

## Механизмы токопереноса и резистивного переключения в конденсаторах со слоями стабилизированного иттрием диоксида гафния

© С.В. Тихов, О.Н. Горшков, А.И. Белов, И.Н. Антонов, А.И. Морозов, М.Н. Коряжкина, А.Н. Михайлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: mahavenok@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2018 г.  
В окончательной редакции 4 октября 2018 г.  
Принято к публикации 1 ноября 2018 г.

Исследованы особенности резистивного переключения в конденсаторах со слоями стабилизированного иттрием диоксида гафния. Установлены закономерности токопереноса в исходном состоянии, после электроформовки и резистивного переключения конденсаторов при разных температурах. Определены параметры малосигнальной эквивалентной схемы конденсатора в зависимости от переключения в низкоомное или высокоомное состояние, которые свидетельствуют об изменении сопротивления филаментов при каждом новом переключении. Это позволяет использовать такие измерения с целью выяснения природы резистивных переключений и эффективного контроля воспроизводимости их параметров. Установлена роль ловушек для электронов при переключении. Обнаружена ионная миграционная поляризация при температурах выше 500 К, определены энергия активации миграции ионов и концентрация ионов. Впервые обнаружено и объяснено явление резистивного переключения под действием температуры.

DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47642.354-18

### Введение

Пленки диоксида гафния успешно применяются при создании цифровых нанотранзисторов металл–диэлектрик–полупроводник для флэш-памяти на кремнии [1–4]. Активно исследуется возможность их применения в устройствах нового поколения энергонезависимой памяти на основе мемристоров — конденсаторных структур, проявляющих резистивное переключение (РП) [5–8]. Однако в последнем случае применение этих диэлектрических пленок пока не дает ожидаемых результатов из-за недостаточной стабильности и воспроизводимости параметров РП. Во многом это связано с недостаточным изучением электрофизических свойств оксидных слоев с мемристивным эффектом. Такие слои обычно получают различными низкотемпературными методами. В качественных диэлектриках, получаемых высокотемпературными методами (температура синтеза 900–1200°С), обычно эффект РП не наблюдается. Для слоев, полученных при низких температурах, по сравнению со слоями, полученными высокотемпературными методами, характерны значительные электронные и ионные токи, которые трудно разделить [9], и большие концентрации ионов и ловушек [10] для электронов. Неясными остаются вопросы о роли ловушек, электронных и ионных токов в механизмах электроформовки (ЭФ) и РП конденсаторов на основе диоксида гафния. Хотя диоксид гафния считается весьма перспективным диэлектриком для создания мемристоров [8], стабилизированный иттрием диоксид гафния имеет важное преимущество перед первым. За счет изменения уровня легирования иттрием можно

контролировать концентрацию кислородных вакансий, которые играют важную роль в процессах ЭФ и РП.

В настоящей работе исследованы механизмы токопереноса, диэлектрические свойства, параметры малосигнальной эквивалентной схемы и влияние ЭФ и РП на эти характеристики для конденсаторов, полученных методом магнетронного распыления, со структурой Au/YSH/TiN, где YSH — стабилизированный иттрием диоксид гафния (Yttria Stabilized Hafnia), содержащий 12 mol.%  $Y_2O_3$ . Толщина пленок YSH составляла 20, 40 и 60 nm. Предполагалось установить влияние толщины пленок YSH на характеристики РП и определить механизм переноса тока в них. Изучены также процессы, связанные с влиянием ловушек и миграцией ионов.

### Методика эксперимента

Конденсаторы металл–диэлектрик–металл формировались методом магнетронного распыления на подложках окисленного Si (толщиной 500 nm) с проводящими слоями Ti (25 nm) и TiN (25 nm). Размер подложек составлял  $5 \times 10 \text{ mm}^2$ . Формирование пленок YSH осуществлялось распылением мишени  $HfO_x + 12 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  в смеси аргона и кислорода (1 : 1) при температуре  $T = 300^\circ\text{C}$ . Слои YSH имели толщину  $d = 20, 40$  и 60 nm и обладали поликристаллической структурой. На поверхность YSH при температуре 200°С наносились верхние электроды площадью  $S \approx 10^{-2} \text{ cm}^2$  и толщиной 20 nm из Au.

Измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) в интервале напряжений 0–10 В с длительностью развертки по напряжению  $\beta = 0.3–0.003$  В/с. Напряжение на структуре соответствовало потенциалу верхнего электрода относительно потенциала базового электрода. Измерялись также малосигнальные характеристики конденсаторов в параллельной и последовательной схемах замещения [11] в интервале частот  $f = 10^3–10^7$  Hz. Измерения свойств конденсаторов проводились в исходном состоянии (ИС), после электроформовки и резистивного переключения в состояние с высоким сопротивлением (СВС) и в состояние с низким сопротивлением (СНС). Определялись величины параллельной емкости ( $C_p$ ), приведенной к круговой частоте параллельной проводимости ( $G_p/\omega$ ), параллельного сопротивления ( $R_p$ ), последовательного сопротивления ( $R_s$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ).

