

Исследование мемристорного эффекта в нанокристаллических пленках ZnO

© В.А. Смирнов¹, Р.В. Томинов¹, В.И. Авилов¹, Н.И. Алябьева², З.Е. Вакулов¹,
Е.Г. Замбург¹, Д.А. Хахулин¹, О.А. Агеев¹

¹ Южный федеральный университет,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
347922 Таганрог, Россия

² University of Paris-Sud,
Orsay cedex, France

E-mail: vasmirnov@sfedu.ru

(Получена 25 июня 2018 г. Принята к печати 6 июля 2018 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований мемристорного эффекта и влияния режимов отжига на электрофизические свойства нанокристаллических пленок оксида цинка, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Показана возможность получения нанокристаллических пленок оксида цинка методом импульсного лазерного осаждения в широком диапазоне электрических (удельное сопротивление от $1.44 \cdot 10^{-5}$ до $8.06 \cdot 10^{-1}$ Ом·см) и морфологических (шероховатость от 0.43 ± 0.32 до 6.36 ± 0.38 нм) параметров, за счет использования послеростового отжига в атмосфере кислорода (давление 10^{-1} и 10^{-3} Торр, температура 300 и 800°C, длительность от 1 до 10 ч). Показано, что нанокристаллическая пленка оксида цинка толщиной 58 ± 2 нм проявляет стабильный мемристорный эффект, слабо зависящий от ее морфологии — приложение напряжения -2.5 и $+4$ В приводит к переключению между состояниями с сопротивлением $3.3 \pm 1.1 \cdot 10^9$ и $8.1 \pm 3.4 \cdot 10^7$ Ом соответственно. Полученные результаты могут быть использованы при разработке конструкций и технологических процессов изготовления элементов резистивной памяти на основе мемристорного эффекта, а также приборов опто-, микро-, наноэлектроники и наносистемной техники.

DOI: 10.21883/FTP.2019.01.46991.8941

1. Введение

Одной из наиболее перспективных разновидностей устройств памяти является резистивная память RRAM, к основным достоинствам которой относятся энергонезависимость, высокое быстродействие, малые размеры ячейки, а также низкое энергопотребление [1–3]. В основе работы RRAM лежит мемристорный эффект, суть которого заключается в изменении сопротивления тонкой оксидной пленки (TiO_2 , NiO , Al_2O_3 , HfO_2 , SnO_2 , WO_3 , SiO_2 и др.) при приложении внешнего электрического поля выше порогового значения. По значению сопротивления выделяют два состояния пленки: состояние с большим сопротивлением (HRS) и состояние с меньшим сопротивлением (LRS) [4–9].

Оксид цинка (ZnO) является одним из наиболее перспективных материалов для создания элементов энергонезависимой резистивной памяти (RRAM) [4–6], что обусловлено его электрофизическими свойствами: широкой запрещенной зоной, химической стабильностью высокими теплопроводностью и температурой плавления, пьезо- и пироэффектами, биологической совместимостью и т.д. [7].

Одной из проблем применения ZnO для изготовления элементов RRAM является несовместимость технологии получения пленок монокристаллического ZnO и технологии кремниевой микроэлектроники. Решение этой проблемы возможно при использовании нанокристаллических пленок.

Нанокристаллические пленки оксида цинка могут быть получены несколькими методами: молекулярно-лучевой эпитаксией, химическим осаждением из газовой фазы, магнетронным распылением, золь–гель методом, термическим испарением и импульсным лазерным осаждением [2]. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) является одним из наиболее перспективных методов, так как благодаря большому набору технологических параметров позволяет получать структуры с контролируемыми в широком диапазоне параметрами: нанокристаллические и монокристаллические пленки, нановискеры, нанотетраподы и др. [8]. Кроме того, метод ИЛО совместим с основными методами технологии микроэлектроники.

Для решения задачи изготовления мемристорных структур на основе выращенных методом ИЛО нанокристаллических пленок ZnO необходимо исследовать влияние наноразмерной структуры пленки на мемристорный эффект и его равномерность.

Для этих целей может быть использована атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая позволяет проводить исследования локальных электрических свойств поверхности с высоким пространственным разрешением, а также формировать наноразмерные структуры наноэлектроники, микро- и наносистемной техники методами зондовой нанолитографии [10–12].

