

## Деградация значения сопротивления в низкоомном состоянии в структуре на основе $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y$

© О.О. Пермьякова<sup>1,2</sup>, А.Е. Рогожин<sup>1</sup>, А.В. Мяконьких<sup>1</sup>, К.В. Руденко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, 117218 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (НИУ), 141701 Долгопрудный, Россия

E-mail: o.permyakova@phystech.edu

Поступила в Редакцию 24 августа 2023 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2023 г.

Принята к публикации 1 сентября 2023 г.

Изучен процесс резистивного переключения структуры  $\text{Pt}/\text{HfO}_2(8 \text{ нм})/\text{HfO}_x\text{N}_y(4 \text{ нм})/\text{TiN}$ , для которой характерно присутствие двух режимов резистивного переключения: биполярное резистивное переключение и комплементарное резистивное переключение. Показано, что возможно резистивное переключение без внешнего ограничения тока. Экспериментально установлено, что проводимость в низкоомном состоянии определяется механизмом тока, ограниченного пространственным зарядом. Предложена качественная модель, которая описывает переход от биполярного резистивного переключения к комплементарному резистивному переключению с помощью изменения высоты барьера Шоттки на границе металл-диэлектрик. На основе этой модели дано объяснение деградации значения сопротивления в низкоомном состоянии.

**Ключевые слова:** мемристор, оксид гафния, комплементарное резистивное переключение, биполярное резистивное переключение.

DOI: 10.61011/FTP.2023.06.56473.39k

### 1. Введение

Современные устройства памяти подошли к пределу масштабирования из-за туннельных эффектов и токов утечки через дефекты в диэлектрике. А значит, возникает потребность в новых видах памяти. Одним из перспективных устройств является RRAM (resistive random access memory) ввиду оценки возможности удержания состояния более 10 лет, высокой скорости переключения, а также возможности интеграции в кроссбар-массив [1]. Помимо использования в качестве устройства памяти, RRAM может быть использован в качестве сетки аналоговых синапсов для нейроморфных систем с энергопотреблением, сравнимым с энергопотреблением биологического синапса [2].

Элементом RRAM является мемристор — структура металл-диэлектрик-металл (МДМ). При работе мемристора происходят переключения между высокоомным (HRS) и низкоомным (LRS) состоянием сопротивления прибора. Резистивное переключение (РП) происходит за счет разрыва и восстановления токопроводящей нити. В мемристорах с анионным типом переключения токопроводящая нить образована из вакансий кислорода, например мемристоры на основе оксидов переходных металлов [3]. Для формирования токопроводящей нити в диэлектрике необходима электроформовка. Во время электроформовки кислородные вакансии образуются за счет окислительно-восстановительных реакций на границе с химически активным электродом, обладающим высоким сродством к кислороду. В настоящей работе

электрод называют инертным, если вблизи него не происходит кислородного обмена.

РП называют биполярным РП (БРП), если на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) высокоомное и низкоомное состояния хорошо различимы при низких напряжениях, а также переключение из низкоомного в высокоомное состояние и обратно происходит при разных полярностях напряжения. РП в мемристорах с одним активным слоем называют комплементарным РП (КРП), если состояния сопротивления неразличимы при низких напряжениях. С помощью КРП возможно исключить одну из основных проблем кроссбар-массива — утечку тока через соседние элементы [4]. Впервые КРП было предложено для двух антипоследовательно соединенных мемристоров с БРП, недавно была показана возможность КРП в мемристорах с одним активным слоем на основе оксида гафния:  $\text{HfO}_x$  [5],  $\text{HfAlO}_x$  [6].

Основными проблемами мемристоров являются невозпроизводимость характеристик РП и низкий ресурс перезаписи. В настоящей работе ресурсом перезаписи называют количество циклов резистивного переключения до того, как высокоомные и низкоомные состояния мемристора перестанут быть различимы. Несмотря на то что были показаны мемристоры с высоким ресурсом перезаписи, более  $10^{11}$  циклов переключения, эти данные обычно приводят для единичных устройств [7]. Как правило, отмечают деградацию значения сопротивления в низкоомном состоянии [8]. Понимание процессов деградации значения сопротивления в низкоомном состоянии важно для увеличения надежности РП мемристора.

