

05.2;06.1;13.1

## Демонстрация эффекта резистивного переключения отдельных филаментов в мемристорных структурах Ag/Ge/Si методом атомно-силовой микроскопии

© В.А. Воронцов, Д.А. Антонов, А.В. Круглов, И.Н. Антонов, В.Е. Котомина, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов<sup>¶</sup>, В.Ю. Чалков, Д.О. Филатов, О.Н. Горшков

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: denisov@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2021 г.

В окончательной редакции 27 апреля 2021 г.

Принято к публикации 30 апреля 2021 г.

Экспериментально продемонстрирован эффект резистивного переключения в отдельных дислокациях в мемристорных структурах Ag/Ge/Si(001) методом атомно-силовой микроскопии с проводящим зондом. На вольт-амперных характеристиках дислокаций обнаружен гистерезис, типичный для биполярного резистивного переключения, связанного с формированием и разрушением Ag-филамента в слое Ge в результате дрейфа ионов Ag<sup>+</sup> вдоль ядра дислокации.

**Ключевые слова:** резистивное переключение, мемристор, гетероструктуры Ge/Si, дислокации, ионное травление, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51229.18784

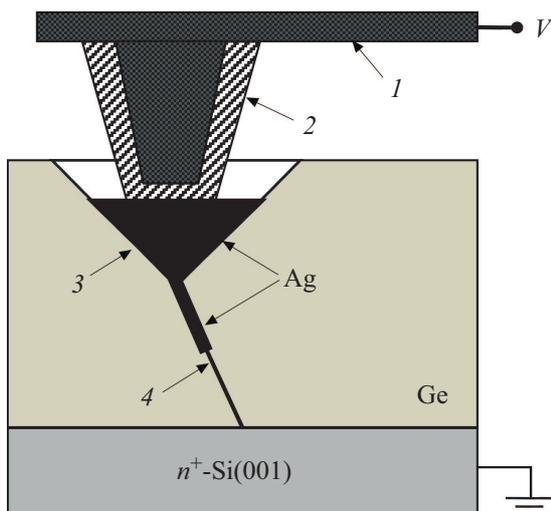
В последние годы возрос интерес к эффекту резистивного переключения (РП) в конденсаторных структурах с тонкими (толщиной 10–50 nm) изолирующими слоями [1]. Эффект РП заключается в бистабильном (мультистабильном) обратимом изменении электросопротивления изолирующего слоя под действием приложенных к обкладкам импульсов электрического напряжения соответствующей полярности. Электронные приборы, принцип действия которых основан на эффекте РП, получили название мемристоров [2]. Данные приборы считаются перспективными для применения в энерго-независимой компьютерной памяти (резистивная память с произвольным доступом, англ. resistive random access memory, RRAM) [3], нейроморфных компьютерах [4] и др.

В настоящее время известен обширный класс мемристоров, в которых реализуется филаментарный механизм РП [5], заключающийся в образовании в ходе так называемого электроформинга нитевидных проводящих каналов (филаментов) в изолирующем слое, замыкающих электроды мемристорной структуры. В мемристорах на базе оксидов металлов (NiO, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и т.п.) филаменты состоят из вакансий кислорода, по которым возможна прыжковая электронная проводимость. При этом мемристор переходит в состояние с низким сопротивлением (СНС). При подаче на электроды импульса напряжения филамент разрушается за счет диффузии вакансий, и состояние высокого сопротивления (СВС) мемристора восстанавливается (так называемый RESET-процесс). Мемристор может быть вновь переключен в СНС импульсом обратной полярности (так называемый SET-процесс) и т.д.

Недавно в [6] продемонстрирован новый тип RRAM на основе структур Ag/Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>/Si(001) с релаксированными эпитаксиальными слоями (ЭС) SiGe/Si(001) — так называемая Epitaxial RRAM или EpiRRAM. В данных устройствах филаменты представляют собой цепочки атомов Ag, заполняющие ядро дислокаций в ЭС SiGe. За счет латерального ограничения процессов дрейфа ионов Ag<sup>+</sup> в ядрах дислокаций удалось повысить стабильность параметров РП. Вместе с тем детали механизма РП в подобных мемристорах остаются неизученными.

Измерение силы электрического тока между зондом атомно-силового микроскопа (АСМ) и образцом является мощным методом изучения РП на микроскопическом уровне, поскольку позволяет исследовать электрические свойства отдельных филаментов [7]. В [8] при применении данного метода был измерен диаметр филамента (2–10 nm), образованного атомами Fe в дислокации в монокристаллической пленке SrTiO<sub>3</sub>, установлено соответствие филамента с ямкой травления дислокации, а также проведено переключение проводимости отдельного филамента.

