

УДК 621.377.622

## МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ ОТКРЫТЫХ “СЭНДВИЧ”-СТРУКТУР МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ

© 2024 г. В. М. Мордвинцев<sup>а, \*</sup>, Е. С. Горлачев<sup>а</sup>, С. Е. Кудрявцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИИ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

\*e-mail: Mordvintsev-Viktor@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

“Сэндвич”-структуры металл–диэлектрик–металл с открытой в газовую среду поверхностью торца пленки диэлектрика (изолирующей щелью) изготавливали по тонкопленочной технологии. Электроформовка, состоящая в подаче напряжения по определенному алгоритму, вызывает образование частиц проводящей фазы за счет деструкции органических молекул, адсорбированных на открытой поверхности диэлектрика, электронным ударом при прохождении тока. Накопление частиц приводит к возникновению связанного проводящего кластера — углеродистой проводящей среды — и формированию в изолирующей щели проводящей наноструктуры, обладающей свойствами мемристора. Практическое использование таких структур лимитируется низкой эффективностью электроформовки: относительно большими временами процесса (порядка нескольких секунд) и повышенной вероятностью возникновения электрического пробоя структуры. Приведены несколько способов повышения эффективности процесса электроформовки. Во-первых, использование правильной полярности напряжения в открытой “сэндвич”-структуре  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ , когда W должен быть анодом, что резко уменьшает вероятность пробоя. Во-вторых, применение двухстадийной электроформовки: сначала зарождение каналов проводимости в “безмасляном” вакууме после отжига в нем, при этом напряжение может подаваться параллельно на большое число структур, а затем — в “масляном” вакууме, содержащем органические молекулы, при значительно меньших напряжениях и экспозициях. В-третьих, замена вольфрамового анода на молибденовый, что, при сохранении достоинств вольфрама, приводит к увеличению начальной проводимости открытой “сэндвич”-структуры ( $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ ) на несколько порядков, а значит, к ускорению процесса электроформовки и уменьшению используемых напряжений.

**Ключевые слова:** МДМ-структуры, поверхность торца, изолирующая щель, электроформовка, импульс напряжения, вольт-амперная характеристика, проводящая среда, проводящая наноструктура, электрический пробой, мемристор.

**DOI:** 10.31857/S1028096024110068, **EDN:** RERRXZ

### ВВЕДЕНИЕ

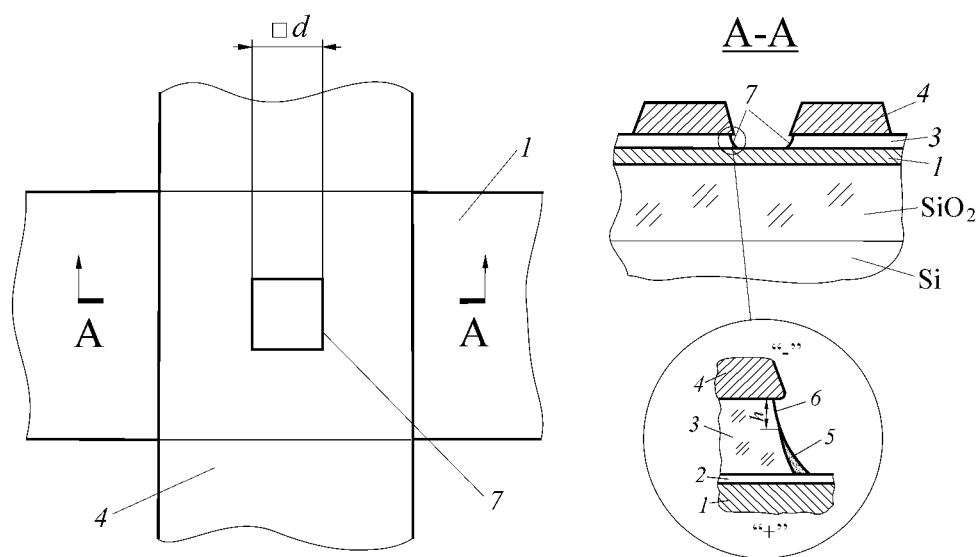
Одним из многообещающих типов приборов для создания энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти являются мемристоры [1–5]. В последнее время мемристоры рассматривают в качестве перспективной элементной базы для нейросетей нового поколения [6–8]. Под мемристорным эффектом понимают изменение сопротивления материала, поме-

щенного между электродами, под воздействием электрического напряжения. Возникающие состояния и с высокой, и с низкой проводимостью сохраняются неограниченно долго при отключенном питании. Мемристорный эффект наблюдается в самых разных материалах [9–15], в том числе он возможен в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ), в которых роль диэлектрика выполняют оксиды кремния ( $\text{SiO}_x$ ) [16–19]. Их используют в виде тонких пленок с толщи-

