

УДК 621.315.592

## Исследование влияния оптического излучения на резистивное переключение МДП-структур на основе $ZrO_2(Y)$ на подложках $Si(001)$ с наноструктурами Ge

© М.Н. Коряжкина, Д.О. Филатов, М.Е. Шенина, И.Н. Антонов, А.В. Круглов, А.В. Ершов, А.П. Горшков, С.А. Денисов, В.Ю. Чалков, В.Г. Шенгуров

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия

E-mail: mahavenok@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Исследовано влияние электромагнитного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов на резистивное переключение МДП-структуры на основе пленок  $ZrO_2(Y)$  на подложке  $n-Si(001)$  с самоорганизованными наноструктурами Ge на ее поверхности. Наблюдалось увеличение логического коридора резистивных переключений при фотовозбуждении, связанное с влиянием фотоэда на барьере  $Si/Ge/ZrO_2(Y)$ , в том числе при фотовозбуждении в области энергий квантов, меньших ширины запрещенной зоны Si. В последнем случае эффект связан с пространственно-непрямыми межзонными оптическими переходами в наноструктурах Ge.

**Ключевые слова:** мемристор, фотоиндуцированное резистивное переключение, стабилизированный диоксид циркония, МДП-структура, наноструктуры Ge/Si.

DOI: 10.21883/FTP.2022.08.53135.21

### 1. Введение

Мемристоры — элементы нового поколения энерго-независимой компьютерной памяти [1] и нейроморфных вычислительных систем [2]. Их функционирование основано на эффекте резистивного переключения (РП). Формирование мемристоров на базе структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) открывает возможности управления РП оптическим излучением. В [3] обнаружено изменение параметров РП в МДП-структуре  $Zr/ZrO_2(Y)/n-Si$  при фотовозбуждении, связанное с фотоэдом на барьере  $Si/ZrO_2(Y)$  при межзонном поглощении излучения в Si с энергией  $h\nu > E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны Si). Это приводит к усилению электрического поля в слое  $ZrO_2(Y)$  и тем самым стимулирует РП.

В [4] исследовано влияние излучения с  $h\nu > E_g$  на РП в МДП-структуре  $Zr/ZrO_2(Y)/n-Si$  с островками GeSi на поверхности Si. Предполагалось, что островки GeSi играют роль концентраторов электрического поля в  $ZrO_2(Y)$ , что улучшает параметры РП.

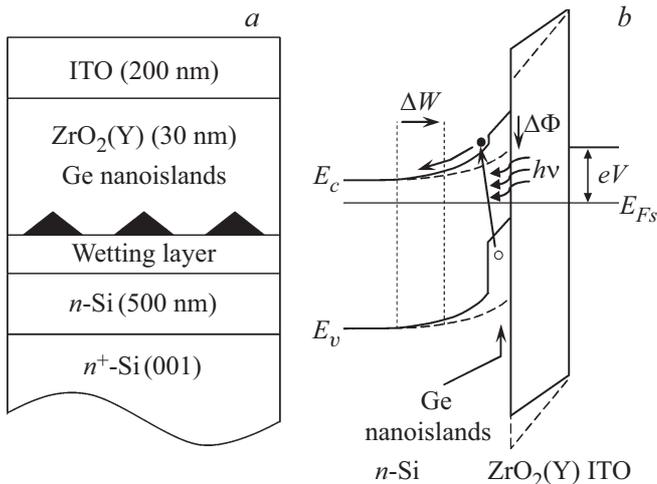
В настоящей работе исследовано влияние фотовозбуждения (в том числе инфракрасным (ИК) излучением с  $h\nu < E_g$ ) на РП в МДП-структуре  $PtO/ZrO_2(Y)/n-Si/n^+-Si(001)$  с наноструктурами Ge, встроенными на границе  $ZrO_2(Y)/n-Si$ . Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность создания на базе исследованных МДП-структур оптически управляемых мемристоров для так называемого коммуникативного диапазона длин

волн  $\lambda = 1.3–1.55$  мкм, в том числе запоминающих фотоприемных матриц (детекторов изображения).

