

Влияние оптического излучения на резистивное переключение в МДП-структурах на основе пленок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au

© Д.О. Филатов, М.Е. Шенина, И.А. Роженцов, М.Н. Коряжкина, А.С. Новиков, И.Н. Антонов, А.В. Ершов, А.П. Горшков, О.Н. Горшков

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: dmitry_filatov@inbox.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Исследовано влияние оптического излучения видимого диапазона на резистивное переключение в МДП-структурах ИТО/ $ZrO_2(Y)/n-Si$, в том числе с наночастицами Au, встроенными в слой $ZrO_2(Y)$. Обнаружено, что зависимость ширины логического коридора резистивных состояний от интенсивности фотовозбуждения имеет пороговый характер. При увеличении интенсивности фотовозбуждения выше порогового значения наблюдалось уменьшение ширины логического коридора, предположительно, связанное с разогревом активных слоев МДП-структуры при межзонном поглощении излучения в Si-подложке. Обнаружено подавление резистивных переключений при фотовозбуждении на длине волны 650 нм (соответствующей плазмонному резонансу в наночастицах Au) за счет плазмонного оптического поглощения в наночастицах.

Ключевые слова: мемристор, резистивное переключение, МДП-структуры, стабилизированный диоксид циркония, наночастицы Au, фоточувствительность.

DOI: 10.21883/FTP.2021.09.51290.20

1. Введение

Мемристоры — элементы нового поколения энерго-независимой компьютерной памяти [1] и нейроморфных вычислительных систем [2]. Их функционирование основано на эффекте резистивного переключения, заключающемся в обратимом переключении сопротивления тонких диэлектрических пленок между состояниями с высоким и низким значениями сопротивления (англ. high resistance state — HRS, и low resistance state — LRS, соответственно) под действием внешнего электрического поля. Формирование мемристоров на базе структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) открывает дополнительные возможности использования оптического излучения для управления резистивным переключением [3,4]. Так, в работе [3] было показано, что в МДП-структурах $Zr/ZrO_2(Y)/n-Si$ наблюдалось изменение параметров гистерезиса циклических вольт-амперных характеристик (ВАХ) в процессе резистивного переключения в слое $ZrO_2(Y)$ при фотовозбуждении с энергией квантов $h\nu$, большей ширины запрещенной зоны Si (E_g). Эффект был связан с уменьшением ширины области пространственного заряда (ОПЗ) на границе раздела полупроводник/диэлектрик W (рис. 1) вследствие генерации электронно-дырочных пар при межзонном оптическом поглощении в подложке Si, их разделения в поле барьера и возникновения поверхностной фотоэдс $\Delta\Phi$. Как следствие, приложенное к МДП-структуре внешнее напряжение перераспределялось между ОПЗ барьера полупроводник/диэлектрик и пленкой диэлектрика, что приводило к увеличению напряженности электрического поля в последней и, соответственно, к облегчению формирования в ней проводящих фила-

ментов. В работе [4] сообщается о стимулированном оптическим излучением с $h\nu > E_g$ резистивном переключении из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением в МДП-структурах ИТО/ $SiO_x/p-Si$. Авторы связали наблюдаемый эффект с межзонным оптическим поглощением в подложке $p-Si$ с последующей инжекцией фотовозбужденных электронов в SiO_x , где они стимулировали образование пар