В настоящей работе метод АСМ был применен для изучения РП отдельных филаментов в мемристорных структурах Ag/Ge/Si(001) с релаксированными ЭС Ge, выращенными методом HW CVD (hot wire chemical vapor deposition) при температуре подложки 325°C [9]. В данном методе поток атомов Ge на поверхность растущего ЭС создается путем пиролитического разложения GeH<sub>4</sub>, напускаемого в ростовую камеру до давления  $\sim 10^{-4}$  Torr, на поверхности полоски из Ta, установленной внутри ростовой камеры параллельно подложке. Полоска нагревалась до  $\sim 1400^\circ\text{C}$  за счет

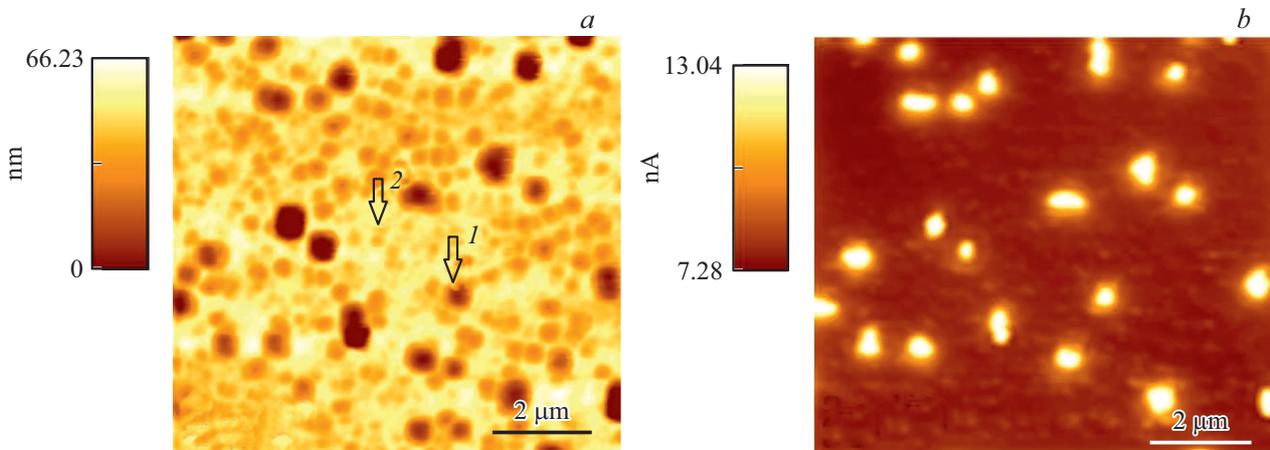


**Рис. 1.** Схема исследования РП в отдельной дислокации в ЭС Ge/Si(001) при помощи АСМ. 1 — АСМ-кантилевер, 2 — проводящее алмазоподобное покрытие АСМ-зонда, 3 — лунка травления, 4 — дислокация.

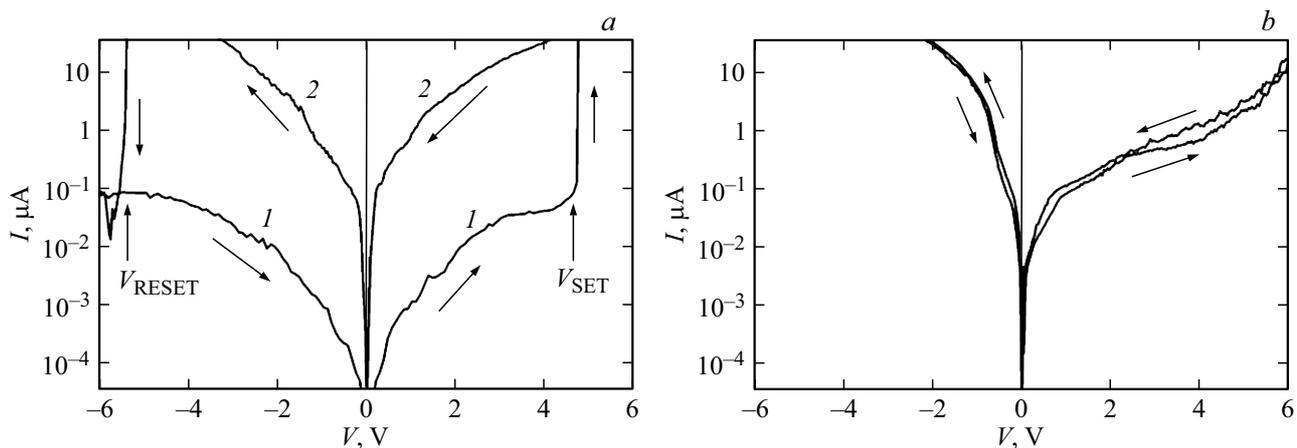
пропускания через нее электрического тока. Использовалась подложка Si(001) марки КЭМ-0.003. Толщина ЭС Ge составляла  $\sim 100$  nm. Селективное химическое травление лунок выхода дислокаций на поверхность ЭС Ge проводилось в растворе  $\text{HF:H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:2:3). Далее методом магнетронного осаждения через маску наносились верхние электроды Ag толщиной  $\sim 40$  nm. Детали процесса роста ЭС Ge и формирования мемристорных структур Ag/Ge/Si, а также результаты исследований их структуры и электрических свойств приведены в [10–12]. Лунки травления, заполненные Ag, которые выступают в роли концентраторов электрического поля, облегчают дрейф ионов  $\text{Ag}^+$  вдоль дислокаций и тем самым стимулируют РП [6].

