменьшавшаяся в несколько раз) и полярность напряжения при электроформовке и измерениях, которые выполнялись

в масляном вакууме. Контрольные образцы проходили все те же обработки, но только травитель не содержал молибденово-кислого аммония.

Эксперименты показали следующие результаты. После обработки в молибденсодержащем травителе радикального увеличения начальной проводимости структур, какое имело место при изготовлении верхнего электрода из молибдена, не наблюдалось. Однако по сравнению с контрольными структурами были обнаружены следующие статистически значимые эффекты. Во-первых, начальные проводимости были увеличены (уменьшены значения  $U_{10}$ ), в среднем, в два раза. Во-вторых, напряжения  $U_F$  электроформовки уменьшились на 3–5 В и находились около 10 В. В-третьих, заметно уменьшилась вероятность электрического пробоя при электроформовке и снятии квазистатических ВАХ после нее, при этом зависимости от полярности напряжения не наблюдалось. Таким образом, влияние обработки в содержащем молибден растворе, что, как ожидалось, могло привести к осаждению атомов Mo на открытом торце  $\text{SiO}_2$ , было вполне заметным. Причем такая обработка дала именно ожидаемые эффекты. Полученные результаты делают перспективными последующие исследования в этом направлении.

Вне зависимости от конкретных механизмов увеличения начальной проводимости и уменьшения напряжения электроформовки в открытых “сэндвич”-структурах  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  эти эффекты могут дать очевидный прикладной результат — уменьшение напряжений, подаваемых на структуру

Таблица 1. Параметры электроформовки и функционирования мемристоров на основе открытых “сэндвич”-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  в безмасляном вакууме

№ п/п	$U_{10}$ , В	$U_F$ , В	$U_{FF}$ , В	N	$I_{ON}$ , мкА	$I_{OFF}$ , нА
1	1.7	10 В × 2	10	1.4	12.1	15.2
2	0.3	10 В × 7	10	1.2	15.0	259.6
3	3.1	10 В × 1	10	1.9	8.3	5.8
4	3.7	10 В × 1	10	2.4	9.2	9.3
5	3.1	10 В × 1	10	1.9	9.7	5.9
6	1.7	10 В × 1	10	2.1	9.7	16.0
7	1.0	10 В × 1	10	1.1	6.9	38.0
8	2.4	10 В × 1	10	2.2	9.8	10.6
9	0.7	8 В × 1	8	1.8	8.8	7.7
10	3.4	8 В × 1	10	1.4	12.8	8.2
11	2.7	8 В × 1	10	1.5	10.1	7.5
12	2.7	8 В × 2	10	2.4	8.8	18.2
13	3.7	8 В × 3	10	2.0	6.7	14.0
14	2.7	6 В × 3	10	1.4	7.6	5.6

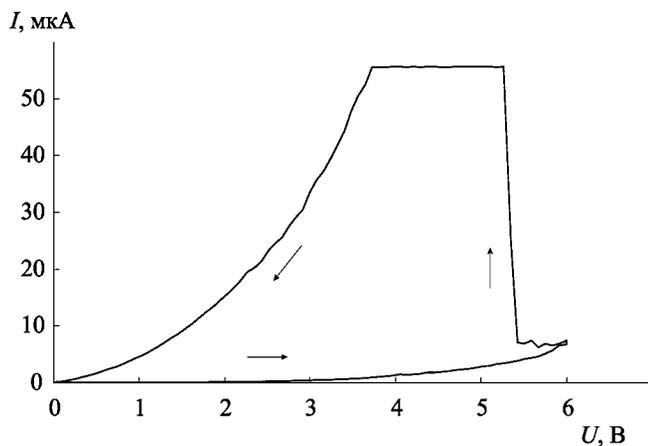


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  при амплитуде треугольного импульса 6 В.

