

## Зарядоперенос в выпрямляющих оксидных гетероструктурах и оксидные элементы доступа ReRAM

© Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, П.П. Борисков, В.А. Куроптев, Т.Г. Стефанович

Петрозаводский государственный университет,  
185910 Петрозаводск, Россия

E-mail: v.a.kuroptev@gmail.com

(Получена 27 июля 2015 г. Принята к печати 5 октября 2015 г.)

Обсуждаются основные аспекты синтеза и экспериментального исследования диодных оксидных гетероструктур в плане их использования в качестве селективных диодов — элементов доступа в оксидной резистивной памяти. Показано, что зарядоперенос в данных материалах существенно отличается от механизма проводимости в  $p$ – $n$ -переходах на основе традиционных полупроводников (Si, Ge,  $A^{III}B^V$ ), а модель должна учитывать электронные свойства оксидов, главным образом низкую дрейфовую подвижность носителей заряда. Установлено, что увеличение прямого тока требует наличия в составе гетероструктур оксида с малой шириной запрещенной зоны ( $< 1.3$  эВ). Исследованы гетероструктуры с оксидами Zn, In–Zn (IZO), Ti, Ni и Cu, среди которых гетеропереход CuO–IZO имеет наибольшую плотность прямого тока ( $10^4$  А/см<sup>2</sup>).

### 1. Введение

Физические процессы на границе между традиционными полупроводниками (Si, Ge,  $A^{III}B^V$ ) хорошо описываются существующими моделями  $p$ – $n$ -гомо- и гетеропереходов, барьеров Шоттки, омических контактов [1]. Однако в последнее время стали использовать новые полупроводниковые материалы, прежде всего оксиды металлов, для разработки диодных структур в компонентах тонкопленочных дисплеев [2], солнечных батарей [3], прозрачной и гибкой электроники [4], а также трехмерной (3D) электронной памяти нового поколения [5].

Для разработки новых твердотельных запоминающих устройств существующие технологии флеш-памяти не могут обеспечить высокую степень интеграции (до нескольких терабайтов на одном чипе), главным образом в силу своей планарной архитектуры. Основная микроэлектронная технология (КМОП), применяемая для изготовления микросхем флеш-памяти, основанная на использовании монокристаллического кремния, требует применения высоких температур, что не может обеспечить 3D-интеграцию.

В этой связи наиболее перспективными выглядят оксиды металлов, которые могут быть получены по низкотемпературной технологии [6]. Одним из перспективных путей развития новой памяти является использование резистивного переключения в оксидных структурах (resistive random access memory, ReRAM) [7]. Архитектура подобной памяти выглядит как пересечение взаимно перпендикулярных металлических линий, и именно в точках пересечения расположены ячейки памяти (cross-point memory) [8]. Данная архитектура не лишена серьезного паразитного эффекта — взаимного влияния соседних ячеек (информационная интерференция). Для устранения этого явления в состав ячейки памяти вводится дополнительный элемент — диод, который в определенном диапазоне напряжений, подаваемых на ячейку, обеспечивает ей высокое сопротивление (1D1R

cross-point ReRAM) [8]. Диод должен быть изготовлен по низкотемпературной технологии и, желательно, из тех же материалов, что и структура с резистивным переключением, т. е. из оксидных пленок.

Важным параметром, определяющим применение оксидных гетероструктур в качестве диодов в 1D1R cross-point ReRAM, является относительно большой прямой ток, который при масштабировании ячеек до размеров 30–50 нм должен достигать значений не менее  $10^6$  А/см<sup>2</sup>, причем с достаточно высоким отношением прямой и обратной проводимости [8]. В связи с этим актуальной задачей является исследование процессов зарядопереноса как в известных, так и в принципиально новых оксидных гетероструктурах с целью определения путей повышения прямого тока.

Несмотря на общность проявления полупроводниковых свойств, природа дефектов, определяющих проводимость материала, в оксидных полупроводниках и в обычных полупроводниках (Si, Ge,  $A^{III}B^V$ ) совершенно различна. В традиционных полупроводниках, технология которых совершенна и позволяет работать с материалом, концентрация примеси в котором пренебрежимо мала, необходимая концентрация носителей заряда и их знак определяются контролируемым введением соответствующих примесей, играющих роль донорных или акцепторных центров [1]. Дефектная химия оксидных полупроводников совершенно иная. Даже без внешнего введения примесей многие оксиды проявляют заметную проводимость  $n$ - или  $p$ -типа. Это определяется низкими энтальпиями образования внутренних дефектов нестехиометрии — анионными (кислородными) или катионными вакансиями. Большинство оксидов (по крайней мере простого бинарного состава) имеют проводимость  $n$ -типа благодаря тому, что энергия ухода кислорода в межузельное пространство меньше энергии ухода катиона, однако ряд оксидов (например, NiO, CuO и MnO<sub>3</sub>) имеют проводимость  $p$ -типа [9,10].

