

Оптимизация переключения мемристорных структур на основе HfO_x с использованием электронно-лучевого воздействия

© Т.М. Залялов^{1,2}, В.А. Воронковский¹, А.К. Герасимова¹, Д.Р. Исламов^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: timz@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 5 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2024 г.

Принята к публикации 6 декабря 2024 г.

Исследованы электрофизические свойства мемристоров на основе HfO_x ($x \sim 1.8$), подвергнутого облучению электронным лучом в области, сопоставимой по размерам поперечному сечению филамента. Проведено сравнение этих свойств с мемристорами аналогичной структуры, изготовленными без использования локального электронно-лучевого воздействия на слой оксида гафния. Показано, что такое воздействие приводит к уменьшению амплитуды и разброса напряжений переключения состояний мемристора. Изучен транспорт заряда обоих типов мемристоров и обсуждается природа наблюдаемых отличий.

Ключевые слова: оксид гафния, мемристор, электронный луч, сканирующий электронный микроскоп, ток, ограниченный пространственным зарядом.

DOI: 10.61011/FTP.2024.11.59482.06S

1. Введение

Мемристорные структуры (ReRAM), принцип действия которых основан на резистивном переключении сопротивления диэлектрического слоя между металлическими электродами под действием достаточного электрического поля, являются многообещающими для применения в качестве ячеек электронной памяти. Изменение состояния при приложении электрического поля к диэлектрику происходит вследствие электродиффузии атомов металлического электрода в диэлектрический слой [1] либо вакансий кислорода, присутствующих в нем [2]. При этом происходит образование или разрушение устойчивого проводящего канала между электродами — филамента. Переключение сопротивления в мемристорах может быть как двухуровневым, так и многоуровневым — с промежуточными состояниями между низкоомным (low resistance state, LRS) и высокоомным (high resistance state, HRS) [3]. К нерешенным проблемам мемристорных структур можно отнести необходимость их формовки — процесса зарождения проводящего филамента при приложении электрического поля достаточной величины к структуре в первый раз. Как правило, напряжение формовки значительно превышает напряжение переключения мемристора [4]. Также проблемным является изменение напряжения переключения состояния во время циклической перезаписи информации в ячейку памяти, возникающее, вероятно, ввиду случайности процесса формирования и разрушения филамента, а также образования конкурирующих друг с другом филаментов [5].

Ранее авторами было показано, что локальное воздействие электронным пучком на оксидный слой мемри-

стора $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ приводит к уменьшению величин напряжений резистивного переключения, а также разброса сопротивлений в состояниях LRS и HRS в сравнении с мемристором аналогичной структуры без такого воздействия [6]. Было установлено, что в области воздействия происходит образование кристаллических фаз. Однако получаемые таким образом мемристоры требовали проведения формовки — по всей видимости, локальное электронно-лучевое воздействие приводит к образованию затравки проводящего филамента, что может быть похоже на частично растворенный филамент в высокоомном состоянии мемристора без облучения. Цель данной работы — продолжение сравнения электрофизических параметров структур $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ до облучения и после него, проверка воспроизводимости полученных ранее результатов, а также сравнение механизмов переноса заряда в исходном состоянии мемристора с облучением и высокоомном состоянии мемристора без облучения.

2. Методика эксперимента

В работе изучаются структуры $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$. Слой TaN наносился на подложку Si/SiO_2 методом ионно-лучевого распыления-осаждения. Слой HfO_x наносился тем же методом при парциальном давлении кислорода $2.2 \cdot 10^{-3}$ Па, что соответствует $x \sim 1.8$ [7]. Толщина нижнего электрода составила 50 нм, диэлектрика — 30 нм. После этого часть образцов была подвергнута воздействию электронного луча в камере сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi SU8220 в области $50 \times 38 \text{ нм}^2$ электронным лучом с диаметром

1.5 нм, энергией электронов 15 кэВ при токе эмиссии электронов 1 нА. Воздействие осуществлялось в течение 15 мин, что соответствует флюенсу электронов $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$, при котором ранее наблюдался эффект локальной электронно-лучевой кристаллизации и снижения разброса электрофизических параметров мемристора. Другая часть образцов не была подвержена облучению электронами. После этого на все образцы наносился слой верхних Ni-электродов квадратной формы со стороной 200 мкм. Нанесение контактов происходило методом электронно-лучевого испарения через маску. При этом для образцов, подвергавшихся электронно-лучевому воздействию, использовался специальный держатель, обеспечивающий совмещение облученных областей с верхними электродами.

