

НАНОЭЛЕКТРОНИКА И НЕЙРОМОРФНЫЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

УДК 537.312.6 + 538.93 + 544.034

РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В НИТРИДНЫХ МЕМРИСТОРАХ: ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2024 г. И. С. Езубченко¹, И. А. Черных¹, А. А. Андреев¹, О. А. Кондратьев¹,
Н. К. Чумаков¹, В. Г. Валеев^{1,*}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: valeev_vg@nrcki.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Изучены особенности резистивного переключения в мемристорах на основе кристаллического нитрида алюминия со структурой вюрцита, выращенные по технологии, разработанной в НИЦ “Курчатовский институт”.

DOI: 10.56304/S1992722323601209

ВВЕДЕНИЕ

Разработка нитридных структур с резистивным переключением — актуальное направление развития элементной базы отечественной нитридной электроники. В сравнении с альтернативами (phase change memory, spin-transfer torque RAM) технология энергонезависимой памяти (RRAM) на основе нитридных мемристоров позволяет создавать масштабируемые, экономичные и принципиально простые низковольтные двухконтактные структуры со сверхнизким энергопотреблением, многоразовностью и высокой скоростью резистивного переключения, большой износостойкостью, длительным сроком хранения данных и возможностью трехмерной интеграции в наноструктуры с высокой плотностью размещения структурных элементов [1–3].

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования процессов резистивного переключения в гетероструктурах n^+ GaN/AlN/Ti/Au на основе кристаллического нитрида алюминия со структурой вюрцита, выращенных на подложках кремния (111) и сапфира по технологии, разработанной в НИЦ “Курчатовский институт”. Кристаллическая структура образцов изучена методом рентгенодифракционного анализа, транспортные свойства полученных структур исследованы электрофизическими методами в широком диапазоне смещений.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследованы мемристивные свойства гетероструктур с проводящими слоями из нитрида

галлия, сильно легированного кремнием (n^+ GaN), и металла (Me), разделенные пленкой нитрида алюминия разного структурного совершенства.

Рост мемристивных структур был осуществлен в установке аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) STE3N производства SemiTEQ (Россия) на ориентированных в направлении кристаллографической оси [0001] подложках монокристаллического корунда диаметром 2 дюйма. В качестве источника азота использовали аммиак. Перед ростом проводили предварительный отжиг подложки в вакууме при температуре подложки 830°C в течение 30 мин. Для обеспечения формирования правильной системы зародышевых островков в процессе роста зародышевого слоя AlN проводили нитридизацию поверхности подложки в потоке аммиака 30 ст. куб. см/мин в течение 40 мин [4]. Синтез зародышевого слоя AlN толщиной 10 нм проводили при температуре подложки 1000°C. Далее формировали высокотемпературный слой AlN толщиной 100 нм в режиме десорбции галлия при температуре подложки 1170°C, позволяющем получить высококачественный слой AlN [5]. Затем был сформирован буферный слой, обеспечивающий плавный переход от постоянной решетки AlN к GaN, после чего проводили рост слоя GaN толщиной 200 нм при температуре подложки 830°C. На заключительной стадии всей процедуры роста формировали функциональный мемристивный элемент того или иного типа.

Все выращенные посредством описанной процедуры пленки n^+ GaN являются Ga-ориентированными, что позволяет однозначно идентифицировать распределение связанных зарядов, возникаю-

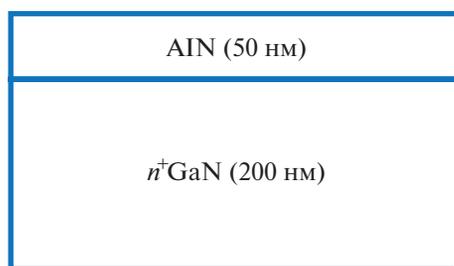


Рис. 1. Структура мемристового элемента образца $n^+\text{GaN}/\text{AlN}$ (50 нм).

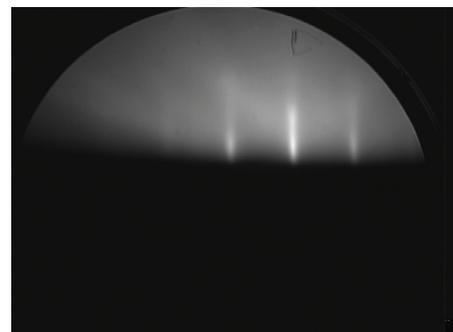


Рис. 2. Картина RHEED для образца $n^+\text{GaN}/\text{AlN}$ (50 нм).