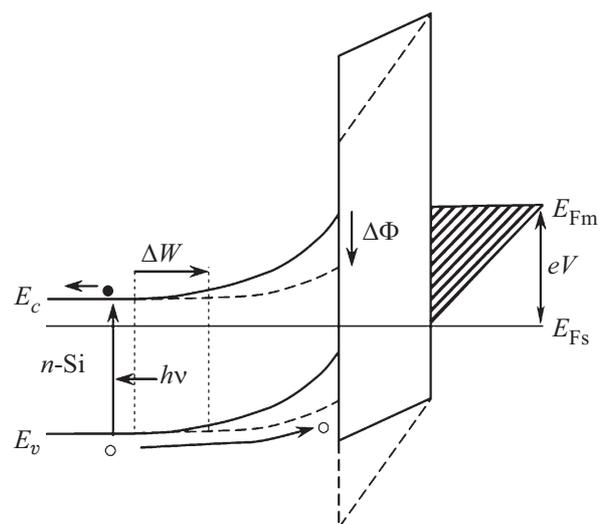


Рис. 1. Зонная диаграмма (качественно) МДП-структуры ИТО/ $ZrO_2(Y)/n-Si$ при обратном напряжении смещения в темноте (сплошные линии) и при межзонном фотовозбуждении (пунктир). $\Delta\Phi$ — фотоэдс, ΔW — уменьшение толщины ОПЗ барьера полупроводник/диэлектрик.

Френкеля и, соответственно, проводящих филаментов, состоящих из вакансий кислорода. Последнее связано с тем, что пары Френкеля состоят из кислородных вакансий и межузельных ионов кислорода с малым значением высоты миграционных барьеров (~ 0.2 эВ).

В работе [5] исследовано влияние оптического излучения видимого диапазона на электрические характеристики мемристоров на основе МДП-структур ИТО/GeO[SiO]/ n^+ -Si с кластерами аморфного Ge в пленке нестехиометрического силикат-германатного стекла [6]. Авторы работы [5] связали влияние излучения с перезарядкой кластеров аморфного Ge в результате фотоэмиссии дырок из них в подложку n^+ -Si, что приводило к перераспределению внешнего электрического поля в слое функционального диэлектрика.

В работе [7] было показано, что влияние оптического излучения на резистивное переключение мемристора на основе структуры металл–диэлектрик–металл на стеклянной подложке с подслоем ИТО и слоем $ZrO_2(Y)$ с внедренными в него наночастицами Au в качестве функционального диэлектрика может быть реализовано с помощью оптического возбуждения плазмонов в наночастицах Au. Авторы работы [7] связали обнаруженный эффект с внутренней фотоэмиссией электронов с уровня Ферми в наночастицах Au в зону проводимости матрицы $ZrO_2(Y)$ в условиях плазмонного резонанса. Следует отметить, что на данный момент влияние оптического возбуждения на резистивное переключение в МДП-структурах с металлическими наночастицами остается недостаточно изученным. В то же время знание механизмов такого влияния позволит получить дополнительные возможности контроля и улучшения параметров мемристорных устройств.

В настоящей работе исследовано влияние оптического излучения видимого диапазона на резистивное переключение в МДП-структурах ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si, в том числе с наночастицами Au, встроенными в слой $ZrO_2(Y)$.

2. Методика эксперимента

Пленки $ZrO_2(Y)$ (12 мол% Y_2O_3) толщиной ~ 40 нм осаждались на подложки n -Si(001) марки КЭФ-0.005 методом высокочастотного магнетронного распыления. Двумерные массивы наночастиц Au формировались на расстоянии ~ 3 нм от подложки Si методом послойного осаждения сэндвич-структур $ZrO_2(Y)(37 \text{ нм})/Au(1 \text{ нм})/ZrO_2(Y)(3 \text{ нм})$ с последующим отжигом в атмосфере Ar при 450°C в течение 2 мин. Более подробно методика формирования массивов наночастиц Au в пленках $ZrO_2(Y)$, а также результаты исследований структуры и оптических свойств полученных массивов приведены в работах [8,9]. Было установлено, что в указанных режимах осаждения и отжига формируются двумерные массивы сферических наночастиц Au диаметром 2–3 нм и поверхностной плотностью $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Верхние прозрачные электроды

ИТО (толщиной ~ 100 нм и площадью $\sim 10^{-2} \text{ см}^2$) формировались методом электронно-лучевого испарения через маску с последующим отжигом в атмосфере кислорода для восстановления стехиометрии.

Циклические вольт-амперные ВАХ МДП-структур измерялись с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500A при 300 К. Фотовозбуждение осуществлялось излучением полупроводниковых лазеров с длинами волн $\lambda = 650$ и 472 нм и мощностью ~ 1.5 Вт, что соответствовало потоку фотонов $L_{ph} \approx 4.8 \cdot 10^{19}$ и $\approx 5.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Значение L_{ph} регулировалось с помощью набора нейтральных светофильтров.