Изучение резистивных переключений структур проводилось с использованием анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Измерения ВАХ в диапазоне температур $T = 200\text{--}350 \text{ К}$ осуществлялось с использованием температурного столика Linkam LTS420E PB4 на источнике-измерителе Keithley 2400. Напряжение изменялось с шагом 0.05 В со скоростью 0.25 В/с, чтобы избежать значительного разогрева структуры и отклонения от задаваемой температуры. Ток смещения оказывал минимальное влияние на получаемые ВАХ ввиду малой емкости структуры и достаточной длительности развертки напряжения.

3. Результаты и обсуждение

Мемристоры на образцах обоих типов демонстрировали эффект резистивного переключения биполярного типа (рис. 1). И для образца без облучения, и для образца с облучением требовалось провести формовку, во время которой во избежание повреждения структур устанавливался ограничивающий ток $I_{cc} = 1.0 \text{ мА}$. В обоих случаях напряжение формовки было близким к напряжениям последующих резистивных переключений. При этом напряжения переключения из низкоомного состояния в высокоомное и обратно (U_{set} и U_{reset} соответственно) составляли около $\pm 3.5\text{--}4.5 \text{ В}$ для мемристоров на образце без облучения и около $\pm 1.3\text{--}1.5 \text{ В}$ для мемристоров на образце с облучением. Аналогичное снижение напряжений переключения до таких значений наблюдалось нами ранее для мемристоров на основе оксида гафния с меньшей степенью обеднения кислородом $x \sim 1.81$, когда состав находился вблизи верхней границы диапазона, при котором наблюдается резистивное переключение, облучавшихся при том же значении $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ [6].

На рис. 2 представлены функции распределения напряжений резистивного переключения (U_{set} и U_{reset} , рис. 2, а) и сопротивлений в LRS и HRS (R_{on} и R_{off} соответственно, рис. 2, б) для мемристоров TaN/HfO_x/Ni с $x \sim 1.8$ при облучении флюенсом $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ и без него. Из анализа данных следует, что локальное

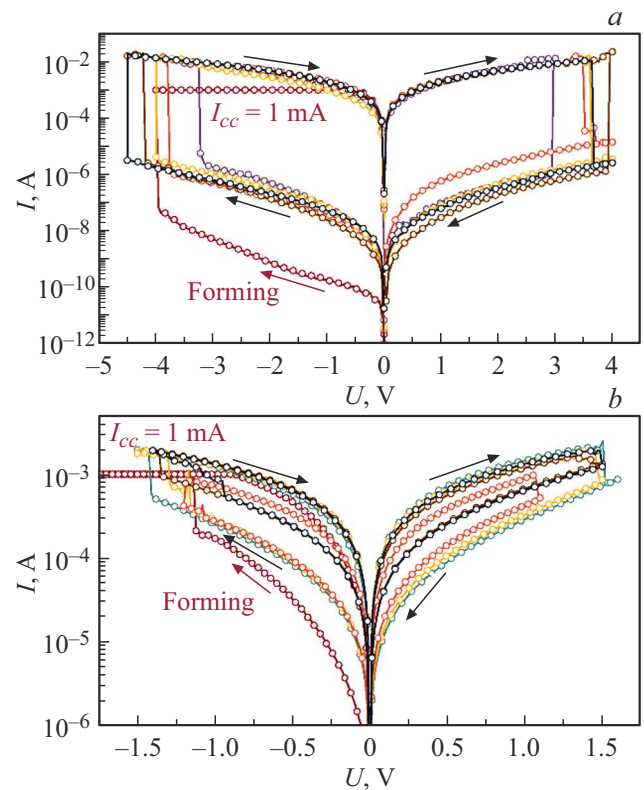


Рис. 1. ВАХ формовки и резистивного переключения мемристорных структур TaN/HfO_x/Ni с $x \sim 1.8$ при $T = 300 \text{ К}$: а — необлученная структура; б — мемристор, слой которого подвергался электронно-лучевому воздействию с $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

электронно-лучевое воздействие привело к уменьшению среднеквадратичного отклонения величин U_{set} с 0.49 до 0.19 В, U_{reset} — с 0.38 до 0.12 В. Как и для изученного ранее образца с $x \sim 1.81$, облучавшемся при том же значении Φ , отношение R_{off}/R_{on} оказалось небольшим и составило ~ 2 . По сравнению с необлученным образцом того же состава относительное среднеквадратичное отклонение (отношение среднеквадратичного отклонения к математическому ожиданию) снизилось значительно: для R_{on} с 1.44 до 0.28, а для R_{off} с 2.82 до 0.42.

