

07

Процесс формовки в элементах резистивной памяти на основе структур металл—диэлектрик—полупроводник

© С.В. Тихов¹, О.Н. Горшков², И.Н. Антонов²,
А.П. Касаткин¹, М.Н. Коряжкина¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ,

Нижний Новгород

E-mail: mahavenok@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г.

На примере структур металл—диэлектрик—полупроводник на основе GaAs со стабилизированным (оксидом иттрия) диоксидом циркония, проявляющих эффект резистивной памяти, показана возможность контроля происходящих при формовке явлений как в диэлектрике, так и на границе раздела диэлектрик—полупроводник и в полупроводнике путем измерения отклика полупроводника.

Резистивная память с произвольным доступом (англ.: Resistive Switching Random Access Memory) — новое поколение энергонезависимой памяти, основанное на использовании двух устойчивых состояний диэлектрика: состояния с высоким сопротивлением (СВС) и состояния с низким сопротивлением (СНС), переключение между которыми осуществляется путем приложения внешнего напряжения к структуре металл—диэлектрик—металл (МДМ) [1]. Для возникновения этих состояний используют, как правило, процесс формовки: приложение к исходной структуре напряжения, большего некоторого минимального напряжения (напряжения формовки) и приводящего к существенно изменению электрических свойств в структуре. Происходящие в процессе формовки и резистивных переключениях (РП) явления изучаются начиная с 60-х годов прошлого века. Тем не менее эти явления остаются недостаточно изученными, особенно для ряда новых тонкопленочных диэлектрических материалов. Одной из причин этого является то обстоятельство, что наличие 2 металлических электродов в структурах МДМ затрудняет детальное изучение таких явлений, и для

ряда структур является трудным разделить явления, происходящие на разных электродах. В ряде работ [2, 3] РП рассматривается в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП). Однако в этом случае, как правило, полупроводник используется лишь в качестве базового электрода. В данной работе показано, что использование полупроводника в качестве одной из обкладок конденсатора и применение методов анализа свойств структур МДП позволяет получать более детальную информацию о происходящих в процессе формовки изменениях в диэлектрике, на границе раздела диэлектрик–полупроводник и в полупроводнике. В качестве диэлектрика использован один из high-k диэлектриков [4], стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ).

Измерения проводились на структурах МДП M/YSZ/InP/*n*-GaAs/*n*⁺GaAs/Sn с пассивированным (при использовании тонкого слоя InP толщиной 1.5 nm [5]) эпитаксиальным слоем *n*-GaAs. Структуры МДП были изготовлены на основе монокристаллической подложки *n*⁺-GaAs с кристаллографической ориентацией (100). Слой *n*-GaAs с концентрацией электронов $n_0 = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ толщиной $d_s = 1 \mu\text{m}$, покрытый нелегированным слоем из InP толщиной 1.5 nm, был получен на поверхности подложки методом МОС-гидридной эпитаксии. Electroды из Au с подслоем Zr (для улучшения адгезии) и из Ni площадью $S = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ наносились методами ВЧ магнетронного распыления и термического испарения соответственно. Пленки YSZ (12 mol.% Y₂O₃) толщиной $d_l = 40 \text{ nm}$ осаждались на полупроводник методом ВЧ магнетронного распыления на установке MagSputt-3G-2 при температуре подложки 200°C. Эти пленки использовались ранее в структурах МДП с эффектом памяти, обусловленным захватом электронов ловушками [6], и в структурах МДП, проявляющих РП [7]. Омический контакт к подложке *n*⁺-GaAs создавался методом сплавления Sn с помощью электрического разряда.

