

УДК 538.935

**МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В ДИЭЛЕКТРИКАХ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ И ОСНОВАННЫХ НА НИХ
ЭЛЕМЕНТАХ РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТИ***

Д. Р. Исламов^{1, 2}, В. А. Гриценко^{1, 2}, Ч. Х. Ченг³, А. Чин⁴

¹*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*

²*Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

³*Department of Mechatronic Technology, National Taiwan Normal University,
Taipei, 106, Taiwan ROC*

⁴*National Chiao Tung University,*

Hsinchu, 300, Taiwan ROC

E-mail: damir@isp.nsc.ru

Проанализированы вольт-амперные характеристики тонких диэлектрических плёнок HfO_x в структурах $p\text{-Si}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$. Экспериментальные результаты сравнивались с различными теоретическими моделями: моделью ионизации ловушек Пула — Френкеля, многофононной моделью ионизации ловушек и эффектом Шоттки на границе раздела Ni/HfO_x . Показано, что несмотря на хорошее качественное описание экспериментальных результатов всеми моделями, количественно данные описываются только многофононной моделью ионизации ловушек.

Ключевые слова: аморфные плёнки, диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, оксид гафния.

Введение. Уменьшение линейных размеров элементов памяти приводит к тому, что оксид кремния, который на протяжении полувека применялся в качестве подзатворного диэлектрика в кремниевых полевых транзисторах, уже не может обеспечить технологические потребности производства. Поэтому диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью вытесняют оксид кремния в элементах памяти [1]. Использование таких диэлектриков сопровождается проблемами накопления заряда на ловушках и большими токами утечки по сравнению с количеством электронов под затвором. Предполагается, что в качестве ловушек, ответственных за накопление заряда в оксиде гафния, выступают вакансии кислорода [2]. Благодаря высокой скорости перепрограммирования ячейки (~ 10 нс) и большому количеству циклов перепрограммирования (10^6 – 10^{12}) последнее время интенсивно разрабатывается резистивная память (ReRAM) [3–5] как альтернатива флэш-памяти на основе плавающего затвора и нитрида кремния. Принцип действия резистивной памяти заключается в обратимом изменении сопротивления при приложении импульса напряжения. Общепринятая современная точка зрения состоит в том, что переключение резистивного элемента памяти обусловлено образованием и аннигиляцией вакансий кислорода [2, 6]. Вакансия кислорода также выступает в роли ловушки носителей заряда и играет ключевую роль при переносе заряда в диэлектриках. Для создания наиболее оптимальных устройств ReRAM и полного понимания механизма перепрограммиро-

*Работа выполнена при поддержке РАН (проект № 24.18) и Национального научного совета Тайваня (проект № NSC-100-2923-E-009-002-MY3).

вания ячейки ReRAM необходимо всесторонне изучить транспортные свойства активной диэлектрической среды запоминания.

В настоящее время известно несколько моделей переноса заряда в диэлектриках, в основе которых лежит ионизация ловушек. На рис. 1 схематично представлены следующие сценарии переноса заряда в диэлектриках: *a* — ионизация изолированной кулоновской ловушки по механизму Френкеля, который заключается в понижении энергетического барьера при приложении электрического поля [7]; *b* — перескок между перекрывающимися кулоновскими центрами при понижении энергетического барьера в электрическом поле, так называемый эффект Пула [8, 9]; *c* — многофононная ионизация изолированной нейтральной ловушки (т. е. при низкой концентрации ловушек N) [10]; *d* — фонон-ассистированное туннелирование заряда между перекрывающимися ловушками при высоком значении N [11]. Также электрический ток может лимитироваться эмиссией электронов из металла в диэлектрик. На рис. 1, *e* изображён эффект Шоттки — снижение энергетического барьера для электронов при приложении электрического поля [12]. В работе [13] была предпринята попытка учесть эффект локализации электронов в диэлектрической плёнке, однако в ней не отражена экспоненциальная зависимость вероятности ионизации от электрического поля, которая наблюдается в эксперименте. Экспоненциальную зависимость вероятности ионизации ловушки предсказывают как эффект Френкеля, так и многофононная ионизация ловушек.