### 2. Методика эксперимента

Структура  $n-Si/n^+-Si(001)$  с наноструктурами Ge на поверхности была выращена при помощи оригинальной установки молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), описанной в [5]. На поверхности подложки  $n^+-Si(001)$  марки КЭМ-0.001 при температуре  $1000^\circ C$  из сублимационного источника КЭФ-0.15 был выращен буферный слой  $n-Si$  толщиной 500 нм. Наноструктуры Ge выращивались методом горячей проволоки из моногермана ( $GeH_4$ ), напускаемого в камеру роста до давления  $6 \cdot 10^{-4}$  Торр [6,7]. Поток атомов Ge на поверхность растущего слоя создавался путем пиролизического разложения  $GeH_4$  на Ta полоске, разогретой до  $1200^\circ C$  пропусканием постоянного тока. Температура подложки составляла  $500^\circ C$ . В процессе роста слой Ge легировался Sb из сублимационного источника Ge:Sb, разогретого до  $890^\circ C$ . Легирование Sb проводилось с целью понижения плотности поверхностных состояний на границе раздела  $Ge/ZrO_2(Y)$  [3,8] (предполагается, что Sb сегрегируется на поверхности растущего слоя Ge).

Пленка  $ZrO_2(Y)$  (12 мол%  $Y_2O_3$ ) толщиной 30 нм осаждалась методом высокочастотного магнетронного распыления при температуре подложки  $300^\circ C$  с помощью вакуумной установки Torr International. Прозрачные электропроводящие верхние электроды из смеси



**Рис. 1.** Схема (а) и зонная диаграмма (b, качественно) МДП-структуры ITO/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Ge/n-Si/n<sup>+</sup>-Si(001) при приложении обратного смещения  $V$  в темноте (сплошная линия) и при межзонном фотовозбуждении с энергией кванта  $h\nu < E_g$  (пунктир).  $\Delta\Phi$  — уменьшение высоты потенциального барьера на границе раздела полупроводник/диэлектрик (фотоэдс),  $\Delta W$  — уменьшение толщины ОПЗ при фотовозбуждении.

оксидов In и Sn (англ. indium-tin oxide — ИТО) наносились методом электронно-лучевого испарения через маску с отверстиями диаметром 0.5 мм с последующим доокислением на воздухе при 250°C. Схематическое изображение исследованной МДП-структуры показано на рис. 1, а.

Морфология поверхности структуры  $n$ -Si/n<sup>+</sup>-Si(001) с наноструктурами Ge на поверхности (до осаждения слоя ZrO<sub>2</sub>(Y)) исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи АСМ Solver Pro в атмосферных условиях в полуконтактном режиме. Использовались АСМ зонды ETALON HA\_NC с радиусом кривизны острия < 10 нм (согласно паспортным данным).

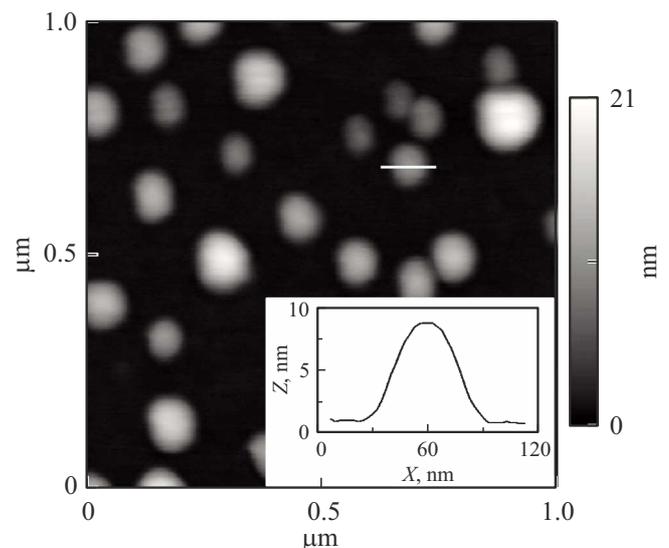
Фотоэлектрические свойства полученной МДП-структуры изучались методом спектроскопии фотоэдс холодного хода (300 К) при модулированном фотовозбуждении на частоте 130 Гц. Источником монохроматического излучения служил монохроматор МДР-2 со 100 Вт галогеновой лампой, питаемой от стабилизированного источника тока. Регистрация фотоотклика проводилась с помощью синхронного детектора Stanford Research SR-510.