В настоящей работе был исследован процесс резистивного переключения мемристоров на основе оксида гафния, а также продемонстрирована связь между снижением ресурса перезаписи и переходом от БРП к КРП. Для исследования этой связи методом плазмо-стимулированного атомно-слоевого осаждения была сформирована асимметричная структура Pt/HfO<sub>2</sub>(8нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4нм)/TiN. В работе приведены исследования отдельных устройств структуры с быстрой деградацией значения сопротивления низкоомного состояния к значению сопротивления высокоомного состояния. С помощью исследования механизмов проводимости в низкоомном состоянии показано, что снижение ресурса перезаписи мемристора и переход от БРП к КРП связаны с рекомбинацией положительно заряженных вакансий кислорода с ионами кислорода на границе с химически активным электродом.

## 2. Методика эксперимента

Методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения была сформирована структура Pt/HfO<sub>2</sub>(8нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4нм)/TiN. В качестве прекурсоров для HfO<sub>2</sub> и HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> использовались ТЕМАН (Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium) и пары воды или плазма водорода соответственно. Структура формировалась при температуре 350°C. Верхние электроды были сформированы методом магнетронного распыления платины через теньовую маску. Площадь верхнего электрода составляла  $0.0360 \pm 0.0015 \text{ мм}^2$ .

Измерение ВАХ проводилось с помощью платы генератора импульсов 4205-PG2 и цифрового осциллографа 4200-SCP2, встроенных в параметрический анализатор Keithley 4200-SCS. Во время всех измерений общий нижний электрод был заземлен. Во время квазистатических измерений подавались импульсы с длительностью  $5 \cdot 10^{-7}$  с от  $-2.0$  до  $2.5$  В с шагом  $0.1$  В. Ресурс перезаписи мемристора был измерен с помощью импульсов постоянной амплитуды  $-2.0$  В при РП в низкоомное состояние сопротивления,  $2.5$  В при переключении в высокоомное состояние сопротивления и  $0.4$  В при чтении значения сопротивления, длительность каждого импульса составляла  $5 \cdot 10^{-7}$  с.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Для образования токопроводящего филамента в исследуемой структуре необходима электроформовка, среднее напряжение электроформовки составляло  $-7.7$  В. На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) для БРП и для резистивного переключения после деградации значения сопротивления низкоомного состояния, который подобен КРП. Типичные напряжения переключения до исчерпания ресурса перезаписи составляли  $-0.83 \pm 0.9$  и  $0.89 \pm 0.5$  В для

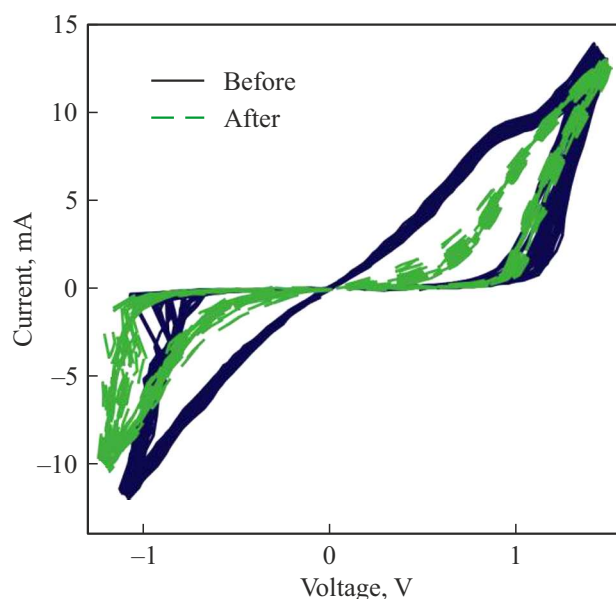


Рис. 1. ВАХ резистивного переключения в структуре Pt/HfO<sub>2</sub>(8 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 нм)/TiN.