нами порядка нескольких десятков нанометров. Дополнительное преимущество таких структур состоит в хорошем согласовании их конструкции со стандартной кремниевой технологией, применяемой в микроэлектронике. Если в качестве диэлектрика служит стехиометрический диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), то для функционирования такого мемристора необходимо наличие свободной поверхности торца пленки  $\text{SiO}_2$  [20, 21], расположенного между металлическими электродами и открытого в газовую среду — его можно назвать изолирующей щелью. Все процессы, приводящие к изменению сопротивления структуры, происходят на открытой поверхности  $\text{SiO}_2$  в изолирующей щели. Электроформовка таких открытых “сэндвич”-МДМ-структур, которая состоит в приложении напряжения амплитудой около 10 В в соответствии с определенным алгоритмом, приводит к их бистабильности. Существенной особенностью электроформованных структур является то, что, обладая всеми достоинствами мемристоров, они способны функционировать в униполярном режиме, т.е. все управляющие импульсы напряжения могут иметь одну полярность, отличаясь только амплитудой и длительностью. Ограничением для практического использования таких элементов является низкая эффективность (скорость и надежность) процесса их электроформовки. В настоящей работе обсуждаются методы повышения эффективности этого процесса.

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ

Открытые “сэндвич”-МДМ-структуры (рис. 1) изготавливали по тонкопленочной технологии. В качестве тонкого (около 20 нм) слоя диэлектрика 3 служил диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), нижний электрод 1 обычно изготавливали из нитрида титана (TiN), а верхний 4 — из вольфрама (W) или молибдена (Mo). Открытые структуры формировали из обычных “сэндвич”-МДМ-структур путем локального травления двух верхних слоев: металла 4 и тонкого диэлектрика 3, что приводило к образованию свободной поверхности торца 7 диэлектрической пленки, открытого в газовую фазу, который выполняет функцию изолирующей щели между двумя электродами. Ширина изолирующей щели определяется толщиной диэлектрика. Толщины слоев верхнего и нижнего металлических электродов составляли 50–120 нм. Структуры размещали на толстом (около 0.6 мкм) слое диоксида кремния, получаемом термическим окислением кремниевой пластины, служившей подложкой. Все остальные слои осаждали методом магнетронного распыления (в вакууме либо в атмосфере азота или кислорода соответственно). На поверхности нижнего электрода присутствовал слой “естественного” оксида 2 толщиной 1–3 нм, образующийся при экспозиции структуры в кислородной плазме перед осаждением тонкого  $\text{SiO}_2$ .



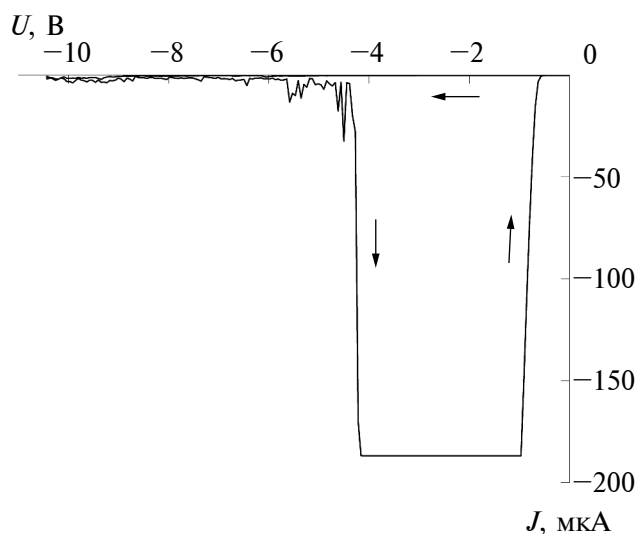
**Рис. 1.** Схематическое изображение открытой “сэндвич”-МДМ-структуры после электроформовки: 1 — нижний электрод из TiN (анод); 2 — слой “естественного” оксида на поверхности нижнего электрода ( $\text{TiO}_2$ ); 3 — слой  $\text{SiO}_2$  толщиной около 20 нм; 4 — верхний электрод из W или Mo (катод); 5 — проводящая наноструктура; 6 — изолирующая щель с переменной шириной  $h \approx 1$  нм; 7 — изолирующая щель.

Толщина слоя естественного оксида зависела от параметров плазмы и температуры подложки. Рисунок во всех слоях создавали с помощью контактной фотолитографии и последующего жидкостного травления. Изолирующая щель в плане представляла собой квадрат со стороной  $d = 8$  мкм, ее формировали с помощью прецизионного травления  $\text{SiO}_2$  с контролем *in situ* адмитанса системы электролит– $\text{SiO}_2$ –нижний электрод [22]. Это обеспечивало приемлемую воспроизводимость формы изолирующей щели в нанометровом масштабе. Проводящие дорожки (на рис. 1 не показаны) к электродам открытой “сэндвич”-структуры и контактные площадки к чипу выполняли в виде пленки алюминия толщиной около 0.6 мкм.