Воздействие фотовозбуждения на РП МДП-структуры изучалось методом измерения циклических вольт-амперных характеристик (ВАХ) с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A при 300 К. Фотовозбуждение в видимом диапазоне осуществлялось несфокусированным излучением полупроводниковых лазеров ( $\lambda = 660$  и 462 нм, мощность излучения  $\sim 1.5$  Вт, диаметр луча  $\sim 1$  мм). В качестве источника ИК излучения использовалась W лампа накаливания мощностью 20 Вт со светофиль-

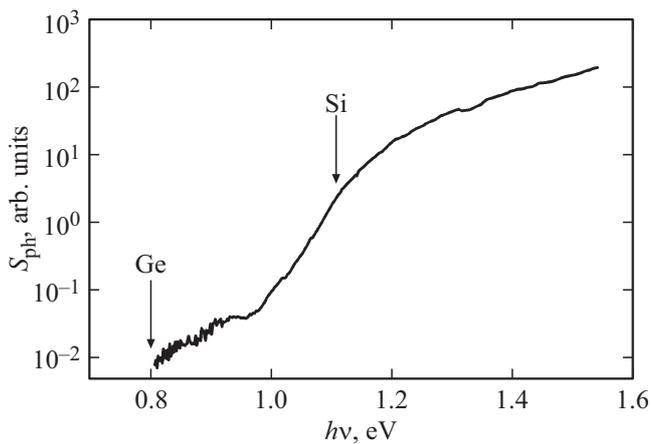
тром из пластины Si марки КДБ-40, отсекающим излучение с  $h\nu > E_g$ . Назначение светофильтра состояло в том, чтобы исключить фотоэффект при межзонном поглощении излучения в буферном слое Si и тем самым выявить эффект межзонного поглощения ИК излучения с  $h\nu < E_g$  (для которого пластина Si была прозрачна) в наноструктурах Ge. Излучение лампы фокусировалось в пятно размером  $\sim 1$  см на поверхности МДП-структуры.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведено АСМ изображение поверхности структуры  $n$ -Si/n<sup>+</sup>-Si(001) с наноструктурами Ge на поверхности, а также профиль линии скана, проведенный через вершину одиночного наноструктурного островка. Согласно данным АСМ, на поверхности преимущественно наблюдались островки высотой до 10 нм и латеральными размерами до 100 нм. Согласно литературным данным, при осаждении Ge на Si(001) методом МЛЭ при температуре подложки 500°C формируются пирамидальные островки высотой до 10 нм и характерным аспектным отношением 1:10 (см., например, [9]). Большинство островков на рис. 2 имели схожие размеры и аспектное отношение (см. вставку на рис. 2), однако огранка островков на рис. 2 выражена слабо (ребра пирамиды выглядят закругленными, а вершины — притупленными). Это связано с эффектом конволюции [10] вследствие конечного радиуса кривизны острия АСМ зонда, сравнимого с высотой островков. Также отмечено формирование единичных куполообразных (dome) островков высотой до 20 нм и типичным аспектным отношением



**Рис. 2.** АСМ-изображение поверхности структуры  $n$ -Si/n<sup>+</sup>-Si(001) с наноструктурами Ge на поверхности. На вставке — профиль линии скана через вершину пирамидального островка.