3. Экспериментальные результаты

При воздействии излучения с $\lambda = 650$ нм на структуру ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si обнаружено изменение отношения токов в состояниях с низким и высоким сопротивлением при заданном напряжении чтения V_{read} (логического коридора резистивного переключения, рис. 2, а). Как уже упоминалось выше, механизм воздействия оптического излучения на резистивное переключение в подобных МДП-структурах заключается в генерации электронно-дырочных пар при межзонном оптическом поглощении в полупроводниковой подложке с последующим их разделением в поле потенциального барьера полупроводник/диэлектрик и возникновении фотоэдс $\Delta\Phi$ (рис. 1), что в свою очередь приводит к перераспределению напряжения между ОПЗ барьера полупроводник/диэлектрик и диэлектриком [3]. Эффект наблюдался при достижении L_{ph} некоторого порогового значения (рис. 2, б), соответствующего достижению $\Delta\Phi$ и, соответственно, напряженности электрического поля в $ZrO_2(Y)$ значений, необходимых для резистивного переключения. При дальнейшем увеличении L_{ph} величина эффекта уменьшалась, предположительно, вследствие нагрева активных слоев структуры излучением лазера. Значение коэффициента межзонного оптического поглощения Si при $\lambda = 650$ нм составляет $\alpha \sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [10]. Соответственно, глубина образования электронно-дырочных пар $\alpha^{-1} \sim 3$ мкм, т.е. значительная часть избыточных носителей заряда генерируется в глубине Si-подложки, за пределами ОПЗ барьера полупроводник/диэлектрик. В подобных условиях существенную роль в механизме возникновения фотоэдс на барьере полупроводник/диэлектрик в МДП-структурах играют процессы диффузии фотовозбужденных неосновных носителей заряда из глубины структуры, где они генерируются, к границе ОПЗ барьера полупроводник/диэлектрик с квазицентральной областью полупроводниковой подложки [11]. Нагрев структуры уменьшает диффузионную длину неосновных носителей заряда (в данном случае — дырок) и, как следствие, уменьшает долю носителей, достигающих ОПЗ барьера Si/ $ZrO_2(Y)$, что в свою очередь уменьшает $\Delta\Phi$.