В отличие от напряжений резистивного переключения и сопротивлений в LRS и HRS, большой разброс от мемристора к мемристор на облучавшемся образце был у напряжения формовки — $\pm 0.5 \text{ В}$ и сопротивления в исходном состоянии — несколько порядков. Аналогичная ситуация является характерной и для мемристоров, не подвергавшихся электронно-лучевому воздействию. На рис. 3 представлены ВАХ для высокоомного состояния мемристора на образце TaN/HfO_x/Ni с $x \sim 1.8$ без облучения (рис. 3, а) и ВАХ для состояния до формовки мемристора, облучавшегося при $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3, б). Можно видеть, что в высокоомном состоянии мемристора без облучения в данном температурном

диапазоне имеет место достаточно сильный температурный сдвиг ВАХ на ~ 1.5 порядка. В то же время в исходном состоянии облученного мемристора он составляет всего ~ 0.5 порядка. Ранее авторами было показано, что в состоянии HRS у мемристоров со структурой TaN/HfO_x/Ni присутствует неметаллический филамент, отличающийся от филамента в состоянии LRS составом и меньшим размером поперечного сечения [8]. Транспорт заряда при этом для HRS определялся в линейной части ВАХ механизмом тепловой генерации носителей заряда за счет донороподобных дефектов (1), а в квадратичной — механизмом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) в режиме частично заполненных ловушек (2):

$$j_{\text{Ohm}} = qn\mu_n \frac{U}{d}, \quad (1)$$

$$n = \frac{2N_d}{1 + \sqrt{1 + \frac{2N_d}{N_c} \exp\left(\frac{E_c - E_d}{kT}\right)}},$$

$$N_c = 2(2\pi m^* kT / h^3)^{3/2},$$

$$j_{\text{sclc}} = \frac{9}{8} \kappa \varepsilon_0 \mu_n \theta \frac{U^2}{d^3},$$

$$\theta = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right), \quad (2)$$

где q — заряд электрона, n — концентрация свободных электронов в оксиде, μ_n — подвижность электро-

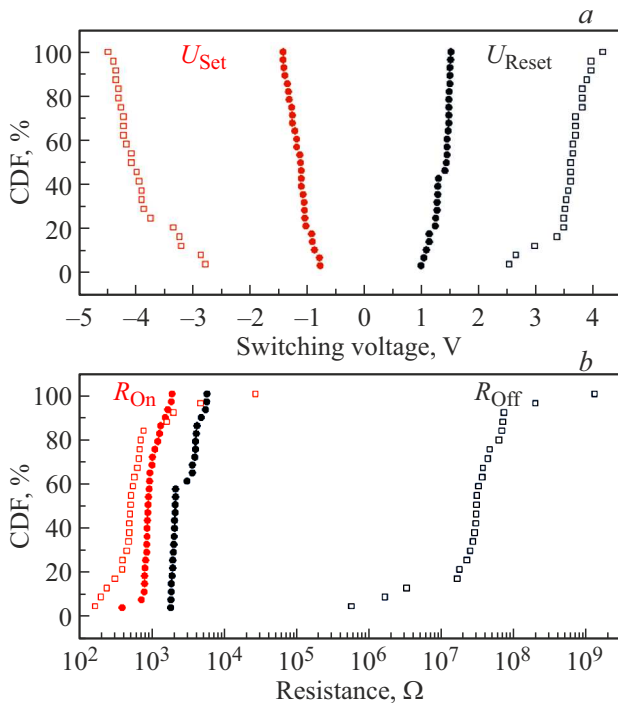


Рис. 2. Функции распределения: *a* — напряжений резистивного переключения; *b* — сопротивлений. Данные для LRS и HRS мемристоров TaN/HfO_x/Ni с $x \sim 1.8$, слой оксида которого подвергался электронно-лучевому воздействию с $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ (круглые символы) и без такого воздействия (квадратные символы).

