Бесформовочные мемристоры на основе оксида гафния, обработанного в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса

 $T. B. Перевалов^{+1}$, $P. M. X. Исхакзай^+$, $И. П. Просвирин^* В. Ш. Алиев^{+\times} В. А. Гриценко^{+\times}$

+Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

[×] Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 17 ноября 2021 г. После переработки 17 ноября 2021 г. Принята к публикации 25 ноября 2021 г.

В работе показано, что обработка в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса (ЭЦР) стехиометрического HfO_2 , синтезированного методом атомно-слоевого осаждения, приводит к существенному обеднению пленки кислородом и формированию нестехиометрического HfO_x (x < 2). Степень обеднения кислородом тем выше, чем больше время обработки. Перенос заряда в исследуемых пленках осуществляется по механизму фонон-облегченного туннелирования между ловушками, в качестве которых выступают вакансии кислорода. Установлено, что структуры p^{++} -Si/ $\mathrm{HfO}_x/\mathrm{Ni}$, где оксидный слой обрабатывался в водородной ЭЦР-плазме, обладают мемристорными свойствами: переключаются обратимым образом между состояниями с высоким и низким сопротивлением. Полученные мемристорные структуры являются бесформовочными.

DOI: 10.31857/S1234567822020045

Оксид гафния является одним из наиболее перспективных материалов для использования в качестве активной среды элементов резистивной памяти (мемристоров) (Resistive Random Access Memory, RRAM) [1]. В настоящее время мемристоры уже находят применение в качестве рабочих элементов быстродействующих энергонезависимых матриц флеш памяти [2]. Мемристоры также имеют перспективы использования в качестве активного элемента нейроморфных когнитивных систем для имитации работы синапса. Мемристоры на основе оксида гафния в настоящее время демонстрируют превосходные запоминающие характеристики [3].

Обратимое переключение диэлектрического слоя в мемристорах (структурах металл-диэлектрикметалл) между высокоомным и низкоомным состояниями осуществляется за счет электродиффузии вакансий кислорода в оксидном слое, приводящей к формированию или разрыву проводящего филамента [4]. Зачастую в мемристорных структурах используются нестехиометрические обедненные кислородом оксиды [5]. Изготовление мемристорных структур с оксидным слоем, обедненным кисло-

родом, позволяет решить проблему формовки — первого переключения структуры из исходного состояния в низкоомное, осуществляемого при значении напряжения существенно превышающего напряжение последующих переключений и имеющего стохастический характер. Формовка является на сегодняшний день одной из ключевых проблем в разработке матриц RRAM. В работах [6, 7] было показано, что при использовании $HfO_{x<2}$ в мемристорных структурах, процедура формовки не требуется (так называемые бесформовочные мемристоры).

Одним из методов получения обедненных кислородом оксидных пленок является обработка стехиометрического оксида в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса (ЭЦР). Данный метод хорошо зарекомендовал себя при частичном восстановлении SiO_2 [8, 9] и V_2O_5 [10]. Достоинствами водородной ЭЦР-плазмы является высокая степень ионизации при низкой ионной температуре и низкое давлении горения (до $10^{-3}\,\Pi a$), так что в процессе обработки тепловое воздействие на поверхность пленки незначительное. Для HfO_2 метод восстановления в ЭЦР-плазме ранее не применялся, однако в работе [11] показано, что обработка HfO_2 в

¹⁾e-mail: timson@isp.nsc.ru

RF аргонно-водородной плазме приводит к улучшению запоминающих характеристик мемристоров на его основе.

Целью настоящей работы являлось установление возможности получения нестехиометрических обедненных кислородом пленок $\mathrm{HfO}_{x<2}$ путем обработки в водородной ЭЦР-плазме стехиометрического HfO_2 , полученного методом атомно-слоевого осаждения, выяснение пригодности полученных пленок $\mathrm{HfO}_{x<2}$) для использования в качестве активной среды бесформовочных мемристоров и характеризация полученных структур путем установления механизма транспорта заряда.

Пленки HfO₂ толщиной 8 нм синтезированы методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с прекурсором $Hf[N(CH_3)(C_2H_5)]_4$ (TEMAH) и H_2O на подложке p^{++} -Si (100) марки КДБ (0.001-0.005 Ом \times см). Обработка пленок HfO₂ проводилась в вакуумной установке со встроенным источником водородной ЭЦР-плазмы с многополюсной магнитной системой, как описано в работе [9]. Величина вкачиваемой в плазму мощности составляла 76 Вт, (эмпирически установленное оптимальное значение), потенциал смещения на подложке $-150\,\mathrm{B}$, температура держателя образцов 496 К. Получена серия пленок оксида гафния с различным временем экспозиции в водородной ЭЦР-плазме: 0, 6 и 14 мин. Методом эллипсометрии было проверено, что при указанных параметрах обработки не происходит травления пленки.