Цель работы состоит в исследовании мемристорного эффекта в нанокристаллических пленках ZnO, полученных методом импульсного лазерного осаждения; а

также в исследовании влияния послеростового отжига в атмосфере кислорода на морфологию и удельное сопротивление пленок ZnO методом атомно-силовой микроскопии.

2. Методика эксперимента

Экспериментальные образцы были изготовлены на модуле импульсного лазерного осаждения (Pioneer 180, Neosega Co., США) многофункционального нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (НТ-МДТ, Россия). Пленки ZnO были получены испарением мишени металлического Zn с чистотой 99.99% (KurtLesker Co., США) в атмосфере кислорода, при давлении в камере от $1 \cdot 10^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ Торр. Осаждение пленок ZnO проводилось на ситалловые подложки при температурах 300 и 800°C. Для испарения использовались 50 000 импульсов эксимерного лазера KrF с длиной волны 248 нм и энергией 285 мДж. После осаждения полученные пленки отжигались в атмосфере кислорода при давлении 160 Торр, температуре 750°C и длительности 1, 5 и 10 ч. Исследование морфологии поверхности экспериментальных образцов проводилось методом АСМ с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra (НТ-МДТ, Россия).

Исследование структуры пленок проводилось с использованием РЭМ Nova NanoLab 600 (FEI Co., Нидерланды), системы регистрации дифракции отраженных высокоэнергетических электронов (RHEED), входящей в состав модуля ИЛЮ, а также с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония) (рис. 1).

Измерение удельного сопротивления пленок ZnO проводилось методом Холла с использованием системы HMS-3000 (Eсорia Corp., Корея).

Результаты экспериментальных исследований морфологии и удельного сопротивления представлены в таблице.

Для исследования мемристорного эффекта в пленках ZnO были изготовлены экспериментальные структуры: в едином вакуумном цикле на подложку ситалла наносился слой титана толщиной 300 нм, затем формировалась пленка ZnO толщиной 58 ± 2 нм при температуре подложки 300°C и давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Торр.

Исследования мемристорного эффекта в нанокристаллических пленках ZnO проводились на воздухе с использованием зондовой нанолaborатории Ntegra. В качестве нижнего контакта использовалась пленка Ti, в качестве верхнего контакта был использован кантилевер марки NSG 20 с проводящим покрытием из Pt. Для исследования равномерности мемристорного эффекта в контактном режиме АСМ-спектроскопии проводились измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структуры Ti/ZnO/Pt при приложении напряжения от -2.5 до $+4$ В в 30 точках вдоль линии на поверхности пленки ZnO (рис. 2, а, b). По полученным результатам были определены значения сопротивлений HRS и LRS