Зависимости малосигнальной дифференциальной емкости C и проводимости G структур от приложенного к ним напряжения U (CU и GU соответственно) были получены в параллельной эквивалентной схеме замещения конденсатора [8,9] в интервале частот $f = 10^3 - 10^7 \text{ Hz}$. Эти зависимости и вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур были измерены в автоматическом режиме на анализаторе полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Скорость пилообразной развертки по напряжению составляла 0.08 V/s. Напряжение на структурах соответствовало потенциалу верхнего электрода относительно потенциала

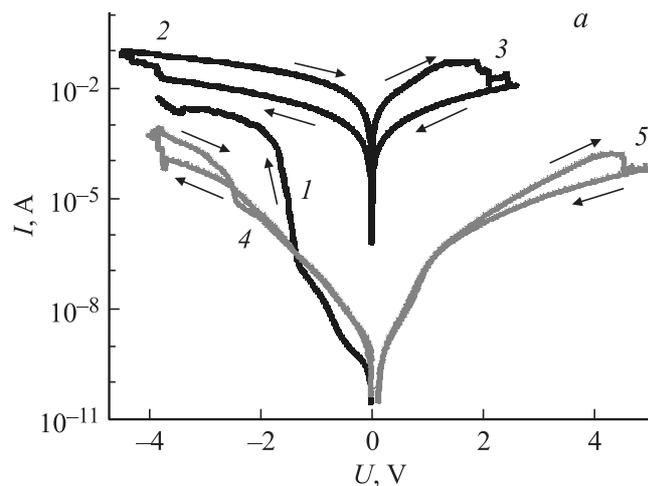


Рис. 1. *a* — ВАХ структуры Ni/YSZ/InP/*n*-GaAs/*n*⁺GaAs/Sn, описывающие процесс формовки (1) (значения напряжения для этой кривой уменьшены в 5 раз), переключение из СВС в СНС (2), наблюдаемое после формовки, переключение из СНС в СВС (3), наблюдаемое после измерения ВАХ (2). ВАХ структуры Au/Zr/YSZ/InP/*n*-GaAs/*n*⁺GaAs/Sn, описывающие переключение из СВС в СНС (4) (значения напряжения для этой кривой уменьшены в 5 раз) и переключения из СНС в СВС (5); *b* — ВАХ структуры Au/Zr/YSZ/InP/*n*-GaAs/*n*⁺GaAs/Sn, измеренные при приложении к ней напряжения с амплитудой развертки U_m , V: -5 (1), -7 (2), -14 (3), -16 (4), -20 (5) (кривым 1, 2 соответствуют верхняя и правая оси, а кривым 3–5 — нижняя и левая оси).

подложки. Проводились также измерения спектральной зависимости конденсаторной фотоЭДС в интервале энергий квантов $h\nu = 0.6–1.5$ eV по методике, приведенной в работе [10].

На рис. 1, *a* приведены ВАХ структур, которые описывают РП и показывают, что параметры переключения зависят от выбора верхнего электрода. Отметим, что после формовки структура переходила в СНС как при $U < 0$ (кривая 1 на рис. 1, *a*), так и при $U > 0$ (при напряжении формовки ~ 5 V; соответствующая кривая на рис. 1, *a* не приведена). Детальное изучение процесса формовки было выполнено для структур с электродами из Au с подслоем Zr. На рис. 1, *b* показаны ВАХ структуры при прямом (изменение U от нулевого значения до амплитуды U_m) и

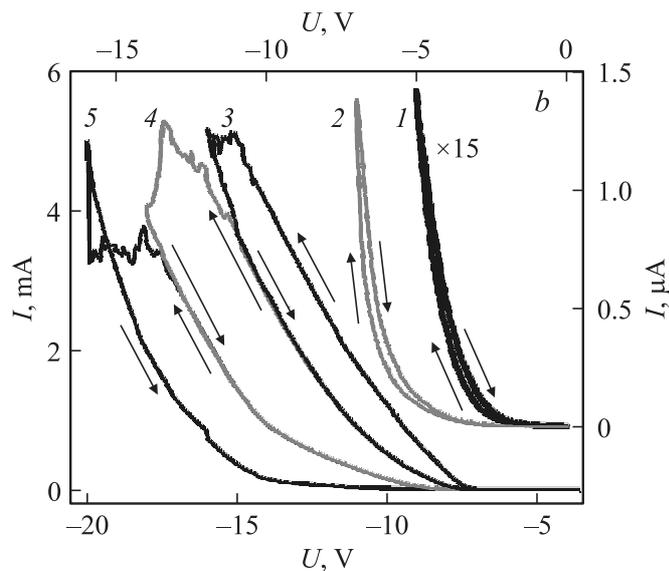


Рис. 1 (продолжение).