Для температурных измерений образцы помещались в герметично закрытый металлический термостат, который мог медленно или быстро нагреваться с помощью электронагревателя, а также охлаждаться жидким азотом. Таким образом, измерения проводились в интервале температур 77–600 К с использованием как изотермического режима измерений, так и режима с быстро меняющейся температурой. В первом случае измерялась динамическая ВАХ (ДВАХ) с постоянной скоростью развертки  $\beta \approx 0.3$  В/с при разных температурах. Температура поддерживалась с точностью до 1 К. Во втором случае для измерения токов деполяризации (ТДП) образец сначала нагревался в термостате до температуры 500–600 К под действием поляризующего напряжения  $V = 1.2$  В. Затем термостат с образцом быстро охлаждался до комнатной температуры при помощи жидкого азота. После этого термостат с образцом быстро нагревался при  $V = 0$  до температуры 500–600 К со скоростью  $\approx 0.4$  К/с. Регистрировался возникающий при этом ток деполяризации. Все изложенные выше методики измерений осуществлялись с применением анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A. До ЭФ измерялась квазистатическая емкость (КЕ) и ее температурная зависимость от тока разрядки конденсаторов после заряжения постоянными напряжениями от 0.1 до 2 В. Также проводились измерения емкости  $C_p$  и  $\text{tg } \delta$  с помощью измерителя иммитанса E7-20 при разных температурах и на низких частотах 25 Hz и 1 kHz.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены некоторые диэлектрические характеристики и параметры эквивалентной схемы исследуемых конденсаторов в состояниях ИС, СВС и СНС. Приведены значения относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_0$ ), тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta_0$  и  $\text{tg } \delta_\infty$ ), параллельного ( $R_{p0}$ ) и последовательного сопротивлений ( $R_{s\infty}$ ). Индекс 0 относится

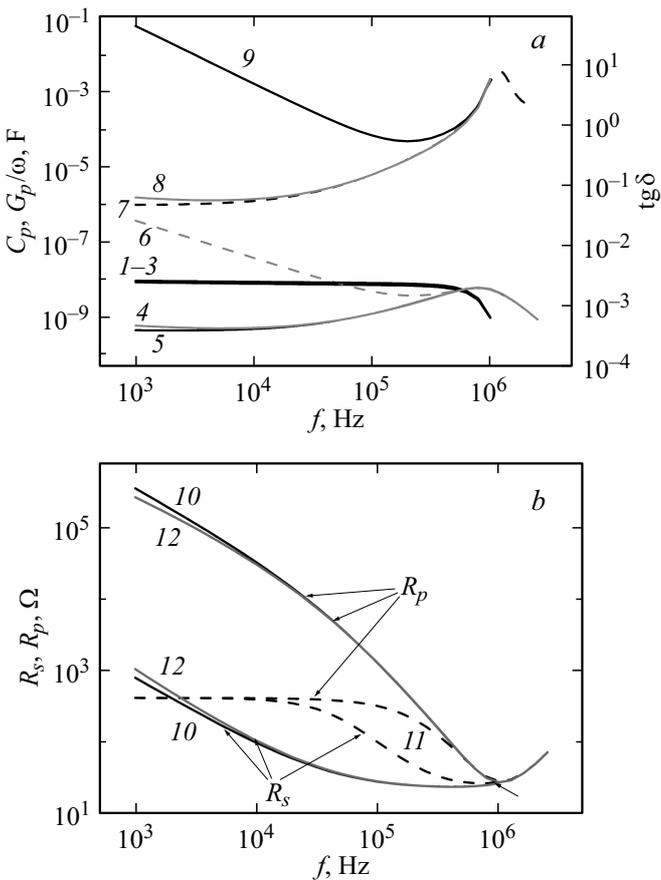
**Таблица 1.** Некоторые диэлектрические характеристики и параметры эквивалентной схемы конденсаторов на основе пленки YSH

$d$ , nm	Состояние ( $V_{RS}$ , V)	$\epsilon_0$	$\text{tg } \delta_0$	$\text{tg } \delta_\infty$	$R_{p0}$ , $\Omega$	$R_{s\infty}$ , $\Omega$
20	ИС	20.8	$5.5 \cdot 10^{-2}$	4.3	$4.0 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^1$
	СВС (6)	20.8	$4.8 \cdot 10^{-2}$	4.3	$4.6 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^1$
	СНС (–5)	16.0	$8.9 \cdot 10^1$	4.2	$3.2 \cdot 10^2$	$4.4 \cdot 10^1$
40	ИС	19.4	$3.1 \cdot 10^{-2}$	1.1	$1.2 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^1$
	СВС (6)	19.4	$5.5 \cdot 10^{-2}$	1.1	$6.6 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^1$
	СНС (–5)	16.8	$2.1 \cdot 10^2$	1.1	$2.0 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^1$
60	ИС	16.4	$9.5 \cdot 10^{-3}$	0.4	$9.3 \cdot 10^6$	$3.0 \cdot 10^1$
	СВС (4)	16.4	$3.9 \cdot 10^{-2}$	0.7	$2.2 \cdot 10^6$	$5.5 \cdot 10^1$
	СНС (–3)	15.5	$1.2 \cdot 10^2$	0.7	$7.4 \cdot 10^2$	$5.5 \cdot 10^1$

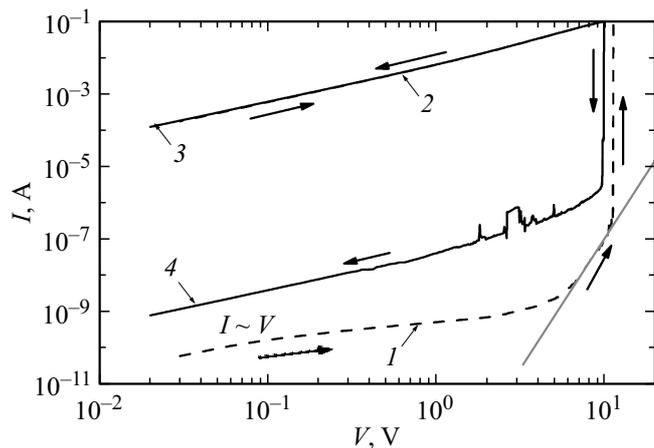
к частоте тестирующего сигнала  $10^3$  Hz, индекс  $\infty$  — к частоте  $10^6$  Hz. В скобках в таблице также указаны напряжения переключения  $V_{RS}$  в состояние СНС и СВС. Величина  $R_{p0}$  характеризовала омическую утечку через конденсатор, а величина  $R_{s\infty}$  — сопротивление верхнего электрода и, по-видимому, переходного слоя между диэлектриком и металлом.