Низкие энергии образования внутренних дефектов одного типа затрудняют изменение типа проводимо-

сти оксидных переходов посредством дополнительного легирования дефектами, обеспечивающими появление носителей другого знака. Подобные примеси должны иметь энергии ионизации более низкие по сравнению с энергиями ионизации основных внутренних дефектов. В противном случае введение дефектов, например акцепторного типа, моментально приводит к формированию внутренних дефектов противоположного типа (доноров — „hole killers“), которые нейтрализуют влияние внешней примеси. Наоборот, введение дефектов донорного типа в оксидный полупроводник  $p$ -типа немедленно увеличивает концентрацию дефектов акцепторного типа („electron killers“). Можно констатировать, что на данный момент создание гомопереходов для оксидных полупроводников, хотя бы приблизительно соответствующих по уровню прямого и обратного токов гетеропереходам на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  (тем более гомопереходам кремниевой технологии), является нерешенной задачей.

Цель данной работы — синтез и экспериментальное исследование выпрямляющих ( $p-n$ ) гетероструктур из ряда оксидов ( $ZnO$ ,  $In-Zn-O$ ,  $TiO_2$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ) и развитие модельных представлений зарядопереноса в оксидных  $p-n$ -переходах с точки зрения поиска путей эффективного повышения величины прямого тока для применений в качестве диодных элементов доступа в ReRAM.

## 2. Выбор объектов исследования

Как правило, оксидные бинарные полупроводники — это широкозонные материалы, а концентрация собственных носителей заряда  $n_i$  за счет возбуждения зона-зона в них мала. Оценим  $n_i$  при комнатных температурах, исходя из стандартной формулы [1]:

$$n_i = 2 \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (1)$$

где  $m_n^*$  и  $m_p^*$  — эффективные массы электронов и дырок соответственно,  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана,  $T$  — температура. Принимая эффективные массы электронов  $m_n^* = 0.27m_0$  и дырок  $m_p^* = 0.5m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона, ширину запрещенной зоны  $E_g = 3.3$  эВ для одного из наиболее изученных оксидов  $ZnO$  [12], получаем  $n_i = 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-3}$ , что более чем на 20 порядков меньше по сравнению с кремнием ( $E_g \approx 1.12$  эВ) [11].

С другой стороны, для широкозонных полупроводников можно предсказать увеличение высоты граничных потенциальных барьеров. Так, используя для высоты потенциального барьера  $\phi_B$  выражение, как в случае идеальных  $p-n$ -гомопереходов [1],

$$\phi_B = kT \ln\left(\frac{N_D N_A}{n^2}\right), \quad (2)$$

получаем для  $ZnO$  минимальную оценку  $\phi_B = 3.5$  эВ, сравнимую с шириной запрещенной зоны (3.3 эВ), когда

концентрации доноров и акцепторов ( $N_D$  и  $N_A$ ) не превышают (в самых чистых оксидах) значений  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  [12]. Это может приводить к высоким значениям ширины области пространственного заряда (ОПЗ), сопоставимым с геометрическими размерами приборов, т.е. оксидный  $p-n$ -переход невозможен.

Таким образом, пытаясь применить традиционную модель  $p-n$ -переходов, мы должны учитывать особенности оксидных полупроводников: широкозонность, низкую концентрацию собственных носителей, большую высоту потенциального барьера перехода и большую ширину ОПЗ, а также низкую дрейфовую подвижность носителей — в частности в оксидах переходных металлов [12].

В зависимости от ширины запрещенной зоны и типа проводимости полупроводниковых материалов можно выделить анизотипные конфигурации гетеропереходов  $p-N$ - и  $P-n$ -типов (прописная буква используется для материала с большей  $E_g$ ). Величины разрывов между зонами проводимости и валентными зонами полупроводников  $\Delta E_C$  и  $\Delta E_V$  можно вычислить по известным формулам [1]:

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2, \quad \Delta E_V = E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_C, \quad (3)$$

где  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  и  $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$  — энергии сродства электронов и ширины запрещенных зон в  $p$ - и  $n$ -оксидах (индексы 1 и 2 соответственно).