После изготовления структур кремниевую пластину скрайбировали и разделяли на чипы, которые приклеивали и разваривали в круглые металlostеклянные корпуса. На каждом чипе располагалось до 12 структур. Корпуса не герметизировали, что позволяло в дальнейшем размещать структуры в газовой среде вакуумной установки. Структуры хранили на воздухе под защитным слоем фоторезиста, который удаляли непосредственно перед электроформовкой, представлявшей собой последнюю технологическую операцию в процессе их изготовления.

Электроформовка включала помещение структур в высокий вакуум (с остаточным давлением менее  $10^{-2}$  Па, поскольку наличие кислорода в газовой среде при больших давлениях подавляет процесс электроформовки) и подачу на их электроды напряжения по определенному алгоритму. Использовали как “масляный” вакуум, создаваемый механическим и паромасляным насосами, так и “безмасляный”, получаемый с помощью турбомолекулярного насоса. На структуры подавали треугольный импульс напряжения (применяли прибор ИППП-1/2, управляемый персональным компьютером) с амплитудой 10–15 В и скоростью изменения напряжения около 2 В/с. Одновременно фиксировали вольт-амперную характеристику (ВАХ), что позволяло контролировать процесс электроформовки. Чтобы минимизировать вероятность пробоя структуры при резком нарастании тока, ток ограничивали на уровне 60–200 мкА с помощью внешней схемы. Типичная ВАХ процесса электроформовки показана на рис. 2. Резкий скачок тока происходит на обратном ходе напряжения, кривая становится N-образной, после чего структура остается в высокопроводящем состоянии (участок вблизи вертикальной оси).

На молекулярном уровне процесс электроформовки включает следующие стадии [20]: образование частиц проводящей фазы за счет



**Рис. 2.** Типичная ВАХ ( $U$  — напряжение между электродами, “минус” на верхнем W электроде,  $J$  — ток через структуру) процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в “масляном” вакууме. Параметры треугольного импульса напряжения: амплитуда 10.5 В, скорость изменения напряжения 2 В/с. Ограничение тока на уровне 190 мкА.

деструкции исходно диэлектрического материала на поверхности изолирующей щели в результате электронного удара при прохождении тока; накопление частиц проводящей фазы, сопровождающееся постепенным и относительно небольшим увеличением проводимости структуры; образование из частиц связанного проводящего кластера (проводящей среды) в изолирующей щели, что проявляется в резком и значительном, на несколько порядков, увеличении проводимости структуры; формирование проводящей наноструктуры 5 (рис. 1), отделенной от катода изолирующим зазором с переменной шириной  $h \sim 1$  нм, при этом наноструктура прилегает непосредственно к аноду. Понятно, что при таком механизме электроформовки важна начальная проводимость структуры, т.е. появление потока электронов вдоль поверхности изолирующей щели, который и приводит к деструкции исходно диэлектрического материала и образованию частиц проводящей фазы. Поэтому в изолирующей щели должно быть электрическое поле с высокими значениями напряженности. В [23] показано, что фактически таким материалом становятся органические молекулы, адсорбированные на открытой поверхности  $\text{SiO}_2$ . Поэтому в качестве частиц проводящей фазы выступают продукты деструкции органических молекул, обогащенные углеродом, а в качестве проводящей среды — углеродистая

проводящая среда. Органические молекулы могут попадать на поверхность изолирующей щели либо в ходе изготовления структуры (например, при контакте с фоторезистом), либо из газовой фазы “масляного” вакуума, содержащего органические молекулы вакуумных масел, при электроформовке. Величина  $h$  зависит от приложенного напряжения и сохраняется (“замораживается”) при резком снятии напряжения из-за инерционности процесса накопления частиц проводящей фазы. Она определяет проводимость всей структуры, которая может меняться на несколько порядков. Все это позволяет ей выполнять функции мемристора. После электроформовки структура может функционировать в газовой среде, не содержащей органических молекул.