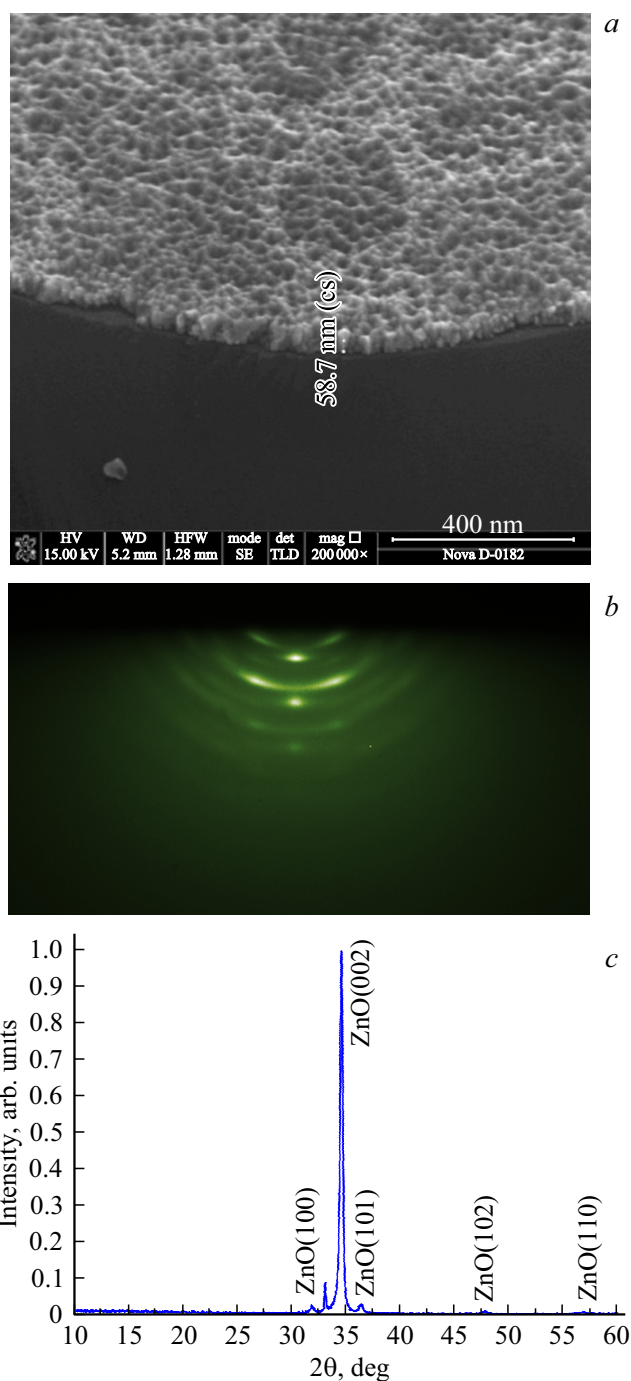


Рис. 1. Пленка ZnO: а — РЭМ-изображение, b — RHEED-изображение, c — XRD-спектр.

при напряжении чтения +1 В (рис. 2, c) и построена усредненная по 30 точкам ВАХ структуры Ti/ZnO/Pt (рис. 3).

Также для исследования мемристорного эффекта в нанокристаллической пленке ZnO была разработана методика с использованием токовой АСМ, которая заключалась в сканировании двух областей на поверхности ZnO при напряжениях различной полярности (рис. 4). Формирование области I проводилось путем сканирова-

Параметры нанокристаллических пленок ZnO

Параметры получения		Длительность отжига, ч.	Шероховатость до отжига, нм	Шероховатость после отжига, нм	Удельное сопротивление после отжига, Ом · см
Температура подложки, °С	Давление кислорода, Торр				
300	$1 \cdot 10^{-3}$	1	1.86 ± 0.32	1.12 ± 0.38	$3.32 \cdot 10^{-5}$
		5		1.09 ± 0.33	$1.44 \cdot 10^{-5}$
		10		0.98 ± 0.32	$1.14 \cdot 10^{-1}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	1	1.57 ± 0.37	0.69 ± 0.32	$8.82 \cdot 10^{-3}$
		5		0.44 ± 0.35	$2.20 \cdot 10^{-2}$
		10		0.43 ± 0.32	$2.50 \cdot 10^{-1}$
800	$1 \cdot 10^{-3}$	1	6.45 ± 0.33	6.36 ± 0.38	$8.89 \cdot 10^{-5}$
		5		4.09 ± 0.36	$7.01 \cdot 10^{-4}$
		10		1.99 ± 0.33	$8.06 \cdot 10^{-1}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	1	4.96 ± 0.31	2.01 ± 0.35	$5.07 \cdot 10^{-3}$
		5		1.78 ± 0.36	$5.44 \cdot 10^{-2}$
		10		1.24 ± 0.33	$1.42 \cdot 10^{-1}$

ния поверхности 10×10 мкм при подаче на зонд напряжения -2.5 В (рис. 4, *a*). Для создания второй области внутри скана 10×10 мкм проводилось сканирование поверхности 6×6 мкм при приложении напряжения $+4$ В (рис. 4, *b*).

После формирования областей по описанной методике поверхность нанокристаллической пленки ZnO была исследована методом АСМ в полуконтактном режиме (рис. 5, *a*), режиме отображения сопротивления растекания, при приложении к системе зонд–подложка постоянного напряжения $+1$ В (рис. 5, *b*), и в режиме зонда Кельвина (рис. 5, *c, d*).

