13

Резистивное переключение в структурах ITO/SiN $_x$ /Si

© Ф.Ф. Комаров,^{1,2} И.А. Романов,³ Л.А. Власукова,³ И.Н. Пархоменко,³ А.А. Цивако,⁴ Н.С. Ковальчук⁴

¹ НИУ Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,
 220045 Минск, Беларусь
 ² Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",
 119049 Москва, Россия
 ³ Белорусский государственный университет,
 220108 Минск, Беларусь
 ⁴ ОАО "Интеграл",
 220108 Минск, Беларусь
 e-mail: komarovf@bsu.by, parkhomenko@bsu.by

Поступило в Редакцию 13 апреля 2020 г. В окончательной редакции 1 июля 2020 г. Принято к публикации 7 июля 2020 г.

Исследованы электрофизические свойства и эффект резистивного переключения мемристорной структуры ITO/SiN_x/Si. Пленка нитрида кремния толщиной ~ 200 nm с изменяющимся по глубине соотношением Si/N нанесена методом химического осаждения из газовой фазы при низком давлении. Результаты исследования вольт-амперных характеристик структур ITO/SiN_x/Si-p показали, что механизм проводимости в состоянии с высоким сопротивлением определяется свойствами нитридной пленки и описывается моделью Пула—Френкеля, учитывающей перескоковый характер движения электронов между ловушками. Изменение полярности приложенного к структурь напряжения приводит к разрушению проводящих каналов в нитридной пленке и переключению структуры в состояние с высоким сопротивлением. Для структуры ITO/SiNx/Si обнаружен эффект фотопереключения, что открывает новые возможности использования мемристоров в системах кремниевой оптоэлектроники.

Ключевые слова: нитрид кремния, избыток кремния, мемристор, вольт-амперные характеристики, механизмы проводимости.

DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50286.128-20

Введение

В связи с повышением требований вычислительных систем к характеристикам запоминающих устройств в настоящее время активно разрабатывается новый тип полупроводниковой энергонезависимой памяти мемристоры. Принцип работы мемристоров основан на использовании двух устойчивых состояний материала: состояние с высоким сопротивлением (CBC, HRS) и состояние с низким сопротивлением (CHC, LRS). Благодаря ряду преимуществ, таких, как высокое быстродействие, отсутствие энергопотребления в режиме ожидания, прекрасная масштабируемость, мемристивная память является первым кандидатом на замену существующей флеш-памяти. Теоретически создание мемристора было предсказано еще в 1971 г. [1], тогда как первая тестовая структура была продемонстрирована лишь в 2008 г. исследователями из фирмы Hewlett-Packard [2]. В предложенной ими тестовой структуре в качестве "переключающего слоя" использовалась тонкая двуслойная пленка диоксида титана, один из слоев которой был слегка обеднен кислородом. К настоящему времени сформировались общие представления о механизмах резистивного переключения (РП) в таких диэлектриках, как SiO₂, TiO₂, HfO₂, TaO_x. Использование оксида и нитрида кремния в качестве диэлектрика, обладающего

свойствами резистивного переключения, позволяет решить проблему совместимости мемристоров с традиционной кремниевой микроэлектронной технологией.

Нитрид кремния применяется в микроэлектронике на протяжении десятилетий в качестве пассивирующих и изолирующих слоев, подзатворного диэлектрика, а также в качестве запоминающей среды в приборах флеш-памяти [3]. В последнее время интерес к пленкам нитрида кремния с избытком кремния обусловлен его светоизлучающими свойствами и возможностью его применения в качестве активной среды для элементов резистивной памяти. Эффект РП, а также механизмы переноса носителей заряда в мемристорах на основе нитрида кремния, обогащенного кремнием, исследуются в работах [4-7]. Туннелирование электронов между ловушками рассматривается как наиболее вероятный механизм переноса носителей заряда в обогащенных кремнием пленках SiNx [4,5]. Известно, что незначительное увеличение концентрации избыточного кремния в нитриде может привести к увеличению проводимости диэлектрика на несколько порядков [5]. Варьирование соотношения Si/N в слое SiN_x позволяет управлять не только сопротивлением диэлектрического слоя, но и его светоизлучающими свойствами [8]. Недавно эффект РП был обнаружен и изучен в светоизлучающих структурах на основе нитрида кремния Cr/Si/SiN_x/Si/ITO (ITO —