обратном ходе развертки по напряжению в случае $U_m < 0$. Приложение к структуре напряжения в случае $|U_m| > 5$ V приводило к различным изменениям электрических свойств структуры при малых и больших величинах приложенного напряжения. В случае малых напряжений при обратном ходе развертки по напряжению наблюдался сдвиг ВАХ в сторону меньших по величине напряжений (кривая 2, рис. 1, *b*). Этот сдвиг увеличивался при росте $|U_m|$ и достигал максимума при $U_m = -10$ V. Величина тока также возрастала при изменении U_m от -5 до -10 V. В случае дальнейшего роста величины U_m наблюдались сдвиг ВАХ при обратном ходе развертки по напряжению в противоположном направлении (кривые 3–5, рис. 1, *b*) и смещение петли гистерезиса в направлении, противоположном направлению оси напряжений.

Эти изменения в ВАХ сопровождалось также необратимыми изменениями зависимостей $C(U)$ и $G(U)$. На рис. 2 приведены зависимости C и G/ω (ω — круговая частота) от U для частоты 10 kHz. После приложения к структуре напряжения с амплитудой $U_m = -10$ V происходил параллельный сдвиг этих зависимостей в

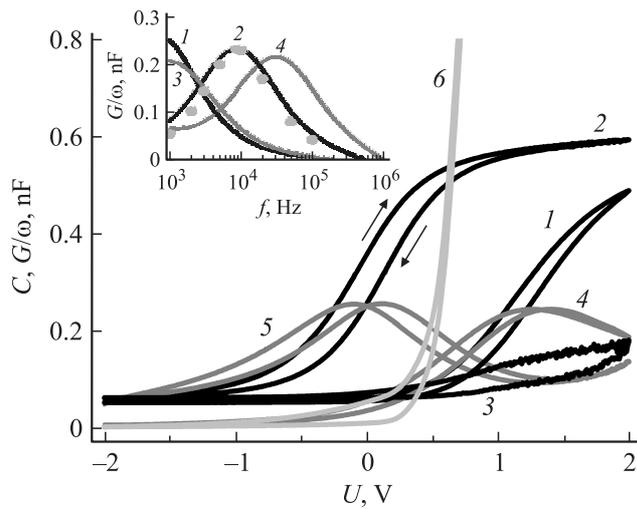


Рис. 2. Зависимости C (кривые 1–3) и G/w (кривые 4–6) от напряжения на частоте 10 kHz, измеренные для исходной структуры Au/Zr/YSZ/InP/ n -GaAs/ n^+ GaAs/Sn (1, 4) и после приложения к структуре напряжения с амплитудой развертки $U_m = -10$ V (2, 5) и $U_m = -20$ V (3, 6). На вставке — частотные зависимости G/ω , измеренные для исходной структуры (1, 4) и после приложения к структуре напряжения с амплитудой развертки U_m , V: -10 (2) и -20 (3) при управляющем напряжении U , V: 0 (1–3) и $+2$ (4). Кружками показана аппроксимация экспериментальной кривой 2 в приближении моноэнергетических поверхностных состояний.

сторону отрицательных напряжений и петля нормального гистерезиса расширялась. Эти результаты можно объяснить увеличением встроенного положительного заряда в YSZ, обусловленного захватом дырок из полупроводника ловушками в оксиде [11]. При этом поверхностную плотность ловушек N_t можно оценить по формуле

$$N_t = C_{pl} \Delta V_{FB} / qS, \quad (1)$$

где C_{pl} — емкость YSZ (равная максимальной емкости на частоте 10 kHz), ΔV_{FB} — изменение напряжения плоских зон в результате приложения напряжения к структуре, q — величина заряда электрона.

Такая оценка показывает, что максимальный захваченный ловушками заряд соответствует значению $N_t \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, увеличение тока в структуре с ростом величины приложенного к ней напряжения в случае изменения U_m в интервале $-5 - -10 \text{ V}$ сопровождается захватом дырок ловушками на границе раздела YSZ/полупроводник, в процессе которого уменьшается ширина области пространственного заряда (ОПЗ) в полупроводнике и, как следствие, возрастает напряженность электрического поля в YSZ.