Контактную разность потенциалов, называемую также диффузионным потенциалом границы раздела (built-in potential —  $V_{bi}$ ), можно представить, как и для гомопереходов, в виде разности работ выхода полупроводников [1]:

$$V_{bi} = |\Phi_1 - \Phi_2| = |(\chi_1 + |\mu_1|) - (\chi_2 + |\mu_2|)|. \quad (4)$$

Энергии уровня Ферми полупроводников относительно дна зоны проводимости,  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , вычисляются [1] как

$$\mu_1 = kT \ln\left(\frac{N_V}{p_0}\right) - E_{g2}, \quad \mu_2 = -kT \ln\left(\frac{N_C}{n_0}\right). \quad (5)$$

Используя (5), окончательно получаем

$$V_{bi} = \Delta E_C + E_{g1} - kT \ln\left(\frac{N_C N_V}{n_0 p_0}\right), \quad (6)$$

где  $p_0$  и  $n_0$  — равновесные концентрации основных носителей (дырок и электронов), а  $N_V$  и  $N_C$  — плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости для полупроводников  $p$ - и  $n$ -типа соответственно. Отметим, что ионизация акцепторных или донорных центров вносит основной вклад в  $p_0$  и  $n_0$ , в роли которых в оксидах выступают дефекты (вакансии кислорода и металлов) с „примесными“ состояниями в запрещенной зоне [12]. Естественно, (6) и (2) совпадают при полной ионизации доноров и акцепторов ( $n_0 = N_D$ ,  $p_0 = N_A$ ) и при идентичности полупроводников ( $\Delta E_C = 0$ ,  $E_{g1} = E_{g2} = E_g$ ), что следует из известного соотношения [1]

$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right). \quad (7)$$

**Таблица 1.** Основные энергетические характеристики оксидных полупроводников по данным [8,10,12] ( $E_g$ ,  $\chi$ ,  $N_C$ ,  $C_V$ ) и наши результаты измерений спектра поглощения и эффекта Холла оксидных пленок ( $E_g$ ,  $\rho$ ,  $n_0$ ,  $p_0$ ,  $\mu$ )

Оксид	$p$ -NiO	$p$ -CuO	$n$ -ZnO	$n$ -IZO	$n$ -TiO <sub>2</sub>
$E_g$ , эВ: [8,10,12]	3.3–3.7	1.2–1.9	3.1–3.4	2.7–3.2	3.8–4.2
Наши данные	3.45	1.3	3.2	2.7	4.0
$\chi$ , эВ	3.5	4.1	4.3	4.2	3.9
$N_C$ , см <sup>-3</sup>	—	—	$3.5 \cdot 10^{18}$	$10^{18} - 10^{19}$	$7 \cdot 10^{19}$
$N_V$ , см <sup>-3</sup>	$2 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{20}$	—	—	—
$\rho$ , Ом · см	$10^{12}$	$10^1 - 10^2$	$10^2$	$10^1 - 10^2$	$10^1 - 10^2$
$n_0$ , см <sup>-3</sup>	—	—	$10^{17}$	$10^{18} - 10^{19}$	$10^{17} - 10^{18}$
$p_0$ , см <sup>-3</sup>	$10^{17}$	$10^{17} - 10^{19}$	—	—	—
$\mu$ , см <sup>2</sup> /В · с	0.5	0.7	12–20	10–35	Не определено

Нами были выбраны следующие перспективные оксидные полупроводники:  $n$ -тип — ZnO, In–Zn–O (IZO), TiO<sub>2</sub>;  $p$ -тип — NiO, CuO. Создавались следующие гетероструктуры: ( $P$ – $n$ ) — NiO–ZnO, NiO–IZO; ( $p$ – $N$ ) — NiO–TiO<sub>2</sub>, CuO–IZO. В выборе принимались во внимание степень изученности оксидных полупроводниковых пленок и их технологичность, где важным условием получения является стабильность фаз при низких процессных температурах.

Параметры оксидных  $p$ – $n$ -гетероструктур, рассчитанные по данным табл. 1 и формулам (3) и (6), показывают (табл. 2), что  $p$ – $n$ -переходы образуют энергетические конфигурации со ступенчатыми (NiO–ZnO, NiO–TiO<sub>2</sub>, CuO–IZO) и перекрывающимися (NiO–IZO) зонами. В последнем случае очень малый „пичковый“ разрыв валентной зоны ( $\Delta E_V \approx -0.05$  эВ) на фоне значительного диффузионного потенциала  $p$ – $n$ -перехода ( $V_{bi} \approx 2.5$  эВ) позволяет отнести эту конфигурацию также к ступенчатому типу.