Indium Tin Oxide, оксид индия-олова) [9]. Работа [10] посвящена созданию и исследованию модулятора оптического сигнала на основе кремниевого мемристора. В работе [11] исследованы механизмы переключения полностью оптического мемристора. Эти исследования могут послужить началом развития нового направления кремниевой оптоэлектроники, задачей которого будет решение проблемы ультрабыстрого доступа к памяти по оптическому каналу.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрофизических свойств структур ITO/SiNx/Si, обладающих эффектом резистивного переключения. Обсуждаются возможные механизмы переноса носителей заряда в структурах ITO/SiN $_x$ /Si в состояниях с низким и высоким сопротивлением.

1. Эксперимент

Исходные образцы SiN_x/Si были изготовлены на кремниевых подложках марки КДБ-10 с кристаллографической ориентацией (100). Пленка нитрида кремния наносилась методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе пониженного давления (метод LPCVD) из смеси азота (N₂) и моносилана (SiH4) при температуре подложки 800°С. Для получения неоднородного состава по глубине соотношение реагирующих газов SiH₄/N₂ варьировалось в процессе осаждения. Далее образцы проходили быстрый термический отжиг при температуре 1200°С в атмосфере Ar в течение 3 min.

Для создания структур ITO/SiN_x/Si на исходные и отожженные образцы SiN_x/Si методом реактивного магнетронного распыления при температуре 290°С наносились пленки ITO с поверхностным сопротивлением $60 \Omega/\Box$. Нанесение пленок ITO выполнялось на промышленной установке непрерывного действия "Плазма ЛНД" с автоматическим поддержанием постоянного то-



Рис. 1. Контактные площадки ITO на поверхности структуры SiN_x/Si .

ка разряда. Использовалась мишень состава (In-85%, Sn-15%). Методом фотолитографии на образцах были сформированы квадратные площадки из оксида индия-олова размерами $300 \times 300 \,\mu$ m. На рис. 1 показан полученный в оптическом микроскопе снимок тестовых структур ITO/SiN_x/Si с нанесенными контактными площадками. На обратную сторону тестовых структур наносилась алюминий-галлиевая паста для создания омических контактов.

Толщины пленки SiN_x и нанесенного контакта ITO измерялись на сколе методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для анализа распределения элементов по глубине образца SiN_x/Si использовался метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией E = 1.3 MeV. Моделирование профиля распределения элементов по глубине на основе данных РОР проводилось в программе SIMNRA 7.0. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500 при комнатной температуре.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2, *а* представлен профиль распределения элементов по глубине пленки нитрида кремния в отожженном образце SiN_x/Si. Пленку нитрида кремния можно условно разделить на два слоя. В верхнем слое толщиной $8 \cdot 10^{17}$ at./cm² наблюдается незначительное увеличение концентрации кремния от 52 до 57% по мере продвижения вглубь образца. Нижний слой, локализованный на глубине $8 \cdot 10^{17} - 1.6 \cdot 10^{18}$ at./cm², характеризуется существенным увеличением концентрации кремния от 57 до 87%.

Известно, что стехиометрический параметр x для нитрида кремния составляет 1.3, а концентрация атомов кремния в стехиометрической пленке Si₃N₄ составляет ~ 42.9%. Избыточная концентрация Si в пленке SiN_x представляет собой концентрацию атомов кремния, которую необходимо "удалит" из нитрида для восстановления стехиометрии. В настоящей работе расчет избыточной концентрации атомов кремния (C_{Si}^{red}) осуществлялся по формуле

$$C_{\rm Si}^{red} = C_{\rm Si} - \frac{3}{4}C_{\rm N},\tag{1}$$

где $C_{\rm N}$ и $C_{\rm Si}$ — концентрации азота и кремния в нитридном слое соответственно.

