

УДК 535.375.5; 538.911

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫЕ ПЛЁНКИ НА КРЕМНИИ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ: МЕМРИСТОРЫ И ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© В. А. Володин^{1,2}, F. Zhang², И. Д. Юшков^{1,2}, L. Yin², Г. Н. Камаев¹

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Проведён анализ структуры исходных плёнок нестехиометрических германосиликатных стёкол и трансформации их структуры при отжигах с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света и ИК-спектроскопии. Показано, что структура плёнок стабильна до температуры 350 °С, а при отжигах от 400 °С в них формируются кластеры аморфного германия. На базе этих плёнок изготовлены структуры металл—диэлектрик—полупроводник и продемонстрированы перспективы их использования в мемристорах и фотодетекторах.

Ключевые слова: нестехиометрические германосиликатные плёнки, аморфные нанокластеры, структуры металл—диэлектрик—полупроводник, мемристоры, вольт-амперные характеристики, фототок.

DOI: 10.15372/AUT20220606

Введение. Диэлектрические плёнки на основе оксида германия и нестехиометрических германосиликатных стёкол интересны с фундаментальной точки зрения, а также перспективны для микро- и оптоэлектроники. Например, для создания металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) транзисторов на основе германия используют плёнки оксида либо оксинитрида германия [1], либо диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (*high-k*) [2]. В качестве переходного слоя между Ge и *high-k* диэлектриками выступают слои GeO_x [2–4]. Другими перспективными областями применений плёнок GeO₂, GeO_x и SiGe_xO_y является их использование в мемристорах [5–10]. Преимущество SiGe_xO_y состоит в том, что способ их осаждения прост, недорог и совместим с кремниевой технологией. Их особенностями, полезными для мемристоры, являются возможности наноразмерных флуктуаций потенциала. Различие в щели состояний SiO₂ (8–9 эВ) и GeO₂ (4–5 эВ) позволяет модулировать параметры ловушек заряда следующего типа: включение оксидов германия в оксид кремния. Другая возможность — формирование областей с избытком атомов Ge, а также аморфных нанокластеров и нанокристаллов германия в качестве глубоких ловушек заряда. Перспективной областью применений нанокластеров Ge в диэлектрических плёнках является их использование в элементах энергонезависимой (флэш) памяти [11].

Плёнки GeO_x можно осаждать при низкой температуре, что важно для их использования в качестве жертвенного слоя при производстве микроэлектромеханических систем (МЭМС) на основе AlN [12]. Кроме того, плёнки нестехиометрических оксидов германия применяются в качестве анодных слоёв в аккумуляторных батареях [13] и в качестве антиотражающего покрытия в солнечных элементах [14]. Германосиликатные плёнки, содержащие нанокристаллы Ge, Si и GeSi, имеют перспективы применений в волноводах и фоточувствительных детекторах [15].

Цель данной работы — исследование структуры германосиликатных плёнок и её трансформации при отжигах, а также выявление возможности их применения в мемристорах и в оптоэлектронных приложениях.

Аппаратура. Методы измерений. Плёнки нестехиометрических германосиликатных стёкол $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}_2]_{(1-y)}$ и $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}]_{(1-y)}$ (параметр y варьировался от 0 до 1), а также многослойные мемристорные структуры на их основе были получены совместным испарением порошков GeO_2 и SiO_2 либо GeO_2 и SiO и напылением на холодные подложки $\text{Si}(100)$ и плавленого кварца в высоком вакууме. Температура подложек в процессе осаждения составляла 100°C . Толщина плёнок контролировалась по времени осаждения (скорость осаждения $0,1\text{ нм/с}$), а также по данным эллипсометрии. Более подробно условия роста и стехиометрия осаждаемых плёнок (стехиометрический параметр $x = 1,15 \pm 0,1$) обсуждались в работах [10, 16, 17]. Затем плёнки подвергались термическим воздействиям при различных температурах и длительностях отжигов. Для отжигов применялась печь MPLA-5000-UHV, контроль температуры осуществлялся с точностью $0,1^\circ\text{C}$, время отжига контролировалось с точностью до секунды, отжиги проводились в воздушной атмосфере.

Наличие и фазовый состав (кристаллическая либо аморфная фаза) нанокластеров германия в плёнках был исследован с применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Использовался спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon (Франция). Кремниевая матрица фотоприёмников, охлаждаемая жидким азотом, применялась в качестве детектора. Использовалась приставка для микроскопических исследований КРС на базе микроскопа Olympus. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре при возбуждении линией $514,5\text{ нм}$ иттербиевого волоконного лазера GFL-515-0200-FS (Инверсия-Файбер, г. Новосибирск). Мощность лазерного излучения, достигающего до образца, составляла $1,3\text{ мВт}$. Во избежание в процессе измерений локального нагрева диаметр лазерного пучка на образцах был увеличен до 10 мкм . Для того чтобы получить большой сигнал КРС, были выращены плёнки $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}_2]_{(1-y)}$ и $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}]_{(1-y)}$ толщиной 500 нм на подложках из кремния и плавленого кварца. Все плёнки были покрыты защитным слоем SiO_2 толщиной 30 нм .

Трансформация окружающей нанокластеры германия матрицы из германосиликатного стекла в результате отжигов была исследована с применением инфракрасной фурье-спектроскопии. Использовался спектрометр ФТ-801 (производство НПФ «Симекс», г. Новосибирск) со спектральным разрешением 4 см^{-1} .