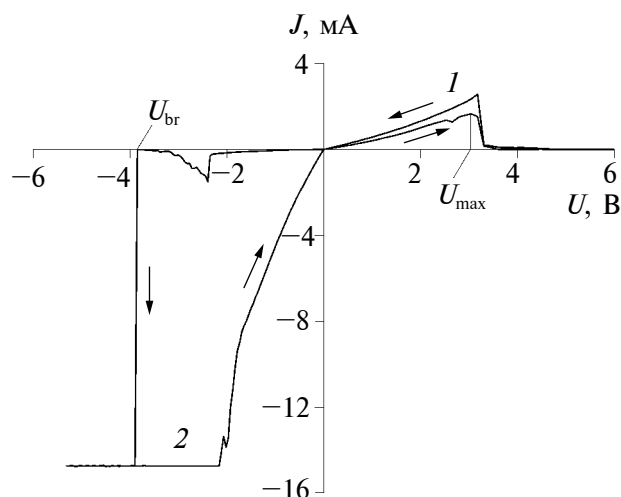
Успешность выполнения электроформовки определяется двумя критериями. Во-первых, появлением N-образной ВАХ (рис. 2). Во-вторых, возникшее высокопроводящее состояние должно “отключаться” коротким, обычно около 100 нс (но можно и  $\sim 10$  нс), импульсом напряжения (он формировался генератором WW2572A) с амплитудой 6–10 В без ограничения тока. Структура должна переходить в низкопроводящее состояние. Когда это не удается, т.е. структура оказывается пробитой, дальнейшее ее использование невозможно. Если оба условия выполняются, то повторное “включение” структуры, т.е. переход в высокопроводящее состояние, осуществляет импульс напряжения с амплитудой, превышающей пороговое напряжение ( $U_{th} \approx 3$  В) образования частиц проводящей фазы после электроформовки [20], и длительностью более 10 мкс [21]. Такие переключения могут быть многократными, а указанные параметры импульсов “отключения” и “включения” определяют режимы функционирования мемристоров на основе электроформованных открытых “сэндвич”-МДМ-структур.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критичным условием для практического использования памяти на основе электроформованных открытых “сэндвич”-МДМ-структур является эффективность процесса электроформовки, которая определяется следующими факторами. Во-первых, напряжение, необходимое для электроформовки, достаточно высокое (около 10 В), что приводит к конечной вероятности электрического пробоя структуры во время резкого скачка тока при увеличении ее проводимости. Поэтому надо, с одной стороны, по возможности уменьшать максимальное напряжение, используемое при электроформовке, а с другой стороны, найти такие условия и алгоритмы ее выполнения, при

которых вероятность электрического пробоя была бы минимальна. Использование очевидного средства — внешнего, ограничивающего ток последовательного сопротивления — дает свой эффект, но, как показала практика, это не гарантирует отсутствие электрического пробоя, поскольку паразитных локальных емкостей, включенных параллельно проводящей наноструктуре, достаточно для поддержания высоких значений тока и ее пробоя. Во-вторых, даже при использовании больших напряжений для успешной электроформовки требуется время порядка нескольких секунд (рис. 2), необходимое в основном для первичного образования и накопления частиц проводящей фазы. Несмотря на то, что это надо сделать только один раз — при изготовлении мемристора, для большой размерности матрицы памяти время этой операции может быть критичным. Возможное решение этой проблемы — распараллеливание электроформовки, т.е. ее выполняет один импульс напряжения сразу для нескольких параллельно включенных структур. Однако при этом возрастает вероятность электрического пробоя, поскольку электроформовка будет проходить не синхронно для всех подключенных структур, и те из них, которые уже перешли в высокопроводящее состояние, тоже окажутся под высоким напряжением. Тем не менее, как будет показано ниже, существуют методы, которые позволяют заметно увеличить эффективность выполнения электроформовки.

Среди них прежде всего надо отметить правильный выбор полярности прикладываемого напряжения, а также материала анода, которые, как оказалось, могут существенно влиять на характер процесса электроформовки и дальнейшее поведение структур. Наибольший объем экспериментальных данных был получен для открытых “сэндвич”-структур  $TiN-SiO_2-W$ . Было обнаружено, что вероятность электрического пробоя при “плюсе” на верхнем W электроде на порядок меньше, чем для обратной полярности. Кроме того, после электроформовки структуры демонстрируют принципиально различные квазистатические (скорость изменения напряжения  $\sim 1$  В/с) ВАХ при разной полярности напряжения (рис. 3). В случае “плюса” на W получаются относительно гладкие N-образные кривые с большими значениями тока, который не требует искусственного внешнего ограничения — электрический пробой и так не происходит. Значение  $U_{max} \approx U_{th} \approx 3$  В. Такие ВАХ могут быть прорисованы многократно. В случае “минуса” на W при напряжениях  $U_{br}$ , тоже близких к пороговому напряжению  $U_{th}$  образования частиц проводящей фазы, имеет



**Рис. 3.** Типичные квазистатические ВАХ открытых «сэндвич»-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в «масляном» вакууме после электроформовки. Скорость изменения напряжения 2 В/с. Полярность напряжения  $U$ : 1 — «плюс» на W; 2 — «минус» на W.

место резкий скачок тока, который приводит к гарантированному пробое в отсутствие искусственного ограничения тока при значениях меньше 0.1–0.3 мА. Аналогичное поведение структур и при электроформовке, и при снятии ВАХ после ее выполнения говорит о том, что в обоих случаях работает один и тот же фактор.

В [24] было показано, что такое поведение структур определяется именно материалом анода вне зависимости от его положения (нижний или верхний электрод в структуре (рис. 1)) и может быть объяснено электрическими характеристиками тонких слоев оксидов, присутствующих на поверхности  $\text{TiN}$  и  $\text{W}$  электродов.  $\text{TiO}_2$  — это хороший диэлектрик, а  $\text{WO}_3$  имеет относительно высокую удельную проводимость. Поэтому в случае с  $\text{W}$  анодом последовательно к проводящей наноструктуре 5 (рис. 1) подключено локальное активное сопротивление. Оно действительно может эффективно ограничивать ток даже при наличии значительных паразитных емкостей, включенных параллельно структуре. В случае с анодом из  $\text{TiN}$  фактически к проводящей наноструктуре последовательно подключается конденсатор. Проводимость диэлектрика ( $\text{TiO}_2$ ) определяется механизмом лавинного пробоя, который может быть причиной резкого уменьшения сопротивления диэлектрического слоя. Поэтому он не может достаточно эффективно ограничивать ток через структуру. Предложенный механизм должен одинаково работать как при электроформовке, так и после нее при снятии квазистатических ВАХ, что и наблюдается экспериментально. Таким об-

разом, использование именно  $\text{W}$  анода в открытой «сэндвич»-структуре позволяет значительно повысить эффективность ее электроформовки за счет резкого уменьшения вероятности электрического пробоя.