3. Результаты и их обсуждение

Анализ РЭМ-изображения поверхности пленки ZnO показал, что пленка имеет нанокристаллическую структуру (рис. 1, *a*), что подтверждается результатами RHEED и дифрактометрии. Постоянная решетки определялась при проведении RHEED (рис. 1, *b*) с использованием специальной программы kSA-400 и составила 0.26 нм. Из анализа дифрактограммы (рис. 1, *c*) следует, что в пленке ZnO преобладают кристаллиты ориентации (002) и в значительно меньшей степени присутствуют кристаллиты (100), (101), (102) и (110).

Анализ полученных данных, представленных в таблице, показывает, что после проведения отжига шероховатость поверхности нанокристаллических пленок ZnO уменьшается. Увеличение давления кислорода от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ Торр при осаждении пленок при температуре подложки 300°C без проведения дополнительного отжига приводит к уменьшению шероховатости поверхности от 1.86 ± 0.32 до 1.57 ± 0.37 нм, а при температуре подложки 800°C без проведения дополнительного отжига приводит к уменьшению шероховатости поверхности от 6.45 ± 0.33 до 4.96 ± 0.31 нм.

С увеличением длительности отжига при температуре подложки 300°C шероховатость при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Торр уменьшалась от 1.12 ± 0.38 до 0.98 ± 0.32 нм и при давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Торр уменьшалась от 0.69 ± 0.32 до 0.43 ± 0.32 нм. С увеличением длительности отжига при температуре подложки 800°C шероховатость при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Торр уменьшалась от 6.36 ± 0.38 до 1.99 ± 0.33 нм и при давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Торр уменьшалась от 2.01 ± 0.35 до 1.24 ± 0.33 нм.

С увеличением длительности отжига при температуре подложки 300°C удельное сопротивление при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Торр увеличивалось от $3.32 \cdot 10^{-5}$ до $1.14 \cdot 10^{-1}$ Ом · см и при давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Торр увеличивалось от $8.82 \cdot 10^{-3}$ до $2.50 \cdot 10^{-1}$ Ом · см. С увеличением длительности отжига при температуре подложки 800°C удельное сопротивление при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Торр увеличивалось от $8.89 \cdot 10^{-5}$ до $8.06 \cdot 10^{-1}$ Ом · см и при давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Торр увеличивалось от $5.07 \cdot 10^{-3}$ до $1.42 \cdot 10^{-1}$ Ом · см.

Анализ результатов измерения удельного сопротивления нанокристаллических пленок ZnO показал, что, изменяя режимы отжига, можно получать пленки с удельным сопротивлением в диапазоне от $1.44 \cdot 10^{-5}$ до $8.06 \cdot 10^{-1}$ Ом · см.

Данные эффекты связаны с влиянием давления кислорода и температуры отжига на стехиометрию и концентрацию вакансий кислорода в ZnO [13]. При возрастании температуры отжига и давления кислорода в пленках ZnO уменьшается концентрация дефектов кристаллической структуры — межузельных атомов цинка или вакансий кислорода, которые являются донорами, способными к двойной ионизации, при этом уменьшается концентрация носителей заряда и увеличивается удельное сопротивление пленки ZnO [13].

