

Моделирование резистивного переключения и процесса электроформовки в структуре Pt/HfO₂/TaN с помощью метода Монте-Карло

О.О. Пермякова^{1,2}, А.В. Мяконьких¹, К.В. Руденко¹, А.Е. Рогожин¹

¹Физико-технологический институт имени К.А. Валиева РАН, Нахимовский проспект 34, корп. 1, Москва, Россия, 117218

²Московский физико-технический институт (ГУ), Институтский переулок 9, Долгопрудный, Россия, 141701

Аннотация. В работе представлено моделирование формирования резистивного переключения в структуре Pt/HfO₂/TaN. Предполагается, что на границе с активным электродом происходит диффузия, т.е. рассматривается структура Pt/HfO₂(4нм)/TaOX(1нм)/TaN. Энергии активации для нестехиометричного оксида тантала выбраны близкими к энергиям активации TaO₂. Показано, что начало пробоя происходит при достижении характерного значения напряженности электрического поля внутри структуры, а не значения температуры. Приведены результаты моделирования для скорости изменения напряжения 0.5 В/с. При этом проводящий канал имеет коническую форму с вершиной у активного электрода.

1. Введение

В последнее время возрос интерес к ReRAM памяти, в качестве альтернативы DRAM памяти в связи с приближением к пределу ее масштабирования. Ячейка ReRAM обычно имеет два возможных состояния, различающиеся значением сопротивления: низкоомное и высокоомное. Переход из одного состояния в другое происходит при протекании тока через структуру, данный процесс называют резистивным переключением. Одно из возможных объяснений резистивного переключения – образование проводящего канала (филамента) внутри слоя изолятора, в частности, для OxRAM, считается, что такой канал образуют вакансии кислорода [1].

В данной работе проводится трехмерное моделирование методом Монте-Карло резистивного переключения в слое Pt/HfO₂/TaN с толщиной оксида 5 нм. При моделировании учитывалось только движение вакансий. Программа моделирования была реализована на языке python. Для расчета напряженности электрического поля и температуры внутри структуры использовался метод конечных объемов. Приведено сравнение результатов моделирования с результатами измерений для структур Pt/HfO₂(10нм)/TaN(5нм)/TiN, полученных с помощью атомно-слоевого осаждения.

2. Построение модели

В работе рассматривается механизм образования резистивного переключения в структуре Pt/HfO₂/TaOX(1нм)/TaN. Считается, что в структуре металл-оксид-металл резистивное

переключение происходит из-за образования проводящего канала, состоящего из вакансий кислорода, внутри слоя оксида [1]. Поэтому для моделирования мемристорного эффекта необходимо рассмотрение механизмов генерации, рекомбинации и движения вакансий внутри структуры.

Образование вакансий внутри слоя оксида во время резистивного переключения в основном происходит за счет образования пар Френкеля [1]. Энергию, необходимую для генерации кислородных вакансий внутри объема оксида гафния оценивалась с помощью ab-initio моделирования и составляет 7.45 эВ [2], а на границе с активным электродом - 1.1 эВ [3]. Предполагалось, что образование вакансий кислорода возможно только на границе TaO_x/TaN с последующей диффузией внутри объема HfO₂.

Для расчетов применялась пространственно однородная кубическая расчетная сетка в объеме оксида. Размер элемента сетки - 0,5 нм, поскольку постоянные решетки для моноклинного оксида гафния имеют близкое к этому значение [4]. Предполагалось, что генерация, рекомбинация и диффузия вакансий происходит в объеме элемента сетки, напряженность электрического поля и распределение температуры также рассчитываются внутри элемента сетки (cell-centered FVM).

На первом этапе моделирования задается расчетная сетка с небольшим количеством кислородных вакансий, такие дефекты могут образоваться, например, вблизи границ зерен [1]. Затем рассчитывается напряженность электрического поля внутри слоя оксида. После чего, согласно TAT (trap-assisted tunneling – туннелирования с помощью ловушек) модели, определяется ток, проходящий через оксидный слой. Следом, рассчитывается распределение температуры внутри структуры. На основании полученных распределений температуры и напряженности электрического поля находятся частоты образования дефектов, которые используются для получения значений вероятности образования дефектов, такие частоты используются в методе Монте-Карло. Результатом применения метода Монте-Карло является новое распределение вакансий в объеме диэлектрика. Моделирование повторяется до тех пор, пока не образуется проводящий канал из вакансий от одного электрода до другого.

Ниже приведены методы расчета напряженности электрического поля и распределения температуры внутри оксидного слоя [5]. Параметры, использованные в модели, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры, использованные в модели.