В научной литературе можно встретить ряд работ, посвящённых изучению механизма переноса заряда в диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью, где авторы качественно сравнивают экспериментальные результаты с моделями Пула — Френкеля без численного сравнения свойств образцов и плёнок, таких как концентрация ловушек N , частотный фактор ν , относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ . Однако, если провести все вычисления до конца, получаются нефизичные значения этих параметров — либо слишком высокие, либо слишком низкие.

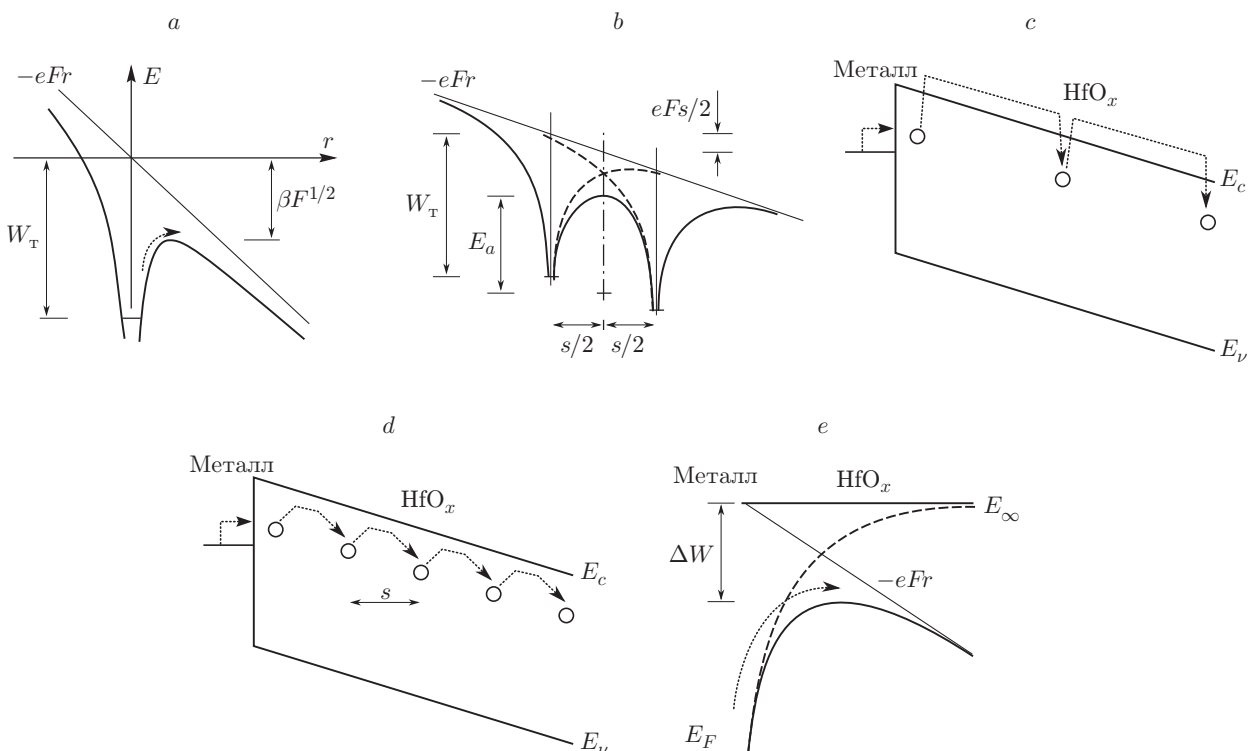


Рис. 1. Модели переноса заряда в диэлектриках (пояснения в тексте)

В настоящее время HfO_x активно изучается как перспективный материал в качестве запоминающей среды ReRAM. Цель предлагаемой работы — исследование механизмов транспорта в HfO_x и сравнение экспериментальных результатов с расчётными в рамках моделей, предсказывающих локализацию ловушек и экспоненциальную зависимость ионизации ловушек от электрического поля, т. е. с моделями Пула — Френкеля и многофононной ионизации ловушки.