Частотные зависимости величин  $C_p$ ,  $G_p/\omega$ ,  $R_p$ ,  $R_s$  и  $\text{tg } \delta$ , полученные для конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 20 nm), находящегося в разных состояниях (ИС, СВС и СНС), приведены на рис. 1 и качественно согласуются с полученными ранее в наших работах [12,13] для мемристоров на основе оксида или нитрида кремния. В этих работах было дано детальное объяснение этих характеристик. В настоящей работе в табл. 1 приводятся только некоторые из наиболее важных данных для исследуемых конденсаторов. Во втором столбце таблицы в скобках приведены значения напряжения переключения ( $V_{RS}$ , V). Из таблицы видно, что напряжения переключения и параметры малосигнальной цепи практически не зависели от толщины диэлектрика. В ИС значения  $\epsilon_0$  были близки к значениям, приводимым в литературе для оксида гафния (20–28) [2]. Наблюдалось некоторое уменьшение значений  $\epsilon_0$ ,  $\text{tg } \delta_0$  и увеличение  $R_{p0}$  с ростом толщины YSH. Такое поведение может быть связано с увеличением толщины переходного слоя между диэлектриком и металлом [14], возможно, по причине увеличения времени нанесения диэлектрика.

После переключения в СНС наблюдалось резкое увеличение диэлектрических потерь на низкой частоте. Величина  $\text{tg } \delta_0$  возрастала на 3 порядка величины, и на столько же примерно уменьшались значения  $R_{p0}$  (рис. 1, кривые 9 и 11). Значения  $\text{tg } \delta_\infty$  на высокой частоте при этом не менялись. Отмеченные изменения можно объяснить появлением сквозной проводимости через диэлектрик, связанной с образованием в нем в местах концентрации электрического поля проводящих нитей (филаментов). Кажущееся уменьшение величин  $\epsilon_0$  было обусловлено ухудшением накопления заряда



**Рис. 1.** Частотные зависимости: *a* —  $C_p$  (1–3),  $G_p/\omega$  (4–6),  $\text{tg } \delta$  (7–9) и *b* —  $R_s$  и  $R_p$  (10–12) конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 20 nm). Данные получены для конденсатора, находящегося в ИС (1, 5, 7, 10), СВС (2, 4, 8, 12) и СНС (3, 6, 9, 11).



**Рис. 2.** ВАХ конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm) при  $V < 0$  (1, 2) и  $V > 0$  (3, 4), полученные в режиме ЭФ и РП при  $T = 380 \text{ K}$  и  $\beta = 0.3 \text{ V/s}$ .

на обкладках конденсатора из-за возникновения утечки через филаменты. После переключения в СВС значения

всех измеренных величин были близки к исходным из-за разрыва (частичного окисления) филаментов. Последовательное сопротивление  $R_{s\infty}$  практически не менялось при переключении, и мало отличалось от исходного значения. Величина  $R_{s\infty}$  определялась сопротивлением верхнего электрода, так как его площадь была в 50 раз меньше площади нижнего электрода, и, возможно, сопротивлением переходной области под ним, что проявилось в различных значениях  $R_{s\infty}$  в конденсаторах с разной толщиной пленки YSH. Температурные измерения  $R_{s\infty}$  соответствовали металлическому характеру типа проводимости.

На рис. 2 приведены ВАХ конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm) с высоким напряжением пробоя  $2.5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  при 380 K. На рисунке хорошо видны типичные для всех исследованных конденсаторов особенности токопереноса, ЭФ и РП. В исходном состоянии (кривая 1) при приложении  $V < 0$  на ВАХ с ростом напряжения в начале наблюдался линейный участок, за ним — сублинейный участок (независимо от значений  $\beta$ ), далее следовал экспоненциальный участок, спрямляющийся в координатах Шоттки или Пула–Френкеля. Все эти участки до момента ЭФ были обратимы. Далее наблюдался необратимый участок вертикального роста, соответствующий явлению ЭФ. После ЭФ происходило переключение конденсатора в СНС (кривые 2, 3). По линейному участку ВАХ (кривая 1) до ЭФ было оценено удельное сопротивление пленки диэлектрика, которое оказалось меньше  $3 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , что свидетельствует о начальной значительной электронной утечке через диэлектрик. С точки зрения механизма переноса тока особенный интерес представляют сублинейный и экспоненциальные участки ВАХ. Сублинейный участок можно объяснить захватом инжектируемых в диэлектрик электронов на ловушки. Природа ловушек в аморфных или поликристаллических диэлектрических пленках изучена недостаточно. Однако в некоторых теоретических работах по свойствам пленок диоксида гафния [5, 10, 15] и диоксида циркония [16] предсказывается большое количество в них ловушек для электронов и дырок, связанных с различными состояниями кислорода и его вакансий. На экспоненциальном участке после заполнения ловушек, происходил рост электронного тока, который может быть описан эффектом Пула–Френкеля. Анализ этого участка проводился с помощью формулы [17]:

$$J = (qN_c\mu)E \exp \left[ \frac{-q(\phi_t - \sqrt{qE/\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right], \quad (1)$$

