

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SiO_2 , ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ $^{64}\text{Zn}^+$ И ОКИСЛЕННЫХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. В. В. Привезенцев^{а,*}, А. П. Сергеев^а, А. А. Фирсов^а, В. С. Куликаускас^б,
В. В. Затекин^б, Е. П. Кириленко^с, А. В. Горячев^с, В. А. Ковальский^д

^аФНЦ “НИИ системных исследований РАН”, Москва, 117218 Россия

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобелыцына, Москва, 119991 Россия

^сИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

^дИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 25.09.2023 г.

Представлены результаты исследования пленок SiO_2 , имплантированных ионами $^{64}\text{Zn}^+$ дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии 20 и 120 кэВ и изохронно окисленных в течение 1 ч при температурах от 400 до 800°C с шагом 100°C. Профили Zn и его оксида исследованы с помощью резерфордовского обратного рассеяния, а также методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии. Химическое состояние цинка и фазовый состав пленки определяли методами оже-электронной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Установлено, что после имплантации распределение цинка имеет два максимума на глубинах 20 и 85 нм, а после отжига при 700°C имеется уширенный максимум на глубине 45 нм. После имплантации в образце формируется смесь фаз Zn и ZnO. После отжига при 700°C в образце формируется исключительно фаза ZnO, профиль распределения которой имеет уширенный пик при 45 нм.

Ключевые слова: пленка SiO_2 , имплантация Zn, термическое окисление, резерфордовское обратное рассеяние, времяпролетная вторичная ионная масс-спектрометрия, электронная оже-спектроскопия, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.31857/S1028096024040082, **EDN:** GIWFUR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуется энергонезависимая оперативная резистивная память с произвольным доступом (ReRAM) на основе многих материалов [1–3]. Наибольшее распространение получили устройства ReRAM, иначе мемристоры, на основе металлооксидных материалов. Такие устройства наряду с простой геометрией и широким выбором материалов (NiO , TiO_2 , HfO_2) обладают низкой стоимостью, простой структурой и характеризуются высоким быстродействием, низким рабочим током порядка наноампера, неразрушающим считыванием, масштабируемостью в нанометровом диапазоне и потенциальной памятью в несколько бит [4–6].

Среди множества резистивных переключающих материалов тонкие пленки SiO_2 наиболее привлекательны благодаря совместимости их технологии со стандартной технологией кремниевых интегральных микросхем и относительной стабильности по сравнению с оксидами металлов [7, 8]. Для улучшения свойств пленок оксида кремния при применении их в качестве активного слоя мемристоров было предложено легировать их ионами переходных металлов [8–10]. В частности, было показано, что тонкие пленки из аморфного SiO_x , легированного Zn (SZO-пленки), являются перспективными материалами для устройств ReRAM благодаря совместимости их технологии с технологией комплементарной логики на транзисторах металл–оксид–полупроводник [11]. Оказа-

лось, что эти пленки могут иметь подходящие для мемристоров вольт-амперные характеристики в зависимости от концентрации нанокластеров Zn или ZnO_x. Такое поведение было объяснено наличием в оксиде кремния нанокластеров Zn или ZnO_x, т.е. скоплений Zn-содержащих дефектов [12]. В [13] исследовали слоистую структуру, состоящую из одного напыленного магнетронным способом слоя цинка между двумя слоями оксида кремния. Позже в [14] те же авторы исследовали многослойную структуру, состоящую из чередующихся слоев Zn и SiO₂.

В настоящей работе исследованы состав, структура и свойства пленок SiO₂, полученных методом электронно-лучевого испарения, имплантированных Zn и окисленных при повышенных температурах. Такие пленки могут быть использованы в качестве активной среды мемристоров. Для более равномерного распределения имплантированного цинка по толщине слоя оксида кремния применяли легирование при двух значениях энергии внедрения.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

На кварцевые подложки методом электронно-лучевого испарения был нанесен слой золота толщиной 64 нм (нижний электрод), а затем пленки SiO₂ толщиной 130 нм. Пленки были имплантированы ионами ⁶⁴Zn дозой 5×10^{16} см⁻² при энергии 20 и 120 кэВ с использованием ускорителя High Voltage Engineering Europe (HVEE-350). Затем образцы изохронно в течение 1 ч последовательно окисляли при температурах от 400 до 800°C с шагом 100°C. В конце технологического процесса на пленку SiO₂ через маску напыляли верхние электроды в виде кругов диаметром 1.5 мм из пленки алюминия толщиной 200 нм.

