

Влияние толщины слоя диоксида кремния на процесс электроформовки в открытых „сэндвич“-структурах TiN—SiO₂—W

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

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН,
150007 Ярославль, Россия
e-mail: Mordvintsev-Viktor@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 10 ноября 2017 г.)

На основе экспериментального исследования процесса электроформовки в открытых „сэндвич“-структурах TiN—SiO₂—W (с изолирующей щелью в виде торца пленки SiO₂ толщиной d 10–30 nm, открытого в вакуум) показано, что напряжение образования частиц проводящей фазы (ЧПФ), т.е. начала электроформовки, практически не меняется с уменьшением d . Процесс электроформовки инициируется не напряженностью поля, а напряжением, пороговое значение которого находится около 8.5 V. Это значение значительно выше порогового напряжения образования ЧПФ при переключениях уже отформованных структур (3–4 V). Такой результат позволяет говорить о наличии двух разных процессов нетермической активации образования ЧПФ при электронном ударе. При электроформовке — это диссоциативное прилипание электрона, приводящее к удалению атомов кислорода в вакуум и тем самым — к повышению концентрации атомов кремния на поверхности изолирующей щели. При переключениях — это изменение молекулярного состояния кислорода (или водорода) на поверхности.

DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46630.2551

Введение

Явление электроформовки в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ) при помещении их в вакуум и подаче на них напряжений от нескольких до десятков вольт исследуется уже в течение нескольких десятилетий [1,2]. В последние годы интерес к нему связан с тем, что возникло понимание принципиально нанометрового масштаба этого явления [3,4]. В прикладном отношении наиболее привлекательными свойствами электроформованных структур являются наблюдающиеся в них N -образные вольт-амперные характеристики (ВАХ), эффекты бистабильности и памяти. Открытые „сэндвич“-МДМ-структуры получают путем локального удаления верхнего электрода и диэлектрика в обычных („закрытых“) МДМ-„сэндвич“-структурах. Формирующийся при этом свободный торец слоя диэлектрика, располагающийся между двумя электродами, образует изолирующую щель, открытую в газовую среду, с которой возможен обмен веществом. Ширина H изолирующей щели определяется толщиной d слоя диэлектрика. Поскольку d , как правило, лежит в диапазоне нескольких десятков нанометров, в изолирующей щели при используемых для электроформовки напряжениях между электродами (около 10 V) достигаются высокие электрические поля (более 10^6 V/cm), необходимые для переключений между высоко- и низкопроводящими состояниями. Такая конструкция позволяет устранить неконтролируемые разрушения обычной „сэндвич“-МДМ-структуры в микрометровом масштабе при выполнении электроформовки, поскольку для возникновения эффектов бистабильности и памяти необходимо наличие именно открытой в газовую среду изолирующей щели

нанометровой ширины [3]. Процесс электроформовки включает следующие последовательные стадии. Образование частиц проводящей фазы (ЧПФ) из молекул диэлектрика на поверхности изолирующей щели за счет электронного удара при прохождении тока. Накопление ЧПФ и формирование из них связанного проводящего кластера (проводящей среды). Самоформирование в проводящей среде изолирующего зазора, ширина h которого зависит от приложенного напряжения, но принципиально лежит в диапазоне от одного до нескольких нанометров [3]. В случае использования в качестве „активного“ (меняющего проводящие характеристики) диэлектрика диоксида кремния, образование ЧПФ происходит за счет деструкции молекул SiO₂ при электронном ударе, удаления кислорода в газовую среду и обогащения поверхности изолирующей щели атомами Si, которые и играют роль ЧПФ. В феноменологической модели [5,6], позволяющей объяснить N -образные ВАХ электроформованных структур, а также эффекты переключения и памяти, помимо перечисленных выше предположений, вводилось понятие „формованного диэлектрика“, представляющего собой ЧПФ в диэлектрической матрице. Считалось, что при достижении их концентрацией порога протекания формованный диэлектрик превращается в проводящую среду. В то же время в модели не рассматривались сколько-либо детально физико-химические механизмы образования ЧПФ, хотя понятно, что удаление с поверхности SiO₂ атомов кислорода само по себе еще не может приводить к образованию проводящей фазы.

После электроформовки такие структуры могут выполнять все функции элемента энергонезависимой электрически перепрограммируемой униполярной памяти, информация в которой кодируется значением проводи-

мости [7]. Она определяется шириной h самоформирующегося изолирующего зазора и может меняться на несколько порядков при изменении амплитуды управляющих импульсов напряжения. И высоко- и низкопроводящее состояния сохраняются неограниченно долго при отключении питания. Неразрушающее считывание может быть обеспечено путем измерения тока через структуру при напряжениях меньше некоторого значения U_{th} (порогового напряжения образования ЧПФ), находящегося в диапазоне 3–4 В. В первых вариантах экспериментальные образцы матриц такой памяти были выполнены на основе открытой „сэндвич“-структуры Si–SiO₂–W [7]. В дальнейшем было показано, что ее замена на структуру TiN–SiO₂–W позволяет обойти ряд технологических трудностей и улучшить некоторые эксплуатационные характеристики [8].