Еще одним универсальным методом повышения эффективности процесса электроформовки является применение двухстадийного способа. Его идея состоит в следующем. Как показали эксперименты [23], электроформовка в чистом от органики «безмасляном» вакууме происходит иначе, чем в «масляном». Без предварительного отжига структур в чистом вакууме ВАХ процесса электроформовки аналогична рис. 2, обычно и последующее функционирование сформированного мемристора. Однако, если образец предварительно отжечь в чистом вакууме (обычно обработка при 200°C в течение 1 ч), то электроформовка перестает развиваться. Наблюдается некоторое увеличение проводимости структуры (рис. 4) (т.е. образуются частицы проводящей фазы и формируются соответствующие локальные проводящие пути в изолирующей щели), но резкого, на несколько порядков, ее скачка (ему соответствует образование проводящего кластера из частиц проводящей фазы) не происходит. Более того, возникшая на первом проходе (кривая 1) повышенная проводимость даже уменьшается на последующих проходах (кривая 2). Токи остаются малыми даже при напряжениях, значительно превышающих требуемые для нормальной электроформовки. Аналогичный отжиг в «масляном» вакууме никак не сказывается на обычном характере (рис. 2) процесса.

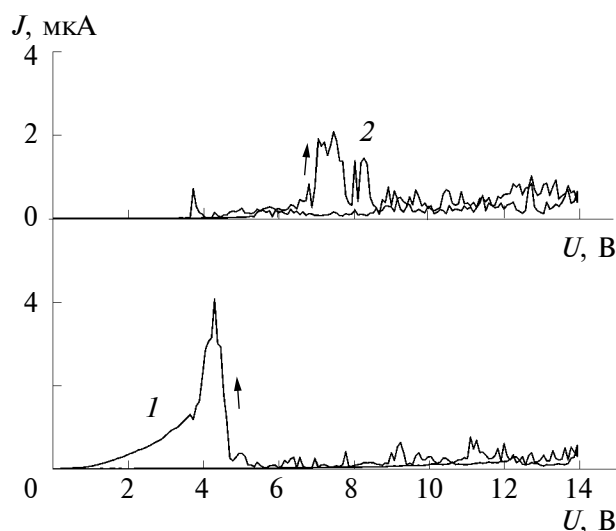
Эти результаты могут быть объяснены следующим образом. При электроформовке в чистом вакууме без предварительного отжига частицы проводящей фазы образуются из органических молекул, адсорбированных на поверхности изолирующей щели в ходе изготовления открытых «сэндвич»-структур (нанесение фоторезиста, обработка в органических растворителях). Отжиг в «безмасляном» вакууме приводит к удалению большей части органики адсорбированного слоя, а поскольку вакуум чистый, в дальнейшем органические молекулы из газовой фазы не поступают на поверхность образца. Соответственно, отсутствует источник накопления частиц проводящей фазы и образования из них проводящего кластера. В «масляном» вакууме такой источник в виде органических молекул вакуумных масел, поступающих из газовой среды, присутствует постоянно, поэтому отжиг образца не меняет существенно состояние поверхности изолирующей щели, и электроформовка развивается обычным образом.

Все это дает возможность использовать двухстадийный способ электроформовки. В соответствии с ним [25] на первой стадии образцы помещают в чистый вакуум, проводят отжиг, удаляющий адсорбированный слой органики, и на электроды открытых “сэндвич”-структур подают напряжение. Это может быть треугольный импульс (рис. 4) либо постоянное напряжение, равное амплитуде такого импульса. Она может быть значительно больше обычно используемых 10 В, поскольку большие токи в каждой структуре не возникают, что защищает их от развития пробоя (электрический пробой в объеме диэлектрика “сэндвич”-структур при таких толщинах пленки  $\text{SiO}_2$  происходит при напряжениях около 20 В). Это позволяет, во-первых, уменьшить время экспозиции структуры под напряжением, поскольку первичное образование частиц проводящей фазы, а значит, и локальных зародышей с повышенной проводимостью, при больших напряжениях будет происходить быстрее. Во-вторых, напряжение можно подавать параллельно сразу на большое число структур, поскольку каждой из них гарантировано отсутствие пробоя.