Обращают на себя внимание более высокие значения диффузионного потенциала данных оксидных гетероструктур (за исключением CuO–IZO) по сравнению с классическими анизотипными гетеропереходами ( $p$ -Ge– $n$ -GaAs,  $n$ -Ge– $p$ -GaAs,  $p$ -Ge– $n$ -Si) [1], а также значительное перекрытие их запрещенных зон, так что дно зон проводимости оксидов  $n$ -типа проводимости

**Таблица 2.** Энергетические параметры оксидных  $p$ – $n$ -гетероструктур, рассчитанные по данным табл. 1, формулам (3), (6), и результаты измерений прямого тока  $J$  (0.5 В) при  $T = 300$  К и потенциального барьера  $F_0$  для обратного тока

Гетеропереходы ( $p$ – $n$ )	$\Delta E_C$ , эВ	$\Delta E_V$ , эВ	$V_{bi}$ , эВ	$J$ , А/см <sup>2</sup>	$F_0$ , эВ	$E_g^*$ , эВ
NiO–ZnO	–0.8	0.55	~ 2.4	1	1.3	3.2
NiO–TiO <sub>2</sub>	–0.4	0.95	~ 2.8	$7 \cdot 10^{-6}$	1.8	3.45
CuO–IZO	–0.1	1.5	~ 1	220	2.4	1.3
NiO–IZO	–0.7	–0.05	~ 2.5	30	2.8	2.7

Примечание. \*  $E_g$  оксида из пары с меньшей запрещенной зоной.

располагается чуть выше, на  $\sim (0.2-0.3)$  эВ, чем потолок валентных зон оксидов  $p$ -типа. Общий промежуток запрещенного пространства свободных состояний  $p$ – $n$ -переходов дает возможность располагаться уровню Ферми лишь на небольшом расстоянии,  $\sim (4-6) kT$ , от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны оксидов  $n$ - и  $p$ -типов проводимости соответственно. Отметим, что это есть следствие относительного малого вклада концентрационной добавки в диффузионный потенциал (третье слагаемое в (6)) исследуемых оксидных структур по сравнению с аналогичными оценками для классических гетеропереходов на основе полупроводников (Si, Ge, A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>).

Естественно, нужно принимать во внимание факторы, связанные с отличием идеальных моделей от реальных  $p$ – $n$ -переходов (отсутствие резкой границы, наличие в контактной области ловушек, несогласованность постоянных решетки и т. п.), а также возможные погрешности параметров данных оксидов при построении зонных диаграмм.

### 3. Технология получения оксидных пленок и методики экспериментальных исследований

Нанесение слоев рабочих оксидов и металлических контактов проводилось методом высокочастотного (ВЧ) реактивного магнетронного распыления (вакуумный пост ВУП-5М). В качестве подложек использовались кремниевые шайбы с термически полученным оксидом кремния толщиной 100 нм. На данные подложки осаждались слои Pt, которые использовались как металлические электроды к полупроводнику  $p$ -типа проводимости. Далее на пленку Pt методом реактивного распыления (в атмосфере аргон–кислород) последовательно наносились слои оксидных полупроводников соответственно  $p$ - и  $n$ -типа проводимости. Финишной операцией было осаждение слоев Al, которые служили металлическими электродами к полупроводнику  $n$ -типа. Все пленки были получены при комнатной температуре (без нагрева

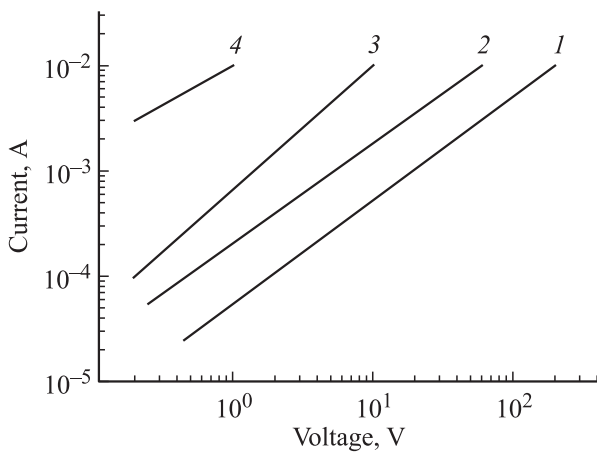


Рис. 1. ВАХ структур: Al–ZnO–Al (1), Pt–NiO–Pt (2), Al–IZO–Al (3), Pt–CuO–Pt (4).

подложки), а толщина всех металлических и оксидных слоев, контролируемая методом кварцевого резонатора, составляла  $\sim 100$  нм. Кроме того, были получены структуры металл–оксид–металл (МОМ) со всеми пятью выбранными оксидами для определения свойств контактов металл–оксид, а для оптических измерений оксидные пленки наносились также и на кварцевые подложки. Алюминий как электрод для полупроводника *n*-типа проводимости был выбран по причине низкой работы выхода, что обеспечивало омическое поведение контакта без образования барьера Шоттки. В свою очередь платина обеспечивала наличие омического контакта к полупроводникам *p*-типа проводимости. Пример омического поведения контактов показан на рис. 1, где для всех представленных структур выполняется закон Ома. Исключение составляли структуры Al–TiO<sub>2</sub>–Al, где вольт-амперная характеристика (ВАХ) имела некоторую нелинейность, что может быть связано с влиянием эффектов сильного поля вследствие достаточно высокого сопротивления TiO<sub>2</sub>. В этом случае напряжение в основном падает в объеме материала, а не на контактах, как в случае полупроводников с более высокой проводимостью.