В настоящей работе исследуется влияние на процесс электроформовки толщины слоя диоксида кремния в открытых „сэндвич“-структурах TiN–SiO₂–W. Полученные результаты позволили как уточнить общие физические представления о процессе электроформовки, так и обосновать некоторые практические рекомендации.

Экспериментальные образцы открытых „сэндвич“-МДМ-структур TiN–SiO₂–W

На рис. 1 схематически показана открытая „сэндвич“-структура после выполнения электроформовки. В качестве нижнего электрода *1* применялась тонкая пленка нитрида титана толщиной 40–50 нм. Толщина слоя SiO₂ *2* варьировалась от 10 до 30 нм. Верхний электрод *4* выполнялся в виде пленки вольфрама (использовался сплав W–Ti с содержанием Ti 10%) толщиной 100–120 нм. Изолирующая щель в виде открытого торца

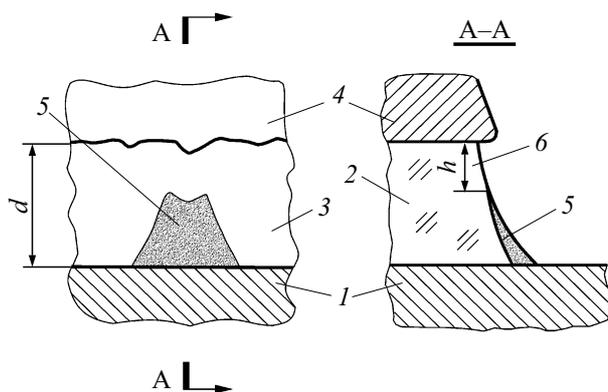


Рис. 1. Схематическое изображение открытой „сэндвич“-структуры TiN–SiO₂–W после выполнения электроформовки. *1* — нижний электрод изолирующей щели (TiN), *2* — слой диэлектрика (SiO₂) толщиной 10–30 нм, *3* — изолирующая щель в форме открытого торца слоя диэлектрика, *4* — верхний электрод изолирующей щели (W), *5* — проводящая среда (наноструктура) на поверхности изолирующей щели, *6* — изолирующий зазор переменной ширины h .

за *3* пленки SiO₂ в плане представляла собой квадрат со стороной 8 μm (рис. 2).

Открытая „сэндвич“-структура TiN–SiO₂–W составляла только часть ячейки (рис. 2), которая включала также биполярный кремниевый n – p – n -транзистор, обеспечивающий индивидуальную выборку каждой открытой „сэндвич“-структуры при соединении их в матрицу [7]. Контакты к областям кремния и подводящие к матрице проводники (на рис. 2 не показаны) выполнялись из пленки сплава Al–Si (1% Si) толщиной около 0.6 μm . Для обеспечения омического контакта к подложке n -типа создавались соответствующие n^+ -области одновременно с формированием эмиттерных областей I_0 транзистора.

При изготовлении структур в качестве исходной подложки *8* (рис. 2) использовались пластины монокристаллического кремния n -типа, легированного фосфором до удельного сопротивления 4.5 $\Omega \cdot \text{cm}$. Области p -кремния *7* и n^+ -кремния *10* создавались последовательным локальным (через маску диоксида кремния) легированием подложки сначала бором, а затем фосфором. Слой *9* толстого диоксида кремния выращивался термическим окислением. Пленка *1* нитрида титана осаждалась методом реактивного магнетронного распыления титана в атмосфере азота. Затем тоже реактивным магнетронным распылением кремния в атмосфере кислорода получался слой *2* тонкого SiO₂. Слои W–Ti и Al–Si осаждались магнетронным распылением соответствующих сплавов. Рисунок во всех слоях создавался методами контактной фотолитографии.

Изолирующая щель *3* в форме открытого торца слоя диэлектрика формировалась прецизионным жидкостным травлением тонкого диоксида кремния с контролем момента окончания процесса по измеряемой *in situ* величине адмитанса специальной структуры на поверхности пластины, что обеспечивало воспроизводимое получение нужного профиля травления в нанометровом масштабе.

Методика выполнения электроформовки

Результатом выполнения электроформовки является формирование на поверхности изолирующей щели *3* (рис. 1) единичной проводящей наноструктуры *5*, имеющей нанометровые размеры по всем трем измерениям [3]. Именно возникновение такого объекта обуславливает все нетривиальные особенности электроформованных структур: N -образные ВАХ, эффекты переключения и памяти. Переменная ширина h изолирующего зазора *6*, которая зависит от приложенного к структуре напряжения U (с ростом U растет и h) при значениях, больших порогового U_{th} , является основным фактором, определяющим ее проводимость.