В случае выбора U_m в интервале значений, которым соответствуют кривые 3–5 на рис. 1, b , зависимости $C(U)$ и $G(U)$ сдвигались в сторону положительных напряжений с ростом $|U_m|$, причем максимальный эффект наблюдается при $U_m = -20 \text{ V}$ (рис. 2, кривые 3 и 6). Поведение этих зависимостей и описанных выше ВАХ в рассматриваемой области напряжений свидетельствует о том, что граница раздела диэлектрик–полупроводник заряжалась отрицательно в процессе приложения таких напряжений к структуре. Отметим, что значительный рост проводимости с увеличением напряжения, описываемый кривой 6 на рис. 2, трудно объяснить только перераспределением напряжения между полупроводником и диэлектриком. Поэтому такое поведение следует связывать с дрейфом ионов кислорода (вакансий кислорода) в оксиде в сильных электрических полях, который сопровождается формированием проводящих шнуров. Приложение положительного напряжения к структуре с амплитудой $U_m = 2 \text{ V}$ приводило к подобному же процессу, но с накоплением положительного заряда на границе раздела диэлектрик–полупроводник.

Чтобы выяснить влияние приложенного к структуре напряжения на плотность поверхностных состояний N_s на границе раздела YSZ–полупроводник, были измерены частотные зависимости G/ω для исходных структур и структур, испытавших воздействие электрического поля (см. вставку рис. 2). Эти кривые удовлетворительно описывались захватом на моноэнергетический уровень (на вставке кружками показана для примера соответствующая аппроксимация экспериментальной кривой 2), поэтому для определения плотности поверхностных состояний N_s использовалось справедливое для этого приближения соотношение [12]

$$(G/\omega)_m = (q^2 S N_s) / 8kT, \quad (2)$$

где $(G/\omega)_m$ — максимальное значение G/ω . Использование равенства (2) в случае исходной структуры, находящейся при нулевом управляющем напряжении (кривая 1, на вставке рис. 2) и напряжении $+2 \text{ V}$

(кривая 4 на вставке рис. 2), показывает, что изменение изгиба энергетических зон на поверхности полупроводника слабо меняет значение N_s . Значение N_s после приложения к структуре напряжения практически не меняется в случае $U_m = -10$ V и даже несколько уменьшается (см. кривые 2 и 3 на вставке рис. 2) в случае $U_m = -20$ V от $2.2 \cdot 10^{11}$ до $1.8 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} .

Данные об изменениях, происходящих в полупроводнике вблизи границы раздела YSZ–полупроводник в результате процесса формовки, могут быть получены из измерений высокочастотных вольт-фарядных характеристик структур МДП. Эти характеристики позволяют определить разностную концентрацию доноров и акцепторов в ОПЗ [11]

$$N = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 S^2} \frac{\Delta U}{\Delta(1/C_s^2)}, \quad (3)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, C_s — емкость ОПЗ полупроводника в области истощения, $\Delta(1/C_s^2)$ — изменение величины $1/C_s^2$ при изменении U на ΔU . На рис. 3 приведены зависимости $[1/C_s^2](U)$ на частоте 1 МГц для исходной структуры (кривая 1) и после приложения к структуре напряжения в случае $U_m = -10$ V (кривая 2) и в случае $U_m = -20$ V (кривая 3). По прямолинейным участкам в области истощения определены значения N . Величина N в случае $U_m = -10$ V практически не отличались от ее значения для исходной структуры и составляла $1.2 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} . В случае $U_m = -20$ V происходило уменьшение N до $2.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} . Этот результат можно объяснить дефектообразованием в приповерхностной области полупроводника вследствие взаимодействия продифундировавших ионов кислорода из YSZ с атомами решетки GaAs. Уменьшение N свидетельствует об образовании компенсирующих акцепторных дефектов, что подтверждается спектрами фоточувствительности S_{ph} (см. вставку на рис. 3). Эти спектры обнаруживают повышение величины S_{ph} после приложения напряжения к структуре в случае $U_m = -20$ V в интервале энергий квантов от 0.6 до 1 eV, что можно связать с фотооткликом глубоких акцепторных центров. С воздействием ионов кислорода также может быть связан небольшой пассивирующий эффект, приводящий к отмеченному выше уменьшению плотности поверхностных состояний.