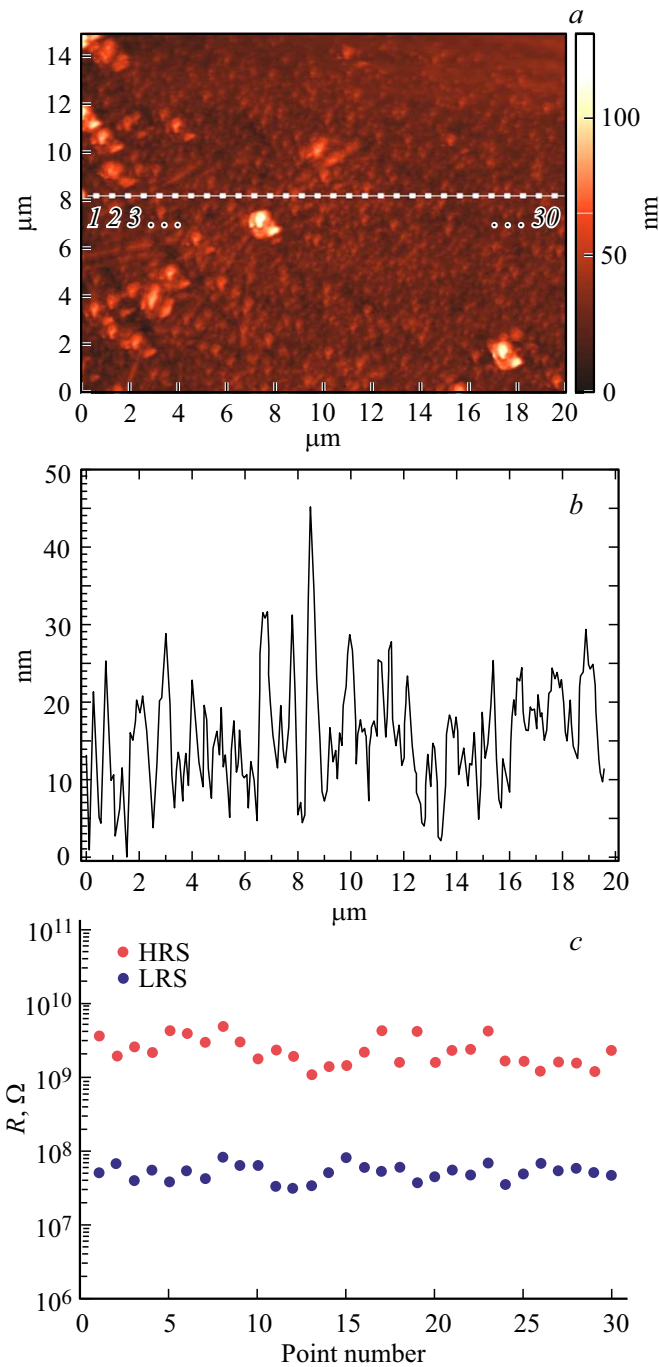


Рис. 2. Результаты исследования равномерности мемристорного эффекта в нанокристаллической пленке ZnO: *a* — АСМ-изображение, *b* — профилограмма вдоль линии на (*a*), *c* — сопротивления HRS и LRS в точках вдоль линии на (*a*).

Анализ усредненной вольт-амперной характеристики (рис. 3) структуры Ti/ZnO/Pt показал, что при приложении напряжения -2.5 В пленка ZnO переключалась в состояние HRS с сопротивлением $3.3 \pm 1.1 \cdot 10^9$ Ом, а при напряжении $+4$ В нанокристаллическая пленка ZnO переключалась в состояние LRS с сопротивлением $8.1 \pm 3.4 \cdot 10^7$ Ом.

Анализ показал, что значения сопротивлений HRS и LRS в разных точках на поверхности нанокристаллической пленки ZnO (рис. 2, *c*) отличаются в пределах порядка и не связаны с особенностями морфологии нанокристаллической пленки ZnO (рис. 2, *b*).

Анализ литературных данных показал, что существует несколько механизмов мемристорного эффекта в оксидах металлов [4,5,14,15]. Для объяснения результатов исследований мемристорного эффекта в структуре Ti/ZnO/Pt, представленных в данной работе, можно использовать механизм, связанный с формированием наноразмерных каналов проводимости [14,15]. Согласно этому механизму, при приложении внешнего электрического поля дефекты в пленке формируют наноразмерные каналы проводимости, приводящие к переходу оксида из

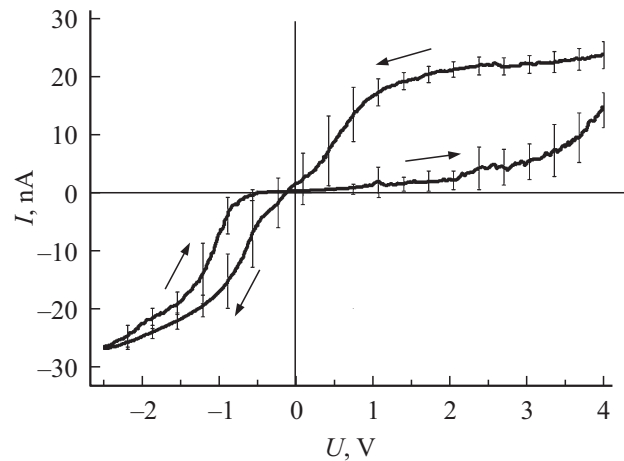


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика структуры Ti/ZnO/Pt.