Электроформовка как технологическая операция состоит в размещении образца в вакууме (остаточное

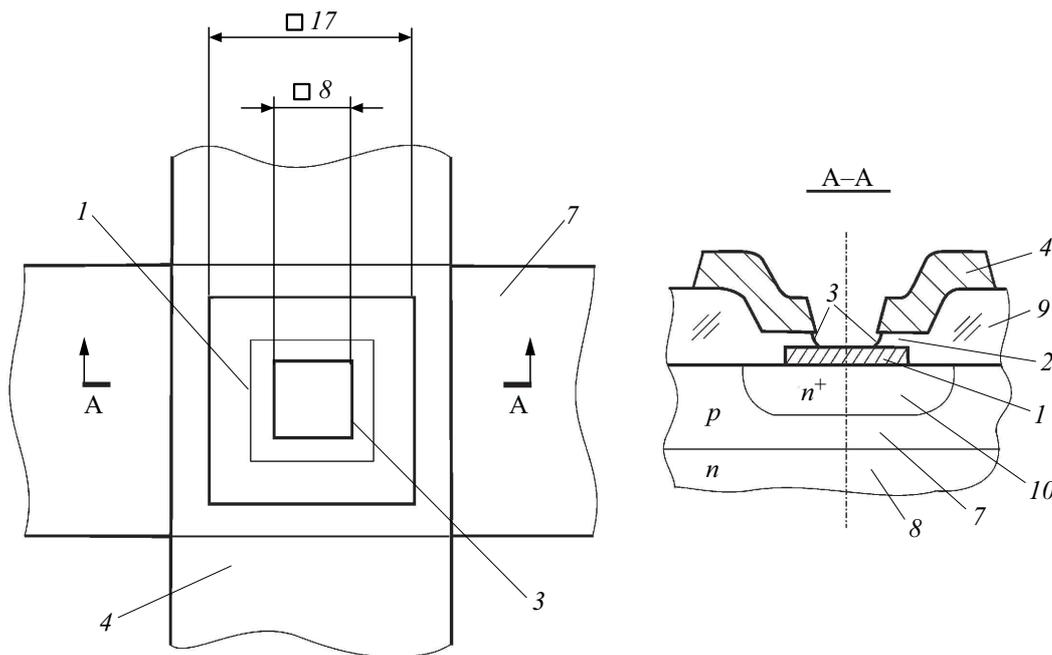


Рис. 2. Схематическое изображение ячейки в составе открытой „сэндвич“-структуры TiN–SiO₂–W и биполярного *n–p–n*-транзистора, обеспечивающего электрическую развязку ячеек в матрице: 4 — проводящая шина второго уровня матрицы и верхний электрод изолирующей щели (W), 7 — область кремния *p*-типа — проводящая шина первого уровня матрицы и база транзистора, 8 — подложка кремния *n*-типа, коллектор транзистора, 9 — слой толстого (0.6 μm) диоксида кремния, 10 — область кремния *n*⁺-типа, эмиттер транзистора. Остальные обозначения — как на рис. 1. Размеры приведены в микрометрах.

давление порядка 10^{-2} Pa, в большинстве случаев предварительный нагрев образцов не использовался) и подаче на открытую „сэндвич“-структуру напряжения в диапазоне от 0 до 9–12 V в соответствии с некоторым алгоритмом. Необходимость вакуума для выполнения электроформовки явным образом демонстрирует, что этот процесс является результатом взаимодействия поверхности изолирующей щели и газовой фазы над ней. Простейший, но и наиболее „жесткий“ с точки зрения возможности электрического пробоя, алгоритм включал треугольные импульсы напряжения U , подаваемые на выбираемую ячейку матрицы между вольфрамовым (W) электродом и *p*-областью транзистора (минус на W), со скоростью изменения 2–4 V/s. При этом практически все приложенное к ячейке напряжение приходилось на открытую „сэндвич“-структуру. Невыбираемые ячейки матрицы находились под запирающим обратным напряжением, когда все оно падало на обратно смещенном эмиттерном *p–n*-переходе транзистора, а токи утечки через них обычно составляли несколько наноампер. Одновременно фиксировалась ВАХ, по форме которой можно судить о ходе процесса электроформовки. Ток J измерялся в цепи вольфрамового электрода. Операция проводилась с помощью прибора ИППП-1, использовалось ограничение тока на заданном уровне с целью уменьшения вероятности электрического пробоя. Однако следует подчеркнуть, что использование в процессе электроформовки ограничения тока любым, даже очень низким, значением с применением внешних схем не

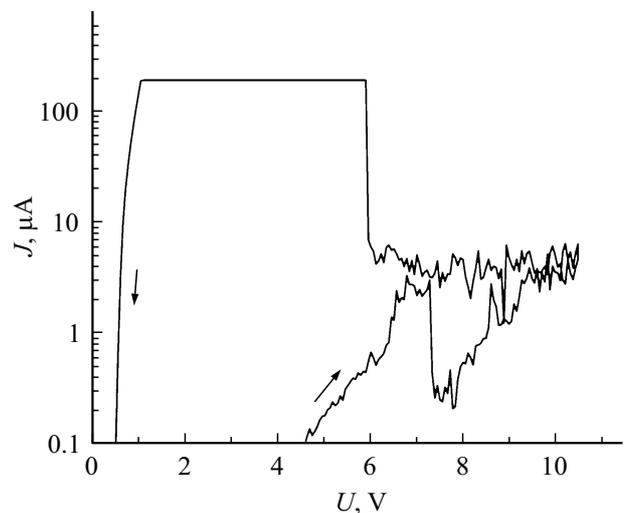


Рис. 3. Типичная ВАХ процесса электроформовки для случая успешного ее выполнения треугольным импульсом со скоростью изменения напряжения 4 V/s. Использовалось ограничение тока на уровне 190 μA.