Методика эксперимента. Исследуемые в данной работе плёнки HfO_x выращивались методом физического осаждения на подложках Si *p*- и *n*-типа. Толщины плёнок HfO_x составляли 8–20 нм. Структурный анализ выявил аморфную структуру выращенных плёнок HfO_x . Сверху напылялся тонкий слой Ni в качестве электрического контакта круглой формы радиусом 70 мкм для транспортных измерений. Эффект ReRAM изучался в структурах Si/TaN/ HfO_x (8 нм)/Ni. Вольт-амперные (I - U) характеристики измерялись при температурах $-40 \dots +200$ °C.

Сравнение экспериментальных данных с расчётными. Вольт-амперные характеристики тонких плёнок HfO_x при различных температурах представлены на рис. 2. Анализ экспериментальных результатов показал, что они могут быть качественно интерпретированы в рамках моделей Пула — Френкеля. Однако вычисленное значение частотного фактора $\nu \sim 10^{21} \text{ с}^{-1}$ при $T = -40$ °C намного превышает характерное значение $W_T/h \sim 1 \text{ эВ}/h \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$ [7], а вычисленное значение относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty = 10$ намного превышает значение относительной диэлектрической проницаемости оксида гафния $\epsilon_\infty(\text{HfO}_2) = 4$. Здесь и далее W_T — энергия термической ионизации ловушки, h — постоянная Планка.

Многофононная ионизация ловушек не описывает экспериментальные данные из-за различного наклона в координатах $\log(I)$ - U при различных температурах.

В отличие от эффекта Френкеля полученное в рамках эффекта Шоттки значение относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty = 2,5$ отличается от $\epsilon_\infty(\text{HfO}_2)$ в меньшую сторону. Расчётный ток на несколько порядков превышает экспериментально измеренные

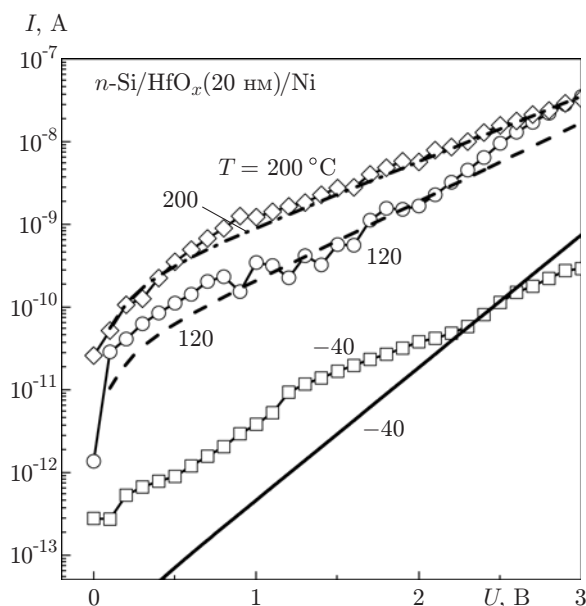


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и расчётные (линии) вольт-амперные характеристики структуры p -Si/ HfO_x (20 нм)/Ni при температурах -40 , 120 и 200 °C. Расчёт проводился в рамках модели фонон-ассистированного туннелирования заряда между ловушками [11]

величины, т. е. эффект Шоттки количественно не описывает экспериментальные данные несмотря на качественное согласие.