на начальных стадиях электроформовки, а значит, и вероятности возникновения электрического пробоя. В связи с этим была проведена систематическая экспериментальная работа в целях определения минимально возможного напряжения электроформовки  $U_F$  при сохранении надежного функционирования элементов памяти. С этой целью амплитуда  $U_F$  треугольного импульса поэтапно уменьшалась с 10 В, при которых электроформовка наблюдалась в 100% случаев, до 8 и 6 В. Скорость изменения напряжения оставалась неизменной — 2 В/с. Все исследованные структуры по-прежнему имели высокую начальную проводимость  $U_{10}$  в интервале 0.7–3.7 В (см. табл. 1). Снижение  $U_F$  и амплитуды импульса приработки до 8 В дало следующие результаты. Все исследованные элементы отформовались первым же импульсом 8 В (см. табл. 1), а ВАХ электроформовки по-прежнему имели нестандартный вид с “хвостом” (рис. 5). Однако только один элемент после электроформовки и приработки с амплитудой 8 В надежно отработал 30 циклов. Два элемента не включились, но после того как для них была проведена повторная приработка с амплитудой 10 В, они стали нормально функционировать с величиной  $N = 1.4\text{--}1.5$  (см. табл. 1). На основании данного результата можно сделать вывод, что приработка в любом случае требует амплитуды импульса 10 В. Однако это не обесценивает эффект уменьшения напряжения электроформовки, поскольку именно на этой, начальной, стадии возможны пробойные явления. В ходе приработки уже отформованной структуры импульсом даже до 10 В электрические пробой практически не наблюдались. Попытка дальнейшего уменьшения напряжения электроформовки до 6 В показала следующие результаты. Из трех исследованных структур одна отформовалась импульсом амплитудой 6 В, ВАХ электроформовки имели также вид с “хвостом” (рис. 6).

Однако для двух структур 6 В для электроформовки не хватило, понадобилось повышение амплитуды импульса до 8 В. Таким образом, минимальная величина  $U_F$  составила 6 В. В целом, эксперименты продемонстрировали возможность уверенной электроформовки открытых “сэндвич”-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  с амплитудой треугольного импульса в диапазоне 6–8 В и надежного функционирования элементов памяти при условии проведения приработки импульсом амплитудой 10 В. По сравнению с открытыми “сэндвич”-структурами  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ , для которых в тех же экспериментальных условиях в безмасляном вакууме  $U_F$  составляло обычно 10–16 В [23], снижение амплитуды импульса электроформовки составляет практически два раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования процесса электроформовки и функционирования элементов памяти на основе открытых “сэндвич”-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  в безмасляном вакууме показали относительно высокую начальную проводимость данных структур и низкие амплитуды импульса электроформовки в сравнении со структурами  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ . Термический отжиг структур в вакууме не приводил к уменьшению начальной проводимости. Это указывает на то, что она была “встроена” в структуры на этапе их изготовления, и обусловлена именно заменой W на Mo. Причиной и механизмом возникновения высокой проводимости структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$  является, по-видимому, повышенная химическая активность молибдена, что приводит к переносу атомов Mo через раствор с верхнего электрода на поверхность открытого торца слоя  $\text{SiO}_2$  в процессе его травления. Обнаруженные особенности структур с молибденовым электродом позволили разработать методику электроформовки с заметно уменьшенным напряжением, лежащим в диапазоне 6–8 В, что в два раза меньше, чем для структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ . Такой результат позволяет говорить о перспективности использования электроформованных открытых “сэндвич”-МДМ-структур с молибденовым верхним электродом для изготовления мемристоров на их основе.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской академии