Для исследования РП в отдельных дислокациях при помощи АСМ слой Ag удалялся с поверхности ЭС Ge распылением под скользящим углом падения ( $\sim 3^\circ$ ) ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 keV на установке для ионной полировки Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS). При этом часть Ag-покрытия оставалась внутри лунок травления (рис. 1). Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) отдельных дислокаций проводились в атмосферных условиях при 300 K при помощи АСМ NT-MDT Solver Pro. Использовались зонды NT-MDT HA-HR DCP с проводящим алмазоподобным покрытием.

На рис. 2, *a* показано АСМ-изображение поверхности структуры Ag/Ge/Si(001) после удаления верхнего электрода Ag. На поверхности ЭС Ge наблюдались лунки травления, которые имели разную глубину и латеральные размеры (рис. 2, *a*). Оценка поверхностной плотности лунок травления по данным АСМ составляет  $\sim 4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Заметим, что аспектные отношения лунок травления (отношение глубины лунки к ее латеральным размерам) на рис. 2, *a* много меньше типичного для Ge(001) (1/2). По-видимому, при малых размерах лунок самоогранка не успевает развиваться при травлении. Сходные результаты получены в работе [13]. На рис. 2, *b* представлено токовое изображение (карта распределения силы тока  $I$  через АСМ-зонд по поверхности образца), записанное одновременно с топографическим АСМ-изображением (рис. 2, *a*) при постоянном напряжении  $V = -4$  V, приложенном к АСМ-зонду относительно образца. Участки поверхности с увеличенными значениями  $I$ , соответствующие глубоким лункам травления на рис. 2, *a*, обусловлены частицами Ag, оставшимися в лунках после удаления Ag-электрода и продиффундировавшими в дислокацию. В том случае, когда острие АСМ-зонда касается поверхности частицы Ag, ток увеличивается, поскольку площадь контакта частицы Ag к внутренней поверхности лунки травления значительно



**Рис. 2.** Морфология (a) и токовое изображение (b) поверхности ЭС Ge/Si(001) после селективного травления дислокационных лунок, осаждения слоя Ag (40 nm) и последующего его удаления ионным травлением под скользящим углом. Стрелки на части a указывают лунки, на которых были измерены ВАХ.



**Рис. 3.** ВАХ контакта зонда АСМ к лункам травления (указаны стрелками на рис. 2, *a*). *a* — глубокая лунка, которая демонстрирует эффект резистивного переключения (*I* — СВС, 2 — СНС); *b* — мелкая лунка.

(на два порядка величины и более) превышает площадь контакта острия АСМ-зонда к поверхности ЭС Ge между лунками. Заметим, что  $V < 0$  соответствует прямому смещению барьера Шоттки Ag/*p*-Ge. Следует отметить также, что перед получением токового изображения (рис. 2, *b*) формирование филаментов не проводилось. Формирование филаментов Ag происходило непосредственно при измерении ВАХ в ходе подачи первого полупериода положительного напряжения.