Мемристорные МДМ структуры получались нанесением на поверхность оксидных слоев Ni контактов размером $0.3\times0.3~\mathrm{Mm}^2$ и толщиной 50 нм методом электронно-лучевого испарения. Измерения вольтамперных характеристик (BAX) резистивных переключений структур p^{++} -Si/HfO $_x$ /Ni проводились на зондовой станции Cascade Microtech, подключенной к анализатору полупроводниковых приборов Agilent Technologies B1500A. Измерения BAX при различных температурах (I-V-T) 300 — 450 K осуществлялись с помощью столика нагрева Linkam LTS420E и электрометра Keithley 6517a.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФ-ЭС) измерялись на спектрометре SPECS с использованием излучения Al К α , рентгеновского монохроматора FOCUS-500 ($h\nu=1486.74\,\mathrm{sB}$) и полусферического анализатора PHOIBOS-150-MCD-9. Отношение атомных концентраций О к Hf (параметр x в HfO_x) определялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий О 1s и Hf 4f после вычитания фона по методу Ширли с учетом соответствующих коэффициентов атомной чувствительности (ASF) элементов [12].

Фотоэлектронный спектр уровня $\mathrm{Hf}\ 4f$ исходной пленки HfO₂ описывается одним дублетом с положением пика Hf $4f_{7/2}$ при энергии 16.9 эB, что соответствует Hf^{4+} состоянию в стехиометрическом HfO_2 [13] (рис. 1). Для пленок, обработанных в водородной ЭЦР-плазме, деконволюция спектров $\mathrm{Hf}\ 4f\ \mathrm{c}\ \mathrm{той}\ \mathrm{жe}$ полной шириной на полувысоте, что и для исходной (необработанной), выявляет дополнительный Hf 4fдублет с пиком Hf $4f_{7/2}$ при энергии связи 16.4 эВ. Химический сдвиг данного пика в низкоэнергетическую область спектра свидетельствует о присутствии в оксиде атомов Hf с меньшей степенью окисления, что, в свою очередь, указывает на обеднение пленки кислородом. Интенсивность низкоэнергетического дублета растет с ростом времени экспозиции образца в плазме. Следовательно, обработка HfO₂ в водородной ЭЦР-плазме приводит к образованию кислородных вакансий в приповерхностной области оксида, причем их концентрация тем больше, чем больше время обработки. Оценка параметра x = [O]/[Hf]по остовным уровням О 1s и Hf 4f с учетом нормировки этого отношения на 2 для исходной стехиометрической пленки, дает значения 1.97 и 1.95 для пленок, обработанных в плазме в течение 6 и 14 мин, соответственно. Таким образом, обработка стехиометрического HfO₂ в водородной ЭЦР-плазме формирует нестехиометрический обедненный кислородом оксид гафния $HfO_{x<2}$, причем значение x тем меньше, чем больше время обработки.

Точность определения стехиометрии оксидов с помощью РФЭС невысока (~ 0.01). Поскольку данные РФЭС указывают на генерацию в HfO₂ вакансий кислорода в результате плазменной обработки, а именно вакансии кислорода ответственны за проводимость HfO_2 [14, 15], то, анализируя ВАХ исследуемых пленок, можно определить концентрацию вакансий и таким образом альтернативным способом оценить параметр х. Проводимость диэлектриков крайне чувствительна к концентрации дефектов. Однако на точность определения концентрации вакансий кислорода в исследуемых пленках из анализа ВАХ сказывается ряд допущений: выбор модели транспорта заряда, предположение, что в проводимости участвуют только вакансии кислорода и они распределены равномерно по толщине пленки.

Ранее было показано, что моделью, описывающей I-V-T характеристики ACO пленок HfO_2 при физически корректных величинах всех варьируемых параметров модели, является фонон-облегченное туннелирование между нейтральными ловушками (модель Насырова-Гриценко) [14, 15]. Также с помощью анализа BAX, фотолюминесцентной спектроскопии