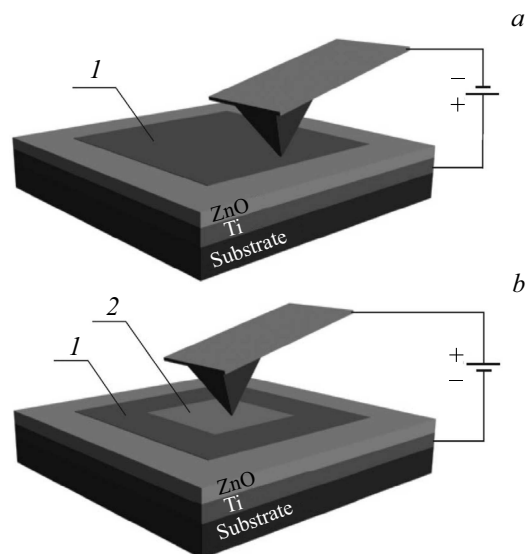


Рис. 4. Схема методики формирования областей LRS и HRS на поверхности нанокристаллической пленки ZnO при приложении на зонд напряжения: *a* — отрицательного (область 1); *b* — положительного (область 2).

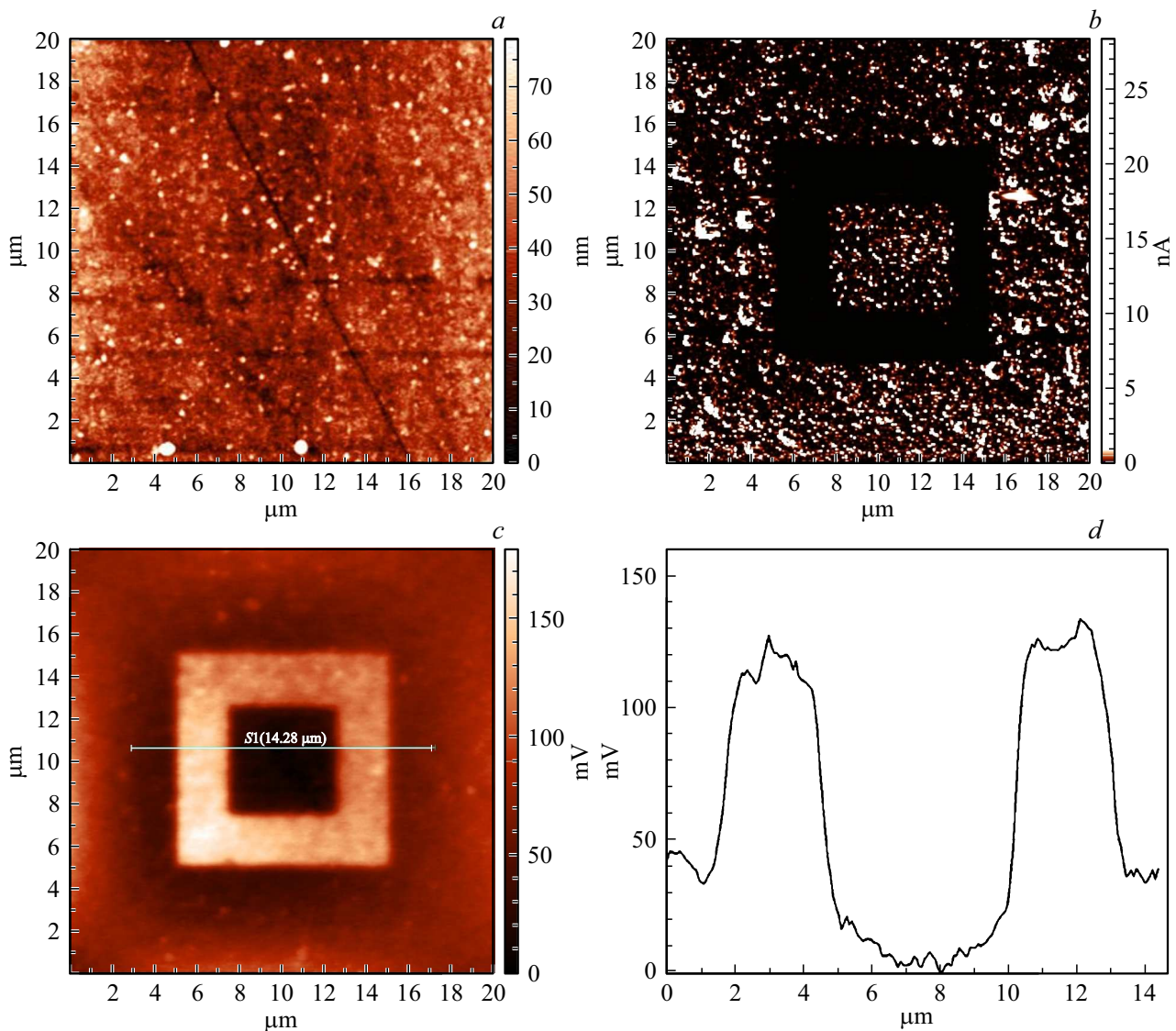


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности пленки ZnO: *a* — морфология, *b* — токовый контраст, *c* — распределение потенциала, *d* — профилограмма вдоль линии на (*b*).

высокоомного состояния в низкоомное. При приложении внешнего электрического поля противоположной по отношению к первоначальной полярности наноразмерные каналы проводимости разрываются за счет теплового воздействия [15].

Анализ полученных экспериментальных результатов отображения сопротивления растекания показал (рис. 5, *b*), что исходной пленке ZnO соответствует низкоомное состояние (светлый контраст). Согласно разработанной методике (рис. 4), после сканирования области поверхности пленки ZnO площадью $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ при напряжении зонд–подложка -2.5 В на поверхности была сформирована квадратная область с высоким сопротивлением (темный контраст), внутри которой путем сканирования области площадью $6 \times 6 \text{ мкм}^2$ при напряжении зонд–подложка $+4 \text{ В}$ была сформирована квадратная область с низким сопротивлением

(светлый контраст). Формирование областей с низким и высоким сопротивлением свидетельствует о возникновении мемристорного эффекта в нанокристаллической пленке ZnO.

Анализ АСМ-изображения поверхности пленки ZnO (рис. 5, *a*) и карты отображения сопротивления растекания (рис. 5, *b*) показывает наличие на поверхности пленки частиц материала, слабо проводящего ток. Это можно объяснить особенностями процесса импульсного лазерного осаждения. При высокой плотности мощности лазерного излучения распыление мишени происходит неравномерно с образованием не только отдельных атомов и молекул, но и крупных частиц материала с меньшей проводимостью, которые также осаждаются на поверхность подложки [16]. Этот эффект может быть устранен при оптимизации режимов импульсного лазерного осаждения.