**Рис. 3.** Спектр фотоэдс (300 К) МДП-структуры ИТО/ $ZrO_2(Y)/Ge/n-Si/n^+-Si(001)$ .

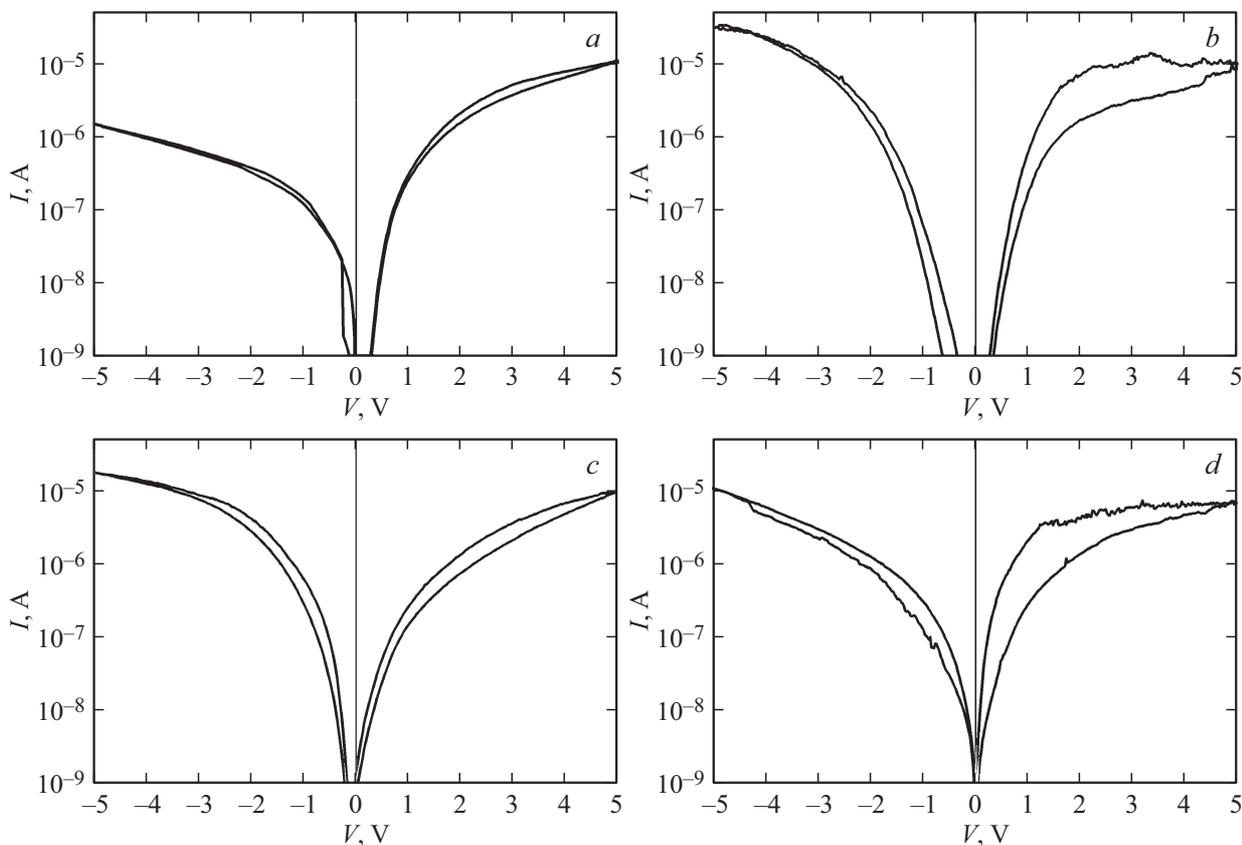
1:5. Подобное бимодальное распределение островков по высоте в переходной области от формирования пирамидальных островков к куполообразным было отмечено ранее многими авторами (см., например, [11]). Таким образом, наши результаты исследования методом АСМ наноструктур  $Ge/Si(001)$ , полученных методом горячей проволоки, согласуются с литературными данными для

островков, сформированных в сходных условиях методом МЛЭ.