Для изготовления мемристоров германосиликатные плёнки осаждались на кремниевые подложки двух типов: n -тип (удельная проводимость $\rho = 5,5 \pm 1\text{ Ом}\cdot\text{см}$) и p^+ -тип (удельная проводимость $\rho = 0,0016 \pm 0,0001\text{ Ом}\cdot\text{см}$). Следует отметить, что подложки были покрыты слоем естественного окисла кремния толщиной $2\text{--}3\text{ нм}$, который не удалялся перед осаждением плёнок. «Тонкие» плёнки для мемристоров осаждались в тех же условиях, что и «толстые» (для структурных исследований), поэтому их состав предполагался аналогичным.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись с помощью двухконтактной схемы и установки на базе мультиметра B2902A Agilent. В качестве нижнего электрода использовалась тыльная сторона подложки, покрытая индий-галлиевой пастой, а в качестве верхнего электрода — нанесённые методом магнетронного распыления через специальную маску контактные площадки из оксида индия и олова (indium tin oxide — ИТО). Латеральные размеры контактов составляли $0,7 \times 0,7\text{ мм}$, толщина контактов 200 нм . Для исследования фототока в мемристорных структурах применялось освещение через прозрачные контакты ИТО светом галогенной лампы, интенсивность освещения достигала 1 кВт/м^2 . Экспериментальные детали получения темновых и световых ВАХ приведены в [18, 19].

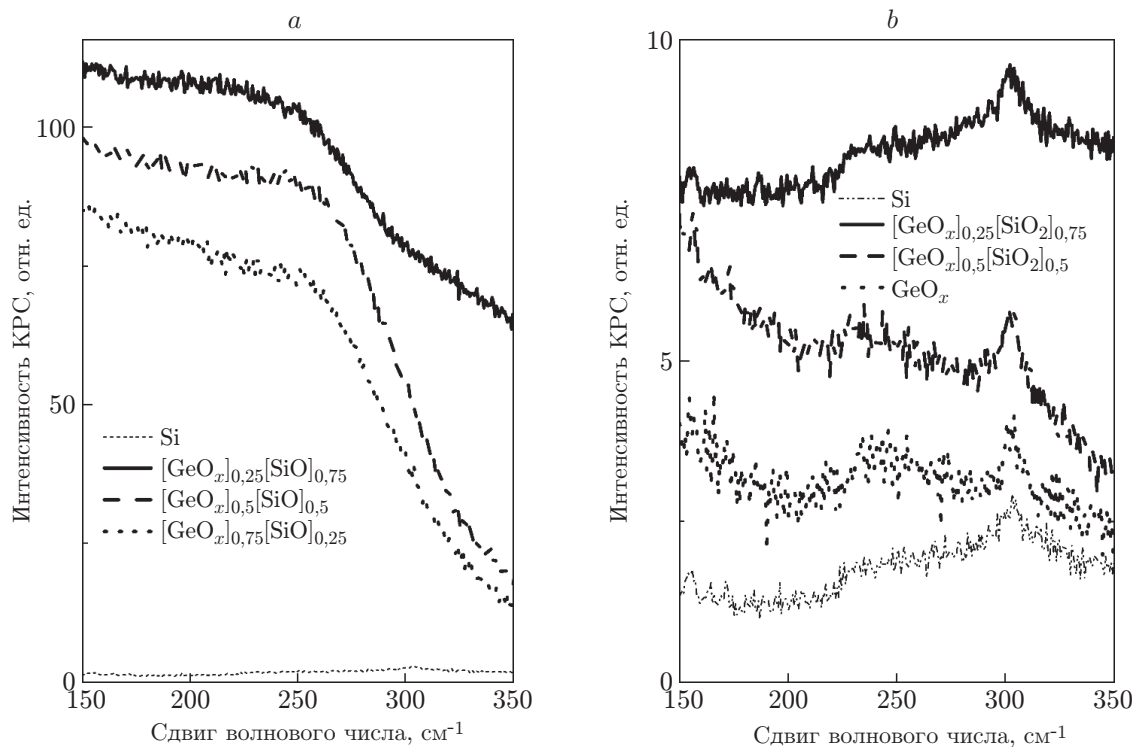


Рис. 1. Спектры КРС исходных плёнок германосиликатных стёкол: *a* — плёнки, полученные совместным испарением мишеней GeO_2 и SiO ; *b* — плёнки, полученные совместным испарением мишеней GeO_2 и SiO_2 , и плёнка, осаждённая испарением мишени GeO_2 . В обоих случаях для сравнения приведён спектр подложки кремния

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 1, *a* показаны спектры исходных плёнок толщиной 500 нм (без отжига), полученные совместным испарением мишеней GeO_2 и SiO (плёнки $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}]_{(1-y)}$) на подложку $\text{Si}(001)$. В спектрах всех плёнок присутствует фон, интенсивность которого растёт в низкочастотной области. Возможно, это связано с наноразмерными флуктуациями состава плёнок и возникновением так называемого «бозонного» пика в КРС [20]. На этом фоне в спектрах всех трёх плёнок (параметр $y = 0,25, 0,5$ и $0,75$) видна широкая полоса, которую можно однозначно связать с неупругим рассеянием на локальных колебаниях связей $\text{Ge}-\text{Ge}$. Известно, что вследствие отсутствия трансляционной симметрии и нарушения закона сохранения квазиимпульса спектр КРС аморфных материалов характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний [21]. Полоса, наблюдаемая в спектрах КРС аморфных материалов, связана с максимумами плотности состояний поперечных акустических (transverse acoustic — TA), поперечных оптических (transverse optical — TO), продольных акустических (longitudinal acoustic — LA) и продольных оптических (longitudinal optical — LO) фононов. Наиболее интенсивные полосы дают TO-моды, для аморфного германия это полоса с максимумом 275 см^{-1} . Таким образом, на рис. 1, *a* видно, что исследуемые плёнки содержат нанокластеры аморфного германия. Впервые наличие аморфных кластеров германия в подобных плёнках было обнаружено в работе [22] и объяснялось протеканием окислительно-восстановительной реакции $\text{GeO} + \text{SiO} = \text{Ge} + \text{SiO}_2$, которая может проходить в плёнке либо в газовой фазе. Наибольшая интенсивность полосы от аморфного германия наблюдается для плёнки $[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$, так как в этом случае концентрация обоих реагентов одинаковая. В плёнке этого состава с помощью электронной микроскопии

были обнаружены аморфные нанокластеры германия [10, 23]. В работе [16] показано, что не весь германий в исходных плёнках собирается в кластеры, при дальнейших отжигах количество аморфного германия в плёнках возрастает.