Из анализа АСМ-изображения структуры на поверхности пленки ZnO, полученной методом Зонда–Кельвина (рис. 5, с), видно, что более высокое значение поверхностного потенциала было получено при приложении отрицательного потенциала к зонду (рис. 5, d), при этом формируется область с высоким сопротивлением, на которой происходит накопление заряда. При формировании области с низким сопротивлением значение поверхностного потенциала уменьшается, что хорошо коррелирует с литературными данными [17,18].

4. Заключение

Показана возможность контролируемого получения нанокристаллических пленок ZnO методом ИЛО в широком диапазоне электрических и морфологических параметров: удельное сопротивление от $1.44 \cdot 10^{-5}$ до $8.06 \cdot 10^{-1}$ Ом·см, шероховатость от 0.43 ± 0.32 до 6.36 ± 0.38 нм. Показано, что нанокристаллическая пленка ZnO толщиной 58 ± 2 нм, полученная методом импульсного лазерного осаждения, проявляет стабильный мемристорный эффект, слабозависящий от ее морфологии. При приложении напряжения -2.5 В пленка переключалась в высокоомное состояние с сопротивлением $3.3 \pm 1.1 \cdot 10^9$ Ом, при приложении напряжения $+4$ В пленка ZnO переключалась в низкоомное состояние с сопротивлением $8.1 \pm 3.4 \cdot 10^7$ Ом.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке конструкций и технологических процессов изготовления элементов резистивной памяти на основе мемристорных структур, а также приборов опто-, микро-, наноэлектроники и наносистемной техники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-32-00069 мол_а, Совета по грантам президента РФ (проект № МК-2721.2018.8) и Южного федерального университета (проекты № ВнГр-07/2017-02, ВнГр-07/2017-26). Результаты получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра „Нанотехнологии“ и Центра коллективного пользования Южного федерального университета.