наук Министерства образования и науки Российской Федерации 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”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chua L.* Resistance switching memories are memristors // *Appl. Phys. A.* 2011. V. 102. P. 765–783.
2. *Yang J.J., Strukov D. B., Stewart D.R.* Memristive devices for computing // *Nat. Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 13–24.
3. *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.
4. *Fadeev A.V., Rudenko K.V.* To the issue of the memristor’s HRS and LRS states degradation and data retention time // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 5. P. 311–325.
5. *Sung C., Hwang H., Yoo I.K.* Perspective: A review on memristive hardware for neuromorphic computation // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 151903-1-13.
6. *Ielmini D., Wang Z., Liu Y.* Brain-inspired computing via memory device physics // *APL Mater.* 2021. V. 9. P. 050702-1-21.
7. *Huang Y., Kiani F., Ye F., Xia Q.* From memristive devices to neuromorphic systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 110501-1-8.
8. *Kumar D., Aluguri R., Chand U., Tseng T.Y.* Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. S547–S556.
9. *Prasad O.K., Chandrasekaran S., Chung C.-H., Chang K.-M., Simanjuntak F.M.* Annealing induced cation diffusion in TaO<sub>x</sub>-based memristor and its compatibility for back-end-of-line post-processing // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233505-1-6.
10. *Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., Zabrosaev I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M.* CMOS-compatible self-aligned 3D memristive elements for reservoir computing systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 022905-1-7.
11. *Isaev A.G., Permyakova O.O., Rogozhin A.E.* Oxide memristors for ReRAM: Approaches, characteristics, and structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 2. P. 74–98.
12. *Liu P., Luo H., Yin X., Wang X., He X., Zhu J., Xue H., Mao W., Pu Y.* A memristor based on two-dimensional MoSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterojunction for synaptic device application // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233501-1-7.
13. *Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B., Lee J.C.* Memory switching properties of e-beam evaporated SiO<sub>x</sub> on N<sup>++</sup> Si substrate // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 083502-1-3.
14. *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.
15. *Тихов С.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Королев Д.С., Белов А.И., Михайлов А.Н., Тельбаум Д.И.* Изменение иммитанса при электроформовке и резистивном переключении в мемристорных структурах “металл—диэлектрик—металл” на основе SiO<sub>x</sub> // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 107–111.
16. *Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J.* Silicon oxide (SiO<sub>x</sub>): A promising material for resistance switching? // *Adv. Mater.* 2018. P. 1801187-1-21.
17. *Wen X., Tang W., Lin Z., Peng X., Tang Z., Hou L.* Solution-processed small-molecular organic memristor with a very low resistive switching set voltage of 0.38 V // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 173301-1-6.
18. *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.
19. *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.
20. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E.* Investigation of electrical characteristics of memory cells based on self-forming conducting nanostructures in a form of the TiN—SiO<sub>2</sub>—W open sandwich structure // *Russ. Microelectron.* 2013. V. 42. No. 2. P. 68–78.
21. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E., Levin V.L.* Influence of oxygen pressure on switching in memristors based on electroformed open sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2020. V. 49. No. 4. P. 269–277.
22. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E.* Effect of the electroformation conditions on the switching stability of memristors based on open “sandwich” structures in an oxygen medium // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 3. P. 146–154.
23. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E.* A mechanism for the formation of a conducting medium in memristors based on electroformed open sandwich MDM structures // *Russ. Microelectron.* 2022. V. 51. No. 4. P. 255–263.
24. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Naumov V.V., Gorlachev E.S.* Effect of the material of electrodes on electroformation and properties of memristors based on open metal — SiO<sub>2</sub>—metal sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 5. P. 419–428.
25. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.

## FEATURES OF ELECTROFORMING AND FUNCTIONING OF MEMRISTORS BASED ON OPEN TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo SANDWICH STRUCTURES

© 2024 E. S. Gorlachev<sup>a</sup>, V. M. Mordvintsev<sup>a</sup>, S. E. Kudryavtsev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, Russia

The processes of electroforming and functioning in a vacuum of memristors (elements of non-volatile electrically reprogrammable memory) based on open TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo sandwich structures were studied. The experimental results showed that, firstly, these structures with a top molybdenum electrode are characterized by higher initial conductivity values than the previously studied TiN–SiO<sub>2</sub>–W structures. Secondly, for structures with Mo it turned out to be possible to reduce the electroforming voltage to values of 6–8 V, which is almost two times lower than for structures with W under the same experimental conditions. This increases the reliability of the functioning of memory elements, minimizing the likelihood of breakdown. Experiments with preliminary thermal annealing of open TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo sandwich structures in an oil-free vacuum showed that the structures retained high initial conductivity, but did not undergo full electroforming. Based on the results obtained, a mechanism for the appearance of high built-in conductivity for open TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo sandwich structures was proposed, which is based on the transfer of molybdenum atoms through the etchant to the open edge of SiO<sub>2</sub> during its fabrication.