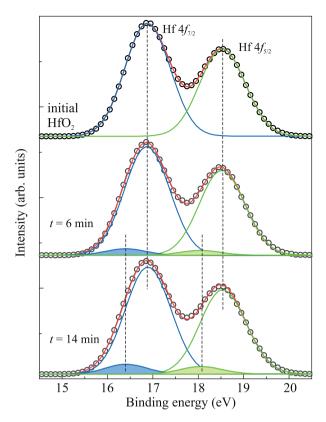


Рис. 1. (Цветной онлайн) Деконволюция РФЭС Hf 4f для пленок оксида гафния с различным временем обработки в ЭЦР-плазме. Символы – эксперимент; синяя и зеленая линии – компоненты разложения, красная – сумма компонент разложения

и квантово-химического моделирования было установлено, что термическая $(W_{\rm t})$ и оптическая $(W_{\rm opt})$ энергии ионизации для вакансии кислорода в ${\rm HfO_2}$ равны 1.25 и 2.5 эВ, соответственно [14-16]. Таким образом, для характеризации пленок ${\rm HfO_2}$, обработанных в ЭЦР-плазме, в настоящей работе использовался анализ ${\rm BAX}$ в рамках модели Насырова-Гриценко с $W_{\rm t}=1.25$ эВ и $W_{\rm opt}=2.5$ эВ. В данной модели аналитическое выражение для плотности тока j от поля F имеет вид [17]:

$$j = \frac{2eN\sqrt{\pi}\hbar W_{\rm t}}{m^*s\sqrt{2kT(W_{\rm opt} - W_{\rm t})}} \exp\left(-\frac{W_{\rm opt} - W_{\rm t}}{2kT}\right) \times \exp\left(-\frac{2s\sqrt{2m^*W_{\rm t}}}{\hbar}\right) \sinh\left(\frac{eFs}{2kT}\right). \tag{1}$$

Здесь e — заряд электрона, m^* — эффективная масса электрона, k — постоянная Больцмана, N — концентрация ловушек, $s=N^{-1/3}$ — среднее расстояние между ловушками.

Можно видеть, что для структуры p^{++} - Si/HfO $_x$ /Ni, в которой оксидный слой обрабатывался

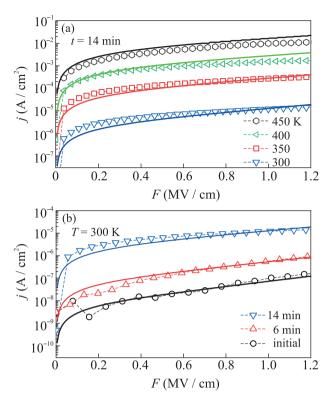


Рис. 2. (Цветной онлайн) ВАХ структуры p^{++} -Si/HfO $_x$ /Ni(+), измеренные при различных температурах для структуры с 14-минутной обработкой оксида в плазме (а), и измеренные при $T=300~{\rm K}$ для структур с различным временем обработки (b) (символы). Сплошные линии – расчетные ВАХ в модели Насырова–Гриценко при $W_{\rm t}=1.25~{\rm sB},~W_{\rm opt}=2.5~{\rm sB}$ и $m^*=1.2\,m_0$. Для исходной и обработанных в течении 6 и 14 минут, значения $N=4.0\times10^{20}~{\rm cm}^{-3}, 5.7\times10^{20}~{\rm cm}^{-3}$ и $10.5\times10^{20}~{\rm cm}^{-3}$, соответственно

в течение 14 мин, кривые I-V при температурах 300, 350, 400 и 450 К достаточно хорошо описываются моделью Насырова-Гриценко при заданных значениях $W_{\rm t}$ и $W_{
m opt}$ и варьировании только концентрации Nи эффективной массы m^* (рис. 2a). Эксперимент описывается теорией при $N=10.5\times 10^{20}\,{\rm cm}^{-3}$ и $m^* = 1.2 m_0$. Как правило, используемая модель транспорта дает завышенные значения m^* , поскольку не учитывает пространственный заряд в диэлектрике. Его учет посредством интеграции модели Насырова-Гриценко с уравнениями Пуассона и Шокли-Рида-Холла дает более корректные значения m^* [18], однако это очень сильно усложняет модель. Таким образом, анализ *I-V-T* структуры p^{++} -Si/HfO_x/Ni, во-первых, подтверждает наличие в оксидном слое высокой концентрации вакансий кислорода, а во-вторых, что транспорт заряда через пленки оксида гафния, обработанные в водородной ЭЦР-плазме, осуществляется по механизму Насырова-Гриценко.