щих в результате спонтанной и пьезоэлектрической поляризации на всех межфазных границах получаемых гетероструктур.

Контроль поверхности выращенных гетероструктур осуществляли *in situ* с помощью методов дифракции быстрых электронов (RHEED) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Скорость роста контролировали методом лазерной интерферометрии.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ И $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$: СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В качестве первого варианта мемристового элемента была выбрана структура, состоящая из $n^+\text{GaN}$ толщиной 200 нм и выращенного поверх него слоя AlN толщиной 50 нм, рис. 1. Картина RHEED от поверхности образца 1 после окончания процедуры роста (рис. 2) представляет собой набор вертикальных линий, то есть выращенная пленка AlN имеет монокристаллическую структуру и гладкий рельеф поверхности. Однако в результате действия механических напряжений, возникающих в структуре при остывании образца из-за разницы постоянных решеток AlN и GaN , слой AlN покрылся трещинами, рис. 3а.

Критическая толщина слоя монокристаллического AlN , обеспечивающая его псевдоморфный рост на GaN , т.е. позволяющая получить слой без трещин под воздействием механических напряжений, имеет величину ~ 6 нм [6]. Настоящий эксперимент показал, что легирование GaN

кремнием не позволяет существенно ее изменить. Поэтому в качестве образца 2 для создания мемристового элемента была выбрана структура, аналогичная образцу 1, состоящая из $n^+\text{GaN}$ толщиной 200 нм и выращенного поверх него слоя AlN толщиной 5 нм. Дифракционная картина поверхности образца 2 обладает характерной линейной картиной, как и для образца 1. Однако снижение толщины слоя AlN позволило избежать появления трещин в функциональном слое AlN при остывании структуры, рис. 3б.

Для увеличения толщины функционального слоя AlN необходимо компенсировать растягивающие механические напряжения, возникающие при постростовом охлаждении структуры. Это возможно за счет формирования поверх слоя AlN дополнительных слоев нитрида кремния (SiN) либо GaN . Поэтому для получения образца 3 мемристового элемента выбрана структура $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, где толщины слоев $n^+\text{GaN}$ составляли 100 нм, а толщина функционального слоя AlN – 20 нм, рис. 4. Отметим, что в данном случае верхний слой $n^+\text{GaN}$ может выступать в роли верхнего контакта к функциональному слою, что явилось определяющим фактором при выборе дополнительного компенсирующего слоя. Картина RHEED на такой структуре (рис. 5) полностью аналогична картине дифракции на образцах 1 и 2.

Типы мемристовых элементов, созданных и исследованных в настоящей работе, представлены в табл. 1.

На всех образцах сформированы тестовые модули, обеспечивающие возможность изучения вертикального транспорта через функциональный слой AlN , рис. 6. Металлические контакты в структурах формировали методом оптической литографии на основе бислоя металлов Ti (20 нм)/ Au (300 нм).

Для характеристики электрофизических свойств образцов провели холловские исследования эпитаксиальных пленок $n^+\text{GaN}$ с объемной концентрацией носителей в диапазоне $(0.3\text{--}2.0) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, синтезированных в отделе приклад-

Таблица 1. Типы мемристовых элементов, созданных и исследованных в работе

Образец	Структура мемристового элемента
1	$n^+\text{GaN}$ (200 нм)/ AlN (50 нм)
2	$n^+\text{GaN}$ (200 нм)/ AlN (5 нм)/ Ti/Au
3	$n^+\text{GaN}$ (100 нм)/ AlN (20 нм)/ $n^+\text{GaN}$ (100 нм)

