Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 2, с. 89 – 93 © 2022 г. 25 января

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

Т. В. Перевалов[+1)], *Р. М. Х. Исхакзай*[+], *И. П. Просвирин*[*] *В. Ш. Алиев*[+×] *В. А. Гриценко*[+×]

[+]*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/HfO_x/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-диэлектрик-металл) 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 кислородом, 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} Па), 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 $HfO_{x<2}$ путем обработки в водородной ЭЦР-плазме стехиометрического HfO_2, полученного методом атомно-слоевого осаждения, выяснение пригодности полученных пленок $HfO_{x<2}$) для использования в качестве активной среды бесформовочных мемристоров и характеризация полученных структур путем установления механизма транспорта заряда.

Пленки HfO_2 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 × см). Обработка пленок HfO_2 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 В, 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 0.3×0.3 мм^2 и толщиной 50 нм методом электронно-лучевого испарения. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) резистивных переключений структур p^{++}-Si/HfO_x/Ni проводились на зондовой станции Cascade Microtech, подключенной к анализатору полупроводниковых приборов Agilent Technologies B1500A. Измерения ВАХ при различных температурах (I-V-T) 300 − 450 К осуществлялись с помощью столика нагрева Linkam LTS420E и электрометра Keithley 6517a.

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

Фотоэлектронный спектр уровня Hf 4f исходной пленки HfO_2 описывается одним дублетом с положением пика Hf 4$f_{7/2}$ при энергии 16.9 эВ, что соответствует Hf^{4+} состоянию в стехиометрическом HfO_2 [13] (рис. 1). Для пленок, обработанных в водородной ЭЦР-плазме, деконволюция спектров Hf 4f с той же полной шириной на полувысоте, что и для исходной (необработанной), выявляет дополнительный Hf 4f дублет с пиком Hf 4$f_{7/2}$ 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 HfO_2 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 O 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 HfO_2 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 ($\sim$ 0.01). Поскольку данные РФЭС указывают на генерацию в HfO_2 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 x. 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 АСО 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 ВАХ, фотолюминесцентной спектроскопии

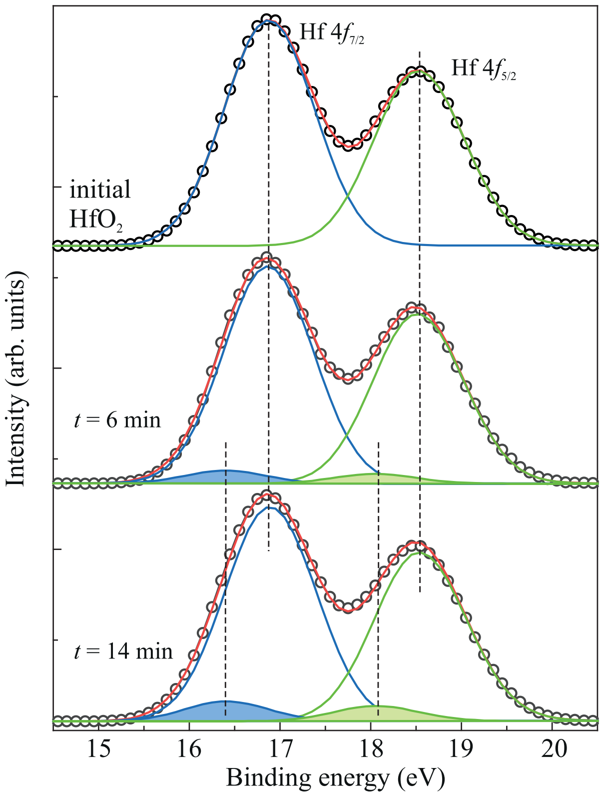

Рис. 1. (Цветной онлайн) Деконволюция РФЭС Hf $4f$ для пленок оксида гафния с различным временем обработки в ЭЦР-плазме. Символы – эксперимент; синяя и зеленая линии – компоненты разложения, красная – сумма компонент разложения