где  $J$  — плотность тока,  $q$  — заряд электрона,  $N_c$  — плотность состояний в С-зоне YSH,  $\mu$  — подвижность электронов,  $E$  — напряженность электрического поля в диэлектрике,  $\phi_t$  — глубина залегания ловушки,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура в градусах Кельвина,  $\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая проницаемость YSH на частоте 1 kHz,  $\epsilon_0$  — абсолютная

диэлектрическая проницаемость вакуума. Значение  $\varphi_t$  определялось по формуле

$$\varphi_t = kT \ln(J_0/q\mu EN_c), \tag{2}$$

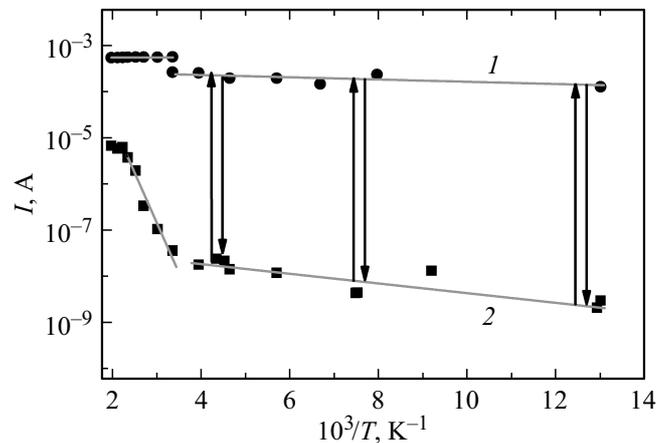
где значение  $J_0$  определялось в точке пересечения экстраполированной прямой  $\ln J \sim E^{1/2}$  до пересечения с осью токов при  $E = 0$ . Для значения произведения  $(\mu \cdot E)$  бралась тепловая скорость электронов. Значение  $N_c$  определялось, исходя из эффективной массы для электронов в оксиде гафния  $0.8 \cdot m_0$  [5] ( $m_0$  — масса покоящегося электрона в вакууме). Для  $\varphi_t$  было получено значение  $\approx 1.3$  eV, близкое к значению, приведенному в работе [5]. Сделанные оценки показывают, что резкий рост тока может быть обусловлен ионизацией френкелевских центров и выстраиванием их в цепочки в местах концентрации электрического поля путем резкого увеличения электронного тока и, как следствие, разогрева этих нитей (филаментов). Если предположить, что при этом образуется 1 филамент диаметром в 4 nm [16,18], то плотность тока в нем при напряжении переключения составляет  $\sim 1.6 \cdot 10^{13}$  A/cm<sup>2</sup> и достаточна не только для полной ионизации френкелевских центров, но и для локального расплавления этого филамента. По таким центрам, образующим фактически зоны проводимости внутри запрещенной зоны диэлектрика, осуществляется перенос электронов из металлического контакта безактивационным способом (безактивационное перемещение электронов подтверждается экспериментальными данными, приведенными ниже). Разрыв филаментов и переключение образца в СВС осуществлялись при положительном пороговом напряжении, вероятно, за счет захвата электронов на ловушки в филаменте из TiN (см. кривые 3, 4 на рис. 2) и возникновения непроводящей области в филаменте из-за его частичного окисления. Ток при переключении не зависел от площади конденсатора (при уменьшении площади на порядок). На основе наблюдаемой независимости ВАХ мемристоров от площади их электродов в работе [18] был сделан вывод о возникновении при переключении одного филамента.

В табл. 2 приведены некоторые диэлектрические характеристики и параметры эквивалентной схемы, полученные после первых резистивных переключений конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 40 nm). Разные значения величин  $\text{tg } \delta_0$ ,  $R_{p0}$  и  $R_{s\infty}$ , наблюдающиеся при этих переключениях, свидетельствуют о вариации сопротивлений филаментов (филамента) после каждого переключения. Эти вариации, по всей видимости, связаны с изменением пространственного распределения барьеров для электронов в объеме филамента и со степенью их окисления в интерфейсе металл/диэлектрик при каждом переключении. Возможно также, что каждый раз при пороговом напряжении  $V < 0$  происходит образование нового шунтирующего конденсатора филамента с отличающимися параметрами.

На рис. 3 приведена типичная температурная зависимость токов в СНС (кривая 1) и СВС (кривая 2),

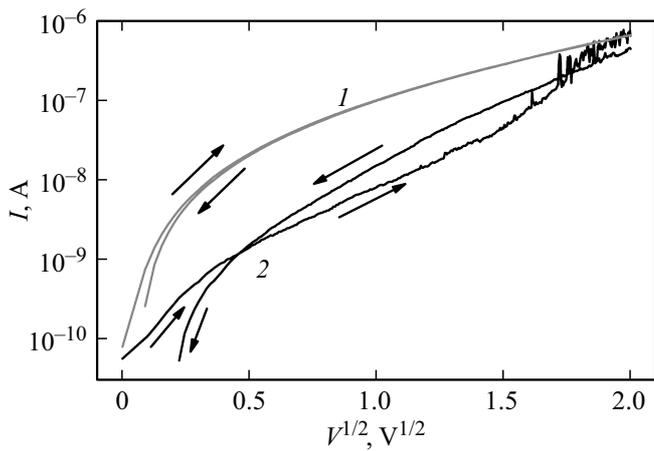
**Таблица 2.** Некоторые диэлектрические характеристики и параметры эквивалентной схемы, полученные после переключений в СНС и СВС конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 40 nm)