Полученные для структур МДП результаты могут представить интерес при изучении процесса формовки в структурах МДП, изготовленных на основе того же диэлектрика.

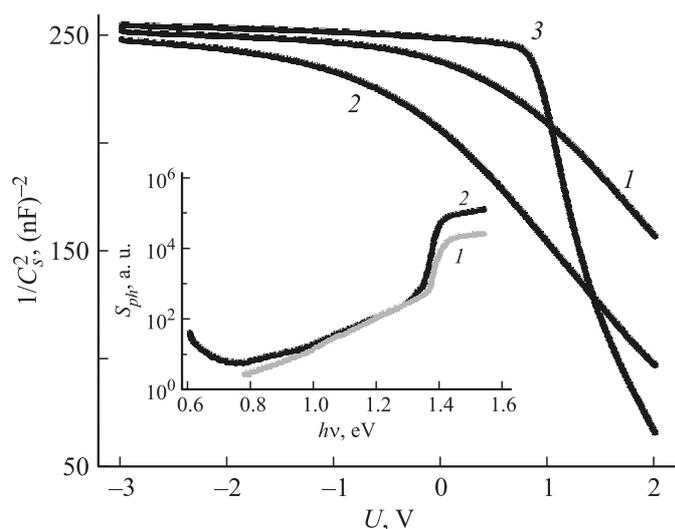


Рис. 3. Зависимости $[1/C^2](U)$ на частоте 1 МГц, измеренные для исходной структуры Au/Zr/YSZ/InP/*n*-GaAs/*n*⁺GaAs/Sn (1) и после приложения к структуре напряжения с амплитудой развертки $U_m = -10$ В (2) и $U_m = -20$ В (3). На вставке — спектральные зависимости фоточувствительности структуры, измеренные после приложения к структуре напряжения с амплитудой развертки U_m , В: -10 (1), -20 В (2).

Таким образом, на примере структур МДП М/YSZ/InP/*n*-GaAs/*n*⁺GaAs/Sn показана принципиальная возможность использования полупроводника в качестве одной из обкладок конденсаторов, проявляющих эффект резистивного переключения, для получения детальной информации о происходящих в процессе формовки изменениях в диэлектрике и на границе раздела диэлектрик–полупроводник (захват носителей заряда на ловушки, перемещение ионов, электрохимические реакции, дефектообразование) путем применения методов анализа свойств структур МДП. Детальный анализ свойств рассмотренных структур подлежит отдельному изучению.

Авторы выражают благодарность Б.Н. Звонкову за проведение МОС-гидридной эпитаксии слоев InP/*n*-GaAs.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (RFMEFI57514X0029).

Список литературы

- [1] *Waser R., Aono M.* // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 833–840.
- [2] *Mehonic A., Cueff S., Wojdak M.* et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111 (074507). P. 1–9.
- [3] *Guan W., Long S., Jia R., Liua M.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91 (062111). P. 1–3.
- [4] *Wilk D., Wallace R.M., Anthony J.M.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 5243–5275.
- [5] *Kundu Souvik, Halder N. Nripendra, Biswas D.* et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112 (034514). P. 1–7.
- [6] *Тихов С.В., Горшков О.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39 В. 23. С. 72–79.
- [7] *Горшков О.Н., Антонов И.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 3. С. 12–19.
- [8] *Эпштейн С.Л.* Измерение характеристик конденсаторов. М.; Л.: Энергия, 1965. 235 с.
- [9] *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высш. школа, 1977. 448 с.
- [10] *Карпович И.А., Филатов Д.О.* Фотоэлектрическая диагностика квантово-размерных гетеронаноструктур. Н. Новгород: Изд. ННГУ, 2010. 98 с.
- [11] *Овсяк В.Н.* Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда. Новосибирск: Наука (Сиб. отд-ние), 1984. 252 с.
- [12] *Захаров А.К., Неизвестный И.Г., Овсяк В.Н.* // Свойства структур металл–диэлектрик–полупроводник / Под ред. А.В. Ржанова. М.: Наука, 1976. С. 47–97.