На рис. 1, *b* показаны спектры исходных плёнок, полученных совместным испарением мишеней GeO_2 и SiO_2 (плёнки $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}_2]_{(1-y)}$) на подложку $\text{Si}(001)$. Параметр y в этом случае менялся от 0,25 до 1. В случае $y = 1$ испарялась только мишень GeO_2 . Видно, что все особенности, наблюдаемые в спектрах, связаны с двухфононным неупругим рассеянием света в кристаллическом кремнии, самая интенсивная из них — это двухфононное рассеяние на поперечных акустических модах (2ТА). Все эти особенности подробно исследованы в [24] и затрудняют анализ включений германия в полупрозрачных плёнках на кремнии. Однако можно сделать вывод, что плёнки $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}_2]_{(1-y)}$ не содержат кластеров германия, по крайней мере, в количествах, достаточных для их уверенного определения из анализов спектров КРС. Из анализа тонкой структуры рентгеновских фотоэлектронных спектров (пик $\text{Ge}3d$) известно, что плёнки GeO_x ($y = 1$ в нашем случае) содержат тетраэдры $\text{Ge}-\text{Ge}_\delta\text{O}_{(4-\delta)}$ с параметром $\delta \geq 1$, а значит, содержат локальные связи $\text{Ge}-\text{Ge}$ [25], количество которых мало, и германий не образует достаточно больших кластеров в случае параметра $x > 1$, поэтому в спектрах КРС не наблюдаются полосы, связанные с рассеянием на локальных колебаниях связей $\text{Ge}-\text{Ge}$.

Для того чтобы исследовать температурную стабильность полученных плёнок $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}_2]_{(1-y)}$, были проведены их отжиги при температурах 200, 250, 300 и 350 °C в течение 1 ч. При отжигах в плёнках не наблюдалось заметных структурных изменений, и данные результаты не приводятся здесь. На рис. 2, *a* представлены спектры КРС этих плёнок после отжигов при температуре 400 °C и выше. Обнаружено, что аморфные кластеры германия быстрее всего образовались в плёнке $[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ (кривая 1 на рис. 2, *a*). Всего за 3 мин отжига при температуре 400 °C большая часть избыточного германия собралась в аморфные кластеры, и рост полосы в спектрах КРС от аморфного германия при дальнейших отжигах почти не наблюдался. Под избыточным здесь подразумевается германий, способный выделиться в кластеры при реакции диспропорционирования $2\text{GeO}_x \rightarrow x\text{GeO}_2 + (2-x)\text{Ge}$. Напомним, что плёнки были покрыты защитным слоем SiO_2 во избежание испарения летучих компонентов в процессе отжига. Возможно, что плёнка $[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ уже содержала зародыши кластеров германия (размерами, недостаточными для их уверенного наблюдения в спектрах КРС) и кратковременный отжиг привёл их к росту. В плёнке GeO_x полоса в спектрах КРС от аморфного германия появилась лишь после часового отжига при температуре 400 °C (кривая 2 на рис. 2, *a*). А для завершения реакции диспропорционирования понадобился отжиг в течение 10 ч (кривая 3 на рис. 2, *a*). Отметим, что для кристаллизации нанокластеров аморфного германия и образования в плёнке GeO_x нанокристаллов германия требуется отжиг при температуре 550 °C или выше [17, 22]. В отличие от плёнки $[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ в случае уменьшения доли оксида германия вдвое (плёнка $[\text{GeO}_x]_{0,25}[\text{SiO}_2]_{0,75}$) видно (кривая 4 на рис. 2, *a*), что даже часовой отжиг при более высокой температуре 500 °C не привёл к образованию заметного количества кластеров аморфного германия. По-видимому, в этом случае общее количество избыточного германия мало и для образования кластеров атомы германия должны диффундировать на большие расстояния.

Отметим, что в процессе измерения спектров КРС не происходило заметного нагрева плёнок, так как не наблюдалось смещение пика от длинноволновых оптических фононов подложки кремния (пики на рис. 1, *a*, *b* и рис. 2, *a* не показаны), а также — никаких трансформаций спектров.

Кинетика образования кластеров аморфного германия в плёнках того же состава, осаждённых в том же процессе, но на подложках из плавленого кварца, отличалась. Требовалось время в 1,5–2 раза большее для реакции диспропорционирования при той же темпе-