дает гарантии от электрического пробоя, поскольку при формировании проводящей среды для него достаточно заряда, накопленного в паразитной емкости (около 20 pF и более) подводящих к наноструктуре проводников.

В случае успешного выполнения электроформовки ВАХ выглядит так, как показано на рис. 3. Появление

небольшого (на уровне нескольких μA) хаотически меняющегося тока на фазе нарастания напряжения означает начало процесса электроформовки (образования ЧПФ). Протекание тока при напряжениях от 6 до 11 В соответствует стадии накопления ЧПФ, а резкое его увеличение, которое всегда имеет место на обратном ходе напряжения (т.е. возникает *N*-образная кривая) в диапазоне от 4.5 до 7 В, отражает образование связного проводящего кластера — проводящей среды и формирование в ней изолирующего зазора, нанометровая ширина h которого определяется последними значениями медленно меняющегося напряжения на структуре. Поскольку при электроформовке треугольным импульсом напряжения оно плавно уменьшается до нуля, после завершения такого цикла структура находится в высокопроводящем состоянии (с малым значением h). Ее проводимость характеризуется левой убывающей ветвью ВАХ на рис. 3. Критерием успешности выполнения электроформовки является, во-первых, возникновение *N*-образной ВАХ, и во-вторых, возможность „отключения“ (переключения в низкопроводящее состояние с уменьшением токов на 2–4 порядка) возникшего высокопроводящего состояния коротким импульсом (длительность отключающего импульса обычно составляла от 0.1 до 1 μs , а фронты — 100 ns) напряжения амплитудой до 12 В. При этом проводящая среда частично „выгорает“, и ширина h изолирующего зазора увеличивается. Вновь накопление ЧПФ при действии отключающего импульса не успевает пройти, поскольку скорость этого процесса относительно мала.

В случае электрического пробоя структуры резкий скачок тока происходит обычно в диапазоне напряжений от 7 до 12 В (на прямом или обратном ходе напряжения), а конечное состояние имеет очень высокую проводимость, которую невозможно „отключить“ импульсом напряжения с любым приемлемым значением амплитуды (вплоть до 14 В).

В настоящей работе ставилась задача измерения напряжения U_f начала электроформовки — минимального значения, при котором начиналось образование ЧПФ. Поскольку электроформовка — процесс достаточно медленный, чтобы максимально точно зафиксировать момент начала образования ЧПФ, скорость изменения напряжения была уменьшена на два порядка по сравнению с обычной и составляла 0.02–0.04 В/с. Это исключало также ситуации, аналогичные показанной на рис. 3, когда хаотический ток на уровне микроампер возник при напряжении около 6.5 В (что связано, очевидно, с „выгоранием“ загрязнений в изолирующей щели), но затем он исчез и устойчиво появился только при напряжениях, больших 8.5 В. При этом мы сталкиваемся с неопределенностью, какое значение принимать за U_f .

Практически медленное нарастание напряжения начиналось с 6–9 В (конкретное значение определялось предварительным экспериментом) и продолжалось до 12 В, ток ограничивался на уровне 5–20 μA (рис. 4). U_f соответствовало напряжению скачка тока

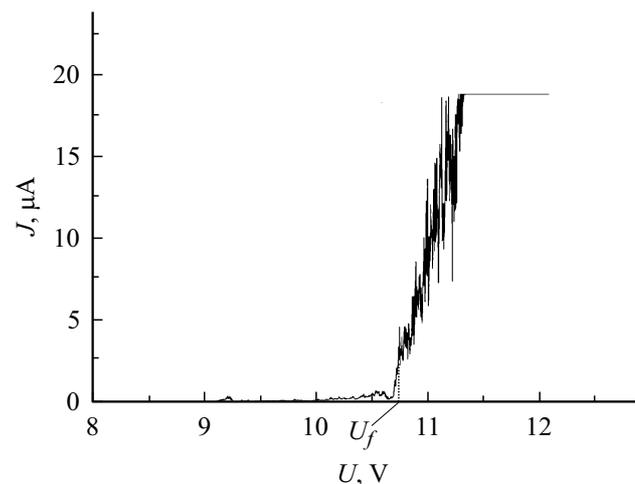


Рис. 4. Типичная ВАХ процесса электроформовки со скоростью нарастания напряжения 0.02 В/с в диапазоне от 9 до 12 В, позволяющая зафиксировать минимальное напряжение U_f начала электроформовки. Использовалось ограничение тока на уровне 19 μA .