Параметр	Описание	Значение
E_G	Энергия необходимая для генерации вакансии	1.1 эВ
E_R	Энергия необходимая для рекомбинации вакансии	1.3 эВ
E_D	Энергия необходимая для диффузии вакансии в HfO ₂ TaO _x	0.71 эВ
		0.59 эВ
f_0	Фононная частота	10 ¹³ Гц
a	Постоянная решетки	0.5 нм
ρ_{HfO_2}	Плотность HfO ₂	9680 Кг/м
ρ_{TaN}	Плотность TaN	13700 Кг/м
ρ_{TaO_x}	Плотность TaO _x	8180 Кг/м
C_{HfO_2}	Теплоемкость HfO ₂	120 Дж/(кг·К)
C_{TaN}	Теплоемкость TaN	205 Дж/(кг·К)
C_{TaO_x}	Теплоемкость TaO _x	293 Дж/(кг·К)
k_{HfO_2}	Теплопроводность HfO ₂	1.1 Вт/(м·К)
k_{TaN}	Теплопроводность TaN	7.95 Вт/(м·К)
k_{TaO_x}	Теплопроводность TaO _x	9.6 Вт/(м·К)

2.1. Динамика вакансий внутри оксида

Для описания динамики вакансий принимаются частоты возникновения событий (генерация, рекомбинация, диффузия) в единицу времени:

$$R_G = f_0 \exp\left(\frac{E_G - aqE}{k_b T}\right) \quad (1)$$

$$R_R = f_0 \exp\left(\frac{E_R - aqE}{k_b T}\right) \quad (2)$$

$$R_D = f_0 \exp\left(\frac{E_D - aq\nabla V_{ij} - k_b a \nabla T}{k_b T}\right) \quad (3)$$

где R_G , R_R и R_D – частоты генерации, рекомбинации и диффузии соответственно; E_G , E_R и E_D – энергия активации для генерации, рекомбинации и диффузии соответственно; E – локальное электрическое поле; ∇T – градиент температуры; a – постоянная решетки; q – элементарный заряд; k_b – постоянная Больцмана.

Как только определены частоты событий можно найти вероятность соответствующих событий [6]:

$$p = 1 - \exp(-R \cdot dt) \quad (4)$$

где p – вероятность события, R – скорость события, dt – рассматриваемый отрезок времени. Шаг по времени изменяется как [7]:

$$dt = -\frac{\ln(RND)}{\Sigma R} \quad (5)$$

где dt – шаг по времени, ΣR – сумма скоростей всех происходящих событий, RND – случайное число от 0 до 1.

2.2. Расчет напряженности электрического поля внутри оксида

Распределение потенциала в структуре находится с помощью уравнения Пуассона, которое решается с помощью метода конечных объемов:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (6)$$

где φ – электрический потенциал, ρ – плотность заряда, ε – диэлектрическая постоянная среды.

Для решения уравнения (6) используется метод конечных объемов для стационарного уравнения диффузии [8] при этом на границе с электродами задаются граничные условия Дирихле, то есть предполагается, что потенциал на электродах равен прикладываемому к ним напряжению. Также считается, что вакансии достигшие электрода из Pt имеют равный данному электроду потенциал, а значит, такие вакансии являются источником потенциала.

2.3. Расчет распределения температуры внутри оксида

Распределение температуры внутри структуры находится с помощью нестационарного уравнения теплопроводности (7). Нестационарное уравнение выбрано поскольку при почти сформированном канале температура в структуре резко возрастает по сравнению с предыдущим состоянием при использовании стационарного уравнения теплопроводности.

$$c_p(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\frac{\delta T(\mathbf{r},t)}{\delta t} - \nabla[k(\mathbf{r})\nabla T(\mathbf{r},t)] = \frac{j^2(\mathbf{r},t)}{\sigma(\mathbf{r})} \quad (7)$$

где $c_p(\mathbf{r})$ – локальная теплоемкость, $\rho(\mathbf{r})$ – плотность вещества, $k(\mathbf{r})$ – теплопроводность материала, $j(\mathbf{r},t)$ – локальная плотность тока и $\sigma(\mathbf{r})$ – локальная проводимость внутри структуры.

Для решения уравнения (7) используется неявная схема метода конечных объемов с первым порядком точностью по времени. В отличие от явной схемы метода конечных объемов и

метода Кранка-Никольсона, неявная схема безусловно стабильна относительно размера временного шага [9]. На все границы сторон расчетной сетки применяются условия Дирихле, а именно их температура равна 300 К.