Следует заметить, что для всех перечисленных гетероструктур требовался достаточно тщательный и детальный подбор условий осаждения оксидных слоев, для того чтобы эффект выпрямления был реализован. Чаще, как правило, наблюдались нелинейные ВАХ с значительной асимметрией проводимости, которая иногда даже не соответствовала ожидаемым прямым и обратным направлениям проводимости, если использовать общие представления для структур с потенциальными барьерами.

Главным параметром, вариация которого приводила к синтезу структур с выпрямлением, служило процентное содержание кислорода в газовой смеси (Ar/O<sub>2</sub>), используемой для ВЧ реактивного магнетронного распыления. Эта величина составляла: для NiO — 8%, для CuO —

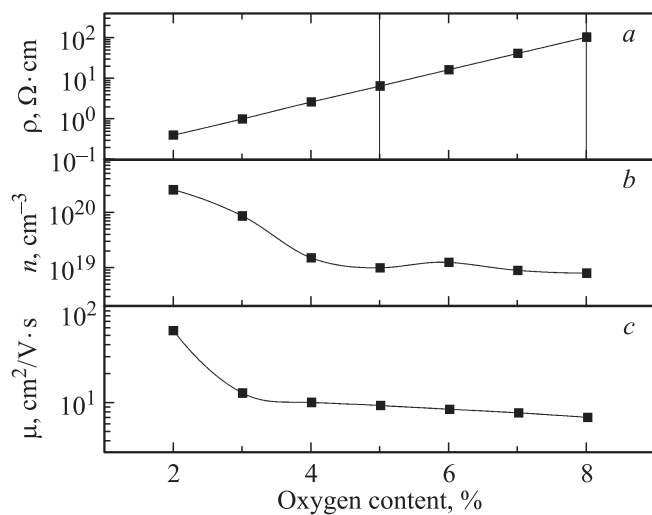
7%, для ZnO — 5%, для IZO и TiO<sub>2</sub> — 4%. Влияние остальных параметров (ВЧ-мощность, напряжение смещения подложки, геометрическое расположение подложки) было незначительным. Поэтому они были выбраны идентичными для синтеза всех пленок и имели следующие значения: мощность 300 Вт, смещение подложки 100 В, расстояние между мишенью и подложкой 8 см.

Для определения знака, концентрации и подвижности носителей заряда проводились одновременные измерения проводимости и коэффициента Холла. Образцы имели форму „кленового листа“, которая получалась процарапыванием оксидной пленки корундовой иглой, а измерения производились методом Ван-дер-Пау [13] на постоянном токе и в постоянном магнитном поле. Индукция магнитного поля в зазоре ( $\sim 3$  мм) постоянного магнита с коническими концентраторами поля (диаметр 40 мм) составляла 2.1 Тл. Электропроводность на постоянном токе, ВАХ и холловское напряжение измерялись с помощью источника-измерителя Keithley Model 2410. Оптические свойства (спектральные зависимости коэффициента пропускания оксидных пленок) исследовались с помощью спектрофотометра СФ-46 в диапазоне длин волн 250–900 нм.

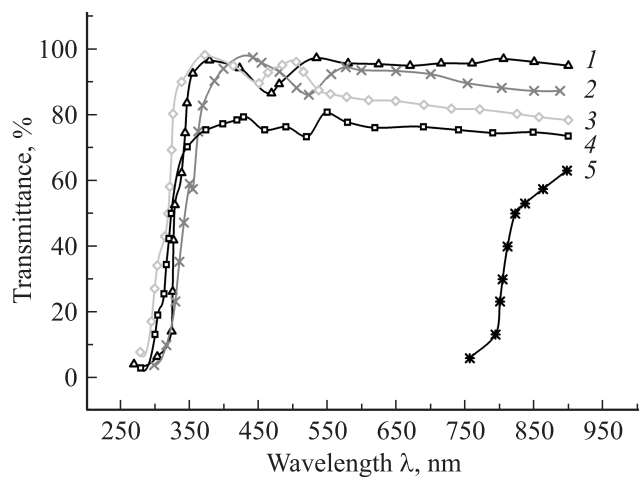
#### 4. Результаты и обсуждение

С помощью эффекта Холла удалось провести достаточно полный анализ концентрации носителей, их подвижности и удельного сопротивления для пленок ZnO, IZO и частичный анализ для NiO и CuO (табл. 1). Низкая подвижность носителей заряда и высокое сопротивление, наблюдаемые в пленках TiO<sub>2</sub>, а также NiO и CuO, полученных при низком содержании кислорода в рабочей смеси, используемой для магнетронного распыления, не позволили определить вышеперечисленные параметры с достаточной точностью. Полученные полные результаты для оксидов состава IZO представлены на рис. 2.