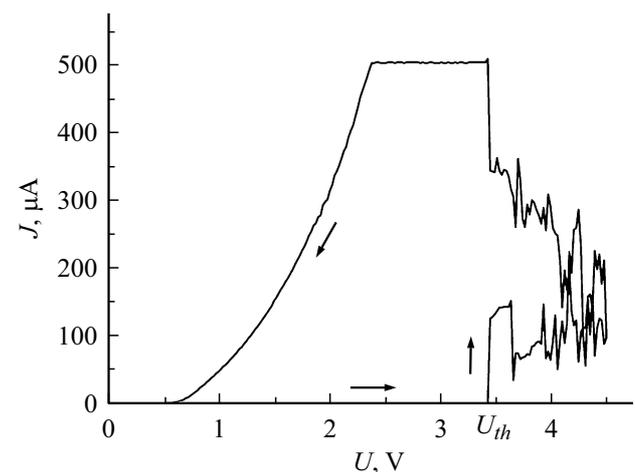


Рис. 5. Типичная ВАХ процесса электроформовки треугольным импульсом со скоростью изменения напряжения 4 В/с после экспозиции структуры при медленном нарастании напряжения и резкого уменьшения напряжения до 0 (рис. 4). Использовалось ограничение тока на уровне 500 μA .

до нескольких μA при условии появления хаотических колебаний тока с амплитудой того же порядка величины. После достижения максимального значения (из-за ограничения тока внешним прибором фактическое напряжение на структуре было существенно меньше) напряжение автоматически быстро сбрасывалось до нуля. Дальнейшая операция электроформовки включала подачу треугольного импульса с обычной скоростью изменения напряжения 2–4 В/с, но амплитудой до 4.5 В (рис. 5). При достижении значения 3–3.5 В (пороговое напряжение U_{th} образования ЧПФ) происходит резкое увеличение тока, связанное с накоплением ЧПФ. Про-

цесс электроформовки может либо сразу пройти до конца, т. е. в изолирующей щели образуется проводящая среда и затем в ней формируется изолирующий зазор (ток при скачке возрастает до используемого уровня ограничения), либо процесс продолжится накоплением ЧПФ, а образование проводящей среды и изолирующего зазора в ней произойдет опять на обратном ходе напряжения, как на рис. 5. По завершении треугольного импульса напряжения в любом случае ячейка оказывается в высокопроводящем состоянии, которое по-прежнему можно отключить коротким импульсом напряжения амплитудой до 12 В.

Важно подчеркнуть, что уже при втором проходе (рис. 5) пороговое напряжение U_{th} образования ЧПФ (оно совпадает с напряжением переключения ячейки из низко- в высокопроводящее состояние) имеет те же значения (около 3 В [8]), которые характерны и для всех последующих переключений электроформованных открытых структур TiN–SiO₂–W.

Применялся и более „мягкий“ алгоритм выполнения электроформовки. В соответствии с ним выбираемая структура сначала выдерживалась в течение времени до 1 мин при постоянном напряжении 8–12 В до начала хаотических колебаний тока на уровне порядка 1 мА (использовалось ограничение тока при значении несколько микроампер), что соответствует начальному образованию и частичному накоплению ЧПФ. Затем напряжение резко сбрасывалось до 0, и на структуру подавался треугольный импульс со скоростью нарастания напряжения 2–4 В/с и амплитудой до 4.5 В, как это приведено выше. В итоге структура оказывалась в обычном „отформованном“ состоянии. Поскольку в таком алгоритме уменьшается время экспозиции элемента памяти в наиболее опасном с точки зрения возникновения электрического пробоя диапазоне напряжений (от напряжения выдержки до 7 В), вероятность успешной электроформовки увеличивается приблизительно на порядок.

Результаты и их обсуждение

В [9] было показано, что особенности процесса электроформовки в открытых „сэндвич“-структурах TiN–SiO₂–W заметно зависят от температуры осаждения SiO₂, причем связано это не собственно со свойствами диоксида кремния, а с образованием тонкого слоя диоксида титана (TiO₂) на поверхности нижнего электрода из нитрида титана за счет его окисления перед осаждением слоя SiO₂. Кроме температуры, толщина TiO₂ зависит от времени экспозиции поверхности TiN в кислородной плазме (осаждение SiO₂ выполнялось реактивным магнетронным распылением кремния), давления кислорода и мощности разряда. Поэтому корректный эксперимент по исследованию влияния на электроформовку толщины диоксида кремния должен выполняться

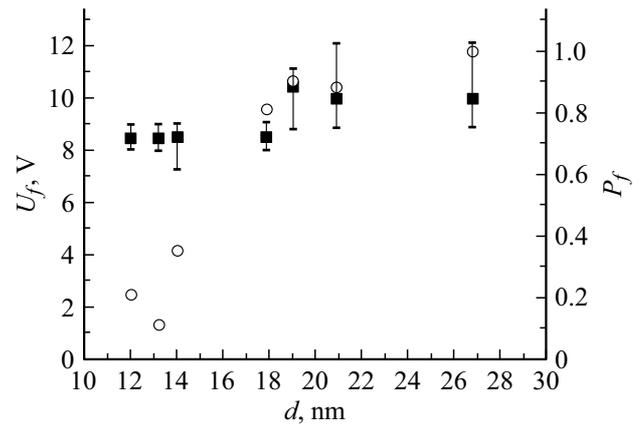


Рис. 6. Экспериментальные зависимости вероятности P_f успешной электроформовки (кружки) и среднего напряжения U_f начала электроформовки (квадраты) от толщины d слоя SiO₂. Вертикальными отрезками показаны диапазоны частных значений U_f . Отжиг слоя TiN: температура 673 К, время 3 мин (толщина s слоя TiO₂ 2.5 нм).