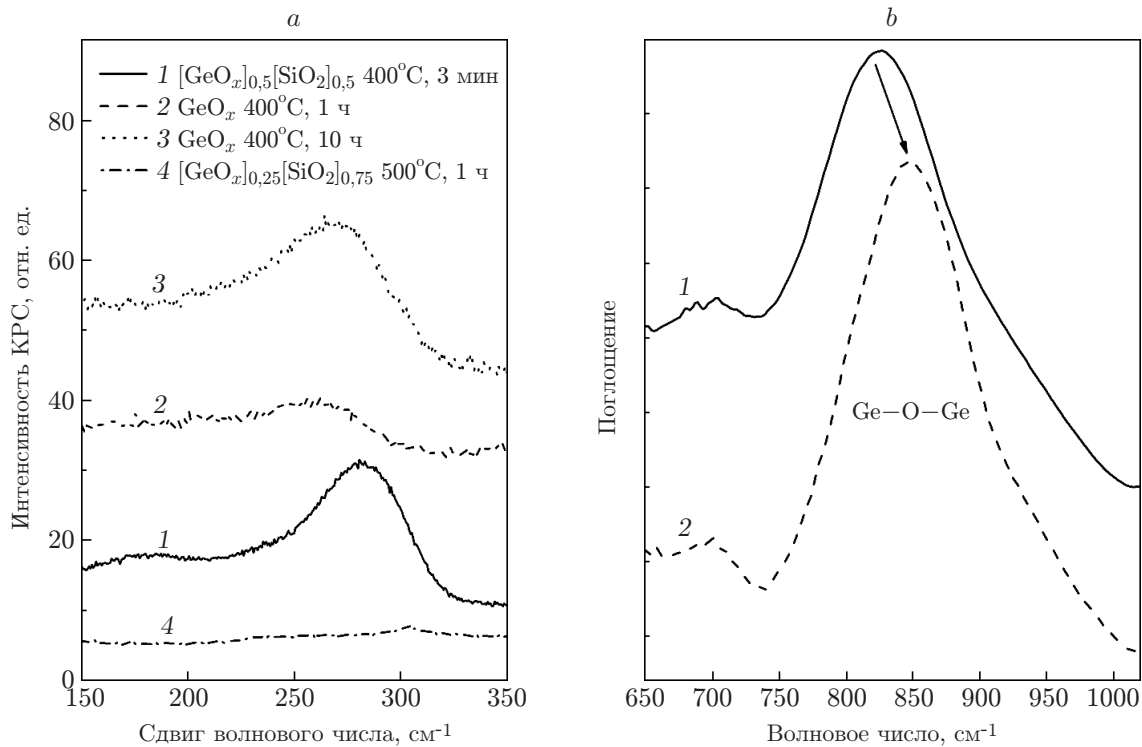


Рис. 2. Спектры КРС- и ИК-плёнок германосиликатных стёкол после отжига: *a* — спектры КРС-плёнок, полученных совместным испарением мишеней GeO_2 и SiO_2 , и плёнки, полученной испарением мишени GeO_2 ; *b* — спектры ИК-поглощения плёнки, полученной испарением мишени GeO_2 : 1 — исходная плёнка, 2 — после отжига 400°C , 10 ч

ратуре отжига (данные здесь не приведены). Предположительно, это связано с влиянием механических напряжений, возникающих вследствие разных коэффициентов термического расширения плёнок и подложек. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

На рис. 2, *b* показаны спектры ИК-поглощения плёнки GeO_x как исходной, так и после отжига при 400°C в течение 10 ч. Подложка кремния использовалась в качестве эталонного образца, спектр пропускания образца с плёнкой делился на спектр пропускания подложки, таким образом получался нормированный спектр пропускания T . На рис. 2, *b* приведены спектры поглощения (оптической плотности), определяемые как $A = -\ln(T)$. Наблюдается пик поглощения на валентных (деформационных) модах колебаний Ge-O-Ge . Известно, что положение частоты валентных мод Ge-O-Ge в матрице GeO_x зависит от стехиометрического параметра x : $\nu = 72,4x + 743$ [26]. Сдвиг частоты валентных мод Ge-O-Ge при отжиге объясняется реакцией диспропорционирования и формированием кластеров Ge . До отжига стехиометрический параметр x состава матрицы оксида германия равен приблизительно 1,15, а после отжига он приближается к 1,5. Причиной того, что при испарении электронным пучком мишени GeO_2 осаждается плёнка GeO_x ($x = 1,15 \pm 0,1$), может являться испарение GeO_2 в виде летучих соединений GeO и кислорода. Моноксид германия осаждается на подложку, и его частично окисляет имеющийся в камере кислород.

Итак, из анализа данных КРС и ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что для формирования аморфных кластеров германия в плёнках $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}_2]_{(1-y)}$ для параметров $0,5 \leq y \leq 1$ и $x > 1$ необходимы отжижки при температуре от 400°C . Структура плёнок

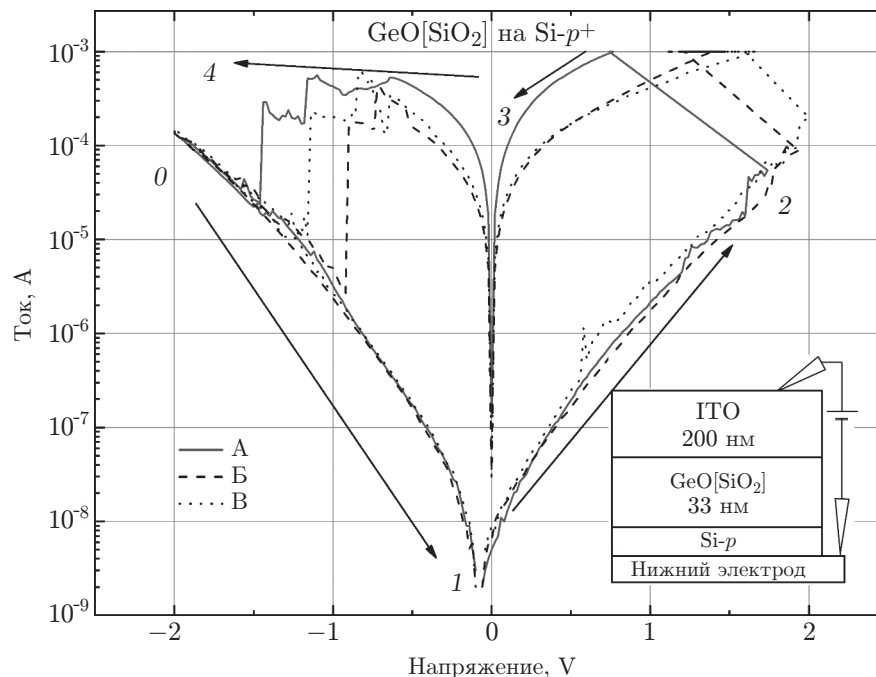


Рис. 3. Темновые ВАХ мемристора на основе плёнки $[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ (толщиной 33 нм) на подложке $p^+-\text{Si}$

стабильна при температурах $350\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже.