$V_{RS}, V$	$\epsilon_0$	$\text{tg } \delta_0$	$R_{p0}, \Omega$	$R_{s\infty}, \Omega$
-6	16.8	207.8	$2.05 \cdot 10^2$	38.3
+6	20.2	0.082	$4.30 \cdot 10^5$	29.7
-6	14.7	355.0	$1.37 \cdot 10^2$	43.3
+6	20.2	0.086	$4.08 \cdot 10^5$	29.6
-6	14.9	228.7	$1.91 \cdot 10^2$	33.7
+6	18.9	0.11	$3.27 \cdot 10^5$	30.1
-6	19.0	25.6	$1.47 \cdot 10^2$	25.9
+6	19.4	0.05	$7.28 \cdot 10^5$	25.0
-6	14.9	307.5	$1.56 \cdot 10^2$	36.0
+6	19.4	0.077	$4.80 \cdot 10^5$	25.0
-6	17.6	139.3	$2.90 \cdot 10^2$	30.5
+6	19.0	0.042	$8.82 \cdot 10^5$	24.7

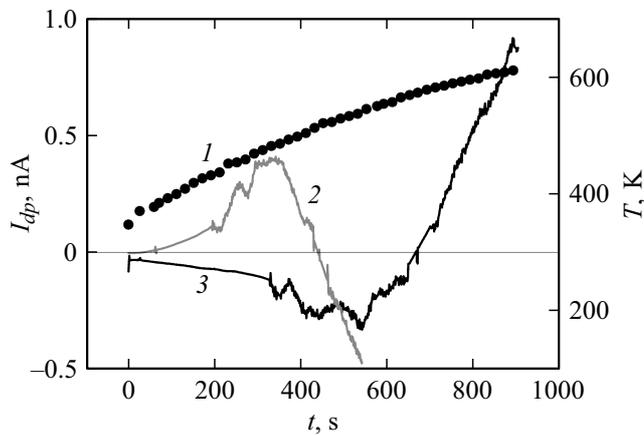


**Рис. 3.** Зависимости тока в СНС (1) и СВС (2) от обратной температуры для конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm). Данные получены при напряжении считывания тока 0.1 V.

которая получена для состояний, приведенных на рис. 2 (кривая 3 и 4). Для СНС характерен практически безактивационный механизм протекания тока через филаменты во всем исследуемом интервале температур. В СВС в области температур, выше комнатной, наблюдался экспоненциальный рост тока в зависимости от обратной температуры с энергией активации  $E_A \approx 0.42$  eV. Однако ВАХ при этом оставалась линейной, что свидетельствует о прыжковом механизме переноса электронов в этой области по ловушкам, локализованным в филаменте. При температурах, ниже комнатной, в СВС наблюдалась слабая зависимость полупроводникового характера (ток уменьшался по мере уменьшения температуры). Предполагаемый механизм протекания тока в этой области не мог быть туннельным из-за линейности ВАХ и также не был активационным. Экспериментальные результаты показали необычное поведение температурных зависи-



**Рис. 4.** ВАХ конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm) при  $V > 0$  (1) и  $V < 0$  (2), полученные в ИС структуры при  $T = 300$  K и  $\beta = 0.3$  V/s.



**Рис. 5.** Зависимость температуры  $T$  от времени  $t$  (1) и кривые ТДП (2, 3), полученные для конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm).

мостей при тестирующем напряжении в области низких температур. Были обнаружены переключения в СНС из СВС (указаны стрелками на рис. 3) в процессе охлаждения структуры при 77, 134 и 190 K. Это явление может быть связано с перестройкой структуры филаментов, приводящей к переходу в СНС, из-за изменения механических напряжений в диэлектрике при охлаждении. Эта перестройка, вероятно, приводит к разрушению диэлектрической прослойки в филаментах. Возвращение конденсатора в прежнее СВС осуществлялось только после воздействия на него положительным напряжением ( $\sim 6$  V) и восстановления диэлектрической прослойки. Обнаруженное явление представляет как научный, так и практический интерес и подлежит дальнейшему детальному изучению.

На рис. 4 показаны ВАХ конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm) при  $V > 0$  (1) и  $V < 0$  (2), полученные в ИС структуры. Эти характеристики, как

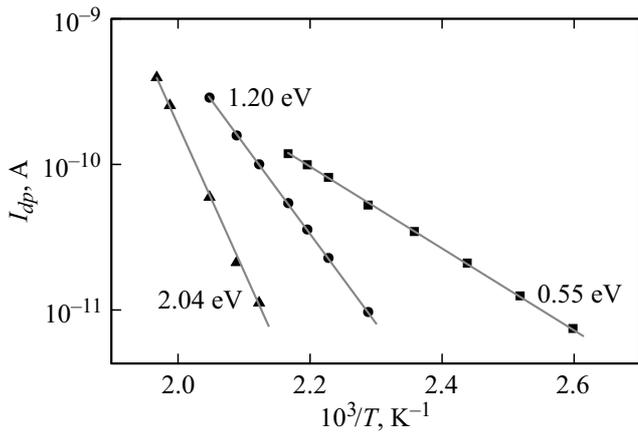
и для конденсаторов на основе пленок YSH толщиной 20 и 40 nm, полностью не описывались каким-либо одним механизмом переноса тока (механизмом Шоттки, Пула–Френкеля или токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ)). Характерным для этих ВАХ было наличие гистерезиса, связанного с захватом электронов на ловушки в диэлектрике или дрейфом ионов, и несимметричности относительно полярности приложенного напряжения (рис. 4, кривые 1 и 2). Для выявления параметров захвата электронов на ловушки в пленках YSH и наличия в них явлений миграционной ионной поляризации и деполяризации были исследованы ТДП, ДВАХ конденсаторов и температурные зависимости КЕ по методикам, описанным в [19].