На рис. 3 приведен спектр фотоэдс МДП-структуры (300 К). Кроме полосы в спектральной области  $h\nu > E_g$ , связанной с межзонной фоточувствительностью Si, в спектре наблюдается полоса в области  $h\nu < E_g$ , обусловленная межзонным оптическим поглощением в наноструктурах Ge (рис. 1, b).

На циклических ВАХ МДП-структуры (рис. 4), измеренных в темноте и при фотовозбуждении, наблюдался гистерезис, связанный с биполярным РП. На темновых ВАХ гистерезис выражен слабо. При освещении излучением видимого и ближнего ИК диапазонов наблюдалось увеличение площади петли гистерезиса (логического коридора РП).

Механизм влияния оптического излучения с  $h\nu > E_g$  на РП не отличается от описанного ранее в [3]. В случае фотовозбуждения ИК излучением с  $h\nu < E_g$ , влияние ИК излучения на РП можно объяснить следующим образом. На рис. 1, b качественно показана зонная диаграмма обратно смещенной МДП-структуры с наноструктурами Ge в темноте и при фотовозбуждении с  $h\nu < E_g$ . В этом случае излучение частично поглощается островками Ge (непрямые межзонные оптические переходы как в прямом, так и в обратном пространствах). Фотовозбужденные электроны дрейфуют в квазинейтральную



**Рис. 4.** Циклические ВАХ МДП-структуры ИТО/ $ZrO_2(Y)/Ge/n-Si/n^+-Si(001)$  в темноте (a) и при фотовозбуждении с различными длинами волн (b–d): 472 нм (b), 660 нм (c), ИК (d).

область  $n$ -Si в поле барьера полупроводник (Si) — диэлектрик ( $ZrO_2(Y)$ ). В то же время фотогенерированные дырки остаются локализованными в островках Ge. Образующийся в результате разделения фотовозбужденных электронно-дырочных пар электрический диполь приводит к возникновению фотоэдс на барьере  $Si/ZrO_2(Y)$   $\Delta\Phi$  и, соответственно, к уменьшению ширины области пространственного заряда (ОПЗ) барьера  $W$ . В свою очередь это приводит к увеличению напряженности электрического поля в слое  $ZrO_2(Y)$ , что стимулирует электроформинг и РП. Результаты спектроскопии фотоэдс (рис. 3) МДП-структуры  $ITO/ZrO_2(Y)/Ge/n-Si/n^+-Si(001)$  подтверждают изложенный выше механизм влияния ИК излучения на РП в данных структурах.

Стоит отметить, что величина гистерезиса при ИК фотовозбуждении (рис. 4, *d*) сравнима с величиной гистерезиса при фотовозбуждении с  $\lambda = 472$  нм (рис. 4, *b*) и больше, чем при фотовозбуждении с  $\lambda = 660$  нм (рис. 4, *c*). В то же время, как следует из спектра фотоэдс (рис. 3), коэффициент межзонного оптического поглощения в слое наностроек Ge значительно меньше, чем в объемном Si в спектральной области межзонного поглощения. Это можно объяснить тем, что при исследовании влияния фотовозбуждения на РП фотовозбуждение в ИК области осуществлялось широкополосным источником излучения. Как известно, спектр излучения  $W$  лампы накаливания близок спектру излучения черного тела, а длина волны его максимума, как правило, близка к 1 мкм, т.е. находится в области полосы межзонного оптического поглощения наностроек Ge. Таким образом, фотовозбуждение в ИК области осуществлялось в других условиях, по сравнению с возбуждением в видимой области спектра, что обеспечило сравнимые результирующие уровни фотовозбуждения в обоих случаях (с учетом спектральных характеристик источников фотовозбуждения и объекта исследования).