После отработки технологии нанесения плёнок германосиликатных стёкол различной стехиометрии в тех же режимах осаждения были изготовлены мемристорные структуры. На рис. 3 показаны три цикла А, Б, В, каждый из которых состоит из четырёх этапов: 0–1 — изменение подаваемого напряжения от отрицательных значений до нуля; 1–2 — подача положительного напряжения для включения мемристора; 2–3 — уменьшение напряжения до нуля; 3–4 — подача отрицательного напряжения для выключения мемристора. На рис. 3 видно, что включение мемристора, переход из состояния с высоким сопротивлением (high resistance state — HRS) в состояние с низким сопротивлением (low resistance state — LRS) происходят при приложении положительного напряжения к верхнему электроду примерно $+1,5\text{ В}$. Чтобы избежать теплового пробоя, при измерениях был установлен порог максимального тока 1 мА . Видно, что после включения мемристора сбрасывается подаваемое напряжение, чтобы не превысить порог тока. При приложении отрицательного напряжения происходит выключение мемристора при значениях примерно $-1...1,5\text{ В}$. Важно, что так называемое окно памяти (соотношение токов во включённом и выключенном состояниях ($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$)) составляет величину примерно 3 порядка, к тому же для работы мемристора не нужна предварительная процедура формовки. Формовка — это приложение начального импульса напряжения, значительно превышающего напряжение включения, для начального формирования проводящих филаментов. Следует отметить, что ВАХ данного мемристора похожа на ВАХ аналогичного мемристора, но на основе более толстой плёнки $[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ [8, 10]. Только в нашем случае напряжения включения и выключения, естественно, ниже.

В последнее время актуальна задача создания многоуровневого мемристора, который помимо состояний ON и OFF имеет промежуточные устойчивые состояния. Это важно для создания нейроморфных устройств. Считается, что для создания таких мемристоров перспективно использовать многослойные диэлектрики [27]. Были изготовлены двух- и трёхслойные мемристорные структуры на

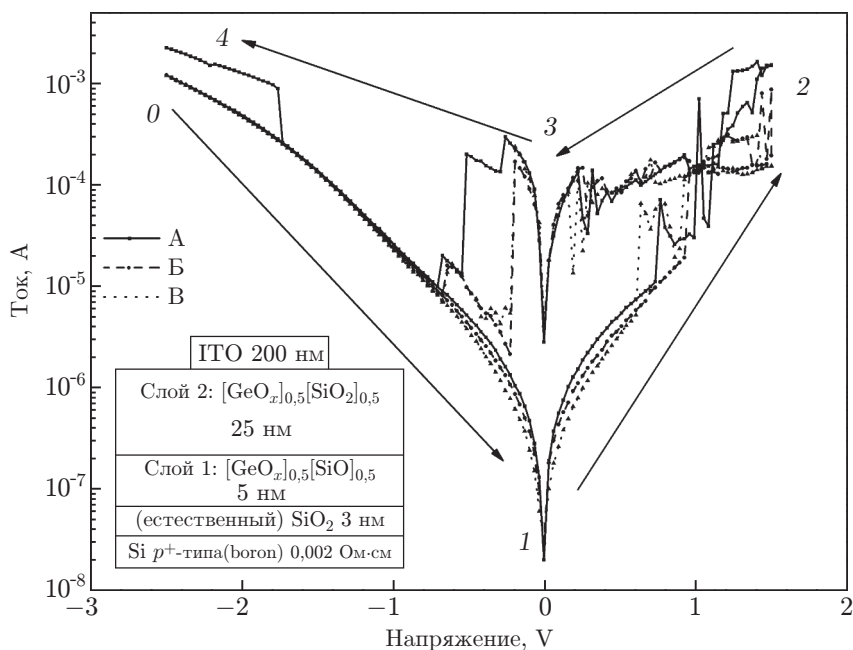


Рис. 4. Темновые ВАХ мемристора на основе двуслойной структуры $[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}]_{0,5}/[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ на подложке p^+ -Si

подложках Si(001) n -типа и p^+ -типа. На рис. 4 представлены ВАХ структуры p^+ -Si/(2 нм)SiO₂/(5 нм)GeO_{0,5}[SiO]_{0,5}/(25 нм)GeO_{0,5}[SiO₂]_{0,5}/(200 нм)ITO. В данном случае порог максимального тока был установлен 5 мА. Этапы 0–1, 1–2, 2–3 и 3–4 — приложения напряжения в циклах А, Б, В. Как описано выше, слой GeO[SiO] содержит нанокластеры аморфного германия. Известно, что гетероструктура Ge/GeO₂ является гетероструктурой первого рода [28, 29], германий — это яма для электронов и дырок. Добавление в матрицу оксида кремния увеличивает высоту барьеров для электронов и для дырок [10], а квантово-размерный эффект может привести к некоторому уменьшению высоты барьеров. Таким образом, предполагается, что нанокластеры аморфного германия являются глубокими ловушками как для электронов, так и для дырок. Образование проводящих филаментов в нижнем и верхнем слоях (это последовательно подключённые сопротивления) может привести к возникновению промежуточных состояний проводимости всего мемристора. Действительно, на ВАХ видно несколько процессов промежуточных включений и выключений мемристора. Однако пороговые напряжения этих включений и выключений нестабильны, как видно из сравнения трёх циклов. Требуется оптимизация структуры, которая возможна с проведением отжига и образованием нанокластеров германия в обоих слоях, при этом матрицы, содержащие нанокластеры, будут обладать разной стехиометрией. В этом случае возможно формирование проводящих филаментов не по всей длине от нижнего к верхнему электроду, а цепочек из филаментов от нанокластера к нанокластеру, как предполагалось в работе [10]. Оптимизация структуры для создания мемристора с более устойчивыми промежуточными состояниями будет предметом дальнейших исследований.