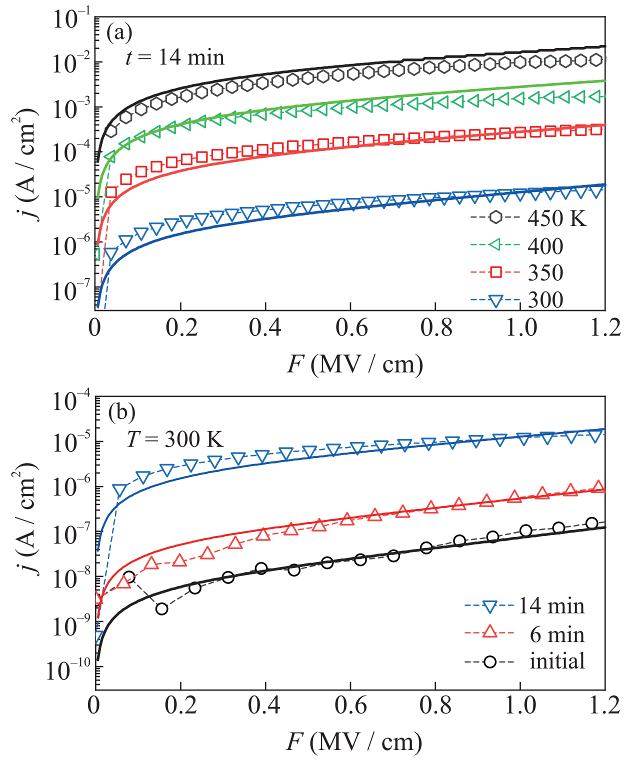

Рис. 2. (Цветной онлайн) ВАХ структуры p^{++}-Si/HfO$_x$/Ni(+), измеренные при различных температурах для структуры с 14-минутной обработкой оксида в плазме (a), и измеренные при $T = 300$ K для структур с различным временем обработки (b) (символы). Сплошные линии – расчетные ВАХ в модели Насырова–Гриценко при $W_\mathrm{t} = 1.25$ эВ, $W_\mathrm{opt} = 2.5$ эВ и $m^* = 1.2\,m_0$. Для исходной и обработанных в течении 6 и 14 минут, значения $N = 4.0\times10^{20}$ см$^{-3}$, 5.7×10^{20} см$^{-3}$ и 10.5×10^{20} см$^{-3}$, соответственно

и квантово-химического моделирования было установлено, что термическая (W_t) и оптическая (W_opt) энергии ионизации для вакансии кислорода в HfO$_2$ равны 1.25 и 2.5 эВ, соответственно [14–16]. Таким образом, для характеризации пленок HfO$_2$, обработанных в ЭЦР-плазме, в настоящей работе использовался анализ ВАХ в рамках модели Насырова-Гриценко с $W_\mathrm{t} = 1.25$ эВ и $W_\mathrm{opt} = 2.5$ эВ. В данной модели аналитическое выражение для плотности тока j от поля F имеет вид [17]:

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

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 в течение 14 мин, кривые I–V при температурах 300, 350, 400 и 450 K достаточно хорошо описываются моделью Насырова–Гриценко при заданных значениях W_t и W_opt и варьировании только концентрации N и эффективной массы m^* (рис. 2a). Эксперимент описывается теорией при $N = 10.5\times10^{20}$ см$^{-3}$ 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.

ВАХ образцов p^{++}-Si/HfO$_x$/Ni с различным временем обработки оксида гафния в водородной плазме, измеренных при 300 K, 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 ($W_{\rm t}$, $W_{\rm opt}$ 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 $N = 4.0 \times 10^{20}$ см$^{-3}$, 5.7×10^{20} см$^{-3}$ и 10.5×10^{20} см$^{-3}$, соответственно. Полученная концентрация ловушек для исходной пленки достаточно высока, однако, близкое значение ($N = 2.5 \times 10^{20}$ см$^{-3}$) было получено и ранее для структуры n-Si/HfO$_2$(20 нм)/Ni с оксидным слоем, синтезированным методом АСО [15].