3. Результаты моделирования

Результаты моделирования процесса формовки для структуры $\text{Pt}/\text{HfO}_2(4\text{нм})/\text{TaO}_x(1\text{нм})/\text{TaN}$ представлены на рисунках 1 и 2. В данном случае считается, что положительное напряжение прикладывается к нижнему электроду, который и является активным, при этом скорость изменения напряжения 0.5 В/с. Из ВАХ процесса формовки (рисунок 1) видно, что напряжение пробоя для структуры с толщиной оксида 5 нм составляет 0.88 В. Характерной точкой В показано достижение напряжения при котором образуется мягкий пробой максимальной температура в структуре при это достигает значения 316.6 К, а значит пробой происходит при достижении характерного напряжения пробоя, а не температуры

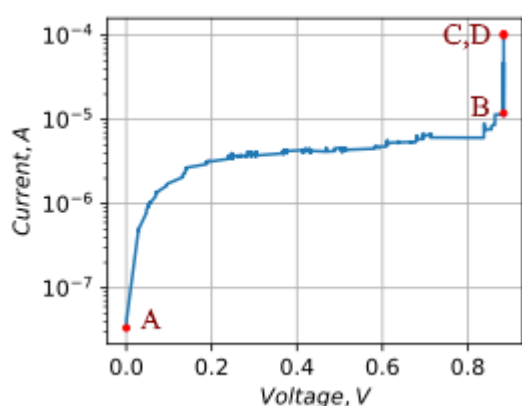


Рисунок 1. ВАХ процесса формовки структуры. $\text{Pt}/\text{HfO}_2(4\text{нм})/\text{TaO}_x(1\text{нм})/\text{TaN}$. Отмечены характерные точки: А – начало процесса; В – достижение напряжения, необходимого для образования пробоя; С – состояние с максимальной температурой; D – окончание процесса формовки.

Из рисунка 2 видно, что образовавшийся при этом проводящий канал имеет форму конуса. Стоит отметить, что в процессе формирования филамента наиболее разогретой является центральная часть расчетной сетки (рисунок 3а), вероятно, это связано, с тем, что электроды уносят большую часть тепла с верха и низа структуры. Наибольшее значение температуры, порядка 1200 К, достигается в почти сформированном филаменте, но так же видим, что в образовавшемся филаменте температура существенно ниже (рисунок 3а), а значит температура порядка 1200 К существует в слое оксида небольшой промежуток времени порядка 10^{-10} с. Так же можно сказать, что напряженность электрического поля внутри слоя оксида имеет значения порядка сотен КВ/м лишь в области ниже или около узкого участка части образованного проводящего канала (рисунок 3б).

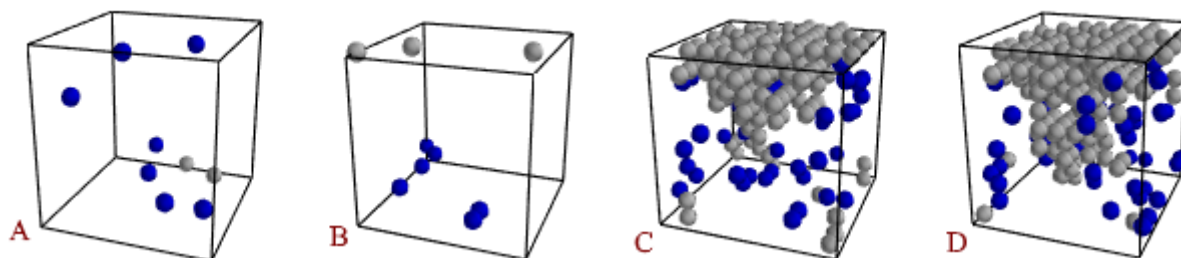


Рисунок 2. Расположение вакансий в расчетной сетке в характерных точках, серым (светлым) представлены вакансии непосредственно соприкасающиеся с электродом, а так же те которые соседствуют с соприкасающимися, синим (темным) представлены остальные вакансии.

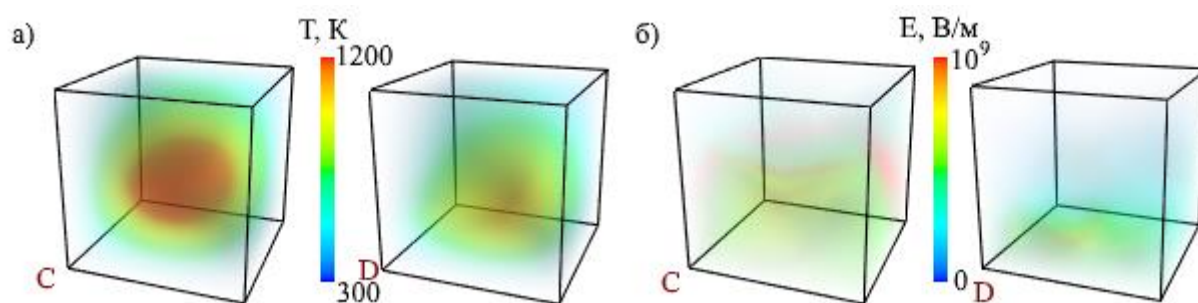


Рисунок 3. а) Распределение температуры в состояниях С и D; б) Распределение напряженности электрического поля в состояниях С и D.