Профили имплантированного Zn исследовали с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия He²⁺ с энергией 700 кэВ. Для этих же целей дополнительно использовали времяпролетный вторичный ионный масс-спектрометр (ВИМС) IONTOF.SIMS5 (IonTOF GmbH). Наличие имплантированной примеси и полученных фаз в процессе отжига определяли методом оже-электронной спектроскопии с помощью спектрометра JAMP-9510F (JEOL), в котором применяли электронную пушку с термополювым эмиссионным катодом (катод Шоттки). Она имела следующие параметры: ускоряющее напряжение 10 кВ; при регистрации спектров первичный ток был равен 37 нА, при получении изображений в режиме детектирования вторичных электронов

и оже-электронов ток был равен 2 нА. При профильном оже-анализе угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку составлял 30°. Для уменьшения плотности первичного тока без потери вторичного сигнала при регистрации спектров (для уменьшения влияния артефактов воздействия электронного пучка на образец) при профильном анализе электронный пучок расфокусировали, диаметр области анализа составлял примерно 170 мкм. Первичный ток и степень расфокусирования первичного пучка выбирали из следующих соображений: за время воздействия электронного пучка на образец, в пять раз превышающее время регистрации спектра, спектр не изменяется. Параметры полусферического анализатора электронов: режим работы анализатора с постоянным задерживающим потенциалом и с относительным энергетическим разрешением 0.3%. Параметры ионного источника: при профильном анализе энергия ионов аргона 2000 эВ, угол травления 41° относительно плоскости образца. Толщину проанализированного слоя определяли по средней скорости распыления пленки SiO₂ известной толщины при аналогичных параметрах ионного пучка. Скорость составляет ~12.3 нм/мин.

Образовавшиеся после имплантации и в процессе отжига фазы в образцах идентифицировали также с помощью комбинационного рассеяния света (КРС). Эти спектры были получены с использованием системы SENTERRA, которая включает в себя модуль спектрометра КРС с тройным лазером и модуль конфокального микроскопа. Измерения проводили при облучении структур зеленым лазером с длиной волны 532 нм и варьируемой мощностью от 0.2 до 20 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РОР-исследования

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры РОР после имплантации цинка (кривая 1) и после отжига при температуре 700°C (кривая 2). Хорошо видно, что форма спектра несимметрична, так как наблюдаются пики, относящиеся к имплантированному Zn, а также хорошо различимы “ступеньки”, относящиеся к элементам матрицы оксида кремния – кремния и кислорода. Из рис. 1 также следует, что спектр РОР после имплантации можно разложить на две составляющие при разных номерах канала: один при максимуме на канале 405, а другой – с максимумом на канале 430. Этим каналам, согласно программе SRIM [15], соответствуют разные глубины расположения R_p

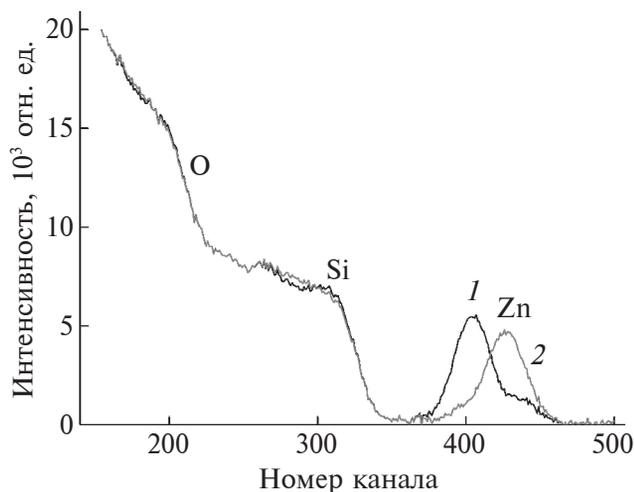


Рис. 1. Экспериментальные спектры ROP после имплантации Zn (1) и после отжига при 700°C (2).

максимумов концентраций имплантированных ионов, а именно: 20 нм для энергии внедрения 20 кэВ и 85 нм для энергии внедрения 120 кэВ. На рис. 1 хорошо видно, что после отжига профили импланта сдвигаются в сторону больших номеров канала, т.е. в действительности к внешней поверхности пленки SiO₂. Как известно, примесь Zn быстро диффундирует в SiO₂ при высоких температурах. При этих температурах атомы Zn движутся к поверхности образца, которая является для них неограниченным стоком. Отсюда становится ясным изменение положения цинка в спектрах ROP: оно в основном смещается в область больших номеров канала (к поверхности пленки SiO₂).