Фонон-ассистированное туннелирование между ловушками [5]

$$J = eN^{2/3}\nu,$$

$$\nu = 2 \frac{\sqrt{\pi} \hbar W_T}{m^* s^2 \sqrt{2(W_{\text{опт}} - W_T)}} \exp\left(-\frac{W_{\text{опт}} - W_T}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2s\sqrt{2m^*W_T}}{\hbar}\right) \cdot \sinh\left(\frac{eFs}{2kT}\right), \quad (1)$$

достаточно хорошо представляет экспериментальные I - U характеристики как качественно, так и численно. Здесь e — заряд электрона; $\hbar = h/2\pi$; $s = N^{-1/3}$ — характерное расстояние между ловушками; k — постоянная Больцмана; F — электрическое поле в диэлектрике. Процедура многопараметрической подгонки (1) позволяет получить значения термической энергии ионизации ловушки в HfO_x $W_T = 1,25$ эВ, оптической энергии ловушки $W_{\text{опт}} = 2,5$ эВ, эффективной массы $m^* = 0,1m_e$, $N = 4 \cdot 10^{19}$ см^{-3} , оценить частотный фактор $\nu \sim 10^{14}$ с^{-1} . Расчётные зависимости показаны на рис. 2 линиями различного вида.

Вольт-амперные характеристики структуры $\text{Ni}/\text{HfO}_x/\text{TaN}$ при различных температурах представлены на рис. 3. Приведённые зависимости имеют характерный гистерезис, что свидетельствует о переключении из состояния с высоким сопротивлением (HRS — High Resistive State) в состояние с низким сопротивлением (LRS — Low Resistive State) при приложении импульса напряжения. Приложение напряжения с противоположной полярностью переключает систему из LRS в HRS, т. е. возможно использование структуры $\text{Ni}/\text{HfO}_x/\text{TaN}$ в элементах ReRAM. Состояние с высоким сопротивлением HRS хорошо описывается моделью фонон-ассистированного туннелирования заряда между ловушками. Как и ранее, экспериментальные данные могут быть интерпретированы в рамках других моделей, но количественного согласия нет. Результат моделирования зависимостей I - U со-

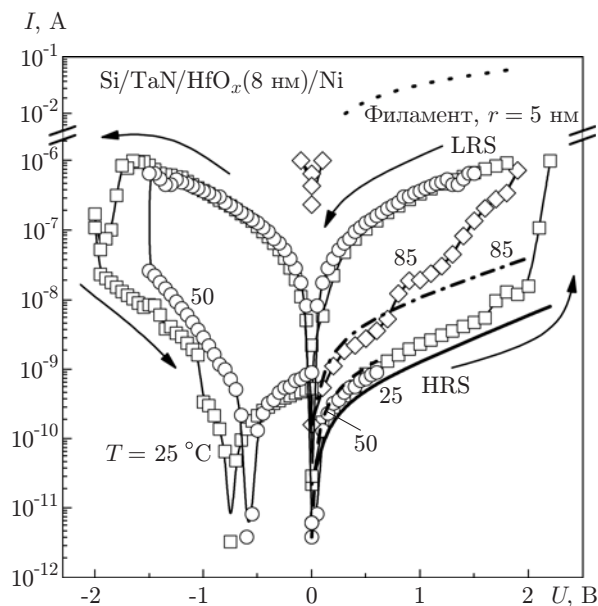


Рис. 3. Экспериментальные вольт-амперные характеристики гистерезиса (символы) в структурах $\text{Ni}/\text{HfO}_x(8 \text{ нм})/\text{TaN}$ и моделирование состояния с высоким сопротивлением в рамках модели фонон-ассистированного туннелирования заряда между ловушками (линии) при температурах 25, 50, 85 °С

стояния HRS при различных температурах также показан на рис. 3 линиями различного вида.

За рамками предлагаемой работы остаются вопросы о механизмах формирования состояния LRS. Открытым остаётся вопрос об описании состояния LRS. На сегодняшний день общепринята точка зрения, что это состояние обусловлено формированием проводящих нитей (филаментов), или нанопроволочек [14, 15] диаметром ~ 10 нм. Тем не менее расчётный ток через такую нить значительно превышает экспериментальные значения (точечная линия в верхней правой части рис. 3). Авторы полагают, что данное состояние формируется образованием вакансий кислорода, но химический состав филаментов не Hf, как отмечается в [14, 15], а HfO_x с $x \ll 1$. Более детальное описание этого состояния требует дополнительных исследований.