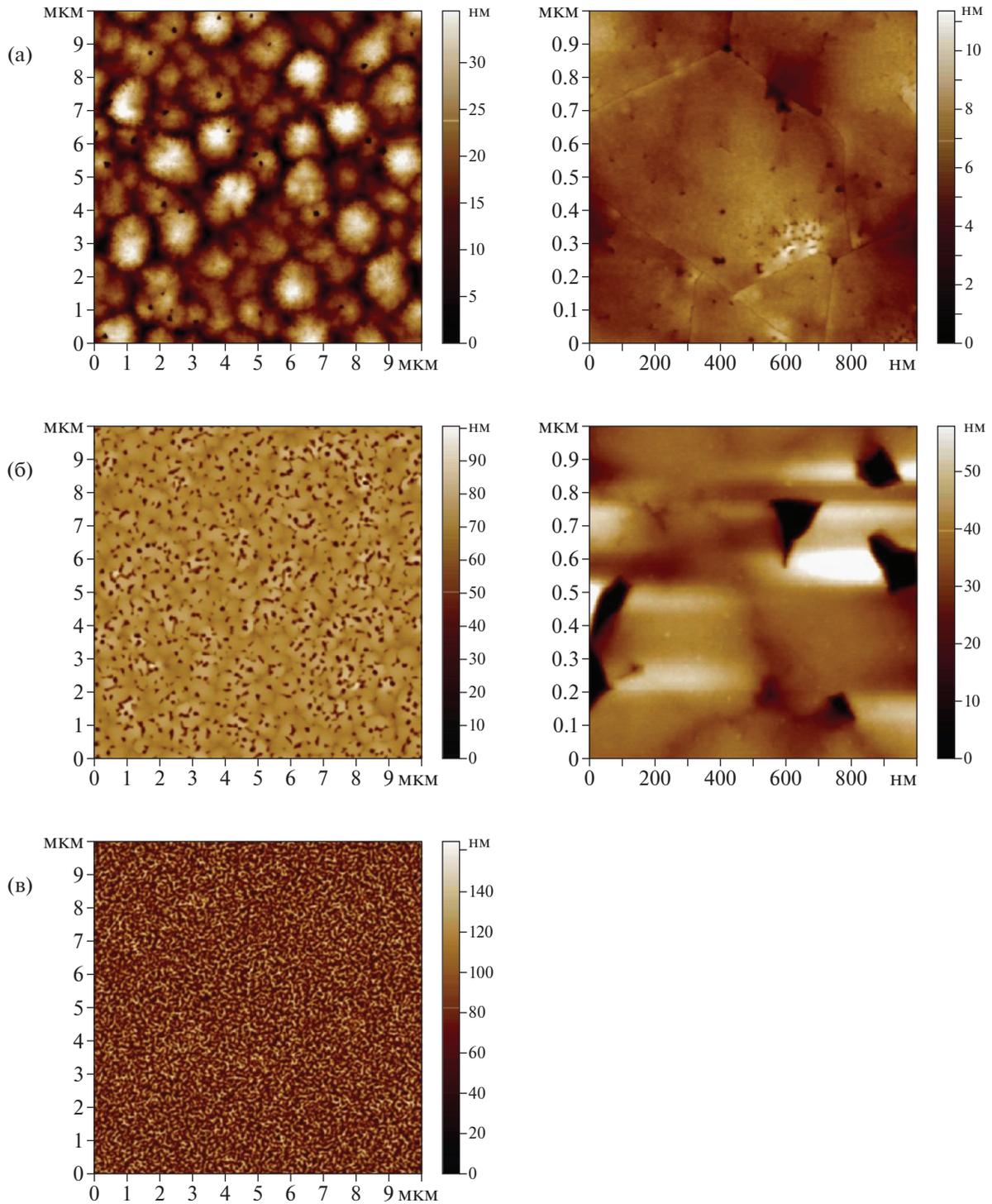


Рис. 3. АСМ-изображения образцов 1 со слоем AlN 50 нм (а), 2 со слоем AlN 5 нм (б) и 3 со слоем AlN 20 нм (в).

ных нанoeлектронных структур НИЦ “Курчатовский институт” методами МЛЭ и химического осаждения из газовой фазы. Для создания мемристоров отобрали структуры с n^+ GaN со слоевым сопротивлением ниже 100 Ом/квaдрат. На этих структурах сформировали как модули для изуче-

ния вертикального транспорта, так и модули для изучения транспортных свойств n^+ GaN правильной геометрии. Эти модули использовали для исследования магнетосопротивления и эффекта Холла в зависимости от концентрации носителей заряда и толщины барьерного слоя Al в диапазоне