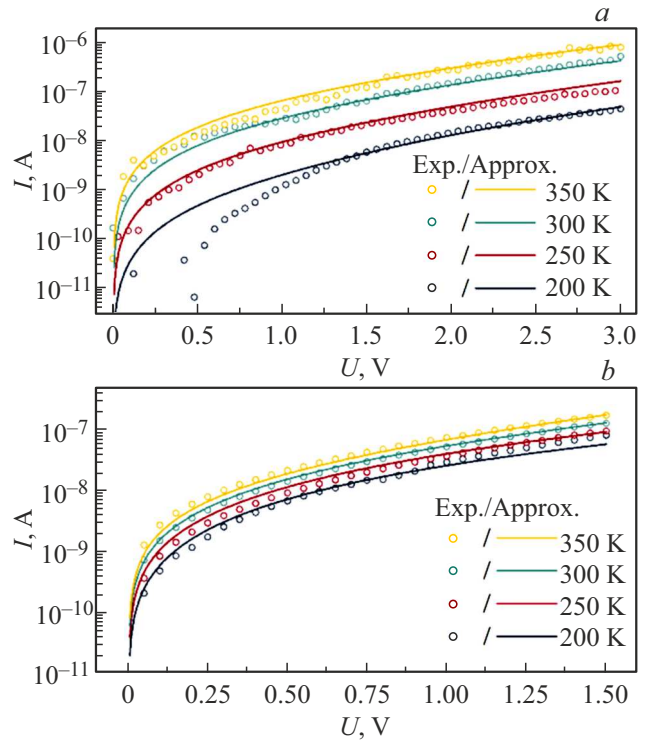


Рис. 3. ВАХ мемристоров TaN/HfO_x/Ni с $x \sim 1.8$ в состоянии HRS: *a* — без облучения; *b* — мемристор, слой оксида которого подвергался электронно-лучевому воздействию с $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ в состоянии до формовки. Точками показаны экспериментальные данные, линиями — расчетные ВАХ.

нов, d — толщина диэлектрика, N_c — эффективная плотность состояний электронов в зоне проводимости, m^* — эффективная масса электрона, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, N_d — концентрация донороподобных дефектов, $(E_c - E_d)$ — энергия ионизации донороподобных дефектов, κ — диэлектрическая проницаемость оксидного слоя, ε_0 — электрическая постоянная, θ — доля свободных электронов от всех инжектированных электронов (свободных и захваченных), N_t — концентрация ловушек для носителей заряда, $(E_c - E_t)$ — глубина ловушек.

Для образцов на основе HfO_x с достаточно сильной степенью обеднения кислородом при больших величинах напряжений вклад в общий ток, в дополнение к тонкому филаменту, дает объем диэлектрика, в котором перенос заряда определяется механизмом ТОПЗ в режиме частично заполненных ловушек с экспоненциальным распределением по энергии (3):

$$j_{\text{sclc}} = \mu_n N_c q^{1-l} \left(\frac{\kappa \varepsilon_0}{N_0} \frac{l}{l+1} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (3)$$

где $l = T_t/T$, T_t — температура, характеризующая распределение ловушек по энергиям, $N'_t = N_0 k T_t$ — концентрация ловушек на единицу энергии на границе зоны проводимости, N'_t — концентрация ловушек в объеме оксида.

Анализ экспериментальных ВАХ при различных температурах для мемристора TaN/HfO_x/Ni без облучения в состоянии HRS и для аналогичного мемристора с облучением в состоянии до формовки показал, что в обоих случаях они хорошо аппроксимируются расчетными кривыми, полученными из уравнений (1)–(3) (рис. 3). При этом параметры выражения (3), описывающего вклад в проводимость объемной части диэлектрического слоя мемристора, в обоих случаях практически не отличались: $l = 3.0$, величина N'_t в первом случае составила $9.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а во втором — $7.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Небольшое отличие объясняется, вероятно, небольшими случайными флуктуациями параметров роста оксидного слоя образцов. Однако ВАХ мемристора, полученного с использованием локального электронно-лучевого воздействия, в состоянии до формовки нельзя описать лишь вкладом от объема диэлектрика. Поэтому предполагалось, что затравка проводящего филамента также вносит свой вклад в транспорт заряда, подобно частично растворенному филаменту в состоянии HRS мемристора без облучения. Общими в обоих случаях оказались значения $m^* = 0.42m_0$ (где m_0 — масса электрона), $\mu = 4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $\kappa = 20$, что согласуется с литературными данными [9]. Для мемристора без облучения концентрация и энергия ионизации донороподобных дефектов в филаменте составили $5.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и 300 мэВ соответственно, а ловушек — $6.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и 110 мэВ соответственно. В свою очередь значения N_d и $(E_c - E_d)$ для затравки филамента в облученном мемристоре оказались равными $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и 100 мэВ соответственно, а значения N_t и $(E_c - E_t)$ составили $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и 30 мэВ соответственно.

Энергия ионизации донороподобных дефектов в облучавшемся мемристоре в состоянии до формовки величиной ~ 100 мэВ скорее более близка к значениям, наблюдавшимся нами ранее для мемристоров без облучения в состоянии LRS [8]. Энергия ионизации ловушек для облученного мемристора в состоянии до формовки около нескольких десятков мэВ оказалась значительно ниже наблюдавшихся ранее и в данной работе значений для состояния HRS мемристоров без локального электронно-лучевого воздействия, где она примерно на порядок выше. Однако в обоих случаях транспорт заряда качественно описывается в рамках одних и тех же механизмов переноса заряда. Поэтому, по всей видимости, по своей структуре затравка филамента, образующаяся в ходе электронно-лучевого воздействия, весьма близка к проводящему филаменту в высокоомном состоянии мемристора.