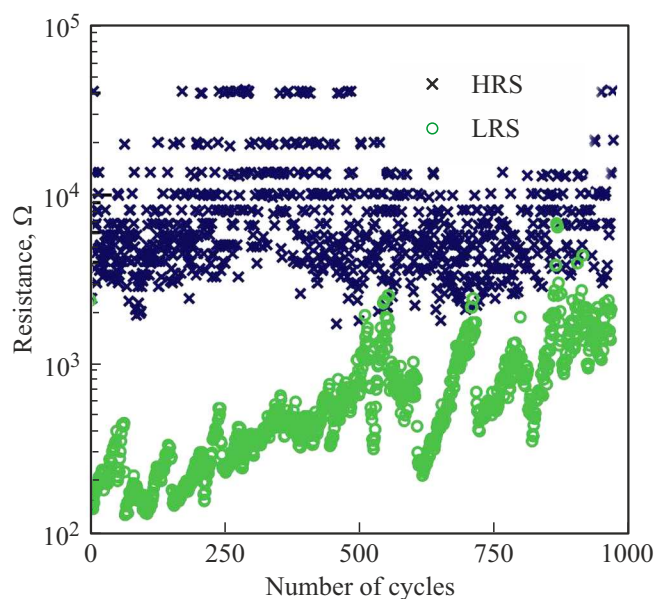
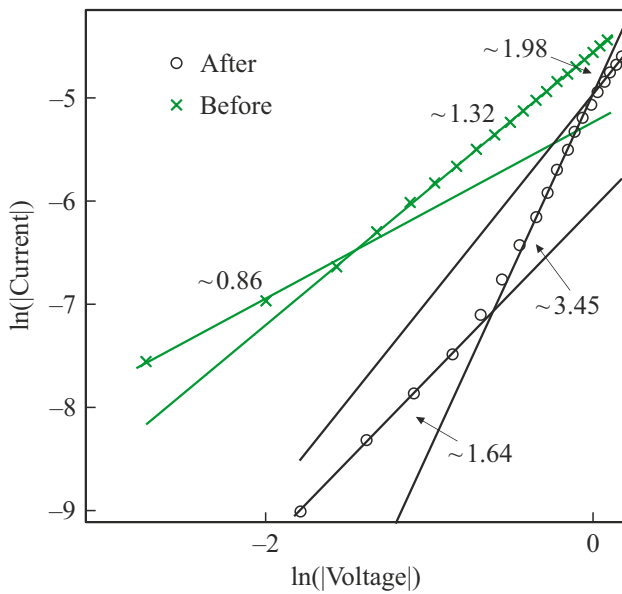


Рис. 2. Измерение ресурса перезаписи структуры Pt/HfO<sub>2</sub>(8 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 нм)/TiN с быстрой деградацией значения сопротивления в низкоомном состоянии. Синий крест — значение сопротивления в высокоомном состоянии, зеленый круг — значение сопротивления в низкоомном состоянии. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

переключений в низкоомное и высокоомное состояние соответственно.

График испытания ресурса перезаписи представлен на рис. 2. Постепенная деградация значения сопротивления низкоомного состояния начинается с 170 цикла переключения, и первый раз состояния сопротивления стано-



**Рис. 3.** Исследование проводимости в низкоомном состоянии для структуры Pt/HfO<sub>2</sub>(8 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 нм)/TiN.

ваются неразличимы на 500 цикле РП. Не все приборы исследуемой структуры так быстро деградировали, но в данной работе был исследован механизм снижения ресурса перезаписи, поэтому рассмотрен этот элемент структуры.