#### 4. Заключение

В настоящей работе продемонстрировано увеличение логического коридора РП в МДП-структурах  $ITO/ZrO_2(Y)/n-Si/n^+-Si(001)$  с наностройками Ge при фотовозбуждении ИК излучением с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны Si. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность создания в перспективе на базе указанных МДП-структур оптически управляемых мемристоров для так называемого коммуникативного диапазона длин волн (1.3–1.55 мкм), в том числе запоминающих фотоприемных матриц (детекторов изображения).

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФ № 22-22-00866 (выращивание гетероструктур с наностройками Ge/Si(001)) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проектной части государственного

задания № 0729-2020-0058 (исследования влияния фотовозбуждения на резистивное переключение).

#### Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования — Научно-образовательного центра „Физика твердотельных наноструктур“ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] S.H. Lee, X. Zhu, W.D. Lu. *Nano Research*, **13**, 1228 (2020).
- [2] J. Zhu, T. Zhang, Y. Yang, R. Huang. *Appl. Phys. Rev.*, **7**, 011312 (2020).
- [3] С.В. Тихов, О.Н. Горшков, М.Н. Коряжкина, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин. *Письма в ЖТФ*, **42**, 78 (2016).
- [4] С.В. Тихов, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов, И.Н. Антонов, А.В. Круглов, А.И. Белов, Д.О. Филатов, О.Н. Горшков, А.Н. Михайлов. *ЖТФ*, **90**, 1741 (2020).
- [5] С.П. Светлов, В.Г. Шенгуров, В.А. Толмасов, Г.Н. Горшеин, В.Ю. Чалков. *Приборы и техника эксперимента*, **5**, 137 (2001).
- [6] В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, С.А. Денисов, Д.О. Филатов, А.В. Круглов, М.В. Степихова, Д.Е. Спирин. *Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Сер. ФТТ*, **2** (2), 28 (2013).
- [7] Д.О. Филатов, М.В. Круглова, М.А. Исаков, С.В. Сипрова, М.О. Марычев, В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, С.А. Денисов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **72**, 267 (2008).
- [8] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легирования металлами поверхности полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [9] M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi, O. Nishikawa. *Appl. Surf. Sci.*, **76–77**, 322 (1994).
- [10] А.А. Бухараев, Н.В. Бердунов, Д.В. Овчинников, К.М. Салихов. *Микроэлектроника*, **26**, 163 (1997).
- [11] N.V. Vostokov, I.V. Dolgov, Yu.N. Drozdov, Z.F. Krasil'nik, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.V. Novikov, V.V. Postnikov, D.O. Filatov. *J. Cryst. Growth*, **209**, 302 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

## Investigation of the effect of optical radiation on resistive switching of MIS-structures based on $ZrO_2(Y)$ on Si(001) substrates with Ge nanoislands

*M.N. Koryazhkina, D.O. Filatov, M.E. Shenina,  
I.N. Antonov, A.V. Kruglov, A.V. Ershov, A.P. Gorshkov,  
S.A. Denisov, V.Yu. Chalkov, V.G. Shengurov*

Lobachevskii University of Nizhny Novgorod,  
603022 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The effect of optical radiation in the visible and near-infrared bands on resistive switching of a MOS stack based on  $ZrO_2(Y)$  film on an  $n$ -Si(001) substrate with self-assembled Ge nanoislands on its surface has been studied. An increase in the resistive switching logical gap was observed upon the photoexcitation, in particular, when the photon energies were smaller than the Si band gap. The effect was associated with the impact of the photovoltage at the Si/Ge/ $ZrO_2(Y)$  interface. In the latter case, the effect is associated with spatially indirect interband optical transitions in Ge nanoislands.