Типичные результаты исследования ТДП приведены на рис. 5. Кривая 2 получена после нагрева конденсатора при  $V = -1$  V до 600 K и последующего быстрого охлаждения до комнатной температуры. Ток деполяризации  $I_{dp}$  измерялся при быстром последующем нагревании при  $V = 0$ . Этот ток имел противоположное направление по отношению к току при зарядке конденсатора в интервале температур от 350 до 500 K. В этом интервале обнаруживалось как минимум три наиболее выраженных пика тока, которые, вероятно, соответствуют высвобождению электронов или ионной деполяризации. Анализ с помощью термоочистки [20] и после построения участков роста ТДП (кривая 2 на рис. 5) до достижения максимума в координатах Аррениуса (рис. 6) выявил энергии активации этих процессов для пленок YSH:  $E_A \approx 0.55, 1.20, 2.04$  eV. После нагрева конденсатора при  $V = 1$  V до 600 K при измерении ТДП (кривая 3 на рис. 5) выявлялись процессы с несколько другими значениями энергий активации  $E_A \approx 0.62, 0.86, 1.03$  eV. Последний результат может быть объяснен различной инжекционной активностью электродов из Au и TiN или неоднородным распределением ловушек по толщине диэлектрика. По площади под кривыми деполяризации 2 и 3 с положительными и отрицательными значениями тока (рис. 5) были оценены значения общей концентрации разряжающихся ловушек или деполяризующихся ионов по формулам (3) и (4) в предположении их исходного равномерного распределения по толщине диэлектрической пленки  $d$ :

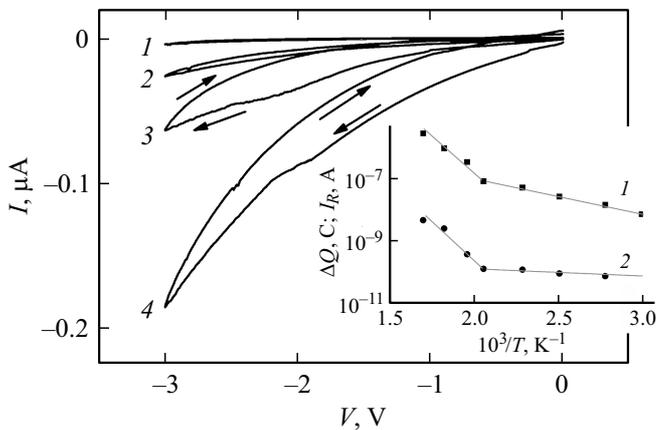
$$Q = \int_0^t I dt, \tag{3}$$

$$n_t = Q/qSd, \tag{4}$$

где  $Q$  — заряд,  $n_t$  — концентрация разряжающихся ловушек или ионов,  $q$  — заряд электрона,  $S$  — площадь конденсатора. Значение  $n_t$  для разрядки после поляризации напряжением 1 V оказалось  $\approx 7.2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, после поляризации напряжением  $-1$  V оказалось  $\approx 8.9 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Последующий рост тока, противоположного по направлению току деполяризации, имеет термоэлектронную природу и характеризу-



**Рис. 6.** Температурные зависимости начальных участков роста на кривой 2 (рис. 5), соответствующие первым трем максимумам, полученные методом термоочистки.



**Рис. 7.** ДВАХ конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm), полученные в ИС структуры при  $\beta = 0.3$  V/s и температуре  $T, K$ : 486 (1), 510 (2), 548 (3), 588 (4). На вставке приведены температурные зависимости заряда  $\Delta Q$  (1) и остаточного тока  $I_R$  (2) для данного конденсатора.

ется очень большими значениями энергии активации ( $\approx 2.7$  eV).

Необходимо подчеркнуть, что измеренные энергии активации могут соответствовать как опустошению ловушек, так и явлению деполяризации ионов при нагревании. Однако наличие множества максимумов тока деполяризации преимущественно свидетельствует в пользу опустошения ловушек. Полученные значения энергий активации частично близки к рассчитанным в [10] значениям для энергетических уровней, отсчитываемых от потолка валентной зоны диоксида гафния для  $O^0$  — 1.75 eV,  $O^-$  — 0.95 eV,  $O_2^0$  — 1.03 eV и  $O_2^-$  — 0.64 eV. Полученные экспериментальные результаты можно рассматривать как подтверждение теоретических предсказаний большого количества ловушек для электронов и дырок в исследуемых слоях, связанных с различными состояниями кислорода в них. Однако по полученным

кривым ТДП трудно разделить явления, связанные с электронным или дырочным захватом и с процессами ионной миграционной поляризации.

На рис. 7 приведены типичные ДВАХ конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 60 nm), полученные в исходном состоянии структуры при разных температурах. Эти кривые независимо от полярности напряжения характеризовались гистерезисом, который может быть объяснен ионной миграционной поляризацией диэлектрика или захватом электронов на ловушки в диэлектрике. Направление петли гистерезиса всегда соответствовало уменьшению тока при одном и том же значении напряжения после уменьшения напряжения от максимального значения до нуля. При этом при  $V = 0$  наблюдался не равный нулю остаточный ток  $I_R$ , имеющий противоположное направление по отношению к току, который имел место при приложении напряжения от нуля до максимального. Таким образом, в ВАХ наблюдался электретный эффект [11,21]. Величины гистерезиса и электретного эффекта увеличивались с ростом температуры (особенно резко при достижении некоторых пороговых температур около 500 K). Петлю гистерезиса можно было связать с инерционностью миграционной поляризации ионов или захвата электронов на ловушки [19]. В то же время величины тока определяются электронным токопереносом во внешней регистрирующей цепи. Петля гистерезиса в области высоких температур не зависела от скорости развертки  $\beta$ , которая менялась от 0.3 до 0.003 V/s, что исключало влияние токов смещения и зарядки конденсатора.