BAX образцов p^{++} -Si/HfO_x/Ni с различным временем обработки оксида гафния в водородной плазме, измеренных при 300 К, показывают, что проводимость диэлектрика существенно возрастает с увеличением времени обработки (рис. 2b). Это естественно объясняется ростом концентрации вакансий кислорода (1). Измеренные ВАХ хорошо описываются моделью Насырова-Гриценко с использованием одинаковых значений параметров $(W_t, W_{\text{opt}} \text{ и } m^*)$, одним лишь варьированием концентрации ловушек N. Так для структур с исходным и обработанным в плазме 6 и 14 минут оксидом гафния концентрации составили $N = 4.0 \times 10^{20} \,\mathrm{cm}^{-3}$, $5.7 \times 10^{20} \,\mathrm{cm}^{-3}$ и $10.5 \times 10^{20} \,\mathrm{cm}^{-3}$, соответственно. Полученная концентрация ловушек для исходной пленки достаточно высока, однако, близкое значение ($N=2.5\times10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$) было получено и ранее для структуры n-Si/HfO₂(20 нм)/Ni с оксидным слоем, синтезированным методом АСО [15].

Зная, что массовая плотность ACO HfO2 равна $9.68\,\mathrm{r/cm^3}$ [19], нетрудно посчитать полную концентрацию элементов в строго стехиометрическом оксиде: $N(\mathrm{O}) = 2N(\mathrm{Hf}) = 5.54 \times 10^{22}\,\mathrm{cm^{-3}}$. Вычитая из общей концентрации кислорода найденную концентрацию кислородных вакансий, можно найти атомное отношение $x = \mathrm{[O]/[Hf]}$ для исследуемых пленок: x = 1.99, 1.98 и 1.96 для исходной пленки и пленок 6-минутной и 14-минутной обработки в водородной ЭЦР-плазме, соответственно. Полученные значения параметра x близки к таковым, найденным из анализа РФЭС.

Для выяснения пригодности полученных пленок HfO_x в качестве функционального слоя мемристора были измерены ВАХ резистивных переключений трех структур p^{++} -Si/HfO $_x$ /Ni с временем обработки оксида гафния 0, 6 и 14 минут (рис. 3). Ограничивающий ток (I_{cc}) для первого включения подбирался таким образом, чтобы достичь формовки мемристора без разрушения структуры. Можно видеть, что структуры, где оксидный слой обрабатывался в водородной ЭЦР-плазме, имеют типичную ВАХ биполярного мемристора: способны обратимым образом переключаться между состояниями с высоким сопротивлением (high resistive state, HRS) и низким сопротивлением (low resistive state, LRS). Причем, чем больше время обработки слоя оксида гафния в плазме, тем больше окно памяти - отношение токов в LRS и HRS. Так, для структур с временами обработки оксидного слоя 6 и 14 мин отношение токов в LRS и HRS при напряжении 2 В составляет соответственно 5×10^3 и 25×10^3 . Для структуры с необ-

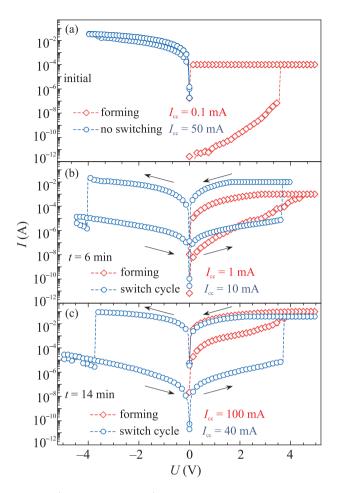


Рис. 3. (Цветной онлайн) ВАХ резистивных переключений мемристорных структур p^{++} -Si/HfO $_x$ /Ni без обработки (a) и с обработкой в плазме HfO $_x$ в течение 6 (b) и 14 мин (c)

работанным оксидом гафния резистивных переключений не наблюдается. На ВАХ образцов, обработанных в водородной плазме 6 и 14 мин, видно, что величина напряжения первого включения исследуемых мемристоров (напряжение формовки) не превышает величину напряжения последующих переключений. В литературе такие мемристоры называют бесформовочными. Детальное исследование мемристорных свойств полученных структур, а именно их циклирование и время хранения информации, является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в настоящей работе с помощью РФЭС и анализа ВАХ установлено, что обработка тонких пленок стехиометрического HfO_2 , синтезированного методом атомно-слоевого осаждения, в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса приводит к их обеднению кислородом и формированию нестехиометрического $\mathrm{HfO}_{x<2}$. Причем степень обеднения тем выше, чем больше время обработки.