Исследования на времяпролетном вторичном ионном масс-спектрометре

На рис. 2а представлены профили элементов Zn⁺ и ZnO⁻ после имплантации, полученные с помощью времяпролетного ВИМС. Из рисунка следует, что один максимум концентрации имплантированного цинка находится на глубине 20 нм, а другой (большой) – на глубине 85 нм. Имеется также небольшой пик Zn, связанный с сегрегацией на внутренней границе пленки SiO₂ на глубине 135 нм. Следует отметить, что все профили носят качественный характер (по оси ординат отложены относительные единицы). На рис. 2б представлены профили ионов Zn⁺ и ZnO⁻ после отжига имплантированных образцов при 700°C. Из этого рисунка следует, что профиль Zn⁺ существенно изменился – он значительно передвинулся к поверхности образца. Большой максимум находится на глубине 45 нм, а побочный в виде прилива – на глубине 20 нм. Имеется также небольшой пик Zn на глубине 105 нм. Пик, связанный с сегрегацией на внутренней границе пленки SiO₂ на глубине 135 нм, практически исчез. В распределении ионов ZnO⁻ наблюдается уширенный пик при 45 нм.

Исследования на оже-спектрометре

При оже-исследованиях пересчет интенсивностей оже-пиков в концентрации проводили по модели гомогенного распределения элементов в анализируемом слое с учетом относительных коэффициентов обратной элементной чувствительности [16, 17]. В этом методе для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент

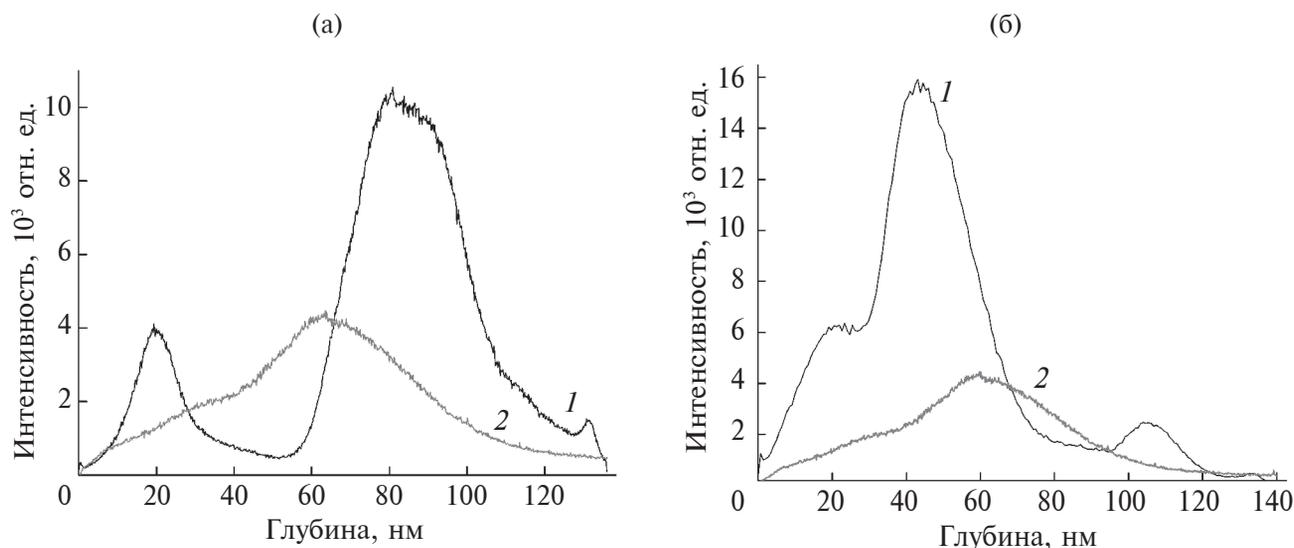


Рис. 2. Распределения ионов Zn⁺ (1) и ZnO⁻ (2) по глубине после имплантации (а) и после отжига при 700°C (б), полученные с помощью времяпролетного ВИМС.

чувствительности, т.е. коэффициент пропорциональности между детектируемым током оже-электронов определенных атомов и их концентрацией в исследуемом образце.

На рис. 3а представлен экспериментальный дифференциальный оже-пик Zn на глубине 85 нм после имплантации и его обработка. Изменение формы и энергии оже-пика конкретного атома в зависимости от химического окружения из-за изменения энергии связи электронов на основном уровне и локальной плотности состояний в валентной зоне подробно рассмотрено в [16]. В настоящей работе возможные химические состояния элемента по оже-спектрам определены методом факторного анализа [18]. В качестве “факторов” были выбраны оже-спектры Zn и ZnO, имеющиеся в базе данных JEOL. Эталонные образцы анализировали в тех же условиях, что и исследуемые образцы. Коэффициенты обратной

элементарной чувствительности для присутствующих в слоях элементов определяли по вышеуказанным эталонным образцам. Следует отметить, что, поскольку интенсивность оже-пика цинка довольно мала, а шум достаточно большой, деконволюция реального спектра эталонными не совсем идеальна, но по форме кривой видно, что пик окисленного цинка ближе к реальному, чем пик металлического цинка, что говорит о преобладании в образце фазы ZnO. Можно заключить, что после имплантации цинк на глубине ~85 нм находится как в окисленном (зарядовое состояние 1.5^+), так и неокисленном состояниях (имеет нулевой заряд), т.е. присутствует смесь фаз Zn и ZnO.