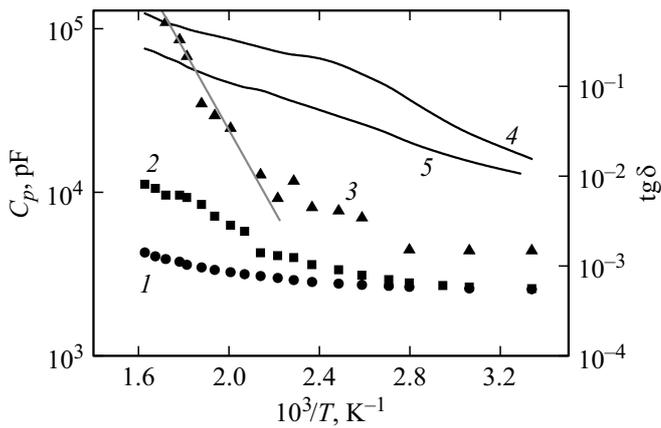
На рис. 7 на вставке приведены температурные зависимости заряда  $\Delta Q$  (1), определенного интегрированием под кривой ДВАХ, и  $I_R$  (2). Видно, что эти зависимости спрямляются в координатах Аррениуса с относительно высокой (для разных образцов от 1.0 до 1.2 eV) энергией активации (при температуре  $> 480$  K) и относительно низкой энергией активации (от 0.2 до 0.3 eV при температуре  $< 480$  K). Величина заряда  $\Delta Q$  может быть определена как площадь под гистерезисной кривой ДВАХ по формуле [9]:

$$\Delta Q = \int_0^V \frac{IdV}{\beta} - \int_V^0 \frac{IdV}{\beta}. \tag{5}$$

Предполагая равномерное распределение заряда по толщине до поляризации, оценим его поверхностную плотность по формуле

$$N = \Delta Q / qS, \tag{6}$$

где  $q$  — заряд электрона. Для высокотемпературной области концентрация не насыщалась с ростом температуры и при температуре 600 K составила  $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  для разных образцов (в предположении равномерного распределения по объему пленки максимальная концентрация была  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Оценка



**Рис. 8.** Температурные зависимости  $C_p$  (1–3) и  $\text{tg } \delta$  (4, 5) конденсатора на основе пленки YSH (толщиной 40 nm), измеренные при частотах  $f$ , Hz: 1000 (1, 5), 25 (2, 4), 0 (3).

объемной концентрации вакансий кислорода для монокристалла YSH использованного состава дает значение  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , что соответствует поверхностной концентрации  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Максимальные значения величины концентрации перезаряжающихся ловушек при 500 K в пересчете на объем дали значения  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Необходимым условием наблюдения высоких значений энергий активации ( $\sim 1 \text{ eV}$ ) являлось отсутствие шунтирования конденсатора филаментами, которое определялось отсутствием низкочастотного (в области частот ниже  $10^4 \text{ Hz}$ ) роста диэлектрических потерь [12]. Также необходимо отметить, что кривые ДВАХ были менее информативны и выявляли гораздо меньше особенностей, чем кривые ТДП, что также можно объяснить шунтирующими токами. Остаточные токи были обусловлены электрическими полями, возникшими при разделении ионов, и их температурная зависимость определялась, скорее всего, миграционной поляризацией ионов. В частности, это подтвердилось результатами измерения температурных зависимостей диэлектрических характеристик, показанными на рис. 8. Наиболее показательными из этих кривых являлась кривая КЕ (рис. 8, кривая 3). Она обнаруживала резкий рост емкости с ростом температуры (выше 490 K), который можно объяснить миграционной поляризацией ионов. При этом максимальное увеличение величины КЕ соответствовало образованию ионных областей пространственного заряда в диэлектрике толщиной до 4 nm, так как величина квазистатической емкости увеличивалась в этом диапазоне температур для пленки толщиной 40 nm в десять раз. В том же интервале температур величина КЕ меньше изменялась при толщине пленки 20 nm и больше — при 60 nm. При частотах 25 и 1000 Hz наблюдались только хвосты температурного роста емкости (кривые 1 и 2, рис. 8), так как время релаксации КЕ составляло при 600 K  $\sim 10 \text{ s}$ . На рис. 8 также показан рост диэлектрических потерь с

уменьшением частоты и ростом температуры (кривые 4 и 5, рис. 8), отражающий начало процесса ионной миграционной поляризации в диэлектрике. Заметим, что разные толщины диэлектрических слоев были выбраны для установления в них механизма ТОПЗ, для которого в определенных случаях зависимость электронного тока, обратно пропорциональная кубу толщины диэлектрического слоя, является неоспоримым доказательством его существования [22]. Однако в нашем случае такой зависимости не наблюдалось, что подтверждает наличие высокой плотности электронных ловушек в исследованных слоях [22,23].

## Заключение

Исследованы механизм токопереноса, диэлектрические свойства, параметры эквивалентной цепи, а также влияние электроформовки и резистивных переключений на эти характеристики для конденсаторов, демонстрирующих биполярное резистивное переключение, со структурой Au/YSH/TiN и разной толщиной пленок YSH (20, 40 и 60 nm). Установлено, что параметры резистивных переключений практически не зависят от толщины пленок YSH. Показано, что в механизмах токопереноса существенную роль играют многочисленные ловушки для электронов. Это обнаруживается в результатах измерения токов деполяризации, характеристик переключения ВАХ и температурных зависимостей ДВАХ. Эти ловушки могут быть связаны с кислородными вакансиями или различными состояниями кислорода в исследованных пленках. Показана высокая эффективность метода определения характеристик эквивалентной схемы замещения конденсаторов в различных состояниях для выяснения природы резистивных переключений и эффективного контроля воспроизводимости их параметров. В области высоких температур ( $> 500 \text{ K}$ ) обнаружен механизм ионной миграционной поляризации. Определены значения энергии активации ( $\sim 1 \text{ eV}$ ) и концентрации ионов  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , характерные предположительно для вакансий кислорода. Обнаружено явление переключения формованных конденсаторов из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением при понижении температуры, которое, вероятно, связано с изменениями механических напряжений в слое диэлектрика при изменении температуры.