в условиях фиксирования всех этих параметров перед его осаждением.

На рис. 6 приведены зависимости вероятности P_f успешной электроформовки (без возникновения электрического пробоя) и напряжения U_f ее начала от толщины d слоя SiO₂ в условиях одинаковой толщины s слоя TiO₂, которая контролировалась методом вторично-ионной масс-спектрометрии в соответствии с методикой, описанной в [10]. Величина d измерялась двумя методами: с помощью профилометра по высоте соответствующей ступеньки после локального травления слоя диоксида кремния и электрическим методом по емкости тонкопленочного конденсатора с известной площадью электродов (для относительной диэлектрической проницаемости слоя SiO₂ принималось значение 3.8). Обе величины хорошо коррелировали между собой, но электрический метод давал меньшие случайные разбросы, поэтому приведены значения d , полученные с его использованием. Каждая точка для P_f получена на образцах одной кремниевой пластины, при этом количество исследованных структур для нее составляло от 10 до 40. Операция электроформовки выполнялась по „жесткому“ алгоритму для значений d , больших 15 нм, и по „мягкому“ алгоритму для меньших значений d .

Как видно, вероятность успешной электроформовки P_f резко падает при уменьшении d ниже 15 нм. Поскольку соответствующие значения в отличие от значений для d , больших 15 нм, получены с применением „мягкого“ алгоритма подачи напряжения, когда вероятность электрического пробоя на порядок ниже, фактически для одинаковых („жестких“) условий электроформовки падение P_f с уменьшением толщины d — еще более резкое, чем показано на рис. 6. Для толщин диоксида кремния, больших 25 нм, вероятность P_f близка к единице. Обращает на себя внимание, что

напряжение U_f начала электроформовки слабо зависит от толщины SiO_2 , а при малых значениях d практически фиксируется на значении около 8.5 V.

Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения. Во-первых, поскольку величина U_f остается постоянной для всех значений толщины d диоксида кремния, меньших 20 nm, начало процесса электроформовки (образования ЧПФ) инициируется не напряженностью электрического поля, а напряжением. Для образования ЧПФ необходимо превысить именно некоторое пороговое значение напряжения $U_{fth} = 8.5$ V. Во-вторых, небольшое увеличение U_f для толщин d , больших 20 nm, вызвано, очевидно, необходимостью протекания начального тока вдоль поверхности изолирующей щели, которое определяется уже напряженностью электрического поля и в этих условиях начинает лимитировать процесс в целом. Не только достижение порогового напряжения U_{fth} , но и протекание тока необходимо для обеспечения активации процесса образования ЧПФ. В-третьих, пороговое напряжение начального образования ЧПФ U_{fth} при электроформовке почти в три раза больше порогового напряжения образования ЧПФ $U_{th} \approx 3$ V после того, как электроформовка была выполнена (т.е. при переключении из низко- в высокопроводящее состояние) или хотя бы уже началась (рис. 4 и 5).

Обсуждая механизмы активации процесса образования ЧПФ и переключений состояния в электроформованных открытых „сэндвич“-структурах на основе диоксида кремния, надо упомянуть развитую недавно модель [11], детально рассматривающую процессы образования проводящих частиц в SiO_2 . В ней принимается, что переключения проводимости вызываются изменением размеров нанокластеров кремния в матрице SiO_2 . Высокопроводящему состоянию соответствуют кластеры относительно больших размеров (более 2 nm), низкопроводящему — относительно малых (менее 1 nm). Изменения размеров происходят в результате баланса процессов диффузии точечных дефектов (междоузельных атомов кремния или вакансий кислорода) в решетке SiO_2 и отрыва атомов от кремниевых кластеров. Эти процессы активируются чисто термически в результате воздействия тепловых импульсов, вызываемых прохождением тока через проводящую наноструктуру. Однако решение соответствующей системы уравнений для физически разумных значений энергии миграции атомов кремния ($E_d = 5.2$ eV) и энергии связи атомов с поверхностью кластера ($E_b = 3.2$ eV) дало изменения размеров нанокластера менее $3 \cdot 10^{-3}\%$. Этот результат противоречит и экспериментальным данным, и исходным предположениям, и вообще, учитывая размеры кластеров, не имеет физического смысла. Подгонка параметров модели под экспериментальные данные привела к следующим значениям энергий: $E_d = 0.6$ eV, $E_b = 1.4$ eV [11], т.е. их пришлось уменьшить, причем, особенно сильно, почти в 9 раз, значение E_d .

Такое значительное уменьшение энергий термической активации при сопоставлении модели с экспериментом по сравнению с физически разумными их значениями является очевидным признаком того, что в действительности процессы переключения состояний электроформованной структуры активируются нетермически. Тепловая миграция атомов кремния в решетке SiO_2 в этих условиях, скорее всего, незначительна, а поступление точечных дефектов в область вблизи поверхности изолирующей щели обеспечивается каким-то другим механизмом. Отметим также, что в модели [11] никак не учитывается роль торца диэлектрической пленки, открытого в вакуум, хотя принципиальная необходимость его наличия подтверждается. В принципе процесс образования ЧПФ может включать несколько последовательных стадий, часть из которых является чисто термическими, что объясняет влияние температуры на состояние проводимости, но лимитирует процесс все-таки нетермическая стадия.