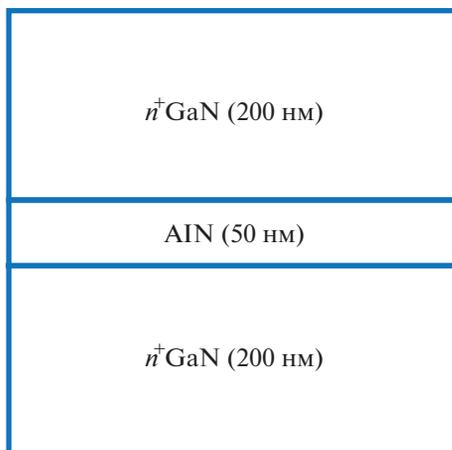


Рис. 4. Структура мемристового элемента образца $n^+\text{GaN}/\text{AlN}$ (20 нм)/ $n^+\text{GaN}$.

температур от 3 до 300 К и в магнитных полях до 14 Т.

Анализ результатов показал, что концентрация электронов в областях $n^+\text{GaN}$ исследуемых гетероструктур очень слабо меняется во всем диапазоне температур от 3 до 300 К, что свидетельствует о высоком качестве структуры. Температурные зависимости концентрации электронов проводимости и сопротивления пленок $n^+\text{GaN}$ исследуемых гетероструктур представлены на рис. 7.

Магнетосопротивление R_{xx} (В) обогащенных областей $n^+\text{GaN}$ исследуемых образцов зависит от направления протекания тока относительно кристаллографических осей и несимметрично относительно инверсии тока. Этот же эффект наблюдался ранее в двумерном электронном газе (2DEG) гетероструктур AlN/GaN нитридных транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT). В 2DEG такое поведение магнетосопротивления обусловлено понижением симметрии объемного GaN с C_{6v}^4 до C_{3v} в области локализации 2DEG и нарушением симметрии системы относительно обращения времени во внешнем магнитном поле [7]. Однако в данном случае этот эффект проявляется более слабо: потенциальная яма шириной ~ 5 нм, которая возникает в специально недопированных GaN нитридных HEMT вблизи межфазной границы AlN/GaN из-за спонтанной и пьезоэлектрической поляризации берегов, существует и в структуре $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, но на этот раз на фоне существенно более протяженной, глубиной ~ 100 –200 нм, области $n^+\text{GaN}$, обогащенной электронами проводимости. Поэтому в данном случае вклад приповерхностного слоя в общее магнетосопротивление пленки мал. Однако эти результаты качественно согласуются с данными, полученными

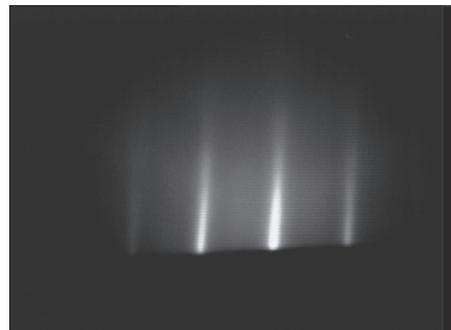


Рис. 5. Картина RHEED для образца $n^+\text{GaN}/\text{AlN}$ (20 нм)/ $n^+\text{GaN}$.

ми ранее в 2DEG гетероструктур AlN/GaN нитридных HEMT [7].

Эффект резистивного переключения продемонстрирован на модулях для изучения вертикального транспорта, сформированных на структуре $\text{Ti}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, рис. 8а. Соответствующая вольт-амперная характеристика (ВАХ) представлена на рис. 8б.

ВАХ структур $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ получены аналогичным образом, результат этих измерений приведен на рис. 8в.

Как видно, структуры типа $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ имеют значительно более качественные мемристовые свойства. В частности, отношение сопротивлений в “off”- и “on”-режимах, $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, в первых из них значительно выше, чем во вторых. Как показал эксперимент, R_{on} структур типа $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ ограничено сопротивлением обедненной области, находящейся в области Ga-ориентированной пленки $n^+\text{GaN}$ у межфазной границы $n^+\text{GaN}/\text{AlN}$, и может быть изменено лишь в весьма узких пределах. То есть в дальнейших исследованиях нитридных мемристовых структур следует ограничиться изучением структур типа $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$.