Как видно из рис. 2, a, пленка SiN_x характеризуется неоднородным составом по глубине и содержит от 16 до 77% избыточного кремния по сравнению со стехиометрическим Si₃N₄. Средняя концентрация избыточных атомов кремния в верхнем и нижнем слоях составляет 19 и 58% соответственно.

На рис. 2, *b* представлена РЭМ-микрофотография поперечного сечения изготовленной структуры ITO/SiN_x/Si. Как видно из рисунка, толщина верхнего электрода ITO составляет ~ 120 nm. Общая толщина



Рис. 2. Профиль распределения элементов по глубине нитридной пленки образца $SiN_x/Si(a)$ и снимок РЭМ поперечного сечения структуры $ITO/SiN_x/Si(b)$.



Рис. 3. ВАХ структуры ITO/SiN_x/Si-p (*a*). Стрелками показан цикл переключения. Зависимость напряжения переключения от номера эксперимента для элемента памяти ITO/SiN_xSi-p (*b*).

нитридного слоя варьируется в диапазоне 190-220 nm. На микрофотографии наблюдается различие в контрасте верхнего и нижнего слоев SiN_x, однако четкой границы между этими слоями нет.

На рис. 3, *а* представлены ВАХ элемента памяти ITO/SiN_x/Si. Весь цикл измерения ВАХ показан стрелками. Прямой ветви ВАХ соответствует положительное смещение верхнего электрода ITO относительно кремниевой подложки. При таком смещении в приповерхностном слое кремния вблизи границы Si-SiN_x образуется область, обедненная основными носителями (дырками). В начальный момент времени структура находилась в состоянии с высоким сопротивлением. Увеличение напряжения на верхнем электроде до ~ 20 V приводит к переключению в состояние с низким сопротивлением (показано стрелкой 1 на рис. 3, a) за счет образования токопроводящего канала (филамента) внутри диэлектрического слоя. Переключение в СНС приводит к увеличению проводимости образца на 2-3порядка. Переключение в СВС наблюдается при изменении полярности приложенного к структуре напряжения (переход показан стрелкой 2 на обратной ветви ВАХ). В этот момент происходит разрушение токопроводящего канала. Переключение из СВС в СНС в мемристорах на основе диэлектрических пленок за счет формирования токопроводящих филаментов подтверждено многочисленными исследованиями [4,6,7,10,12,13]. В качестве проводящих каналов могут выступать цепочки из точечных дефектов (оборванные связи, кислородные и азотные вакансии) [4,12], кремниевые кластеры [6,7], цепочки из частиц материала одного из электродов [10,13].

На рис. 3, *b* представлена зависимость напряжения переключения из одного устойчивого состояния в другое для 84 циклов. Разброс значений напряжения переключения для перехода CBC—CHC составляет 12 V, для перехода CHC—CBC—8 V. Отклонение напряжения переключения от среднего значения может достигать 35%. Такое большое отклонение параметров, по-видимому, обусловлено большой неравномерностью распределения электрического поля в слое SiN_x, вызванной неравномерной толщиной и неоднородным составом диэлектрического слоя, а также изменениями структуры нитрида кремния после переключения из одного состояния в другое.

Известно, что пленки нитрида кремния имеют высокую плотность ловушек (более $10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$) [5]. Для описания механизмов переноса носителей заряда через слой нитрида кремния применяют модели, учитывающие ионизацию ловушек. В слабых электрических полях процесс переноса описывается механизмом Пула-Френкеля, который заключается в снижении высоты потенциального кулоновского барьера для электронов, находящихся на дефектных уровнях, под действием электрического поля. В результате некоторые электроны способны преодолеть притяжение ловушечного центра и выйти в зону проводимости. Когда концентрация ловушек велика и расстояние между ними мало, электрон может туннелировать между ловушками без выхода в зону проводимости. Вид ВАХ, представленных на рис. 3, а, в состоянии с высоким сопротивлением практически не зависит от полярности приложенного напряжения. Следовательно, проводимость элемента памяти в СВС определяется свойствами нитрида кремния и не зависит от материала контактов. Однако полученные ВАХ в СВС не согласуются с классической моделью Пула-Френкеля [7] и моделью прыжковой проводимости между фононно-связанными ловушками [4]. Установлено, что экспериментальные ВАХ структуры ITO/SiN_x/Si хорошо согласуются с модифицированной моделью Пула-Френкеля, учитывающей перескоковый характер движения электронов между соседними кулоновскими центрами [14]. В простейшей одномерной модели плотность тока определяется выражением