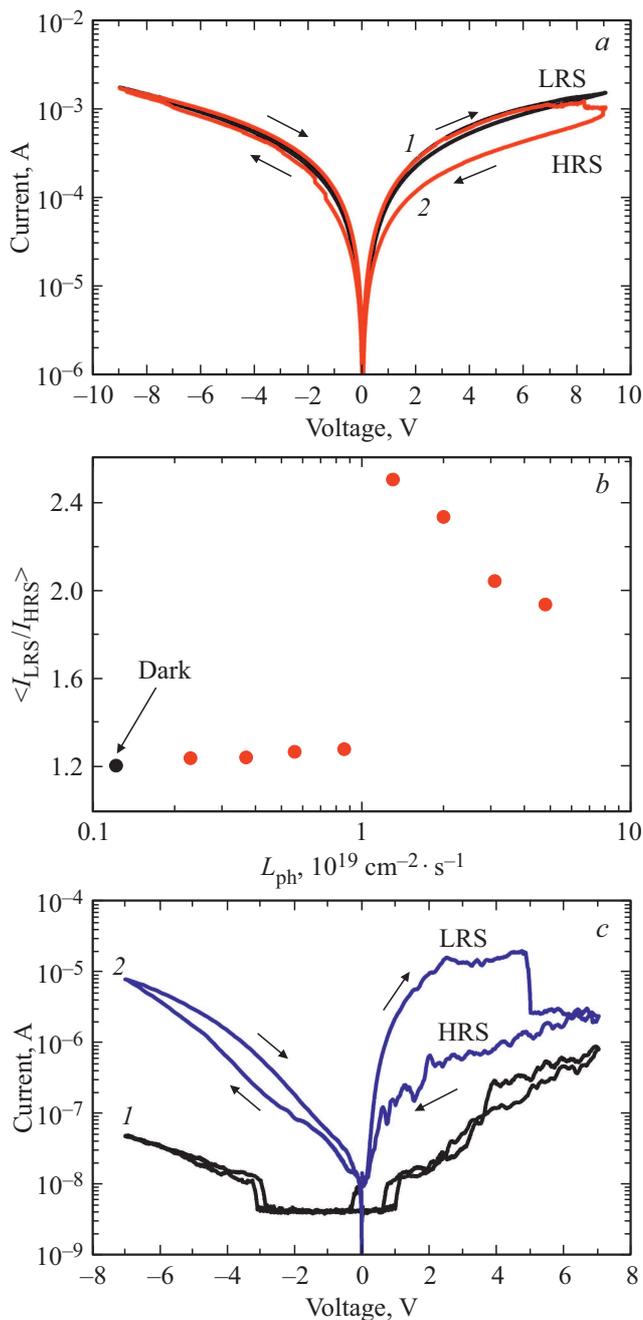


Рис. 2. *a* — циклические ВАХ МДП-структуры ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si: темновые (1) и при воздействии излучения с $\lambda = 650$ нм (2); *b* — зависимость отношения силы тока через МДП-структуру ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si в состояниях с низким и высоким сопротивлением I_{LRS}/I_{HRS} ($V_{read} = 4$ В) от L_{ph} ; *c* — циклические ВАХ МДП-структуры ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si с наночастицами Au: темновые (1) и при воздействии излучения с $\lambda = 472$ нм (2).

В структуре ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si с наночастицами Au, влияния излучения с $\lambda = 650$ нм на резистивное переключение не наблюдалось, что было связано с плазмонным поглощением излучения массивом наночастиц Au. Как было установлено в работе [9], значение $\lambda = 650$ нм

соответствует пику плазмонного поглощения в массивах наночастиц Au в матрице $ZrO_2(Y)$, сформированных в тех же условиях, что и исследованные в настоящей работе. Уменьшение доли излучения, достигающего Si-подложки, приводило к снижению скорости фотогенерации избыточных носителей заряда в Si и, соответственно, к уменьшению $\Delta\Phi$.

В то же время наблюдалось изменение параметров резистивного переключения в структуре ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si с наночастицами Au при воздействии коротковолнового излучения с $\lambda = 472$ нм (рис. 2, *c*). Данное значение λ находится вне спектральной области пика плазмонного поглощения в массиве наночастиц Au [9], поэтому эффект экранирования излучения наночастицами Au был менее значителен по сравнению с излучением с $\lambda = 650$ нм. В структурах без наночастиц Au заметного эффекта излучения с $\lambda = 472$ нм не наблюдалось. Положительное влияние наночастиц Au на чувствительность резистивного переключения к фотовозбуждению в данном случае может быть связано с пассивацией поверхностных состояний на границе раздела Si/ $ZrO_2(Y)$. При этом наночастицы Au играют роль ловушек для электронов. Значение коэффициента межзонного оптического поглощения в Si для $\lambda = 472$ нм составляет $\alpha \sim 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($\alpha^{-1} \sim 0.25 \text{ мкм}$) [10], так что значительная часть излучения с $\lambda = 472$ нм поглощается вблизи границы Si/ $ZrO_2(Y)$ с последующей рекомбинацией избыточных носителей заряда на поверхностных состояниях. При этом аккумуляция дырок вблизи границы Si/ $ZrO_2(Y)$ приводит к сдвигу уровня Ферми на границе Si/ $ZrO_2(Y)$ ближе к зоне проводимости Si, т.е. в область повышенной плотности поверхностных состояний в U-образном распределении плотности поверхностных состояний по энергии. При захвате фотовозбужденных электронов из зоны проводимости кремния в наночастицы Au, встроенные в пленку $ZrO_2(Y)$ вблизи границы Si/ $ZrO_2(Y)$, уровень Ферми на границе раздела смещается ближе к середине запрещенной зоны Si, т.е. в область минимума в спектре плотности поверхностных состояний. Это приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации избыточных носителей заряда и, соответственно, к увеличению $\Delta\Phi$ [11].

