

05.2;07.2;13.1

Резистивное переключение мемристоров на основе эпитаксиальных гетероструктур $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ с Ru- и Ag-электродами

© Д.О. Филатов, О.Н. Горшков, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов, М.Е. Шенина, В.Е. Котомина, И.Н. Антонов, А.В. Круглов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: dmitry_filatov@inbox.ru

Поступило в Редакцию 15 сентября 2022 г.
В окончательной редакции 22 октября 2022 г.
Принято к публикации 23 октября 2022 г.

Исследованы электрические характеристики лабораторных макетов мемристоров на основе эпитаксиальных гетероструктур $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ с Ag- и Ru-электродами. Мемристоры с Ru-электродами демонстрируют меньшее напряжение электроформовки и большее отношение токов в состояниях с низким и высоким значениями сопротивления по сравнению с мемристорами с Ag-электродами. Также в мемристорах с Ru-электродами обнаружена инверсия полярности резистивного переключения. Указанные эффекты обусловлены большей подвижностью ионов Ru^{3+} в прорастающих дислокациях в слоях $p\text{-Si}/p\text{-Ge}$ вследствие их меньшего ионного радиуса.

Ключевые слова: мемристор, эпитаксиальные слои SiGe, резистивное переключение.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54048.19367

Мемристоры — твердотельные микроэлектронные приборы, имеющие структуру конденсатора, принцип действия которых основан на эффекте обратимого резистивного переключения (РП) сопротивления диэлектрика под действием напряжения, приложенного к обкладкам [1]. Эффект РП основан на выстраивании и разрыве проводящих шнуров (филаментов) в слое диэлектрика под действием электрического поля между электродами мемристорной структуры. В мемристорах на основе оксидов филаменты состоят из вакансий кислорода [2], тогда как в мемристорах типа „проводящий мостик“ (англ. conducting bridge, CB) — из атомов металла (Ag, Cu и т. п.), инжектированных в слой функционального диэлектрика [3]. В настоящее время мемристоры и устройства на их основе считаются перспективными для энерго-независимой памяти, нейроморфных вычислений и др. Вместе с тем невоспроизводимость электрических параметров мемристоров сдерживает их практическое применение [1]. Стабилизация пространственной структуры филамента может существенно повысить стабильность РП [4]. В [5] предложен новый тип СВ-мемристоров на основе релаксированных эпитаксиальных слоев (ЭС) $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}/\text{Si}(001)$ с верхним Ag-электродом. В данных устройствах филаменты состоят из атомов Ag, сосредоточенных в ядрах прорастающих дислокаций в ЭС SiGe. Показано, что латеральное ограничение филаментов в прорастающих дислокациях значительно повышает стабильность параметров РП. В [6] исследованы мемристоры на основе структур $\text{Ag}/n\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$, демонстрирующие РП с напряжением перехода из состояния с высоким сопротивлением (СВС) в состояние с низким сопротивлением (СНС) — так называемый SET-процесс ($V_{\text{SET}} \approx +0.5 \text{ V}$) — и обратно из СНС в СВС — так

называемый RESET-процесс ($V_{\text{RESET}} \approx -1.0 \text{ V}$). Однако вследствие значительной электронной проводимости активного слоя $n\text{-Ge}$ отношение токов в СНС и СВС $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ составляло не более 1.5–2 при напряжении чтения $V_{\text{READ}} = 0.3 \text{ V}$.

В настоящей работе созданы и изучены лабораторные макеты мемристоров на основе структур $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$. Дислокации несоответствия, образующиеся на границе Ge/Si(001), реагируя друг с другом, образуют дислокации, прорастающие через слой Ge [6] и далее в слой высокоомного $p\text{-Si}$ ($p < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Кроме того, за счет формирования анизотипного гетероперехода $p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}$ ЭС $p\text{-Ge}$ полностью обеднен дырками [7]. Ожидалось, что оба указанных выше фактора в совокупности уменьшат токи утечки и повысят сопротивление мемристора в СВС. Были исследованы мемристоры с верхними электродами из Ag и Ru. Ионный радиус Ru^{3+} (0.082 nm) меньше, чем ионный радиус Ag^+ (0.115 nm) [8], что в случае исследованных нами мемристоров может привести к более эффективному дрейфу ионов Ru^{3+} по дислокациям (вектор Бюргера $\sim 0.3 \text{ nm}$) в Si и Ge и повлиять на параметры РП.