Также остаётся дискуссионным вопрос о роли дырок. Представленные результаты моделирования учитывали только вклад электронов. Однако ранее было показано, что транспорт в тонких плёнках HfO_x биполярный, т. е. осуществляется как электронами, так и дырками [16].

Заключение. В предлагаемой работе приведены результаты экспериментального изучения механизма транспорта в тонких плёнках HfO_x . Экспериментальные данные сравнивались с пятью различными моделями ионизации ловушек. Показано, что все представленные модели качественно описывают экспериментальные данные, но количественное согласие достигается только с моделью фонон-ассистированного туннелирования заряда между ловушками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Robertson J.** High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors // Rep. Prog. Phys. 2006. **69**, N 2. P. 327–396.
2. **Gillen R., Robertson J., Clark S. J.** Electron spin resonance signature of the oxygen vacancy in HfO_2 // Appl. Phys. Lett. 2012. **101**, N 10. 102904.
3. **Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S.** The missing memristor found // Nature. 2008. **453**. P. 80–83.
4. **Yang J. J., Pickett M. D., Li X. et al.** Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices // Nature Nanotechnol. 2008. **3**, N 7. P. 429–433.
5. **Borghetti J., Snider G. S., Kuekes P. J. et al.** ‘Memristive’ switches enable ‘stateful’ logic operations via material implication // Nature. 2010. **464**. P. 873–876.
6. **Lee M.-J., Lee C. B., Lee D. et al.** A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}/\text{TaO}_{2-x}$ bilayer structures // Nature Mater. 2011. **10**. P. 625–630.
7. **Frenkel J.** On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors // Phys. Rev. 1938. **54**, N 8. P. 647–648.
8. **Hill R. M.** Poole-Frenkel conduction in amorphous solids // Phil. Mag. 1970. **23**, N 181. P. 59–86.
9. **Ielmini D.** Threshold switching mechanism by high-field energy gain in the hopping transport, of chalcogenide glasses // Phys. Rev. B. 2008. **78**, N 3. 035308.
10. **Makram-Ebeid S., Lannoo M.** Quantum model for phonon-assisted tunnel ionization of deep levels in a semiconductor // Phys. Rev. B. 1982. **25**, N 10. P. 6406–6424.
11. **Насыров К. А., Гриценко В. А.** Перенос заряда в диэлектриках туннелированием между ловушками // ЖЭТФ. 2011. **139**, № 4. С. 1–10.
12. **Schottky W.** Über den Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomsonschen Bildkraft, auf die Elektronenemission der Metalle // Physik. Zeitsch. 1914. **15**. S. 872–878.

13. **Косцов Э. Г.** Переходные токи в диэлектрике, содержащем центры захвата электронов // Автометрия. 1978. № 1. С. 85–91.
14. **Bersuker G., Gilmer D. C., Veksler D. et al.** Metal oxide RRAM switching mechanism based on conductive filament microscopic properties // IEEE Intern. Electron Devices Meeting. San Francisco, USA, 6–8 Dec., 2010. P. 456–459 (19.6.1–19.6.4).
15. **Hou T.-H., Lin K.-L., Shieh J. et al.** Evolution of RESET current and filament morphology in low-power HfO₂ unipolar resistive switching memory // Appl. Phys. Lett. 2011. **98**, N 10. 103511.
16. **Islamov D. R., Gritsenko V. A., Cheng C. H., Chin A.** Bipolar conductivity in amorphous HfO₂ // Appl. Phys. Lett. 2011. **99**. N 7. P. 072109–072111.

Поступила в редакцию 2 июля 2013 г.