4. Заключение

В настоящей работе изучено воздействие оптического излучения видимого диапазона на резистивное переключение в МДП-структурах ИТО/ $ZrO_2(Y)/n$ -Si, в том числе с наночастицами Au, внедренными в слой $ZrO_2(Y)$. Установлено, что зависимость логического коридора резистивного переключения от интенсивности фотовозбуждения имеет пороговый характер. Увеличение интенсивности фотовозбуждения выше порогового значения приводит к сужению логического коридора, предположительно, в связи с разогревом структуры за счет поглощения излучения в Si и уменьшения диффузи-

онной длины неосновных носителей заряда, что приводит к уменьшению доли носителей, достигающих ОПЗ барьера Si/ZrO₂(Y). В структурах с наночастицами Au обнаружено подавление резистивного переключения при фотовозбуждении на длине волны 650 нм (соответствующей плазмонному резонансу в наночастицах Au) за счет снижения эффективности генерации носителей вследствие плазмонного поглощения возбуждающего излучения в наночастицах Au. Напротив, при фотовозбуждении на длине волны 472 нм (вне спектральной области пика плазмонного поглощения в наночастицах Au) внедрение наночастиц Au в ZrO₂(Y) приводит к увеличению чувствительности резистивного переключения к фотовозбуждению. Влияние наночастиц Au связано с пассивацией поверхностных состояний на границе раздела Si/ZrO₂(Y) вследствие сдвига уровня Ферми на границе раздела Si/ZrO₂(Y) в область меньшей плотности поверхностных состояний при захвате фотовозбужденных электронов в наночастицы Au.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проектной части государственного задания № 0729-2020-0058.

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).
- [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 ЖТФ*, **42** (10), 78 (2016).
- [4] A. Mehonic, T. Gerard, A.J. Kenyon. *Appl. Phys. Lett.*, **111** (23), 233502 (2017).
- [5] V.A. Volodin, G.N. Kamaev, M. Vergnat. *Phys. Status Solidi RRL*, 2000165 (2020).
- [6] V.A. Volodin, P. Geydt, G.N. Kamaev, A.A. Gismatulin, G.K. Krivyakin, I.P. Prosvirin, I.A. Azarov, Z. Fan, M. Vergnat. *Electronics*, **9**, 2103 (2020).
- [7] A.S. Novikov, D.O. Filatov, D.A. Antonov, I.N. Antonov, M.E. Shenina, O.N. Gorshkov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **993**, 012026 (2018).
- [8] С.В. Тихов, О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, И.Н. Антонов, А.И. Бобров, А.П. Касаткин, М.Н. Коряжкина, М.Е. Шенина. *Письма ЖТФ*, **40** (9), 9 (2014).

- [9] O. Gorshkov, I. Antonov, D. Filatov, M. Shenina, A. Kasatkin, A. Bobrov, M. Koryazhkina, I. Korotaeva, M. Kudryashov. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2017**, 1759469 (2017).
- [10] С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов* (пер. с англ.) (М., Мир, 1984) т. 1.
- [11] T.S. Moss. *J. Electron. Control*, **1** (2), 126 (1955).

Редактор А.Н. Смирнов

Effect of optical illumination on resistive switching in MOS stacks based on ZrO₂(Y) films with Au nanoparticles

D.O. Filatov, M.E. Shenina, I.A. Rozhentsov, M.N. Koryazhkina, A.S. Novikov, I.N. Antonov, A.V. Ershov, A.P. Gorshkov, O.N. Gorshkov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The effect of optical illumination in the visible band on resistive switching in ITO/ZrO₂(Y)/n-Si MOS stacks (including those with Au nanoparticles embedded in the ZrO₂(Y) layer) was studied. The dependence of the logical gap between the resistance states on the photoexcitation intensity had a threshold character. The logical gap decreased with further increasing photoexcitation intensity above the threshold. The effect was ascribed to the heating of the active layers of the MOS stack due to the interband optical absorption in the Si substrate. A suppression of resistive switching by the photoexcitation at a wavelength of 650 nm (corresponding to the plasmon resonance in the Au nanoparticles) due to plasmon optical absorption in the nanoparticles was observed.