Формирование гетероструктур $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ проводилось в сверхвысоковакуумной установке [9]. На подложку $n^+\text{-Si}(001)$ КЭМ-0.003 при температуре подложки $T_g = 300^\circ\text{C}$ методом горячей проволоки оса-

Параметры РП мемристоров на основе гетероструктур $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ с электродами из Ag и Ru

Me	V_f , V	V_{SET} , V	V_{RESET} , V	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	I_{max} , mA
Ag	~ 3	~ 1.5	~ 4.6	~ 2.9	0.5–1
Ru	2–3	~ 5.5	2.2–2.5	20–25	< 1

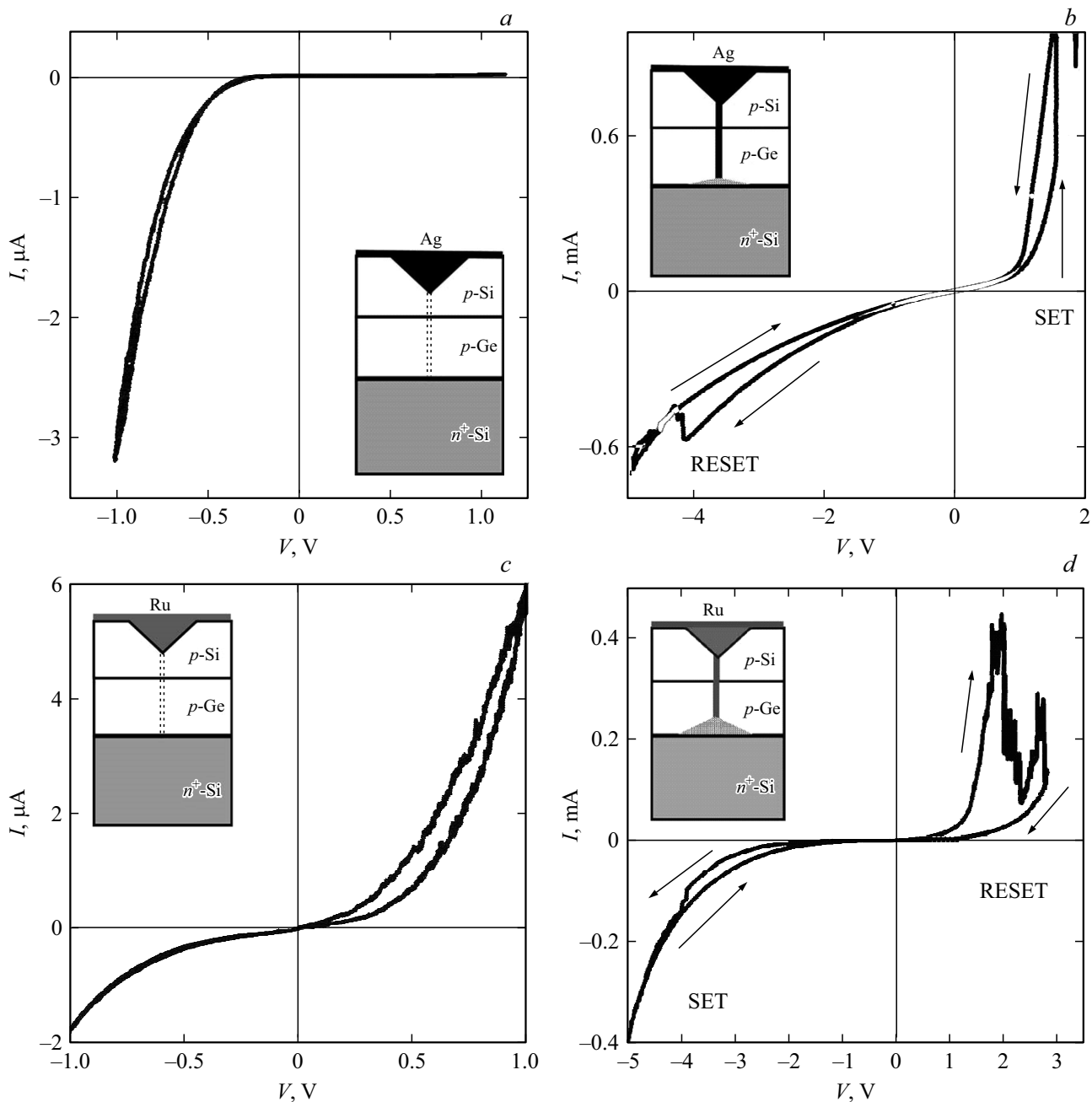


Рис. 1. ВАХ лабораторных макетов мемристоров на основе гетероструктуры $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ с электродами из Ag (*a, b*) и Ru (*c, d*) до (*a, c*) и после (*b, d*) электроформовки. На вставках показаны схемы мемристорных структур.