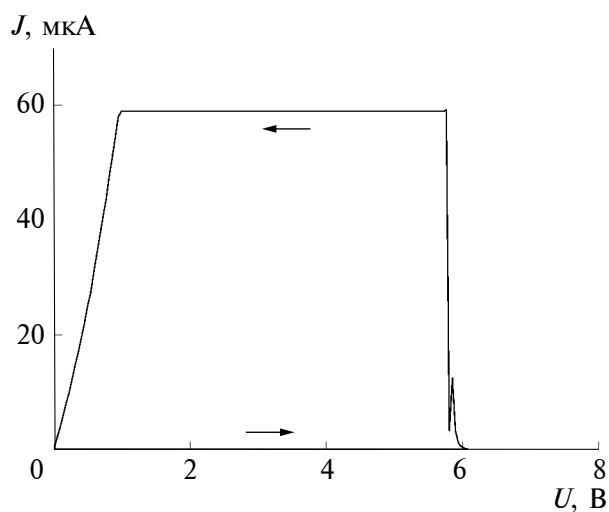
На второй стадии образец помещают в вакуум, содержащий органические молекулы в газовой фазе, например, “масляный” вакуум, что обеспечивает поступление органики (материала для образования углеродистой проводящей среды) на поверхность изолирующей щели. Затем на каждую структуру подают импульс напряжения

с амплитудой, несколько превышающей пороговое напряжение  $U_{th}$  образования частиц проводящей фазы. Появляющийся при этом ток через сформированные на первой стадии локальные зародыши повышенной проводимости вызывает быстрое накопление частиц проводящей фазы, образование проводящего кластера и формирование проводящей наноструктуры. Такой импульс нужно подавать отдельно на каждую структуру, т.е. параллельное их соединение использовать нельзя, чтобы исключить возможные пробои структур, прошедших электроформовку первыми. Импульс может быть и прямоугольным, однако использование треугольного импульса позволяет одновременно снимать ВАХ и контролировать процесс электроформовки (рис. 5). Существенно, что, во-первых, амплитуда импульса может быть значительно меньше обычных 10 В (практически хватало значений 5–7 В), что дополнительно уменьшает вероятность электрического пробоя. Во-вторых, длительность импульса может быть значительно меньше, чем на первой стадии, поскольку токи здесь на несколько порядков больше, а значит, накопление частиц проводящей фазы будет происходить заметно быстрее. Это, по крайней мере, частично компенсирует невозможность параллельного соединения структур на второй стадии.

Таким образом, использование двухстадийного способа позволяет повысить эффективность электроформовки как за счет использования



**Рис. 4.** Характерные квазистатические ВАХ открытых “сэндвич”-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в “безмасляном” вакууме после их отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 60 мин в “безмасляном” вакууме, первая стадия электроформовки). Скорость изменения напряжения 2 В/с. Проходы напряжения до 14 В: 1 — первый; 2 — третий.



**Рис. 5.** Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в “масляном” вакууме после ее отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 60 мин в “безмасляном” вакууме) и одного прохода напряжения до 14 В (аналогично кривой 1 на рис. 4) в “безмасляном” вакууме (вторая стадия электроформовки). Скорость изменения напряжения 2 В/с.

повышенного напряжения и параллельного соединения структур на первой стадии, так и за счет пониженного напряжения и уменьшения длительности их экспозиции на второй стадии.

Дальнейшие эксперименты показали, что W хотя и обеспечивает очевидные достоинства, не является оптимальным материалом для анода открытой “сэндвич”-структуры при ее электроформовке. Замена W на его физико-химический аналог — молибден — дала дополнительный положительный эффект [26]. Как и в случае изготовления анода из W, структуры с анодом из Mo после электроформовки демонстрировали плавные N-образные ВАХ типа кривых 1 на рис. 3, т.е. основное достоинство W сохранялось. Основным отличием структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo от обычных структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W была их более высокая начальная проводимость, что проявлялось и в особенностях последующей электроформовки. Начальная проводимость характеризовалась ВАХ в диапазоне напряжений 0–3 В, когда эффекты образования частиц проводящей фазы еще невозможны в любой газовой среде (для этого напряжение не должно превышать пороговое значение  $U_{th} \approx 3$  В), либо и при больших напряжениях, если токи через структуру не превышали 10 нА (когда начинают образовываться частицы проводящей фазы, токи возрастают до значений порядка 1 мкА). Как видно из рис. 6, после изготовления и до электроформовки токи в структурах TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo на три–четыре порядка превышают токи в структурах TiN–SiO<sub>2</sub>–W. В [26] показано, что в конечном итоге это отличие может быть связано с более высокой химической активностью Mo. При формировании изолирующей щели путем травления слоя SiO<sub>2</sub> на основе плавиковой кислоты ионы Mo легче, чем W, переходят в раствор и переносятся затем на открывающуюся поверхность торца SiO<sub>2</sub>, формируя на ней дополнительные центры для прыжковой проводимости по изолирующей щели.