На рис. 5 приведены темновые ВАХ многослойной МДП-структуры p^+ -Si/(4,5 нм)SiO₂/(2 нм)a-Ge/(30 нм)GeO_{0,5}[SiO₂]_{0,5}/(200 нм)ITO. Тонкий слой аморфного германия в этом случае наносился в той же камере путём испарения электронным пучком мишени германия. Чтобы отделить слой германия от подложки кремния, на слой естественного оксида кремния осаждался ещё тонкий слой диоксида кремния путём

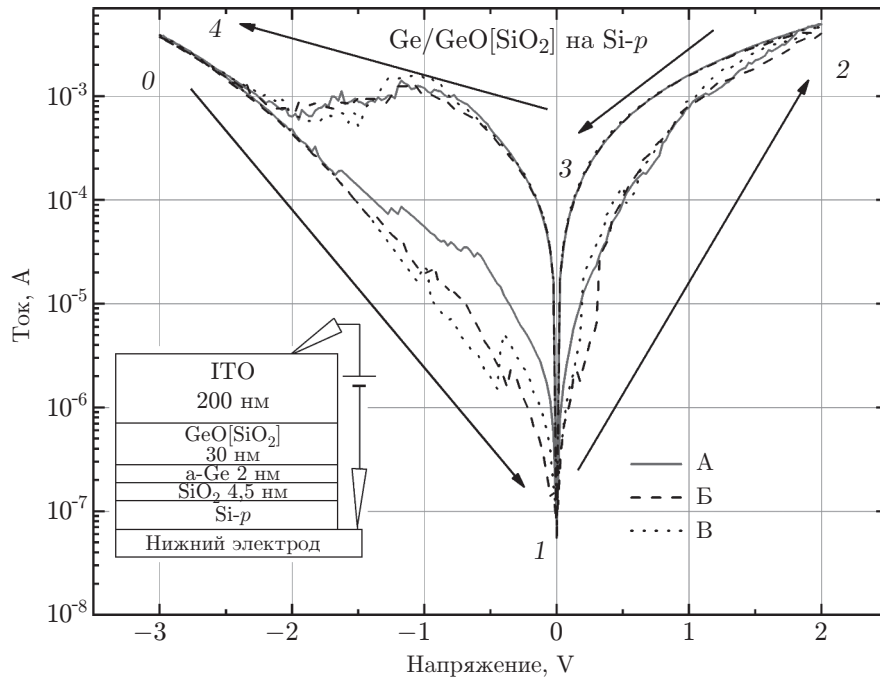


Рис. 5. Темновые ВАХ мемристора на основе трёхслойной структуры $\text{SiO}_2/\text{a-Ge}/[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ на подложке $p^+-\text{Si}$

испарения мишени из кварца. В данном случае порог максимального тока был установлен также 5 мА. Этапы 0–1, 1–2, 2–3 и 3–4 — приложения напряжения в циклах А, Б, В — описаны выше. На трёх представленных циклах наблюдаются переходы включения и выключения, однако окно памяти составляет чуть более одного порядка (при отрицательных напряжениях). На некоторых участках ВАХ видны области отрицательного дифференциального сопротивления, что может быть связано с эффектами резонансного туннелирования между подложкой и слоем германия. Для усиления этих эффектов и формирования мемристора с промежуточными состояниями проводимости предположительно необходимо использовать не слой сплошного германия, а слой диэлектрика, содержащий нанокластеры или нанокристаллы германия.

Отметим, что на настоящий момент наиболее распространёнными в практическом применении являются мемристоры на базе субоксидов кремния, титана и оксида гафния [30, 31]. Однако в последнее время появился интерес к использованию в мемристорах материалов с низкой энтальпией связи для использования в нейросетях. Наряду с простотой получения, это свойство субоксидов германия и германосиликатных плёнок может быть полезным для их применения в мемристорах.

Мемристорные структуры формировались также на подложке кремния n -типа в одном и том же процессе роста с образцами на кремнии p^+ -типа (структуры-спутники). На структурах, выращенных на кремнии n -типа, практически не наблюдалось мемристорных переключений, однако они оказались весьма чувствительными к воздействию света (рис. 6). Показаны две темновые ВАХ (сплошные кривые) и две ВАХ с подсветкой лампой (штриховые кривые). Видно, что при отрицательном напряжении фототок на порядок превышает темновой ток. Ампер-ваттная чувствительность составляет 2 А/Вт, это выше, чем в фотодиодах с покрытием SiO_x [32]. Работа выхода из ИТО составляет значение 4,62–4,81 эВ [33], а для кремния n -типа работа выхода близка к электронному средству, которое составляет 4,05 эВ (энергетическая диаграмма подобных МДП-структур показана в работах [10, 18, 19]). При прямом контакте кремния n -типа и ИТО в кремнии возникала