$$j = \frac{e}{s^2} \frac{W}{h} \exp\left(-\frac{W - \beta_{\rm PF}\sqrt{F}}{kT}\right) \operatorname{th}\left(\frac{eFs}{2kT}\right),$$
$$\beta_{\rm PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\varepsilon_{\infty}\varepsilon_0}},\qquad(2)$$

где e — заряд электрона, s — среднее расстояние между ловушками, $N = s^{-3}$ — концентрация ловушек, W — энергия ионизации ловушки, h — постоянная Планка, $\beta_{\rm PF}$ — константа Френкеля, F — электрическое поле, k — постоянная Больцмана, T — температура. В этой

модели мы пренебрегли неоднородным распределением электрического поля в диэлектрике. Хорошее согласие с экспериментом получено при $W = 0.85 \,\text{eV}, \, \varepsilon_{\infty} = 8 \,\text{ и концентрации ловушек } N \approx 2 \cdot 10^{19} \,\text{cm}^{-3}.$

В состоянии с низким сопротивлением проводимость слоев SiN_x , обогащенных кремнием, описывается механизмом прыжковой проводимости между фононносвязанными ловушками [4]. Согласно [4], ВАХ в СНС можно аппроксимировать соотношением

$$j \, \operatorname{sh}\left(\frac{eFs}{2kT}\right).$$
 (3)

После аппроксимации прямой ветви ВАХ выражением (2) получена аномально большая концентрация ловушек $N \approx 10^{22} \, cm^{-3}$. На основании модели переноса, предложенной в [4], при концентрации ловушек, превышающей $5 \cdot 10^{21} \, \text{cm}^{-3}$, наблюдается металлический тип проводимости. Как видно из рис. 3, а, линейная зависимость *j* ~ *F* прямой ветви ВАХ соблюдается практически во всем измеряемом диапазоне напряжений. В отличие от прямой ветви ВАХ обратная ветвь имеет форму, близкую к экспоненциальной. Аппроксимация обратной ветви ВАХ в СНС соотношением (2) дает концентрацию ловушек $N \approx 3 \cdot 10^{20} \,\mathrm{cm}^{-3}$. Большое различие концентраций ловушек, а также асимметрия прямой и обратной ветви ВАХ позволяют сделать вывод, что проводимость структуры ITO/SiN_x/Si в CHC определяется комбинацией механизмов инжекции носителей заряда из контакта и механизмов переноса носителей заряда, инжектированных в слой SiN_x.

Установлено, что засветка структуры Si/SiN_x/ITO галогенной лампой приводит к увеличению тока прямой ветви ВАХ как в состоянии с высоким, так и в состоянии с низким сопротивлением. В режиме обогащения (положительный потенциал на кремнии) засветка не влияет на изменение тока. На рис. 4, а представлены ВАХ, измеренные в темноте и при засветке образца. В режиме обеднения в структуре ITO/SiN_x/Si приложенное напряжение делится между диэлектриком и неравновесным слоем обеднения. Ток инжекции неосновных носителей заряда сравним с темпом генерации их в кремнии. Подсветка приводит к увеличению темпа генерации неосновных носителей в кремнии, к сужению толщины обедненного слоя, уменьшению падения напряжения на нем, увеличению падения напряжения на диэлектрике и, следовательно, к возрастанию протекающего тока. Таким образом, поведение ВАХ в данном режиме указывает на то, что при положительном потенциале на контакте ITO основной вклад в проводимость диэлектрика дает инжекция электронов из кремния [15]. Если предположить, что при переключении в СНС проводящий канал образуется путем миграции ионов индия или олова в слой SiN_x, то линейную зависимость $j \sim F$ прямой ветви ВАХ можно объяснить металлической проводимостью филамента. В этом случае протекающий через образец ток определяется преимущественно



Рис. 4. ВАХ структуры в режиме обеднения (*a*), измеренные в темноте (сплошные линии) и при засветке образца галогенной лампой (штриховые линии). Схема ячейки памяти, демонстрирующая эффект фотопереключения между двумя устойчивыми состояниями (*b*).