Из самых общих соображений ясно, что избыточная прыжковая проводимость по поверхности изолирующей щели должна дополнительно стимулировать и процесс электроформовки, поскольку вначале он лимитируется именно слишком малыми токами вдоль открытого торца SiO<sub>2</sub>. Это позволяло надеяться на облегчение электроформовки, в частности, на увеличение ее скорости и уменьшение напряжения для ее выполнения, что означало бы дополнительное повышение ее эффективности. Эксперименты полностью подтвердили правильность такого предположения (рис. 7). Обычные для структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W амплитуды треугольного импульса

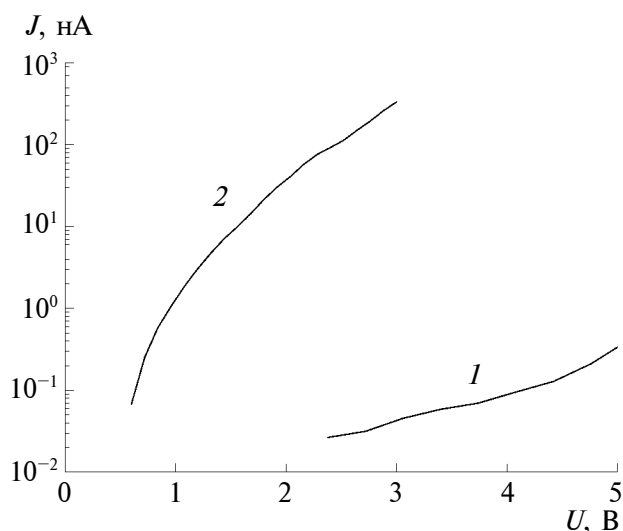


Рис. 6. Характерные начальные токи (до образования частиц проводящей фазы) в открытых “сэндвич”-структурах: 1 — TiN–SiO<sub>2</sub>–W; 2 — TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo. Скорость изменения напряжения 2 В/с.

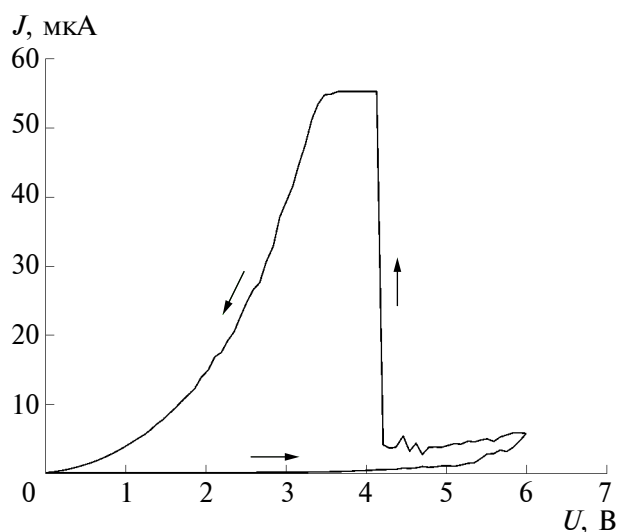


Рис. 7. Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo в “безмасляном” вакууме (без предварительного отжига и прохода напряжения). Скорость изменения напряжения 2 В/с.

напряжения 10–12 В, необходимые для выполнения электроформовки, удалось уменьшить до 6–7 В. Дальнейшее уменьшение оказалось невозможным, очевидно, из-за наличия порогового напряжения  $U_{thf}$  и для исходной деструкции органических молекул электронным ударом при электроформовке, которое в случае структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W составляло 8.5 В [27].