ждался ЭС специально нелегированного Ge толщиной ~ 100 nm. ЭС Ge/Si(001) были полностью релаксированными, концентрация дырок в Ge составляла $\sim 10^{17}$ cm^{-3} . На поверхность ЭС Ge при $T_g = 450^\circ\text{C}$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии из сублимационного источника Si КДБ-40 осаждался ЭС $p\text{-Si}$ толщиной ~ 100 nm. На поверхности ЭС $p\text{-Si}$ методом селективного химического травления формировались лунки, декорирующие места выхода прорастающих дислокаций на поверхность. Морфология поверхности структуры до и после травления исследовалась методом атомно-

силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях при помощи АСМ NT-MDT Solver Pro в полуконтактном режиме. Согласно данным АСМ, латеральные размеры лунок травления составляли $\sim 150\text{--}350$ nm, глубина $\sim 30\text{--}70$ nm, поверхностная плотность (соответствующая плотности дислокаций, прорастающих сквозь структуру) $\sim 10^7$ cm^{-2} . Лунки травления, заполненные металлом, являются концентраторами электрического поля в активном слое мемристора, что стимулирует дрейф ионов металла вдоль прорастающих дислокаций [5]. Ag- и Ru-электроды толщиной ~ 40 nm наноси-

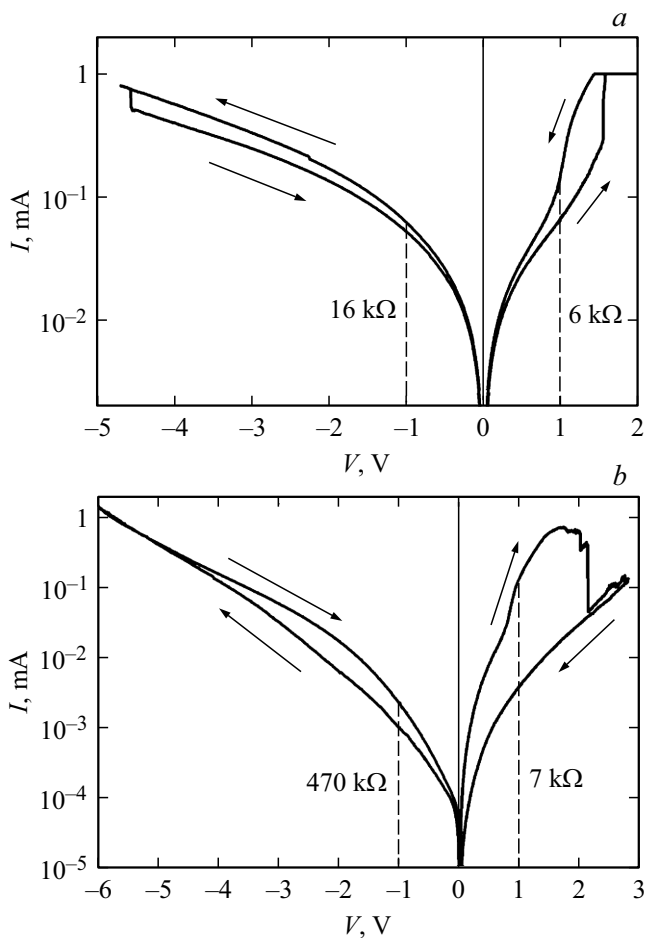


Рис. 2. Усредненные по 30 измерениям циклические ВАХ лабораторных макетов мемристоров на основе гетероструктуры $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ с электродами из Ag (a) и Ru (b). Указаны значения сопротивлений при напряжениях -1 и $+1$ В для СВС и СНС соответственно.