4. Заключение

В работе было проведено сравнение структур TaN/HfO_x/Ni с $x \sim 1.8$ двух типов. Диэлектрик в одном типе был подвержен электронно-лучевому воздействию с флюенсом $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$. В другом типе HfO_x

не был облучен. В результате измерений ВАХ было выяснено, что напряжения переключения между состояниями — U_{set} и U_{reset} составляли ± 3.5 – 4.5 В для структур без облучения и ± 1.3 – 1.5 В для мемристоров с облученным HfO_x. Также показано, что локальное облучение электронами пленки HfO_x привело к уменьшению среднеквадратичного отклонения величин U_{set} с 0.49 до 0.19 В и U_{reset} с 0.38 до 0.12 В. Обнаружено, что отношение сопротивлений в высоко- и низкоомном состояниях $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \sim 2$ для структуры с облученным HfO_x имеет малое значение относительно образца с необлученным диэлектриком. Относительное среднеквадратичное отклонение значительно снизилось после воздействия электронным лучом на диэлектрик: с 1.44 до 0.28 для R_{on} и с 2.82 до 0.42 для R_{off} , что указывает на повышение стабильности резистивных переключений мемристора после облучения. Из анализа экспериментальных ВАХ при различных температурах установлено, что создаваемая в ходе локального электронно-лучевого воздействия затравка в слое HfO_x дает вклад в проводимость мемристора до формовки и по своим свойствам близка к филаменту в высокоомном состоянии мемристора без такого воздействия.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-19-00650).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Ю.А. Живодкову за проведение работ по электронно-лучевому воздействию в камере СЭМ Hitachi SU8220 (ЦКП „Наноструктуры“, ИФП СО РАН, Новосибирск), а также ЦКП ВТАН НГУ за предоставление ресурсов измерительного оборудования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q. Liu, J. Sun, H. Lv, Sh. Long, K. Yin, N. Wan, Y. Li, L. Sun, M. Liu. *Adv. Mater.*, **24** (14), 1844 (2012).
- [2] F. Miao, J.P. Strachan, J.J. Yang, M.-X. Zhang, I. Goldfarb, A.C. Torrezan, P. Eschbach, R.D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, R.S. Williams. *Adv. Mater.*, **23** (47), 5633 (2011).
- [3] V. Ravi, S. Singh, S. Sofana Reka. *Trans. Emerging Telecom. Techn.*, **32** (1), e4143 (2021).
- [4] L. Michalas, S. Stathopoulos, A. Khat, T. Prodromakis. *Appl. Phys. Lett.*, **113** (14), 143503 (2018).
- [5] E. Wu, T. Ando, Y. Kim, R. Muralidhar, E. Cartier, P. Jamison, M. Wang, V. Narayanan. *Appl. Phys. Lett.*, **116** (8), 082901 (2020).
- [6] В.А. Воронковский, А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев. *Письма ЖЭТФ*, **117** (7), 550 (2023).

- [7] V.A. Voronkovskii, V.S. Aliev, A.K. Gerasimova, D.R. Islamov. Mater. Res. Express, **5** (1), 016402 (2018).
- [8] V.A. Voronkovskii, V.S. Aliev, A.K. Gerasimova, D.R. Islamov. Mater. Res. Express, **6** (7), 076411 (2019).
- [9] H.-L. Hwang, Y.-K. Chiou, C.-H. Chang, C.-C. Wang, K.-Y. Lee, T.-B. Wu, R. Kwo, M. Hong, K.-S. Chang-Liao, C.-Y. Lu, C.-C. Lu, F.-C. Chiu, C.-H. Chen, J. Y.-M. Lee, A. Chin. Appl. Surf. Sci., **254** (1), 236 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

Optimization of switching memristor structures based on HfO_x using electron beam exposure

T.M. Zalyalov^{1,2}, V.A. Voronkovskii¹,
A.K. Gerasimova¹, D.R. Islamov^{1,2}

¹ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The electrophysical properties of memristors based on HfO_x ($x \sim 1.8$) irradiated with an electron beam in an area comparable in size to the cross-section of the filament are investigated. These properties are compared with memristors of a similar structure made without the use of local electron beam action on the hafnium oxide layer. It is shown that such an effect leads to a decrease in the amplitude and voltage variance of switching states of the memristor. Charge transport in both types of memristors has been studied, and the nature of the observed differences is discussed.