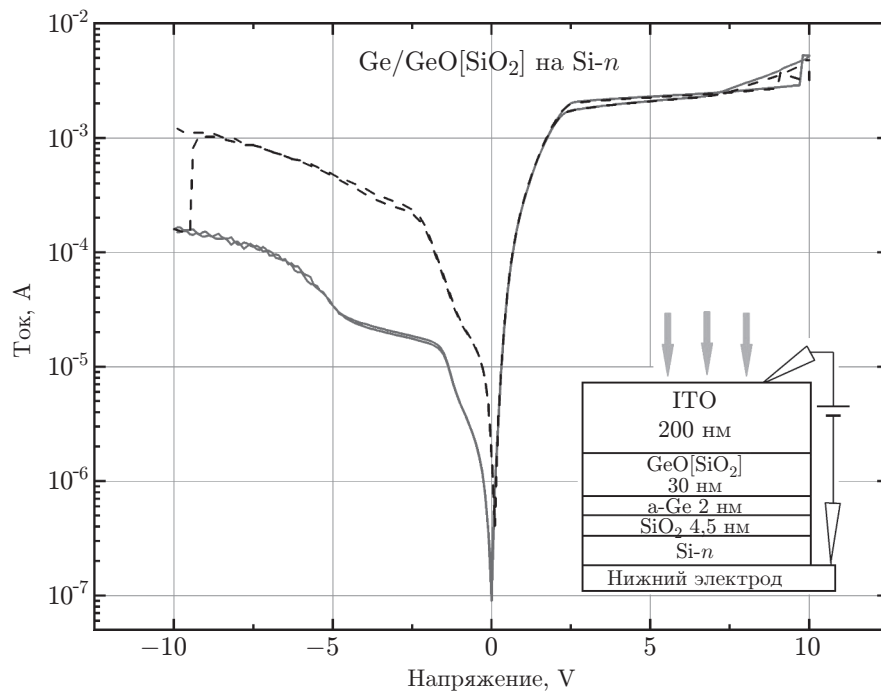


Рис. 6. Сравнение темновых ВАХ (сплошные кривые) и ВАХ с подсветкой (штриховая кривая) структуры $n\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{a-Ge}/[\text{GeO}_x]_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}/\text{ITO}$

бы область пространственного заряда с изгибом зон по типу обеднения. Таким образом, отрицательное напряжение на верхнем электроде является обратным, а положительное — прямым, что и наблюдается на рис. 6; темновая ВАХ обладает явно выраженными диодными характеристиками. Слой ИТО прозрачен в видимом, ближнем УФ- и ближнем ИК-диапазонах, а плёнки нестехиометрического германосиликатного стекла (без заметного количества кластеров аморфного германия) полупрозрачны, заметное поглощение наблюдается лишь в УФ-диапазоне [10]. Однако наша структура содержит слой германия, в котором есть поглощение, начиная с ближнего ИК-диапазона. Спектральная зависимость фототока будет предметом дальнейших исследований, однако заметим, что в нашем случае возможно расширить спектральный диапазон по сравнению со схожим фотодетектором, но на основе нестехиометрического оксида кремния [31]. В этой работе использовались толстые слои оксида кремния с избытком кремния (silicon reach oxide — SRO) на подложке Si n -типа, а в качестве верхнего контакта использовали тонкий (полупрозрачный) слой золота. Гетероструктура со слоем ИТО и кластерами германия в диэлектрике может обладать большим фотооткликом.

В нашем случае на обратной ветви ВАХ наблюдаются особенности при напряжениях -2 и -5 В. Возможно, относительно медленный рост тока от напряжения в диапазоне от -2 до -5 В связан с ограничением тока в слое диэлектрика $\text{GeO}_{0,5}[\text{SiO}_2]_{0,5}$ при относительно небольших электрических полях, а при больших электрических полях происходит смена механизма проводимости. Германосиликатные плёнки имеют перспективы применения в качестве пассивирующих слоёв в кремниевых солнечных элементах, а так как они обладают коэффициентом преломления (1,6–1,8), близким к оптимальному для просветляющих покрытий на кремнии, их можно использовать и в этом качестве [14].

Заключение. Установлено, что нестехиометрические германосиликатные плёнки, полученные совместным испарением порошков GeO_2 и SiO_2 либо GeO_2 и SiO и напылением на подложки Si(100) и плавленого кварца в высоком вакууме при температуре 100°C

стабильны до температуры 350 °С. Обнаружено, что в результате отжига при температуре от 400 °С в плёнках $[\text{GeO}_x]_y[\text{SiO}_2]_{(1-y)}$ ($y > 0,25$) начинают формироваться кластеры аморфного германия. Показано, что плёнки нестехиометрических германосиликатных стёкол могут применяться в мемристорах, а также в фотодетекторах.

Благодарности. Авторы выражают благодарность профессору М. Вернья (Университет Лотарингии, Франция) за помощь при выращивании германосиликатных плёнок, И. А. Азарову за измерения толщины плёнок методом эллипсометрии, ЦКП ВТАН НГУ за предоставленное оборудование для измерений комбинационного рассеяния света и ИК-спектроскопии.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bhatt P., Chaudhuri K., Kothari S. et al.** Germanium oxynitride gate interlayer dielectric formed on Ge(100) using decoupled plasma nitridation // *Appl. Phys. Lett.* 2013. **103**. 172107.
2. **Kamata Y.** High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics // *Mater. Today*. 2008. **11**, N 1–2. P. 30–38.
3. **Lei Z. C., Goh K. H., Abidin N. I. Z., Wong Y. H.** Effect of oxidation temperature on physical and electrical properties of ZrO_2 thin-film gate oxide on Ge substrate // *Thin Solid Films*. 2017. **642**. P. 352–358.
4. **Ke M., Takenaka M., Takagi S.** Slow trap properties and generation in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_x/\text{Ge}$ MOS interfaces formed by plasma oxidation process // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2019. **1**. P. 311–317.
5. **Shaposhnikov A. V., Perevalov T. V., Gritsenko V. A. et al.** Mechanism of GeO_2 resistive switching based on the multi-phonon assisted tunneling between traps // *Appl. Phys. Lett.* 2012. **100**. 243506.
6. **Siddheswar M., Rahaman S. Z.** Bipolar resistive switching memory characteristics using $\text{Al}/\text{Cu}/\text{GeO}_x/\text{W}$ memristor // *ECS Trans.* 2012. **45**, N 6. P. 257–261.
7. **Chou K. I., Cheng C. H., Zheng Z. W. et al.** $\text{Ni}/\text{GeO}_x/\text{TiO}_y/\text{TaN}$ RRAM on flexible substrate with excellent resistance distribution // *IEEE Electron Device Lett.* 2013. **34**, N 4. P. 505–507.
8. **Volodin V. A., Kamaev G. N., Gritsenko V. A. et al.** Memristor effect in $\text{GeO}[\text{SiO}_2]$ and $\text{GeO}[\text{SiO}]$ solid alloys films // *Appl. Phys. Lett.* 2019. **114**. 233104.
9. **Feng J., Hu W., Zeng F. et al.** Investigation of physically transient resistive switching memory based on GeO_2 thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2020. **117**. 192102.
10. **Volodin V. A., Geydt P. V., Kamaev G. N. et al.** Resistive switching in non-stoichiometric germanosilicate glass films containing Ge nanoclusters // *Electronics MDPI*. 2020. **9**, Iss. 12. 2103.
11. **Lehninger D., Beyer J., Heitmann J.** A review on Ge nanocrystals embedded in SiO_2 and high-k dielectrics // *Phys. Status Solidi A*. 2018. **215**. 1701028.
12. **Franke A. E., Heck J. M., King T.-J., Howe R. T.** Polycrystalline silicon–germanium films for integrated microsystems // *Journ. Microelectromech. Syst.* 2003. **12**, N 2. P. 160–171.
13. **Shang M., Chen X., Li B., Niu J.** A fast charge/discharge and wide-temperature battery with a germanium oxide layer on a Ti_3C_2 MXene matrix as anode // *ACS Nano*. 2020. **14**. P. 3678–3686.
14. **Dyskin V. G., Dzhanklych M. U.** On the stability of the optical properties of an antireflection coating for solar cells based on a mixture of germanium with germanium oxide // *Appl. Solar Energy*. 2021. **57**. P. 252–254.