концентрацией инжектируемых из кремния неосновных носителей (электронов) и сопротивлением филамента. При отрицательном потенциале на ITO в режиме обогащения все приложенное напряжение падает на диэлектрике. Естественно предположить, что перенос заряда в этом случае осуществляется электронами, инжектированными из ITO, а также дырками, инжектированными из кремния. Нелинейную зависимость j(F) в режиме обогащения в CHC можно объяснить наличием потенциальных барьеров со стороны слоя SiN_x для электронов, инжектируемых из ITO, и дырок, инжектируемых из кремния. При увеличении обратного тока происходит ионизация атомов, образующих филамент, и отток ионов металла к катоду [10,13]. Такой процесс приводит к разрыву токопроводящего канала и переходу CHC—CBC.

Эффект резистивного переключения в сочетании с фотовосприимчивостью в структурах на основе нитрида кремния может послужить началом разработки элементов ПЗУ, перепрограммируемых световым импульсом. На рис. 4, в представлена схема, демонстрирующая функцию оптического переключения из одного устойчивого состояния в другое. Предположим, что в начальный момент времени транзисторы T1 и T4 открыты, а транзисторы T2 и T3 закрыты, мемристор M1 находится в состоянии с высоким сопротивлением (закрыт), а элемент M2 — в состоянии с низким сопротивлением (открыт), напряжение питания схемы меньше порогового напряжения переключения в СНС ($E < U_{ON}$). В этом состоянии потенциал на управляющем выводе близок к потенциалу земли. Засветка элемента М1 световым импульсом приводит к увеличению тока прямой ветви ВАХ в CBC (рис. 4, a) и переключению элемента в CHC. Переключение элемента М1 в СНС приведет к уменьшению напряжения на нем и к увеличению напряжения на элементе М2. Переключение М2 в СВС произойдет в случае, если величина обратного напряжения на нем будет не менее напряжения переключения U_{OFF} . Для этого должно выполняться условие $I \cdot R_{REV} > U_{OFF}$, где I — ток, протекающий через элементы M1 и M2, R_{REV} — сопротивление мемристора при обратном включении. После переключения M2 в CBC напряжение на управляющем выводе увеличится до напряжения питания. Скачок напряжения на управляющем выводе приведет к переключению состояния транзисторов: T1и T4 закроются, а T2 и T3 откроются. Это приведет к смене полярности напряжения на элементах M1 и M2, схема перейдет из одного устойчивого состояния в другое. Воздействие импульса света на элемент M2приведет к переключению схемы в исходное состояние.

Заключение

Обнаружен и исследован эффект переключения электросопротивления в структуре ITO/SiN_x/Si-p, в которой "запоминающий" слой представляет собой пленку нитрида кремния с градиентом соотношения Si/N по глубине, причем в приповерхностном слое нитрида уровень обогащения кремнием в сравнении со стехиометрией существенно ниже, чем в слое, прилегающем к границе "нитрид/кремний". Толщина каждого из этих слоев, измеренная методом РЭМ, составила ~ 100 nm. Усредненная концентрация избыточных атомов кремния, определенная методом РОР, в верхнем и нижнем нитридных слоях составила 19 и 58% соответственно. Анализ ВАХ структур ITO/SiN_x/Si-р позволил сделать вывод, что механизм проводимости в состоянии с высоким сопротивлением определяется свойствами нитридной пленки и описывается моделью Пула-Френкеля, учитывающей перескоковый характер движения электронов между ловушками. Применение этой модели позволило определить концентрацию ловушек в пленке SiN_x в CBC, которая составила $2 \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Переключение в состояние с низким сопротивлением, по-видимому, вызвано миграцией ионов индия или олова из контакта ITO в слой SiN_x с последующим образованием металлического филамента. Омический характер проводимости в СНС подтверждает это предположение. В состоянии с низким сопротивлением проводимость структуры ITO/SiN_x/Si определяется комбинацией механизмов инжекции носителей заряда из контакта и механизмов переноса инжектированных в диэлектрический слой носителей заряда. Изменение полярности приложенного к структуре напряжения приводит к разрушению филамента и переключению структуры в состояние с высоким сопротивлением. Для структуры ITO/SiN_x/Si обнаружен эффект фотопереключения. Предложена схема ячейки памяти с двумя устойчивыми состояниями, переключаемая оптическим импульсом.