Выполнены оценки значений параметра x двумя различными методами: по интегральной интенсивности РФЭС уровней О 1s и Hf 4f и по сопоставлению экспериментальных и рассчитанных ВАХ. Для пленки с 6-минутной и 14-минутной обработкой в плазме значения x составляют 1.97 и 1.95, соответственно. Показано, что перенос заряда в пленках оксида гафния, обработанных в водородной плазме, также как и в исходных пленках осуществляется по механизму фонон- облегченного туннелирования между ловушками, в качестве которых выступают вакансии кислорода с термической и оптической энергией ионизации 1.25 и 2.5 эВ, соответственно. Установлено, что структуры p^{++} -Si/HfO_x/Ni, где оксидный слой обрабатывался в водородной ЭЦР-плазме, имеют характерные ВАХ мемристора: переключаются обратимым образом между состояниями с высоким и низким сопротивлением. Обнаружено, что исследуемые мемристоры являются бесформовочными, поскольку напряжение формовки исследуемых мемристоров не превышает величину напряжения последующих переключений. При этом окно памяти полученных мемристоров увеличивается с ростом времени экспозиции в водородной плазме. Таким образом, обработка стехиометрического HfO2 в водородной ЭЦРплазме является эффективным методом получения тонких нестехиометрических пленок $HfO_{x<2}$, пригодных для использования в качестве активной среды ячейки матрицы резистивной памяти RRAM.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда #19-19-00286 (синтез образцов и РФЭС анализ), а также государственного задания ИФП СО РАН #0242-2021-0003 (измерения и анализ ВАХ).

За предоставление измерительного оборудования авторы благодарят ЦКП "ВТАН" НГУ.

- D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, and C. S. Hwang, Rep. Prog. Phys. 75, 076502 (2012).
- Z. R. Wang, H. Y. Yu, X. A. Tran, Z. Fang, J. H. Wang, and H. B. Su, Phys. Rev. B 85, 195322 (2012).
- Y. S. Chen, H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, C. C. Wang, P. J. Tzeng, F. Chen, M. J. Tsai, and C. Lien, IEEE Electr. Device. Lett. 31, 1473 (2010).
- V. S. Aliev, A. K. Gerasimova, V. N. Kruchinin, V. A. Gritsenko, I. P. Prosvirin, and I. A. Badmaeva, Mater. Res. Express 3, 085008 (2016).
- V. A. Voronkovskii, T. V. Perevalov, R. M. H. Iskhakzay, V. S. Aliev, V. A. Gritsenko, and I. P. Prosvirin, J. Non-Cryst. Solids 546, 120256 (2020).
- 9. Т.В. Перевалов, Р.М.Х. Исхакзай, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко, И.П. Просвирин, ЖЭТФ **158**, 1083 (2020).
- В. Ш. Алиев, В. Н. Вотенцев, А. К. Гутаковский, С. М. Марошина, Д. В. Щеглов, Поверхность 8, 25 (2007).
- Y.Y. Chen, L. Goux, J. Swerts, M. Toeller, C. Adelmann, J. Kittl, M. Jurczak, G. Groeseneken, and D. J. Wouters, IEEE Electr. Device Lett. 33, 483 (2012).
- J. H. Scofield, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8, 129 (1976).
- S. W. Do, Y. H. Lee, and J. S. Lee, J. Korean Phys. Soc. 50, 666 (2007).
- V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, and D. R. Islamov, Phys. Rep. 613, 1 (2016).
- V. A. Gritsenko, D. R. Islamov, T. V. Perevalov,
 V. S. Aliev, A. P. Yelisseyev, E. E. Lomonova,
 V. A. Pustovarov, and A. Chin, J. Phys. Chem. C
 120, 19980 (2016).
- T. V. Perevalov, V. S. Aliev, V. A. Gritsenko, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, E. V. Ivanova, and M. V. Zamoryanskaya, Appl. Phys. Lett. 104, 071904 (2014).
- 17. К.А. Насыров, В.А. Гриценко, ЖЭТФ **139**, 1172 (2011).
- T. V. Perevalov, A. A. Gismatulin, D. S. Seregin, Y. J. Wang, H. Y. Xu, V. N. Kruchinin, E. V. Spesivcev, V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, I. P. Prosvirin, J. Zhang, K. A. Vorotilov, and M. R. Baklanov, J. Appl. Phys. 127, 195105 (2020).
- R. L. Puurunen, A. Delabie, S. van Elshocht et al. (Collaboration), Appl. Phys. Lett. 86, 073116 (2005).

^{1.} L. G. Zhu, J. Zhou, Z. L. Guo, and Z. M. Sun, J. Materiomics ${f 1},$ 285 (2015).

J. Borghetti, G.S. Snider, P.J. Kuekes, J.J. Yang, D.R. Stewart, and R.S. Williams, Nature 464, 873 (2010).

Y. Y. Chen, IEEE Trans. Electron Devices 67, 1420 (2020).