Для определения ширины запрещенной зоны измерялись спектральные характеристики коэффициентов поглощения (рис. 3), которые строились в различных координатах. Полученные значения  $E_g$  приведены в табл. 1. Наилучшее спрямление участков спектральных зависимостей, указывающих на наличие фундаментального поглощения для оксидных пленок NiO, ZnO, IZO, было получено в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $h\nu$  — энергия фотона, а для TiO<sub>2</sub> и CuO наилучшая аппроксимация прямыми наблюдалась для координат  $\ln \alpha = f(h\nu)$ . В первом случае подобное поведение показывает, что в области фундаментального поглощения этих оксидов существенный вклад в оптическое поглощение вносят разрешенные оптические переходы зона–зона. Для пленок TiO<sub>2</sub> и CuO наблюдается зависимость, характерная для аморфных полупроводников с широкой зоной локализованных состояний, экспоненциально распределенных по энергии в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости.



**Рис. 2.** Зависимости удельного сопротивления (а), концентрации носителей заряда (б) и подвижности (с) от содержания кислорода в рабочей смеси в магнетронной камере при получении пленок состава IZO. Вертикальные линии (а) указывают оптимальную область для получения структур с выпрямлением.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости коэффициента пропускания для различных оксидных пленок: 1 — IZO, 2 — ZnO, 3 — TiO<sub>2</sub>, 4 — NiO, 5 — CuO.

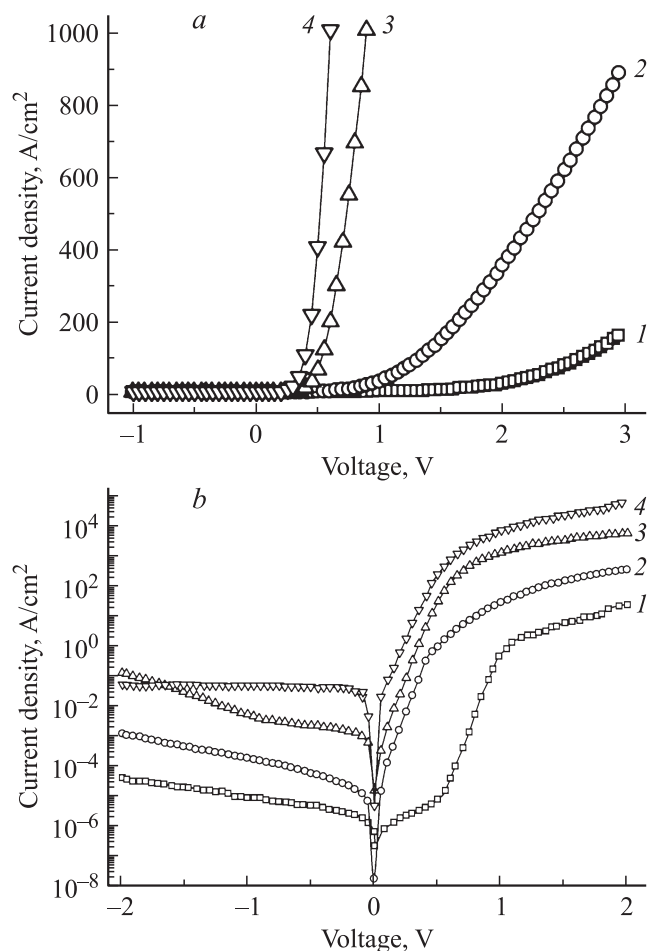
Вольт-амперные характеристики полученных структур в конфигурации „подложка Si–SiO<sub>2</sub>/Pt/*p*-оксид/*n*-оксид/Al“ приведены на рис. 4. В полулогарифмических координатах (рис. 4, б) на прямой ветви ВАХ структур NiO–ZnO, NiO–IZO и CuO–IZO присутствует прямолинейный участок с практически равным наклоном, который говорит о том, что выполняется обычная для гомо- и гетеропереходов зависимость между током  $J$  и напряжением  $U$ :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{eU}{kT}\right), \quad (9)$$

где  $J_0$  — ток, протекающий через структуры при обратном напряжении,  $e$  — элементарный заряд. Для

структуры NiO–TiO<sub>2</sub> в рассматриваемой области ВАХ имеется излом, после которого ( $U \approx 0.6$  В) кривая примерно повторяет наклон, характерный для других гетероструктур. Далее, с ростом прямого смещения на всех ВАХ появляется более пологий участок, на котором зависимость тока от напряжения может быть аппроксимирована законом Ома, что обычно трактуется как переход к зарядопереносу, определяемому объемом одного из полупроводников.