## Финансирование работы

Работа поддержана Грантом Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (Договор № 074-02-2018-330(2)).

## Список литературы

- [1] Шука А.А. Наноэлектроника. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. 342 с.
- [2] Wong H., Iwai H. // *Microelectron. Engineer.* 2006. Vol. 83. N 10. P. 1867–1904. DOI: 10.1016/j.mee.2006.01.271
- [3] *Michelsoni R., Crippa L., Marcelli N.* Inside NAND Flash Memories. Luxembourg: Springer, 2010. 582 p. DOI: 10.1007/978-90-481-9431-5
- [4] *Перевалов Т.В., Гриценко В.А.* // УФН. 2010. Т. 180. Вып. 6. С. 587–603. [*Perevalov T.V., Gritsenko V.A.* // *Phys. Uspekhi.* 2010. Vol. 53. N 6. P. 561–575. DOI: 10.3367/UFNe.0180.201006b.0587]
- [5] *Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Islamov D.R.* // *Phys. Report.* 2016. Vol. 613. P. 1–20. DOI: 10.1016/j.physrep.2015.11.002
- [6] *Sharath S.U., Vogel S., Molina-Luna L., Hildebrandt E., Wenger C., Kurian J., Duerrschnabel M., Niermann T., Niu G., Calka P., Lehmann M., Kleebe H.-J., Schroeder T., Alff L.* // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27. N 32. P. 1700432-1–1700432-13. DOI: 10.1002/adfm.201700432
- [7] *Han R., Huang P., Zhao Y., Chen Z., Liu L., Liu X., Kang J.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. Vol. 12. N 37. P. 1–6. DOI:10.1186/s11671-016-1807-9
- [8] *Chen Y.-C., Lin C.-Y., Huang H.-C., Kim S., Fowler B., Chang Y.-F., Wu X., Xu G., Chang T.-C., Lee J.C.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. Vol. 51. N 5. P. 055108-1–055108-17. DOI: 10.1088/1361-6463/aaa1b9
- [9] *Дмитриев С.Г.* // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 6. С. 854–858. [*Dmitriev S.G.* // *Semiconductors.* Vol. 43. N 6. P. 823–827. DOI: 10.1134/S1063782609060268]
- [10] *Foster A.S., Lopez Gejo F., Shluger A.L., Nieminen R.M.* // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 174117-1–174117-13. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.174117
- [11] *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
- [12] *Тихов С.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Королев Д.С., Белов А.И., Михайлов А.Н., Тетельбаум Д.И.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 107–111. [*Tikhov S.V., Gorshkov O.N., Antonov I.N., Kasatkin A.P., Korolev D.S., Belov A.I., Mikhaylov A.N., Tetelbaum D.I.* // *Tech. Phys.* 2016. Vol. 61. N 5. P. 745–749. DOI: 10.1134/S106378421605025X]
- [13] *Tikhov S.V., Mikhaylov A.N., Belov A.I., Korolev D.S., Antonov I.N., Karzanov V.V., Gorshkov O.N., Tetelbaum D.I., Karakolis P., Dimitrakis P.* // *Microelectron. Engineer.* 2018. Vol. 187–188. P. 134–138. DOI: 10.1016/j.mee.2017.11.002
- [14] *Blanchin M.-G., Canut B., Lambert Y., Teodorescu V.S., Barau A., Zaharescu M.* // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2008. Vol. 47. N 2. P. 165–172. DOI: 10.1007/s10971-008-1758-4
- [15] *Xiong K., Robertson J.* // *Microelectron. Engineer.* 2005. Vol. 80. P. 408–411. DOI: 10.1016/j.mee.2005.04.098
- [16] *Перевалов Т.В.* // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 3. С. 421–425. DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47642.354-18 [*Perevalov T.V.* // *Phys. Sol. Stat.* 2018. Vol. 60. N 3. P. 423–427. DOI: 10.1134/S106378341803023X]
- [17] *Chiu F.-C., Lin Z.-H., Chang C.-W., Wang C.-C., Chuang K.-F., Huang C.-Y., Lee J. Yamin, Hwang H.L.* // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 034506-1–034506-4. DOI: 10.1063/1.1846131
- [18] *Choi S., Tan S.H., Li Z., Kim Y., Choi C., Chen P.-Yu, Yeon H., Yu S., Kim J.* // *Nature Materials.* 2018. Vol. 17. P. 335–340. DOI: 10.1038/s41563-017-0001-5
- [19] *Тихов С.В., Коряжкина М.Н., Горшков О.Н., Касаткин А.П., Антонов И.Н., Морозов А.И.* // Труды XXI Симпозиума „Нанопизика и наноэлектроника“ (Н.Новгород, 13–16 марта). 2017. Т. 2. С. 738–739.
- [20] *Ризаханов М.А., Гасанбеков Г.М., Шейнкман М.К.* // ФТП. 1975. Т. 9. Вып. 4. С. 779–782.
- [21] *Starschich S., Menzel S., Bottger V.* // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. P. 032903-1–032903-5. DOI: 10.1063/1.4940370
- [22] *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [23] *Берман Л.С., Лебедев А.А.* Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 176 с.