Детальный анализ поведения ВАХ структур типа $\text{Ti}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ (рис. 8б) при изменении полярности внешнего смещения показывает, что формирование проводящих филаментов в рабочей области начинается у межфазной границы $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, а их разрушение и переход мемристора в состояние с высоким сопротивлением — у Ti/AlN . По-видимому, областями AlN, в которых начинается рост филаментов, служат окрестности микровыступов на межфазной границе $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$. Эти микронеоднородности сформировались под действием механических напряжений, обусловленных несоизмеримостью периодов кристаллических решеток AlN и $n^+\text{GaN}$. Именно они являются локальными концентраторами градиента электростатического потенциала в системе, кото-

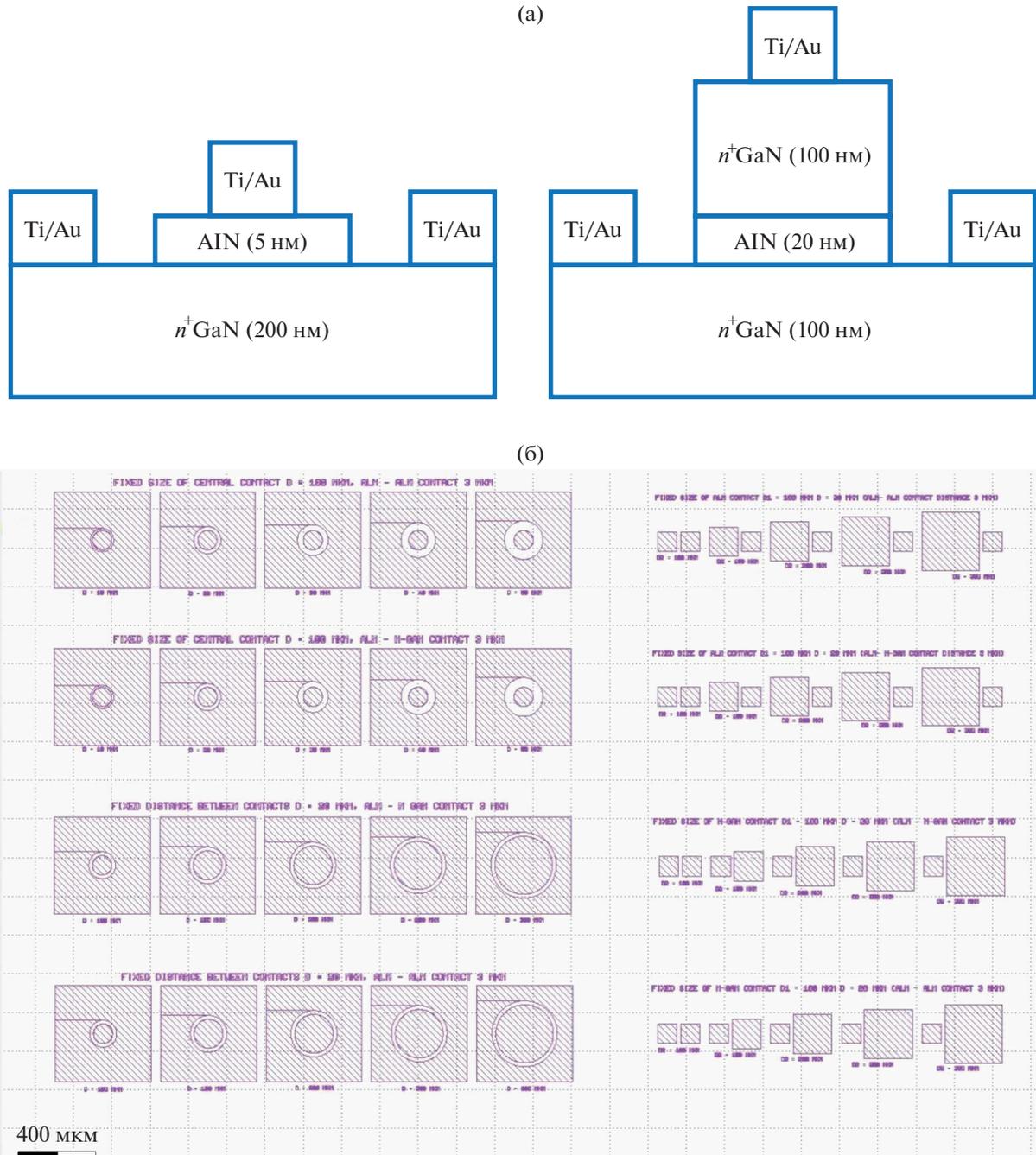


Рис. 6. Тестовые модули для изучения мемристивного эффекта: а – схематическое изображение в разрезе для разного типа мемристивных элементов, б – общий вид сформированных тестовых модулей разного типа.