Таким образом, изготовление анода открытой “сэндвич”-структуры из Мо позволяет дополнительно повысить эффективность процесса электроформовки за счет его ускорения и уменьшения напряжения почти в два раза. В то же время необходимо отметить, что если для структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W ранее были получены удовлетворительные результаты по стабильности характеристик, ресурсу переключений, скорости переключений [20, 21] и они не зависели от особенностей метода электроформовки, то в случае структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo в связи с использованием нового материала электрода необходимы дополнительные исследования этих параметров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования процесса электроформовки открытых “сэндвич”-МДМ-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W и TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo при изготовлении мемристоров на их основе показали, что существует несколько методов, позволяющих заметно повысить ее эффективность. Среди них: выбор правильной полярности напряжения, подаваемого на электроды структуры, когда анодом должен быть вольфрам; изготовление анода из молибдена (вместо первоначально используемого вольфрама), что позволяет увеличить начальные токи на несколько порядков; применение двухстадийного способа с выполнением отдельных стадий в различных газовых средах и с различными алгоритмами подачи напряжений. Повышение эффективности процесса электроформовки связано с уменьшением вероятности электрических пробоев структур, возможностью распараллеливания при подаче напряжения на структуры в определенных условиях, уменьшением времени их экспозиции под напряжением.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность за участие в изготовлении экспериментальных образцов открытых “сэндвич”-МДМ-структур В.В. Наумову, Л.В. Левиной, Д.Н. Сергушову, А.А. Хребтюгову, А.И. Якубинской, А.А. Курзину. Работа выполнена в рамках государственного задания Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН (тема № 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. // Appl. Phys. A. 2011. V. 102. P. 765. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6264-9>
2. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 13. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.240>
3. Abunahla H., Mohammad B. Memristor Technology: Synthesis and Modeling for Sensing and Security Applications. Cham: Springer, 2018. 106 p.
4. Sun W., Gao B., Chi M., Xia Q., Yang J.J., Qian H., Wu H. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 3453. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11411-6>
5. Фадеев А.В., Руденко К.В. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 347. <https://doi.org/10.31857/S0544126921050021>
6. Sung C., Hwang H., Yoo I.K. // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 151903. <https://doi.org/10.1063/1.5037835>
7. Ielmini D., Wang Z., Liu Y. // APL Mater. 2021. V. 9. P. 050702. <https://doi.org/10.1063/5.0047641>
8. Huang Y., Kiani F., Ye F., Xia Q. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 110501. <https://doi.org/10.1063/5.0133044>
9. Kumar D., Aluguri R., Chand U., Tseng T.Y. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. S547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.289>
10. Prasad O.K., Chandrasekaran S., Chung C.-H., Chang K.-M., Simanjuntak F.M. // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 121. P. 233505. <https://doi.org/10.1063/5.0123583>
11. Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., Zabrosae I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 022905. <https://doi.org/10.1063/5.0138218>
12. Ielmini D. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 063002. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/063002>
13. Исаев А.Г., Пермякова О.О., Рогожин А.Е. // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 2. С. 127. <https://doi.org/10.31857/S0544126923700242>
14. Liu P., Luo H., Yin X., Wang X., He X., Zhu J., Xue H., Mao W., Pu Y. // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 121. P. 233501. <https://doi.org/10.1063/5.0127880>
15. Wen X., Tang W., Lin Z., Peng X., Tang Z., Hou L. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 173301. <https://doi.org/10.1063/5.0147149>
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. // Adv. Mater. 2018. P. 1801187. <https://doi.org/10.1002/adma.201801187>
17. Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B., Lee J.C. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 083502. <https://doi.org/10.1063/1.3687724>
18. Захаров П.С., Итальянцев А. Г. // Труды МФТИ. 2015. Т. 7. № 2. С. 113.

19. Тихов С.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Королев Д.С., Белов А.И., Михайлов А.Н., Тетельбаум Д.И. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 107. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43081>
20. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 174.
21. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 183.
22. Мордвинцев В.М., Шумилова Т.К. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 2. С. 122.
23. Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е. // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 4. С. 304. <https://doi.org.10.31857/S0544126922040093>
24. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Наумов В.В., Горлачев Е.С. // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 5. С. 431. <https://doi.org.10.31857/S0544126923700515>
25. Патент № 2769536 (РФ). Способ электроформовки при изготовлении элемента памяти / ФТИАН РАН. Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е. // Официальный бюлл. “Изобретения. Полезные модели” Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент). 2022. № 10.
26. Горлачев Е.С., Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е. // Микроэлектроника. 2024. Т. 53. № 1. С. 74.
27. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1681.

<https://doi.org.10.21883/JTF.2018.11.46630.2551>

## Methods for Increasing the Efficiency of the Electroforming Process of Open Metal–Insulator–Metal Sandwich Structures

V. M. Mordvintsev<sup>1,\*</sup>, E. S. Gorlachev<sup>1</sup>, S. E. Kudryavtsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150067 Russia

\*e-mail: Mordvintsev-Viktor@yandex.ru

The metal–insulator–metal sandwich structures with the end surface of the insulator film (insulating slit) open to the gas environment were manufactured using thin-film technology. Electroforming, which consists of applying voltage according to a specific algorithm, causes the formation of conductive phase particles due to the destruction of organic molecules adsorbed on the open surface of the insulator by electron impact during the electric current flow. The accumulation of particles leads to the growth of a linked conductive cluster (a conductive carbon medium) and the formation of a conductive nanostructure with the memristor properties in the insulating slit. The practical use of such structures is limited by the low efficiency of electroforming: relatively long process times (on the order of several seconds) and an increased probability of electrical breakdown of the structure. Several ways to improve the efficiency of the electroforming process are presented. Firstly, the use of the correct voltage polarity for the open TiN–SiO<sub>2</sub>–W sandwich structure, when W should be the anode, which sharply reduces the probability of breakdown. Secondly, the use of two-stage electroforming: first, the formation of conductive channels in an “oil-free” vacuum after annealing in it, when the voltage can be applied in parallel to a large number of structures, and then in an “oil” vacuum containing organic molecules, at significantly lower voltages and exposures. Thirdly, replacing the tungsten anode with a molybdenum one, which, while maintaining the advantages of tungsten, leads to an increase in the initial conductivity of the open sandwich structure (TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo) by several orders of magnitude, and therefore to an acceleration of the electroforming process and a decrease in the applied voltages.

**Keywords:** MIM structures, end surface, insulating slit, electroforming, voltage pulse, current–voltage characteristic, conductive medium, conductive nanostructure, electrical breakdown, memristor.