Возможный механизм нетермической активации образования ЧПФ при электроформовке и переключении из низко- в высокопроводящее состояние („включения“) структуры был предложен ранее [6]. Он состоит в деструкции поверхностных молекул SiO_2 при электронном ударе в результате процесса, аналогичного диссоциативному прилипанию электрона к молекуле. Это и приводит к удалению атомов кислорода с поверхности изолирующей щели и, следовательно, к обогащению ее атомами кремния. Для запуска процесса образования ЧПФ при таком механизме должно обеспечиваться протекание, хотя бы небольшого, начального тока вдоль поверхности изолирующей щели. Помимо нетермического характера активации „включения“ электроформованной структуры, это позволяло объяснить и значение порогового напряжения (оно совпадает с напряжением образования ЧПФ) $U_{th} = 3-4$ V, которое близко к высоте Φ_a потенциального барьера на аноде (рис. 7, b). Подразумевалось, что этот же механизм образования ЧПФ работает и в случае электроформовки структуры. Тому факту, что для электроформовки требуются напряжения, значительно большие U_{th} , не уделялось должного внимания, поскольку считалось, что это связано только с ограничением процесса протеканием начального тока через изолирующую щель большой ширины H (в отличие от малой ширины h изолирующего зазора после электроформовки), который принципиально необходим при таком механизме.

Выше экспериментально продемонстрировано, что для начала электроформовки, кроме протекания тока, необходимо превышение напряжением порогового значения $U_{fth} = 8.5$ V, что в два-три раза больше U_{th} . В то же время все остальные, качественные, особенности образования ЧПФ при этом аналогичны случаю „включения“ структуры, уже подвергшейся электроформовке. В частности, из рис. 4 наглядно виден нетермический характер процесса. Необратимые изменения (увеличение) проводимости структуры после начала хаотических скачков тока (на рисунке эта необратимость

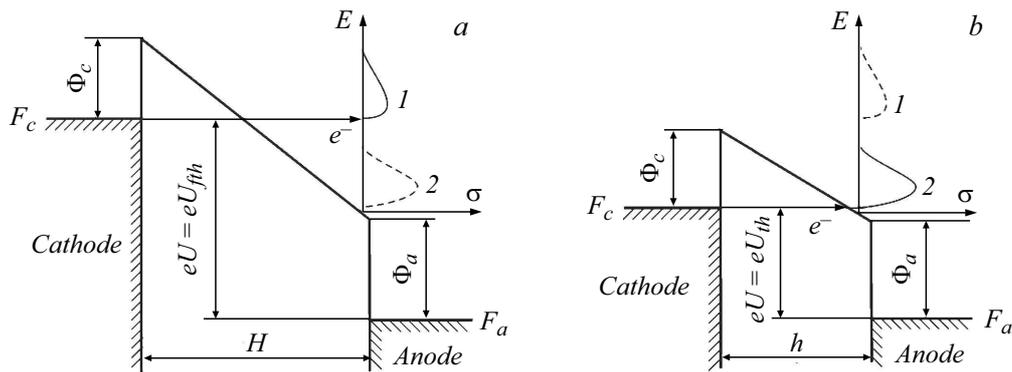


Рис. 7. Энергетическая диаграмма МДМ-структуры, поясняющая пороговый характер нетермической активации процесса образования ЧПФ: *a* — при электроформовке, *b* — при „включении“ „отформованной“ структуры. F_c и F_a — уровни Ферми, Φ_c и Φ_a — высоты барьеров для катода и анода соответственно. К диаграмме привязаны зависимости сечения σ процессов при электронном ударе от энергии E электрона: 1 — до электроформовки, 2 — после электроформовки. e^- — туннелирующие электроны.

не показана, но она многократно подтверждалась в экспериментах) возникают при его значениях в единицы микроампер (это на два порядка меньше токов после электроформовки), когда увеличение температуры в структуре за счет выделения джоулева тепла незначительно. Все это подтверждает аналогичность механизмов образования ЧПФ в обоих случаях.

Однако отмеченное количественное отличие говорит о наличии двух разных процессов, связанных, очевидно, с различным молекулярным состоянием кислорода на поверхности изолирующей щели исходно и после выполнения электроформовки (рис. 7). Исходно действительно надо вести речь о разрыве связи атомов кислорода с поверхностью и их удалении в вакуум, что и порождает избыток на ней атомов кремния. Эта связь относительно прочная (рис. 7, *a*), а диссоциативное прилипание, которое является резонансным процессом и имеет пороговый характер по энергии E электрона [12] (кривая 1 зависимости сечения σ диссоциативного прилипания от E), требует больших значений энергии электрона при столкновении. Они могут достигаться только при больших значениях приложенного к структуре напряжения $U = U_{fth}$. После же выполнения электроформовки происходит перестройка молекулярной структуры поверхности изолирующей щели и работает другой процесс (рис. 7, *b*), тоже активируемый электронным ударом (кривая 2), но с пороговым напряжением $U = U_{th}$. Можно предположить, что он тоже связан с атомами кислорода (или водорода [4]), но речь надо вести не об их удалении с поверхности изолирующей щели, а только о перестройке электронного (молекулярного) состояния. Вероятность такого процесса должна быть значительно больше, чем первого. Он проявляется увеличением проводимости поверхности изолирующей щели, что эквивалентно образованию ЧПФ. Это могло бы объяснить и наблюдающееся экспериментально значительное различие значений эффективных сечений σ для двух этих процессов. Экспериментально установлено, что электро-