Для изучения процессов резистивного переключения и уменьшения ресурса перезаписи в структуре Pt/HfO<sub>2</sub>(8 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 нм)/TiN был проведен анализ механизмов проводимости в низкоомном состоянии, которые заметно отличаются при переходе от одного типа резистивного переключения к другому (рис. 1). В результате анализа механизмов проводимости мы определили, что основным механизмом проводимости в низкоомном состоянии для обоих режимов резистивного переключения является ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ).

В низкоомном состоянии механизм проводимости изучался при отрицательном напряжении, чтобы исключить влияние процесса переключения в высокоомное состояние. Для КРП без ограничения тока был обнаружен переход от механизма ТОПЗ в режиме незаполненных ловушек ( $I \propto V^{3.45}$ ) [9] к ТОПЗ при полном заполнении ловушек ( $I \propto V^{1.98}$ ) (рис. 3) [10]. Линейная зависимость логарифма тока от логарифма напряжения, наблюдаемая при ТОПЗ при низких напряжениях, не наблюдалась из-за погрешности импульсных измерений при токах меньше 70 мкА. При БРП также наблюдается линейная зависимость в двойном логарифмическом масштабе, однако наклон кривой  $\sim 1.32$  не соответствует механизмам ТОПЗ. Аппроксимация такой зависимости с помощью ТОПЗ возможна, если предположить наличие барьера Шоттки у катода [11]. Таким образом, КРП наблюдается при минимальном значении высоты барьера Шоттки

или его отсутствии, а БРП — при наличии барьера Шоттки у катода. Для того чтобы указать значение барьера Шоттки, при котором происходит переход между двумя режимами РП, необходимы дополнительные исследования.

Мы предполагаем, что изменение высоты барьера на границе металл-диэлектрик происходит за счет изменения концентрации положительно заряженных вакансий вблизи границы [12]. Этот эффект похож на увеличение барьера Шоттки на границе металл-полупроводник при увеличении концентрации акцепторной примеси в полупроводнике [13]. Таким образом, увеличение значения высоты барьера Шоттки связано с таким положением квазиуровня Ферми, при котором вакансии вблизи границы являются положительно заряженными [14]. В этом случае постепенный рост значения сопротивления в низкоомном состоянии связан с уменьшением количества положительных вакансий вблизи границы с активным электродом. Исходная структура формировалась асимметричной, причем вблизи границы HfO<sub>2</sub>/Pt вакансий меньше, а возникновение новых мало вероятно в силу их высокой энергии образования на этой границе [14]. Уменьшение количества положительно заряженных вакансий вблизи границы TiN/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> может происходить двумя основными путями: 1) за счет рекомбинации вакансий кислорода с ионами кислорода у активного электрода (TiN); 2) за счет миграции положительно 2+ заряженных вакансий к противоположной границе HfO<sub>2</sub>/Pt. Из-за постепенного истощения ресурса перезаписи мемристора (рис. 2) наиболее вероятен первый вариант. Ранее экспериментально была показана зависимость механизма переключения мемристора от толщины кислородно-обменного слоя для мемристоров на основе HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [15]. КРП наблюдалось при полном окислении кислородно-обменного слоя при толщине 5 нм, а БРП — при толщине кислородно-обменного слоя > 15 нм. При помощи моделирования авторы устанавливают, что переход от БРП к КРП определяется асимметрией работ выхода у электродов. Однако описание уменьшения ресурса перезаписи мемристора в рамках этой модели является более сложным при рассмотрении одиночной структуры, так как необходимо показать изменение работы выхода электрода во время работы мемристора.