Важной особенностью исследованных оксидных гетероструктур является насыщение тока обратной ветви ВАХ (рис. 4, а). По крайней мере она прослеживается для структур, синтезированных из оксидных слоев с высокой проводимостью (NiO–IZO и CuO–IZO). Отсутствие этой особенности в структурах с низкой проводимостью оксидных пленок может быть объяснено наличием шунтирования по дефектам. Это явно видно на примере структуры TiO<sub>2</sub>–NiO, ВАХ которой показывает наличие симметричного омического участка в области малых напряжений. Предполагая, что проводимость определяется локальными дефектами



**Рис. 4.** ВАХ оксидных гетероструктур при  $T = 300$  К в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах: 1 — NiO–TiO<sub>2</sub> (*p*–*N*), 2 — NiO–ZnO (*P*–*n*), 3 — NiO–IZO (*P*–*n*), 4 — CuO–IZO (*p*–*N*).

высокоомного оксида, можно считать, что в прямом направлении при повышении напряжения проводимость начинает определяться зарядопереносом через всю поверхность оксидной структуры, тогда как обратный ток гетероструктуры полностью маскируется локализованным зарядопереносом.

Можно констатировать, что для всех структур характерно большое отношение прямого тока к обратному, т.е. они обладают заметным выпрямлением, достаточным для предотвращения информационной интерференции при их использовании в составе ReRAM. Однако сами значения прямого тока не могут обеспечивать нормальную работу ячеек памяти в режиме стирания информации. В лучшем случае плотность прямого тока для IZO–CuO составляет величину  $10^4$  А/см<sup>2</sup> при напряжении 1 В (примерное напряжение перехода из низкоомного в высокоомное состояние для ячейки оксидной ReRAM [8]).

Температурные зависимости обратного тока для всех оксидных гетероструктур, поляризованных низким напряжением (0.5 В), носили активационный характер:

$$J_0 \propto \exp\left(-\frac{F_0}{kT}\right). \quad (9)$$

Сопоставим высоты барьера  $F_0$  с энергетическими характеристиками оксидов. Как видно из табл. 1 и 2, для гетеропереходов NiO–ZnO и NiO–TiO<sub>2</sub> ширины запрещенных зон оксидов существенно выше  $F_0$ . Таким образом, обратный ток в этих структурах, как уже отмечалось, может определяться локализованным зарядопереносом, активированным по энергиям внутри запрещенных зон оксидов.

Для гетеропереходов с высокой проводимостью (NiO–IZO и CuO–IZO) значения обратного тока существенно выше (на 2–4 порядка), а  $F_0$  примерно коррелирует с  $E_g$  одного из оксидов, а именно IZO. В этих оксидных парах, по нашему мнению, доминирующим фактором, определяющим температурную зависимость обратного тока, является тепловая генерация (зона–зона) вблизи ОПЗ того оксида, в котором выше подвижность носителей. Так, в паре CuO–IZO данная генерация выше в оксиде меди ( $E_g \approx 1.3$  эВ) по сравнению с IZO ( $E_g \approx 2.7$  эВ). Однако во втором оксиде диффузионная область генерации существенно больше из-за значительно более высокой подвижности носителей (табл. 1), что и определяет корреляцию высоты барьера  $F_0$  с шириной запрещенной зоны именно IZO, а не CuO.

Сопоставляя энергетические конфигурации переходов и значения прямых токов, можно указать еще на одну особенность исследуемых оксидных гетеропереходов: явно прослеживаемая зависимость прямого тока от ширины запрещенной зоны узкозонного оксида в паре (табл. 2), в котором происходит зарядоперенос инжектированных неосновных носителей. Подобное поведение может быть объяснено с точки зрения особенностей электронных свойств оксидных материалов, имеющих

низкую дрейфовую подвижность носителей заряда и, как следствие, ограничением зарядопереноса процессами рекомбинации неосновных носителей, зависящими от ширины запрещенной зоны.