**Keywords:** memristor, memory element, open sandwich structure, molybdenum, electroforming, vacuum, thermal annealing

### REFERENCES

1. Chua L. Resistance switching memories are memristors // *Appl. Phys. A*. 2011. V. 102. P. 765–783.
2. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing // *Nat. Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 13–24.
3. 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.
4. Fadeev A.V., Rudenko K.V. To the issue of the memristor's HRS and LRS states degradation and data retention time // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 5. P. 311–325.
5. Sung C., Hwang H., Yoo I.K. Perspective: A review on memristive hardware for neuromorphic computation // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 151903–1–13.
6. Ielmini D., Wang Z., Liu Y. Brain-inspired computing via memory device physics // *APL Mater.* 2021. V. 9. P. 050702–1–21.
7. Huang Y., Kiani F., Ye F., Xia Q. From memristive devices to neuromorphic systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 110501–1–8.
8. Kumar D., Aluguri R., Chand U., Tseng T.Y. Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. S547–S556.
9. Prasad O.K., Chandrasekaran S., Chung C.-H., Chang K.-M., Simanjuntak F.M. Annealing induced cation diffusion in TaO<sub>x</sub>-based memristor and its compatibility for back-end-of-line post-processing // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233505–1–6.
10. Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., Zabro-saev I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M. CMOS-compatible self-aligned 3D memristive elements for reservoir computing systems // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 022905-1-7.
11. Isaev A.G., Permyakova O.O., Rogozhin A.E. Oxide memristors for ReRAM: Approaches, characteristics, and structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 2. P. 74–98.
12. Liu P., Luo H., Yin X., Wang X., He X., Zhu J., Xue H., Mao W., Pu Y. A memristor based on two-dimensional MoSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterojunction for synaptic device application // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 233501-1-7.
13. Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B., Lee J.C. Memory switching properties of e-beam evaporated SiO<sub>x</sub> on N<sup>++</sup> Si substrate // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 083502-1-3.
14. Zakharov P.S., Ital'yantsev A.G. Effect of switching of electric conductivity in metal-dielectric structures based on nonstoichiometric silicon oxide // *Tr. Mosk. Fiz.-Tekh. Inst.* 2015. V. 7. No. 2. P. 113–118.
15. Tikhov S.V., Gorshkov O.N., Antonov I.N., Kasatkin A.P., Korolev D.S., Belov A.I., Mikhaylov A.N., Tetel'baum D.I. Change of impedance during electroforming and resistive switching in the metal-insulator-metal memristive structures based on SiO<sub>x</sub> // *Tech. Phys.* 2016. V. 61. No. 5. P. 745–749.
16. Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. Silicon oxide (SiO<sub>x</sub>): A promising material for resistance switching? // *Adv. Mater.* 2018. P. 1801187–1–21.
17. Wen X., Tang W., Lin Z., Peng X., Tang Z., Hou L. Solution-processed small-molecular

- organic memristor with a very low resistive switching set voltage of 0.38 V // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. P. 173301–1–6.
18. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Levin V.I.* Electroforming as a process in the self-formation of conducting nanostructures for the nonvolatile electrically reprogrammable memory elements // *Nanotechnol. Russia*. 2009. V. 4. No. 1–2. P. 121–128.
  19. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Levin V.I.* High-stable nonvolatile electrically reprogrammable memory on self-formed conducting nanostructures // *Nanotechnol. Russia*. 2009. V. 4. No. 1–2. P. 129–136.
  20. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E.* Investigation of electrical characteristics of memory cells based on self-forming conducting nanostructures in a form of the TiN–SiO<sub>2</sub>–W open sandwich structure // *Russ. Microelectron.* 2013. V. 42. No. 2. P. 68–78.
  21. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E., Levin V.L.* Influence of oxygen pressure on switching in memristors based on electroformed open sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2020. V. 49. No. 4. P. 269–277.
  22. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E.* Effect of the electroformation conditions on the switching stability of memristors based on open “sandwich” structures in an oxygen medium // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. No. 3. P. 146–154.
  23. *Mordvintsev V.M., Gorlachev E.S., Kudryavtsev S.E.* A mechanism for the formation of a conducting medium in memristors based on electroformed open sandwich MDM structures // *Russ. Microelectron.* 2022. V. 51. No. 4. P. 255–263.
  24. *Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Naumov V.V., Gorlachev E.S.* Effect of the material of electrodes on electroformation and properties of memristors based on open metal – SiO<sub>2</sub>–metal sandwich structures // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. No. 5. P. 419–428.
  25. *Mott N.F., Davis E.A.* *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford: Clarendon Press, 1971; Translated into Russian: Moscow: Mir, 1974.