#### 4. Заключение

В работе с помощью анализа механизмов проводимости исследуется переход от БРП к КРП. Проведен анализ деградации значения сопротивления в низкоомном состоянии. Экспериментально показано, что проводимость в низкоомном состоянии при КРП определяется ТОПЗ. При БРП проводимость в низкоомном состоянии также определяется ТОПЗ, но с выпрямляющим контактом, который возникает из-за аккумуляции положительно заряженных вакансий вблизи активного электрода. На

основе построенной модели делается вывод о том, что снижение ресурса перезаписи мемристорной структуры происходит за счет рекомбинации положительно заряженных вакансий кислорода с ионами кислорода на границе с активным электродом.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Министерства образования и науки РФ по теме № FFNN-2022-0019.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Q. Xia, J.J. Yang. *Nature Materials*, **18**, 309 (2019).
- [2] D. Liu, H. Yu, Y. Chai. *Adv. Intell. Syst.*, **3**, 2000150 (2021).
- [3] B. Mohammad, M.A. Jaoude, V. Kumar, D.M. Al Homouz, H.A. Nahla, M. Al-Qutayri, N. Christoforou. *Nanotechnol. Rev.*, **5**, 311 (2016).
- [4] A. Chen. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **62**, 2845 (2015).
- [5] S.U. Sharath, S. Vogel, L. Molina-Luna, E. Hildebrandt, C. Wenger, J. Kurian, M. Duerrschnebel, T. Niermann, G. Niu, P. Calka, M. Lehmann, H.-J. Kleebe, T. Schroeder, L. Alff. *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1700432 (2017).
- [6] J. Choi, S. Kim. *Coatings*, **10**, 765 (2020).
- [7] M. Lanza, R. Waser, D. Ielmini, J.J. Yang, L. Goux, J. Suñe, A.J. Kenyon, A. Mehonic, S. Spiga, V. Rana, S. Wiefels, S. Menzel, I. Valov, M.A. Villena, E. Miranda, X. Jing, F. Campabadal, M.B. Gonzalez, F. Aguirre, F. Palumbo, K. Zhu, J.B. Roldan, F.M. Puglisi, L. Larcher, T.-H. Hou, T. Prodromakis, Y. Yang, P. Huang, T. Wan, Y. Chai, K.L. Pey, N. Raghavan, S. Dueñas, T. Wang, Q. Xia, S. Pazos. *ACS Nano*, **15**, 17214 (2021).
- [8] A.B. Фадеев, К.В. Руденко. *Микроэлектроника*, **50**, 347 (2021).
- [9] P. Mark, W. Helfrich. *J. Appl. Phys.*, **33**, 205 (1962).
- [10] F.-C. Chiu. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2014**, 578168 (2014).
- [11] A. Röhr, D. Moia, S.A. Haque, T. Kirchartz, J. Nelson. *J. Phys. Condens. Matter*, **30**, 105901 (2018).
- [12] O.O. Permiakova, A.E. Rogozhin, A.V. Miakonkikh, E.A. Smirnova, K.V. Rudenko. *Microelectron. Eng.*, **275**, 111983 (2023).
- [13] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) кн. 1.
- [14] Y. Guo, J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 223516 (2014).
- [15] A. Schonhals, D. Wouters, A. Marchewka, T. Breuer, K. Skaja, V. Rana, S. Menzel, R. Waser. 2015 IEEE Int. Memory Workshop (IMW) (2015).

### Low resistance state degradation during endurance measurements in HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-based structures

O.O. Permyakova<sup>1,2</sup>, A.E. Rogozhin<sup>1</sup>,  
A.V. Myakonkikh<sup>1</sup>, K.V. Rudenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Valiev Institute of Physics and Technology  
Russian Academy of Sciences,  
117218 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Moscow Institute of Physics and Technology  
(National Research University),  
141701 Dolgoprudny, Russia

**Abstract** The mechanism of resistive switching in Pt/HfO<sub>2</sub>(8 nm)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 nm)/TiN structures, in which there are two resistive switching modes: bipolar resistive switching and complementary resistive switching. We demonstrate that resistive switching without external current compliance is possible. It is shown experimentally that the conductivity in the low-resistance state corresponds to the space-charge-limited current. A qualitative model is proposed that describes the transition from bipolar resistive switching to complementary resistive switching using Schottky barrier modulation at the metal-insulator interface. Based on this model, an explanation is given for the degradation of the low-resistance state during endurance measurements.