На рис. 3, *a* показана типичная ВАХ  $I(V)$ , измеренная в условиях контакта АСМ-зонда к Ag в проводящей (глубокой) лунке травления. На ВАХ наблюдается выраженный гистерезис, типичный для биполярного РП, который был связан с формированием и разрывом Ag-филамента в отдельной дислокации под лункой травления вследствие дрейфа ионов  $Ag^+$  вдоль ядра дислокации под действием электрического поля между частицей Ag в лунке травления и подложкой [6,10–12]. Отметим, что отношение токов через АСМ-зонд в СНС и СВС на рис. 3 составляет  $\sim 8.5 \cdot 10^2$  при напряжении чтения  $V_{read} = 4$  В. Гистерезис ВАХ, связанный с биполярным РП, наблюдался для мемристорных структур Ag/Ge/Si(001) с электродами Ag диаметром  $\sim 0.5$  мкм [10–12], однако для этих макроконтрактов значения отношения токов СНС и СВС для указанных структур при 300 К составляли  $\sim 1.5$ –2. Различие может быть связано с влиянием токов утечки барьера Шоттки в СВС в мемристорных структурах с микроскопическими электродами.

Для мелких ямок травления (латеральные размеры которых меньше 200 нм) не наблюдались вольт-амперные зависимости, демонстрирующие резистивное переключение (т.е. гистерезис отсутствовал) (рис. 3, *b*). В этом случае форма ВАХ и сопротивление образца в данной области в основном определялись барьером Шоттки Ag/Ge, что связано с неполным заполнением дислокации атомами Ag.

Таким образом, результаты работы экспериментально демонстрируют возможность исследования РП в от-

дельных филаментах, локализованных в дислокациях в мемристорных структурах Ag/Ge/Si(001), методом АСМ с проводящим зондом. На циклических ВАХ контакта АСМ-зонда к отдельной лунке травления обнаружен гистерезис, характерный для биполярного РП, обусловленный формированием и разрушением Ag-филамента в отдельной дислокации в ЭС Ge в результате дрейфа ионов  $Ag^+$  вдоль ядра дислокации.

### Благодарности

АСМ-исследования выполнены с использованием аппаратных ресурсов центра коллективного пользования — Научно-образовательного центра „Физика твердых наноструктур“ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-72-10061, формирование гетероструктур Ge/Si) и Российского фонда фундаментальных исследований (19-29-03026, АСМ-исследования).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.H. Lee, X. Zhu, W.D. Lu, *Nano Res.*, **13**, 1228 (2020). DOI: 10.1007/s12274-020-2616-0
- [2] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, *Nature*, **453**, 80 (2008). DOI: 10.1038/nature06932
- [3] J. Ouyang, *Emerging resistive switching memories* (Springer, 2016).
- [4] A. James, *Memristor and memristive neural networks* (Intech, 2018).

- [5] D. Ielmini, R. Waser, *Resistive switching: from fundamentals of nanoionic redox processes to memristive device applications* (Wiley-VCH, 2016).
- [6] S. Choi, S.H. Tan, Z. Li, Y. Kim, C. Choi, P.-Y. Chen, H. Yeon, S. Yu, J. Kim, *Nature Mater.*, **17**, 335 (2018).  
DOI: 10.1038/s41563-017-0001-5
- [7] M. Lanza, *Conductive atomic force microscopy: applications in nanomaterials* (Wiley-VCH, 2017).
- [8] K. Szot, G. Bihlmayer, W. Speier, *Solid State Phys.*, **65**, 353 (2014). DOI: 10.1016/B978-0-12-800175-2.00004-2
- [9] S.A. Denisov, S.A. Matveev, V.Yu. Chalkov, V.G. Shengurov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **690**, 012014 (2016).  
DOI: 10.1088/1742-6596/690/1/012014
- [10] О.Н. Горшков, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов, В.Ю. Чалков, И.Н. Антонов, А.В. Круглов, М.Е. Шенина, В.Е. Котомина, Д.О. Филатов, Д.А. Серов, *Письма в ЖТФ*, **46** (2), 44 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48953.18075
- [11] D.O. Filatov, M.E. Shenina, V.G. Shengurov, S.A. Denisov, V.Yu. Chalkov, A.V. Kruglov, V.A. Vorontsov, D.A. Pavlov, O.N. Gorshkov, *Semiconductors*, **54** (14), 1833 (2020).  
DOI: 10.1134/S1063782620140109
- [12] O. Gorshkov, D. Filatov, S. Koveshnikov, M. Shenina, O. Soltanovich, V. Shengurov, S. Denisov, V. Chalkov, I. Antonov, D. Pavlov, V. Vorontsov, A. Kruglov, E. Yakimov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1695**, 012158 (2020).  
DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012158
- [13] А.С. Дерябин, Л.В. Соколов, Е.М. Труханов, К.Б. Фрицлер, *Письма в ЖТФ*, **44** (20), 30 (2018).  
DOI: 10.21883/PJTF.2018.20.46803.17322