4. Результаты измерений

Механизм резистивного переключения и механизм формовки был исследован на примере структуры Ni/Pt/HfO₂(10нм)/TaN(5нм)/TiN. Данная структура формировалась на кремниевой подложке методом плазма-стимулированного атомно-слоевого осаждения, в качестве прекурсора использовались ТЕМАН (тетраэтилметиламиногафний) и тридиэтиламидобутилимиidotантала, также использовалась плазма кислорода или азота. Верхний электрод из Pt был сформирован методом магнитного распыления, который затем был закрыт слоем Ni. Площадь полученного контакта - 0,02 мм².

Вольт-амперные характеристики полученной структуры были измерены с помощью Keithley 4200-SCS в диапазоне от -1 В до 1 В при 100 циклах переключения. Оказалось, что для 10 различных площадок напряжение формовки составляет $-2,3 \pm 1,0$ В, напряжение перехода в низкоомное состояние $0,71 \pm 0,07$ В и в высокоомное $-0,90 \pm 0,09$ В.

5. Заключение

Моделирование резистивного переключения показало, что начало пробоя инициируется напряженностью электрического поля внутри структуры. При этом филамент образованный при скорости напряжения 0.5 В/с имеет коническую форму с вершиной у активного электрода. Также показано, что высокая температура внутри слоя оксида во время процесса формовки рассеивается с высокой скоростью за счет более высокой теплопроводности материала электродов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект № 18-37-20076 и, частично, в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме №0066-2019-0004.

6. Литература

- [1] Ielmini, D Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / D. Ielmini, R. Waser – Germany: Wiley-VCH Book. – 784 p.
- [2] O'Hara, A. Assessing hafnium on hafnia as an oxygen getter / A. O'Hara, G. Bersuker, A.A. Demkov // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 115. – P. 183703.
- [3] Yudi Zhao, Modeling and Optimization of Bilayered TaOx RRAM Based on Defect Evolution and Phase Transition Effects / Yudi Zhao, Peng Huang, Zhe Chen, Chen Liu, Haitong Li, Bing Chen, Wenjia Ma, Feifei Zhang, Bin Gao, Xiaoyan Liu, Jinfeng Kang // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2016. – V. 63. – P. 1524–1532.
- [4] Raiford E. Hann, Monoclinic Crystal Structures of ZrO₂ and HfO₂ Refined from X-ray Powder Diffraction Data / Raiford E. Hann, Paul R. Suitch, Joseph L. Pentecost // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68. – P. C 285– C 286.

- [5] Ximeng Guan, On the Switching Parameter Variation of Metal-Oxide RRAM—Part I: Physical Modeling and Simulation Methodology / Ximeng Guan, Shimeng Yu, H.S. Philip Wong // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2012. – V. 59. – P. 1172–1182.
- [6] Aldana, S. A 3D kinetic Monte Carlo simulation study of resistive switching processes in Ni/HfO₂/Si-n+-based RRAMs / S. Aldana, P. García-Fernández, Alberto Rodríguez-Fernández, R Romero-Zaliz, M.B. González, F. Jiménez-Molinos, F. Campabadal, F. Gómez-Campos, J.B. Roldán // Journal of Physics D Applied Physics. – 2017. – V. 50(33).
- [7] Kristen A. Fichthorn Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations / K.A. Fichthorn // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 95. – P. 1090
- [8] Versteeg, H.K. An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method / H.K. Versteeg, W. Malalasekera – London: PEARSON Prentice Hall, 2007. – 503 p.

Monte-Carlo simulation of resistive switching and electroforming process in Pt/HfO₂/TaN memristor structure

O O Permyakova^{1,2}, A V Miakonkikh¹, K V Rudenko¹, A E Rogozhin¹

¹Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Nakhimovsky Prospect 34, Bldg. 1, Moscow, Russia, 117218

²Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Institutsky Lane 9, Dolgoprudny, Russia, 141701

Abstract. The paper presents a simulation of forming process in the structure with resistive switching Pt/HfO₂/TaN. It is assumed that diffusion occurs at the boundary with the active electrode, i.e. the structure of Pt/HfO₂ (4nm)/TaOX (1nm)/TaN is considered. The activation energies for non-stoichiometric tantalum oxide were chosen close to the activation energies of TaO₂. It is shown that the onset of softbreakdown occurs when a characteristic value of the electric field inside the structure is reached, and not the temperature. Simulation results are presented for a voltage change rate of 0.5 V/s. In this case, the conducting channel has a conical shape with a vertex at the active electrode.