лись методом магнетронного осаждения на постоянном токе. Затем методом фотолитографии с жидкостным травлением формировались мезы размером $60 \times 60 \mu\text{m}$. Характеристики РП изучались с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A при циклической пилообразной развертке напряжения на мемристоре. Электрические контакты к верхнему металлическому электроду и проводящей подложке $n^+\text{-Si}$ обеспечивались с помощью зондовой станции EverBeing EB-6. Омические контакты к подложке $n^+\text{-Si}$ формировались электроискровым вжиганием фольги Sn–Sb(10%) с верхней стороны структуры в промежутках между мезами. Электроформовка проводилась при комнатной температуре в течение 5 с при положительном напряжении V_f на металлическом электроде относительно подложки и ограничении тока через мемристор $500 \mu\text{A}$. Значения V_f указаны в таблице. Ранее методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на поперечных срезах было показано, что электроформовка мемристоров на основе структур с Ag-

электродами связана с заполнением атомами Ag прорастающих дислокаций в результате дрейфа ионов Ag^+ из ямок травления [10]. Данные об электроформовке и РП мемристоров $\text{Ru}/p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ получены впервые. Положительная полярность электроформовки мемристоров с Ru-электродами также указывает на дрейф Ru^{3+} из верхнего электрода в ЭС $p\text{-Si}/p\text{-Ge}$. Исследованные мемристоры демонстрировали биполярное РП, наблюдавшееся на фоне асимметричных (выпрямляющих) вольт-амперных характеристик (ВАХ), обусловленных наличием в структуре мемристора анизотипного гетероперехода $p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}$ [7]. На рис. 1 представлены ВАХ мемристоров с электродами из Ag и Ru до и после электроформовки, а на рис. 2 — циклические ВАХ, усредненные по 30 циклам РП. ВАХ мемристоров с Ag-электродами до электроформовки имеет выраженный выпрямляющий характер: при $V > 0$ образец демонстрирует высокое сопротивление, а при $V < 0$ — низкое (рис. 1, a). Такой характер ВАХ можно объяснить образованием барьера Шоттки Ag/ $p\text{-Ge}$. Напротив, полярность ВАХ мемристоров с Ru-электродами соответствует полярности включения анизотипного гетероперехода $p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}$ (рис. 1, c). По-видимому, в данном случае Ru образует омический контакт с $p\text{-Ge}$. Было обнаружено, что полярность РП зависит от материала верхнего электрода. В мемристорах с Ag-электродом SET-процесс происходил при $V > 0$, а RESET-процесс — при $V < 0$ (рис. 1, b, 2, a). Электроформовка в мемристорах с Ru-электродами осуществлялась также при $V > 0$, однако уже при первых циклах РП направление развертки ВАХ менялось на противоположное: SET-процесс наблюдался при $V < 0$, а RESET — при $V > 0$ (рис. 1, d, 2, b). Смену полярности РП в мемристорах с электродами из Ru мы связываем с высокой скоростью дрейфа ионов Ru^{3+} в прорастающих дислокациях и аккумуляцией Ru в дислокациях несоответствия на границе Ge/Si в процессе электроформовки и РП. Это может приводить к формированию симметричной структуры, в которой роль второго электрода играют атомы Ru в сетке дислокаций несоответствия на металлургической границе перехода $p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}$ (см. схему мемристорной структуры на рис. 1, d). В [10] было показано, что Ag в процессе электроформовки и РП аккумулируется в дислокациях несоответствия на границе Ge/Si. В данных мемристорах также наблюдалась инверсия полярности РП, но только после относительно большого числа циклов переключения (~ 50). В случае же Ru-электродов инверсия полярности наблюдается сразу после электроформовки, что также может быть связано с повышенной подвижностью Ru в дислокациях. Следует отметить более высокое отношение токов I_{on}/I_{off} для мемристоров с Ru-электродом (см. таблицу), сравнимое с соответствующими значениями для мемристоров на основе Ta_2O_5 [11], а также большее сопротивление мемристоров с Ru-электродом в СВС (ср. рис. 2, a и b), что можно объяснить различными механизмами RESET-процесса в мемристорах с Ru- и

Ag-электродами. В случае Ag-электрода наиболее вероятным механизмом RESET-процесса в исследованных мемристорах представляется диффузионный выход атомов металла из филамента в окружающую матрицу на произвольном участке дислокации в области наибольшего разогрева или в дислокационные петли вблизи интерфейса $p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}$. С другой стороны (случай мемристора с Ru-электродом), разрушение филамента и переход мемристора в СВС может происходить и по механизму разрыва филамента в нескольких местах одновременно с последующей коагуляцией фрагментов филамента в цепочку металлических нанокластеров. Такой механизм связан с минимизацией энергии филамента на границе раздела с окружающей матрицей [12]. Это позволяет объяснить и более высокие значения V_{SET} для мемристоров с Ru-электродами по сравнению с мемристорами с электродом из Ag (см. таблицу). В том случае, когда разрушение филамента связано с его разделением на наноразмерные кластеры, требуется большее напряжение, чтобы заполнить Ru всю длину прорастающей дислокации и восстановить ее токонесущую способность.