Финансирование работы

Работа выполняется в рамках Государственной программы научных исследований "Фотоника, опто- и микроэлектроника".

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.O. Chua. IEEE Trans. Circuit Theory, **18**, 507 (1971). DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337
- [2] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature Lett., 453, 80 (2008). DOI: 10.1038/nature06932
- [3] Y.H. Liu, T.-C. Zhan, T. Wang, W.-J. Tsai, T.-C. Lu, K.-C. Chen, C.-Y. Lu. IEEE Transactions on Electron Devices, 66 (12), 5155 (2019). DOI: 10.1109/TED.2019.2949251
- [4] A.A. Gismatulin, V.A. Gritsenko, T.-J. Yen, A. Chin. Appl. Phys. Lett., 115 (25), 253502 (2019).
 DOI: 10.1063/1.5127039
- [5] K.A. Nasyrov, V.A. Gritsenko. J. Appl. Phys., 109 (9), 093705 (2011). DOI: 10.1063/1.3587452
- [6] X. Jiang, Z. Ma, H. Yang, J. Yu, W. Wang, W. Zhang, W. Li,
 J. Xu, L. Xu, K. Chen, X. Huang, D.J. Feng. Appl. Phys.,
 116 (12), 123705 (2014). DOI: 10.1063/1.4896552
- [7] T.J. Yen, A. Chin, V. Gritsenko. Sci. Rep., 2020, 10 (1), 1 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-59838-y
- [8] I. Parkhomenko, L. Vlasukova, F. Komarov, O. Milchanin, M. Makhavikou, A. Mudryi, V. Zhivulko, J. Žuk, P. Kopyciński, D. Murzalinov. Thin Solid Films, 626, 70 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.02.027
- [9] T. Anutgan, M. Anutgan, I. Atilgan, B. Katircioglu. Appl. Phys. Lett., 111 (5), 053502 (2017). DOI: 10.1063/1.4997029
- [10] A. Emboras, I. Goykhman, B. Desiatov, N. Mazurski, L. Stern, J. Shappir, U. Levy. Nano Lett., **13** (12), 6151 (2013). DOI: 10.1021/nl403486x

- [11] C. Ríos, M. Stegmaier, P. Hosseini, D. Wang, T. Scherer, C.D. Wright, H. Bhaskaran, W.H.P. Pernice. Nature Photon., 9 (11), 725 (2015). DOI: 10.1038/NPHOTON.2015.182
- [12] A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.V. Guseinov, D.S. Korolev, I.N. Antonov, D.V. Efimovykh, S.V. Tikhov, A.P. Kasatkin, O.N. Gorshkov, D.J. Tetelbaum, A.I. Bobrov, N.V. Malekhonova, D.A. Pavlov, E.G. Gryaznov, A.P. Yatmanov. Mater. Sci. Eng.: B, **194**, 48 (2015). DOI: 10.1016/j.mseb.2014.12.029
- [13] I. Valov, M.N. Kozicki. J. Phys. D: Appl. Phys., 46
 (7), 074005 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/7/074005
- [14] M.R. Boon. Thin Solid Films, 11 (1), 183 (1972).
 DOI: 10.1016/0040-6090(72)90357-4
- [15] D.V. Gritsenko, S.S. Shaĭmeev, V.V. Atuchin, T.I. Grigor'eva, L.D. Pokrovskiĭ, O.P. Pchelyakov, V.A. Gritsenko, A.L. Aseev, V.G. Lifshits. Phys. Solid State, 48 (2), 224 (2006). DOI: 10.1134/S1063783406020053