формовка требует времен экспозиции под напряжением порядка 10 s, в то время как „включение“ структуры после электроформовки происходит за времена меньше 0.1 μ s (это было видно на осциллограммах процессов переключения), т.е. различие более 8 порядков. Такой результат не может быть объяснен разницей в значениях токов через структуру при электроформовке и „включении“, поскольку они отличаются только на 2 порядка. Все эти соображения справедливы, конечно, в случае, если туннелирование электронов из катода, обеспечивающее наличие небольшого начального тока, не лимитирует процесс в целом.

Полученные экспериментально результаты позволяют рационально выбрать толщину диоксида кремния в открытых „сэндвич“-структурах TiN–SiO₂–W для использования их в качестве элементов памяти. Во-первых, за счет увеличения d необходимо надежно развести процессы электрического пробоя и электроформовки. Отметим, что при значениях d около 10 nm напряженности поля в диэлектрике при электроформовке приближаются к значениям для пробоя по объему SiO₂ (0.7–0.9 V/nm, измерялись на „закрытых“, т.е. без формирования открытого торца, структурах). При увеличении же толщины диэлектрика вероятность пробоя резко падает (рис. 6), а напряжение U_f электроформовки растет незначительно. Во-вторых, поскольку все же наблюдается тенденция увеличения U_f с ростом d , рационально ограничить ее значениями 25–30 nm.

Заключение

Полученные в настоящей работе результаты позволяют существенно уточнить представления о процессах электроформовки и переключений в открытых „сэндвич“-структурах TiN–SiO₂–W. В частности, показано, что для начала электроформовки (образования ЧПФ) требуется превышение приложенным напряже-

нием некоторого порогового значения (около 8.5 V), которое заметно больше порогового напряжения образования ЧПФ в уже „отформованной“ структуре (3–4 V). В обоих случаях механизм активации процессов носит нетермический характер. Можно предположить, что он связан с изменением состояния атомов кислорода на поверхности изолирующей щели при электронном ударе. Однако имеют место два различных процесса. При электроформовке — это процесс, аналогичный диссоциативному прилипанию электрона, результатом чего является удаление атома кислорода с поверхности диэлектрика и обогащение ее атомами кремния, играющими роль ЧПФ. При „включении“ же структуры после электроформовки работает другой процесс — изменение электронного (молекулярного) состояния атома кислорода (или водорода) на поверхности, которое увеличивает поверхностную проводимость изолирующей щели, что эквивалентно образованию ЧПФ.

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

Список литературы

- [1] Дирнлей Дж., Стоунхэм А., Морган Д. // УФН. 1974. Т. 112. № 1. С. 83–127. [Dearnaley G., Stoneham A.M., Morgan D.V. // Rept. Progr. Phys. 1970. Vol. 33. P. 1129–1149.]
- [2] Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Stat. Sol. (A). 1988. Vol. 108. N 11. P. 11–65.
- [3] Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 174–182. [Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Levin V.L. // Nanotechnol. Russ. 2009. Vol. 4. N 1–2. P. 121–128.]
- [4] Chang Y. F., Fowler B., Zhou F., Chen Y-C., Lee J.C. // Appl. Phys. Lett. 2016. Vol. 108. P. 033504.
- [5] Мордвинцев В.М., Левин В.Л. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 66–73. [Mordvintsev V.M., Levin V.L. // Tech. Phys. 1999. Vol. 44. N 11. P. 1322–1328.]
- [6] Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Кремниевые наноструктуры. Физика. Технология. Моделирование. Ярославль. ИНДИГО. 2014. С. 493–559.
- [7] Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 183–191. [Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E., Levin V.L. // Nanotechnol. Russ. 2009. Vol. 4. N 1–2. P. 129–137.]
- [8] Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 92–104. [Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E. // Russ. Microelectron. 2013. Vol. 42. N 2. P. 68–78.]
- [9] Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е. // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 4. С. 266–274. [Mordvintsev V.M., Kudryavtsev S.E. // Russ. Microelectron. 2017. Vol. 46. N 4. P. 243–251.]
- [10] Мордвинцев В.М., Наумов В.В., Симакин С.Г. // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 4. С. 258–272. [Mordvintsev V.M., Naumov V.V., Simakin S.G. // Russ. Microelectron. 2016. Vol. 45. N 4. P. 242–255.]
- [11] Автореф. канд. дис. Захаров П.С. Эффект обратимого переключения электрической проводимости в тонких пленках нестехиометрического оксида кремния: М. 2016. 25 с.
- [12] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1985. Т. 147. № 11. С. 459–484. [Eletskii A.V., Smirnov B.M. // Phys. Uspekhi. 1985. Vol. 28. N 11. P. 956–971.]