15. **Marris-Morini D., Vakarín V., Ramirez J. M. et al.** Germanium-based integrated photonics from near- to mid-infrared applications // *Nanophotonics*. 2018. **7**, N 11. P. 1981–1993.
16. **Zhang F., Volodin V. A., Baranov E. A. et al.** Formation of germanium nanocrystals and amorphous nanoclusters in GeSiO_x films using electron beam annealing // *Vacuum*. 2022. **197**. P. 110796.
17. **Zhang F., Volodin V. A., Astankova K. N. et al.** Determination of the infrared absorption cross-section of the stretching vibrations of Ge–O bonds in GeO_x films // *Results in Chemistry*. 2022. **4**. 100461.
18. **Volodin V. A., Kamaev G. N., Vergnat M.** Negative and positive photoconductivity and memristor effect in alloyed GeO[SiO] films containing Ge nanoclusters // *Phys. Status Solidi (RRL) Rapid Res. Lett.* 2020. **14**. 2000165.
19. **Volodin V. A., Kamaev G. N., Yushkov I. D. et al.** Light sensitive memristors based on GeSi_xO_y films with Ge nanoclusters // *Proc. SPIE*. 2022. **12157**. 121570A.
20. **Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П.** Особенности динамики и пространственных корреляций в генезисе стеклообразного состояния // *Физика и химия стекла*. 1996. **22**. С. 204–221.
21. **Кардона М.** Рассеяние света в твёрдых телах: проблемы прикладной физики: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 392 с.
22. **Zhang F., Кочубей С. А., Stoffel M. и др.** Формирование аморфных нанокластеров и нанокристаллов германия в плёнках GeSi_xO_y на кварцевой подложке с использованием печных и импульсных лазерных отжигов // *Физика и техника полупроводников*. 2020. **54**, № 3. С. 251–258.
23. **Гамбарян М. П., Кривякин Г. К., Черкова С. Г. и др.** Проявление квантоворазмерных эффектов в нанокристаллах и аморфных нанокластерах германия в плёнках GeSi_xO_y // *Физика твёрдого тела*. 2022. **62**, № 3. С. 434–441.
24. **Kolobov A. V.** Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: Power and limitations // *Journ. Appl. Phys.* 2000. **87**. P. 2926–2930.
25. **Астанкова К. Н., Володин В. А., Азаров И. А.** О структуре тонких плёнок монооксида германия // *Физика и техника полупроводников*. 2020. **54**, № 12. С. 1296–1301.
26. **Jishiashvili D. A., Kutelia E. R.** Infrared spectroscopic study of GeO_x films // *Phys. Stat. Sol. (B)*. 1987. **143**. P. K147–K150.
27. **Ryndin E., Andreeva N., Luchinin V.** Compact model for bipolar and multilevel resistive switching in metal-oxide memristors // *Micromachines*. 2022. **13**. P. 98.
28. **Broqvist P., Binder J. F., Pasquarello A.** Band offsets at the Ge/GeO₂ interface through hybrid density functionals // *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94**. 141911.
29. **Двуреченский А. В., Володин В. А., Кривякин Г. К. и др.** Исследование фазового и элементного составов наносистем GeSi методом комбинационного рассеяния света при фемтосекундном импульсном отжиге // *Автометрия*. 2016. **52**, № 5. С. 97–102. DOI: 10.15372/AUT20160511.
30. **Перевалов Т. В., Исхакзай Р. М. Х., Просвирин И. П. и др.** Бесформовочные мемристоры на основе оксида гафния, обработанного в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса // *Письма в ЖЭТФ*. 2022. **115**, № 2. С. 89–93.
31. **Lee J. S., Lee S., Noh T. W.** Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches // *Appl. Phys. Rev.* 2015. **2**. 031303.

-
32. **Conde G. O. M., López J. A. L., Simón Z. J. H. et al.** MIS-like structures with silicon-rich oxide films obtained by HFCVD: Their response as photodetectors // *Sensors*. 2022. **22**. 3904.
 33. **Nehate S. D., Prakash A., Prabhu D. M., Kalpathy B. S.** Work function extraction of indium tin oxide films from MOSFET devices // *ECS Journ. Solid State Sci. Technol.* 2018. **7**, N 3. P. 87–90.

Поступила в редакцию 23.09.2022

После доработки 14.10.2022

Принята к публикации 21.10.2022