## 5. Заключение

Представленные результаты исследования электрофизических свойств оксидных гетероструктур показывают, что анализ зарядопереноса в выпрямляющих контактах на основе оксидных полупроводников должен учитывать низкую дрейфовую подвижность носителей заряда, что существенным образом отличает их от гетероструктур на основе традиционных полупроводниковых материалов (например, A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>). Анализ данной особенности электронных свойств оксидов приводит к выводу о том, что для увеличения прямого тока необходимо использование в составе гетероструктуры оксида с малой шириной запрещенной зоны. В наших экспериментах минимальная величина  $E_g$  (1.3 эВ) соответствует оксиду меди, а наиболее типичное поведение с точки зрения зарядопереноса проявляет гетероструктура IZO–CuO. Однако даже в этом случае плотность прямого тока составляет лишь  $10^4$  А/см<sup>2</sup> (при напряжении 1 В). Используя приведенные выше результаты, можно констатировать, что ширина запрещенной зоны должна быть меньше 1.3 эВ.

Один из вариантов решения этой проблемы связан с использованием в качестве селекторных диодов пороговых переключателей. Так, в [14] показано, что для этой цели может быть использован эффект переключения в МОМ-структурах на основе NbO<sub>2</sub>, обусловленный переходом металл–изолятор. Отметим, что такой эффект переключения, помимо диоксида ниобия, наблюдается в целом ряде других оксидов переходных металлов [12,15]. Что касается непосредственно оксидных гетероструктур, то здесь основное направление поиска должно быть связано с оптимизацией технологии получения оксидных материалов в направлении понижения величины  $E_g$  и повышения подвижности свободных носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 гг., Министерства образования и науки РФ по проектам № 2014/154, № 3.757.2014/К, Российского научного фонда по проекту № 16-19-00135.

## Список литературы

- [1] В.И. Гаман. *Физика полупроводниковых приборов* (Томск, Изд-во науч.-техн. лит., 2000).
- [2] P. Lippens, M. Büchel, D. Chiu, C. Szepesi. *Thin Sol. Films*, **532**, 94 (2013).
- [3] M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D.A. Keller, H.-N. Barad, P.M. Sberna, D. Nunes, R. Martins, A.Y. Anderson, A. Zaban, E. Fortunato. *Solar Energy. Mater. Solar Cells*, **132**, 549 (2015).

- [4] D. Choi, W.J. Maeng, J.-S. Park. Appl. Surf. Sci., **313**, 585 (2014).
- [5] G. Congedo, C. Wiemer, A. Lamperti, E. Cianci, A. Molle, F.G. Volpe, S. Spiga. Thin Sol. Films, **533**, 9 (2014).
- [6] G.W. Burr, B.N. Kurdi, J.C. Scott, C.H. Lam, K. Gopalakrishnan, R.S. Shenoy. IBM J. Res. Develop., **52**, 449 (2008).
- [7] Y. Fujisaki. Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 040 001 (2013).
- [8] M.-J. Lee, S.I. Kim, C.B. Lee, H. Yin, S.-E. Ahn, B.S. Kang, K.H. Kim, J.C. Park, C.J. Kim, I. Song, S.W. Kim, G. Stefanovich, J.H. Lee, S.J. Chung, Y.H. Kim, Y.S. Park. Adv. Funct. Mater., **19**, 1587 (2009).
- [9] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **63**, 75201 (2001).
- [10] R. van de Krol, H.L. Tuller. Solid State Ionics, **150**, 167 (2002).
- [11] Э.С. Фалькевич. *Технология полупроводникового кремния* (М., Металлургия, 1992).
- [12] P.A. Cox. *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties* (Oxford, Clarendon Press, 1992).
- [13] L.J. Van der Pauw. Philips Tech. Rev., **20**, 220 (1958).
- [14] K. Seonghyun, P. Jubong, W. Jiyong, C. Chunhum, L. Wootae, S. Jungho, C. Godeuni, P. Sangsu, L. Daeseok, H.L. Byoung, H. Huysang. Microelectron. Engin., **107**, 33 (2013).
- [15] А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Ф.А. Чудновский. ФТТ, **36** (10), 988 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

## Charge transfer in rectifying oxide heterostructures and oxide access elements in ReRAM

G.B. Stefanovich, A.L. Pergament, P.P. Boriskov,  
V.A. Kuroptev, T.G. Stefanovich

Petrozavodsk State University,  
185910 Petrozavodsk, Russia

**Abstract** The main aspects of synthesis and experimental research of diode oxide heterostructures are discussed for their using as selector diodes — access elements in oxide resistive memory. It is shown that charge transfer in these materials differs from conductivity in  $p-n$ -junctions based on traditional semiconductors (Si, Ge, A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>) essentially, and its model must take into account electronic features of oxides, especially low drift mobility of charge carriers. It is found that forward current increasing needs an oxide with small width of band-gap less than 1.3 eV in heterostructure composition. Heterostructures with Zn, In–Zn (IZO), Ti, Ni and Cu oxides were investigated and heterojunction CuO–IZO has the highest forward current density ( $10^4$  A/cm<sup>2</sup>) among them.