рые стимулируют диффузию вакансий азота V_N . Поскольку, согласно ВАХ, в фазе перехода $off \rightarrow on$ эти микровыступы заряжены положительно, их электрическое поле приводит к росту локальной концентрации вакансий азота и последующему переходу диэлектрик–металл по вакансионным состояниям электронов. Переход мемристора в состояние “on” в описанном сценарии происходит, когда хотя бы один проводящий

филамент дорастает до противоположного электрода.

Описанный выше механизм резистивного переключения качественно подтверждается и численной моделью процессов, имеющих место в токовых состояниях структур типа $Me/AlN/n^+GaN$.

Вопрос о влиянии степени легирования n^+GaN кремнием на мемристивные свойства исследуемых гетероструктур заслуживает отдельного вни-

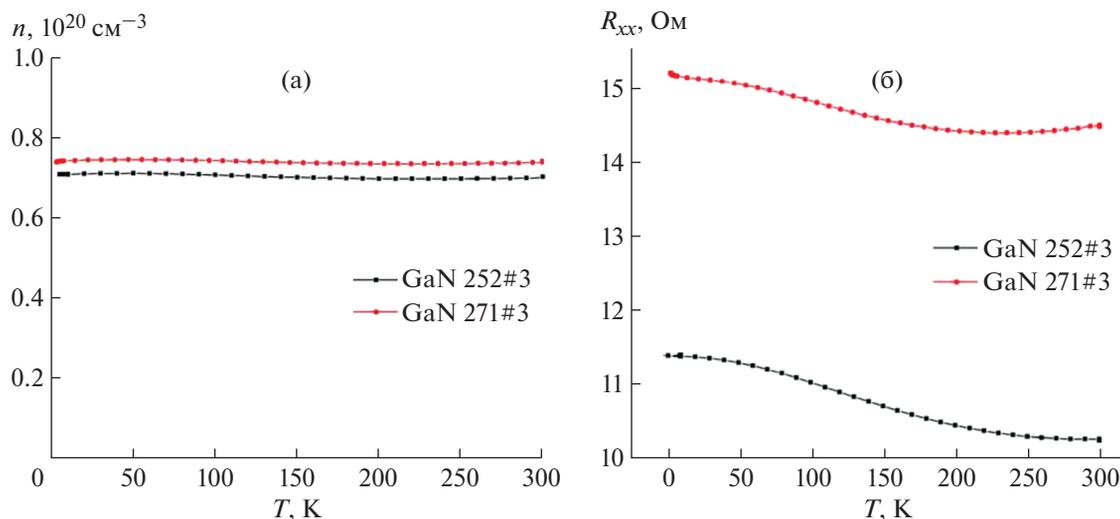


Рис. 7. Температурные зависимости концентрации электронов проводимости (а) и сопротивления пленок n^+ GaN (б) исследуемых гетероструктур.