Список литературы

- [1] D. Strukov, G. Snider, D. Stewart. *Nature*, **453**, 80 (2008).
- [2] B. Chagaan, P. Wolfgang, R. Tamas. *Cellular Nanoscale Sensory Wave Computing*, 1st edn (US, Springer, 2010).
- [3] C. Kügeler, R. Rosezin, E. Linn. *Appl. Phys.*, **102**, 791 (2011).
- [4] W.Y. Chang, Y.C. Lai, T.B. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 022110 (2008).
- [5] Y. Zhang, Z. Duan, R. Li, C.J. Ku. *Appl. Phys.*, **46**, 145101 (2013).
- [6] O. Ageev, E. Zamburg, D. Vakulov, Z. Vakulov, A. Shumov, M. Ivonin. *Appl. Mechanics and Materials*, **475**, 446 (2014).
- [7] C. Jagadish, S. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing, Properties, and Applications* (Elsevier, 2006).
- [8] O. Ageev, D. Golosov, E. Zamburg, A. Alexeev, D. Vakulov, Z. Vakulov, A. Shumov, M. Ivonin. *Appl. Mechanics and Materials*, **481**, 55 (2014).
- [9] V. Avilov, O. Ageev, A. Kolomiitsev, V. Smirnov, O. Tsukanova. *Semiconductors*, **48** (13), 1757 (2014).
- [10] B. Bhushan. *Springer Handbook of Nanotechnology* (Springer, 2010).
- [11] O. Ageev, B. Konoplev, V. Smirnov. *Semiconductors*, **44** (13), 1703 (2010).
- [12] O. Ageev, B. Konoplev, V. Smirnov. *Russian Microelectronics*, **36** (6), 353 (2007).
- [13] A. Janotti, C. Walle. *Phys. Rev.*, **76**, 165202 (2007).
- [14] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi. *J. Appl. Phys.*, **98**, 033715 (2005).
- [15] N. Xu, L. Liu, X. Sun, X. Liu, D. Han. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 232112 (2008).
- [16] M.Z. Lin, C.T. Su, H.C. An. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (31), 995 (2005).
- [17] M.H. Lee, K.M. Kim, S.J. Song. *Appl. Phys. A*, **102**, 827 (2011).
- [18] O. Ageev, Y. Blinov, O. Ilin, A. Kolomiitsev, B. Konoplev, M. Rubashkina, V. Smirnov, A. Fedotov. *Techn. Phys.*, **58** (12), 1831 (2013).

Редактор Г.А. Оганесян

Investigation of memristor effect in nanocrystalline ZnO films

V.A. Smirnov¹, R.V. Tominov¹, V.I. Avilov¹,
N.I. Alyabieva², Z.E. Vakulov¹, E.G. Zamburg¹,
D.A. Khakhulin¹, O.A. Ageev¹

¹ Southern Federal University,
Institute of Nanotechnologies,
Electronics and Electronic Equipment Engineering,
347922 Taganrog, Russia

² University of Paris-Sud,
Orsay cedex, France

Abstract This work represents theoretical and experimental investigations of resistive switching effect and annealing regimes influence in nanocrystalline ZnO films, grown by using pulsed laser deposition. The nanocrystalline ZnO films can be obtained in wide range electrical (resistivity: $1.44 \cdot 10^{-5}$ – $8.06 \cdot 10^{-1}$ Ω·cm) and morphological (roughness: 0.43 ± 0.32 – 6.36 ± 0.38 nm) parameters due to a postgrowth annealing in oxygen (pressure: 10^{-1} , 10^{-3} Torr; temperature: 300, 800°C; annealing time: 1, 5, 10 h). It is shown, the nanocrystalline ZnO film with a thickness 58 ± 2 nm has a stable resistive effect switching. Morphology has a slight effect on resistive effect switching. Applying voltage between -2.5 and $+4$ V results to ZnO film resistance switching between $3.3 \pm 1.1 \cdot 10^9$ and $8.1 \pm 3.4 \cdot 10^7$ Ω, respectively. The results can be useful for RRAM manufacturing based on ZnO thin films, also for opto-nano and nanosystem techniques.