Зная, что массовая плотность АСО HfO$_2$ равна 9.68 г/см^3 [19], нетрудно посчитать полную концентрацию элементов в строго стехиометрическом оксиде: $N(\mathrm{O}) = 2N(\mathrm{Hf}) = 5.54 \times 10^{22}$ см$^{-3}$. Вычитая из общей концентрации кислорода найденную концентрацию кислородных вакансий, можно найти атомное отношение $x = [\mathrm{O}]/[\mathrm{Hf}]$ 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 ($I_{\rm cc}$) 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 необработанным 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.

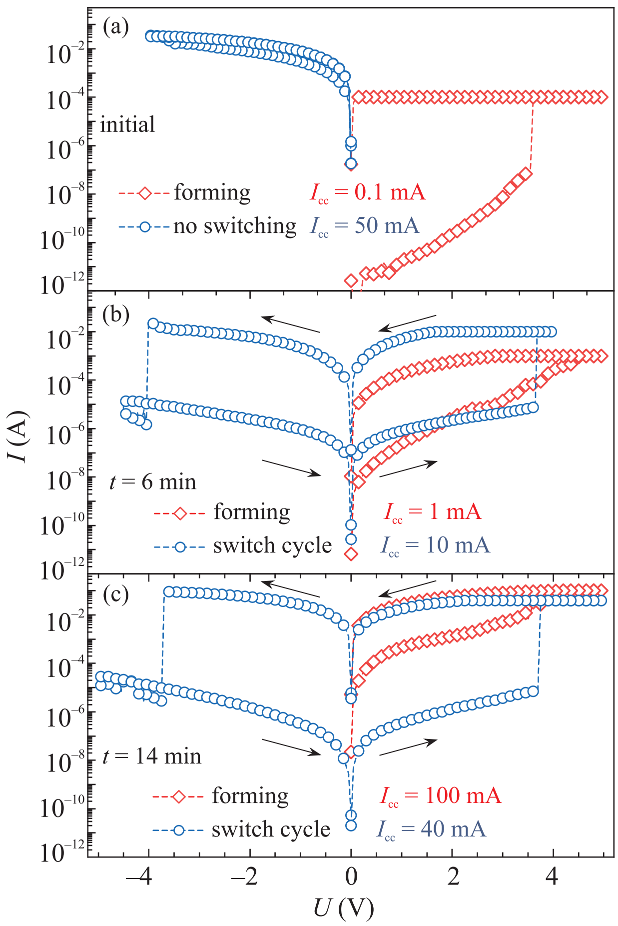

Рис. 3. (Цветной онлайн) ВАХ резистивных переключений мемристорных структур p^{++}-Si/HfO$_x$/Ni без обработки (a) и с обработкой в плазме HfO$_x$ в течение 6 (b) и 14 мин (c)

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 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 O $1s$ 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 HfO_2 в водородной ЭЦР-плазме 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.

1. L.G. Zhu, J. Zhou, Z.L. Guo, and Z.M. Sun, J. Materiomics **1**, 285 (2015).
2. J. Borghetti, G.S. Snider, P.J. Kuekes, J.J. Yang, D.R. Stewart, and R.S. Williams, Nature **464**, 873 (2010).
3. Y.Y. Chen, IEEE Trans. Electron Devices **67**, 1420 (2020).
4. 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).
5. Z.R. Wang, H.Y. Yu, X.A. Tran, Z. Fang, J.H. Wang, and H.B. Su, Phys. Rev. B **85**, 195322 (2012).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
10. В.Ш. Алиев, В.Н. Вотенцев, А.К. Гутаковский, С.М. Марошина, Д.В. Щеглов, Поверхность **8**, 25 (2007).
11. 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).
12. J.H. Scofield, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **8**, 129 (1976).
13. S.W. Do, Y.H. Lee, and J.S. Lee, J. Korean Phys. Soc. **50**, 666 (2007).
14. V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, and D.R. Islamov, Phys. Rep. **613**, 1 (2016).
15. 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).
16. 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).
18. 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).
19. R.L. Puurunen, A. Delabie, S. van Elshocht et al. (Collaboration), Appl. Phys. Lett. **86**, 073116 (2005).