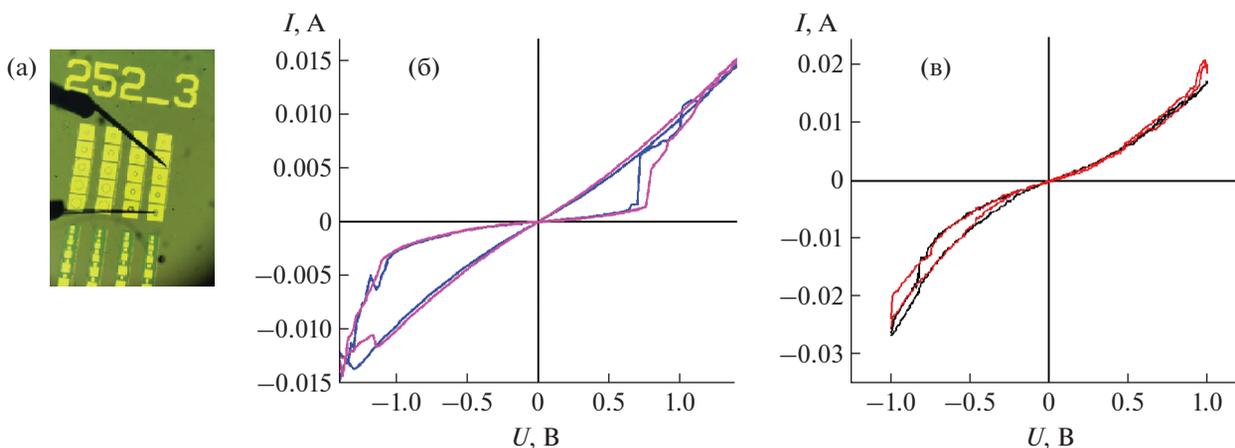


Рис. 8. Измерительный модуль для изучения вертикального транспорта в нитридных мемристорах (а) и ВАХ мемристоров: б – $\text{Ti}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, в – $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$.

мания. Анализ данных холловских измерений проводимости n^+ GaN на сапфире в диапазоне концентраций Si от 0.5×10^{20} до $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [8] показал, что в интервале температур 4.2–300 К время упругих столкновений электронов проводимости, а с ним и холловская подвижность пленки n^+ GaN кристаллического качества, получаемого описанным выше методом роста, с ростом концентрации Si уменьшаются \sim в 1.5 раза, что показано на рис. 9, где сплошная кривая отвечает теоретической оценке работы [9]. Последнее означает, что сопротивлением мемристоров типа $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ в состоянии “он” можно в определенных пределах управлять, варьируя степень легирования слоя n^+ GaN.

Электронная структура области n^+ GaN вблизи границы с AlN в образце 2 и приграничных областей этого материала в образце 3 отличается от исследованной в [8] наличием глубокой и относительно узкой потенциальной ямы на фоне протяженного обогащенного слоя в окрестности межфазных границ AlN/ n^+ GaN обоих образцов и обедненного слоя на границе n^+ GaN/AlN в образцах 3, что обусловлено влиянием спонтанной и пьезоэлектрической поляризации в нитридных гетероструктурах с Ga-полярным нитридом галлия. Поэтому исследование магнетоэлектрических свойств этих областей представляет определенный интерес. Как видно из результатов экспериментов, представленных выше, структуры типа $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ имеют значительно лучшие

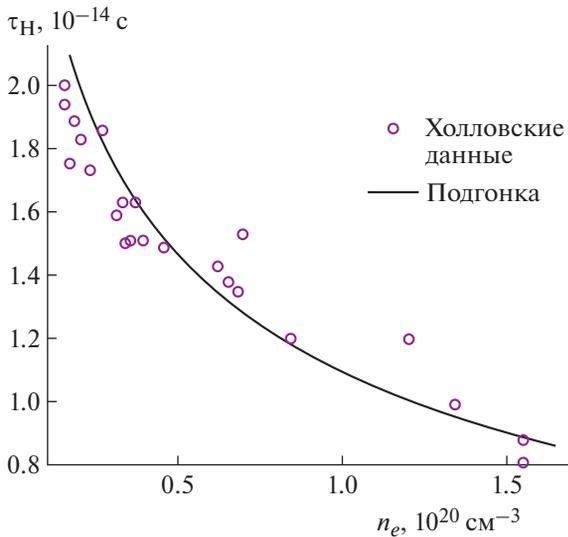


Рис. 9. Зависимость времени упругих столкновений электронов проводимости $n^+\text{GaN}$ от степени легирования кремнием в интервале температур 4.2–300 К. Сплошная кривая отвечает теоретической оценке работы [9].

мемристивные свойства в сравнении со структурами типа $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$.

Другой существенный вопрос – влияние степени кристаллического совершенства функционального слоя нитрида алюминия на свойства резистивного переключения представленных нитридных наноструктур. К факторам такого рода в этих структурах относятся микронеоднородности межфазных границ $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, $n^+\text{GaN}/\text{AlN}$, Me/AlN . Возникновение таких дефектов связано с несоизмеримостью периодов кристаллических решеток берегов и ведет к пространственной неоднородности 2DEG в гетероструктурах AlN/GaN , которая проявляется в форме осцилляций Аронова–Альтшулера–Спивака в зависимости магнетосопротивления 2DEG от величины внешнего магнитного поля [10]. Как показывают АСМ-исследования поверхности пленки AlN гетероструктуры $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, структура этих неоднородностей фактически повторяет структуру сетки дислокаций, которая образуется в пленке AlN в процессе ее роста. Роль, которую при этом играют микронеоднородности межфазных границ $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ в динамике филаментов, описана выше.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, представленные в работе, позволяют установить корреляцию условий синтеза нитридных наноструктур с характеристиками резистивного переключения в них. В настоящем контексте корреляция установлена