Таким образом, в работе созданы лабораторные макеты мемристоров на основе эпитаксиальных гетероструктур $p\text{-Si}/p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}(001)$ с электродами из Ag и Ru, исследованы их электрические характеристики и особенности РП. Следует подчеркнуть, что низкотемпературные методы выращивания ЭС Ge и Si, с помощью которых были получены исследованные гетероструктуры, хорошо совместимы с современной Si КМОП-технологией. Важным преимуществом исследованных мемристоров является наличие в структурах переходов $p\text{-Ge}/n^+\text{-Si}$, что позволяет в перспективе создать на их основе мемристоры со встроенным диодным селектором.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-29-03026).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Rupp, D. Ielmini, I. Valov, *Resistive switching: oxide materials, mechanisms, devices and operations* (Springer, Berlin–Heidelberg, 2021). DOI: 10.1007/978-3-030-42424-4
- [2] I. Riess, *J. Electroceram.*, **39** (1-4), 61 (2017). DOI: 10.1007/s10832-017-0092-z
- [3] A. Mehonic, A. Shluger, D. Gao, I. Valov, E. Miranda, D. Ielmini, A. Bricalli, E. Ambrosi, C. Li, J. Yang, Q. Xia, A. Kenyon, *Adv. Mater.*, **30** (43), 1801187 (2018). DOI: 10.1002/adma.201801187
- [4] K. Szot, G. Bihlmayer, W. Speier, *Solid State Phys.*, **65**, 353 (2014). DOI: 10.1016/B978-0-12-800175-2.00004-2
- [5] S. Choi, S.H. Tan, Z. Li, Y. Kim, C. Choi, P.-Y. Chen, H. Yeon, S. Yu, J. Kim, *Nat. Mater.*, **17**, 335 (2018). DOI: 10.1038/s41563-017-0001-5
- [6] 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 [O.N. Gorshkov, V.G. Shengurov, S.A. Denisov, V.Yu. Chalkov, I.N. Antonov, A.V. Kruglov, M.E. Shenina, V.E. Kotomina, D.O. Filatov, D.A. Serov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (1), 91 (2020). DOI: 10.1134/S106378502001023X].
- [7] Д.О. Филатов, А.П. Горшков, Н.С. Волкова, Д.В. Гусейнов, Н.А. Алябина, М.М. Иванова, В.Ю. Чалков, С.А. Денисов, В.Г. Шенгуров, *ФТП*, **49** (3), 399 (2015). [D.O. Filatov, A.P. Gorshkov, N.S. Volkova, D.V. Guseinov, N.A. Alyabina, M.M. Ivanova, V.Yu. Chalkov, S.A. Denisov, V.G. Shengurov, *Semiconductors*, **49** (3), 387 (2015). DOI: 10.1134/S1063782615030082].
- [8] В.М. Денисов, С.А. Истомин, Н.В. Белоусова, Л.Т. Денисова, Э.А. Пастухов, *Серебро и его сплавы* (УрО РАН, Екатеринбург, 2011).
- [9] V. Shengurov, S. Denisov, V. Chalkov, V. Trushin, A. Zaitsev, D. Prokhorov, D. Filatov, A. Zdoroveishchev, M. Ved', A. Kudrin, M. Dorokhin, Yu. Buzynin, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **100**, 175 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2019.05.005
- [10] O. Gorshkov, D. Filatov, S. Koveshnikov, M. Shenina, O. Soltanovich, V. Shengurov, S. Denisov, V. Chalkov, I. Antonov, D. Pavlov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1695** (1), 012158 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012158
- [11] W. Kim, S. Menzel, D.J. Wouters, Y. Guo, J. Robertson, B. Roesgen, R. Waser, V. Rana, *Nanoscale*, **8** (41), 17774 (2016). DOI: 10.1039/C6NR03810G
- [12] W. Wang, M. Wang, E. Ambrosi, A. Bricalli, M. Laudato, Z. Sun, X. Chen, D. Ielmini, *Nat. Commun.*, **10**, 81 (2019). DOI: 10.1038/s41467-018-07979-0