в двух отношениях. Во-первых, в описанных выше условиях роста все полученные структуры содержали Ga-ориентированные пленки $n^+\text{GaN}$, выращенные в направлении кристаллографической оси [0001]. Именно такой характер ориентации пленок приводит к наблюдаемому в эксперименте поведению ВАХ исследуемых мемристивных структур. Во-вторых, как следует из этих данных, именно при таких условиях роста в слое $n^+\text{GaN}$ структур типа $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ вблизи межфазных границ $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ формируется обогащенный слой, а на самой границе – микронеоднородности, которые служат концентраторами электрического поля, инициирующими рост филаментов в рабочей области мемристивных структур такого типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе созданы нитридные мемристивные структуры типа $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ и $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ с рабочей областью из кристаллического нитрида алюминия со структурой вюрцита, детально изучена их морфологическая структура и получены АСМ-изображения поверхности рабочей области синтезированных образцов и соответствующие картины дифракции быстрых электронов. Электрофизические свойства слоя $n^+\text{GaN}$ синтезированных гетероструктур исследованы методом Ван дер Пау и в стандартной холловской геометрии в диапазоне температур 3–300 К и магнитных полей до 14 Т. Показано, что магнетосопротивление слоя $n^+\text{GaN}$ гетероструктуры $\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ анизотропно; это явление обусловлено понижением симметрии кристаллического потенциала, действующего на электроны проводимости в приграничной области гетероструктуры AlN/GaN , гексагональной симметрии несимметричной пр. гр. C_{6v}^4 в объеме GaN до тригональной симметрии C_{3v} и нарушением симметрии системы относительно инверсии времени во внешнем магнитном поле [7].

Проведены измерения ВАХ синтезированных наноструктур, доказано, что в структурах обоего типа имеет место обратимый эффект резистивного переключения.

Показано, что мемристивные свойства структур типа $\text{Me}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$ значительно превосходят характеристики резистивного переключения структур типа $n^+\text{GaN}/\text{AlN}/n^+\text{GaN}$, сопротивление которых в режиме “on” ограничено свойствами обедненного слоя $n^+\text{GaN}$ вблизи межфазных границ $n^+\text{GaN}/\text{AlN}$.

Создание мемристивных структур в Отделе прикладных нанoeлектронных структур и их исследование в Ресурсном центре электрофизических методов Курчатовского комплекса НБИКС-

природоподобных технологий НИЦ “Курчатовский институт” выполнены при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-29-00535.

Эксперименты по рентгеновской диагностике образцов проведены на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Choi B.J., Yang J.J., Zhang M.X. et al.* // Appl. Phys. A. 2012. V. 109. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s00339-012-7052-x>
2. *Banerjee W.* // Electronics. 2020. V. 9. № 6. P. 1029.
<https://doi.org/10.3390/electronics9061029>
3. *Zhu J., Zhang T., Yang Y. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. № 1. P. 011312.
<https://doi.org/10.1063/1.5118217>
4. *Vigdorovich E.N., Arendarenko A.A., Kharlamov R.V. et al.* // Phys. Status Solidi. С. 2005. V. 2. P. 1280.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200460426>
5. *Maiboroda I.O., Knizhnik A.A., Grishchenko Yu.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. P. 105305.
<https://doi.org/10.1063/1.5002070>
6. *Das P., Biswas D.* // J. Nano- and Electronic Physics 2011. V. 3. № 1. P. 0972.
7. *Чумаков Н.К., Белов И.В., Андреев А.А. и др.* // Тр. XXVII Междунар. симп. “Нанофизика и нанoeлектроника”. Н. Новгород: Изд-во ИПФ РАН, 2023. С. 798.
8. *Lev L.L., Maiboroda I.O., Grichuk E.S. et al.* // Phys. Rev. R. 2022. V. 4. P. 013183.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.4.013183>
9. *Szmyd D.M., Hanna M.C., Majerfeld A.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 2376.
<https://doi.org/10.1063/1.346495>
10. *Chumakov N.K., Danilyak M.A., Davydov A.B. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1758. P. 012007.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1758/1/012007>