На рис. 3б показан оже-спектр образца на глубине 45 нм после отжига при 700°C . Из деконволюции следует, что после отжига на глубине 45 нм цинк находится в состоянии 2^+ в большей мере, чем в образце до отжига, и доля металлической фазы цинка в разы меньше.

Комбинационное рассеяние света

На рис. 4а представлены спектры КРС для длины волны 532 нм при различных температурах отжига. Эти спектры типичны для наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ с характерными пиками в диапазоне $440\text{--}580\text{ см}^{-1}$, обусловленными комбинацией акустических и оптических фононов. Разложение пиков показывает особенность около 440 см^{-1} для образца, отожженного при 800°C , что можно ожидать при наличии кристаллической фазы ZnO. Положение этого пика (около 442 см^{-1} после отжига при 800°C) немного выше ожидаемого значения 438.4 см^{-1} для объемного ZnO. Это может указывать на напряжение решетки из-за различия в коэффициентах термического расширения материалов [19–21]. Также были обнаружены незначительные особенности в районе 330 см^{-1} , что можно рассматривать как дополнительное подтверждение содержания нанокластерообразной кристаллической формы ZnO. Обе упомянутые выше области (330 и 440 см^{-1}) обычно связывают с пиками второго порядка на границе зоны ($3E_{2H} - E_{2L}$ и E_{2H} соответственно). Пик в районе 560 см^{-1} обычно связывают с модой $E_1(LO)$, а его заметная высота может указывать на недостаток кислорода [22]. На рис. 4б представлено разложение кривой 4 (рис. 4а) на составляющие. Детальное изучение спектра КРС и формулирование более точных выводов о кристаллической структуре материала затруднено вследствие довольно слабых и размытых полученных экспериментальных данных, что скорее всего связано либо с низкой концентрацией нанокластеров ZnO в исследован-

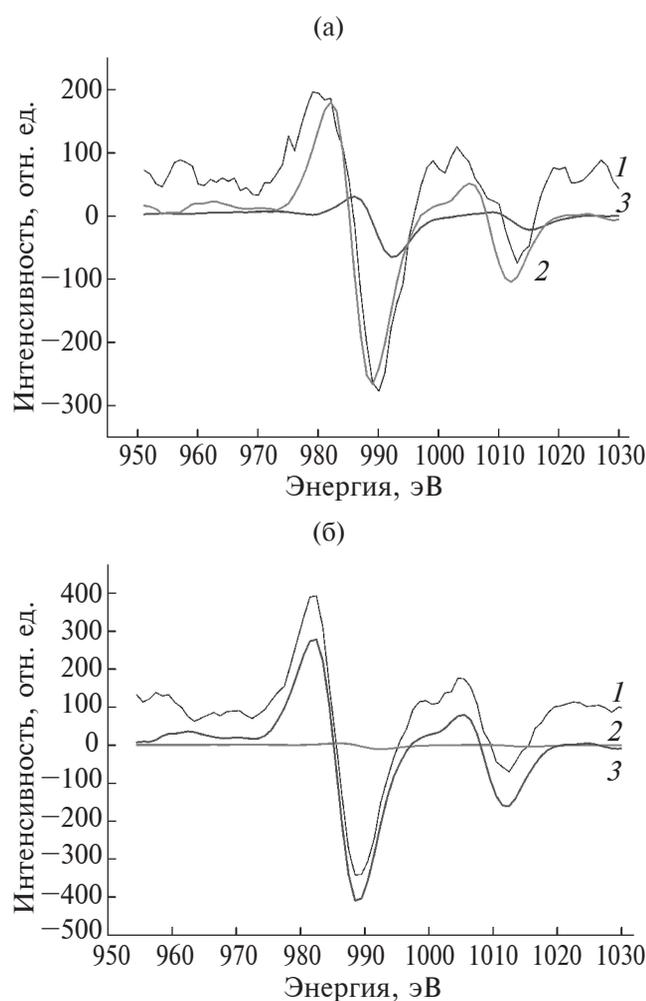


Рис. 3. Деконволюция экспериментального дифференциального оже-пика Zn (1) эталонными спектрами Zn (металлического) (2) и ZnO (3) для имплантированного образца (а) и после отжига при 700°C (б).

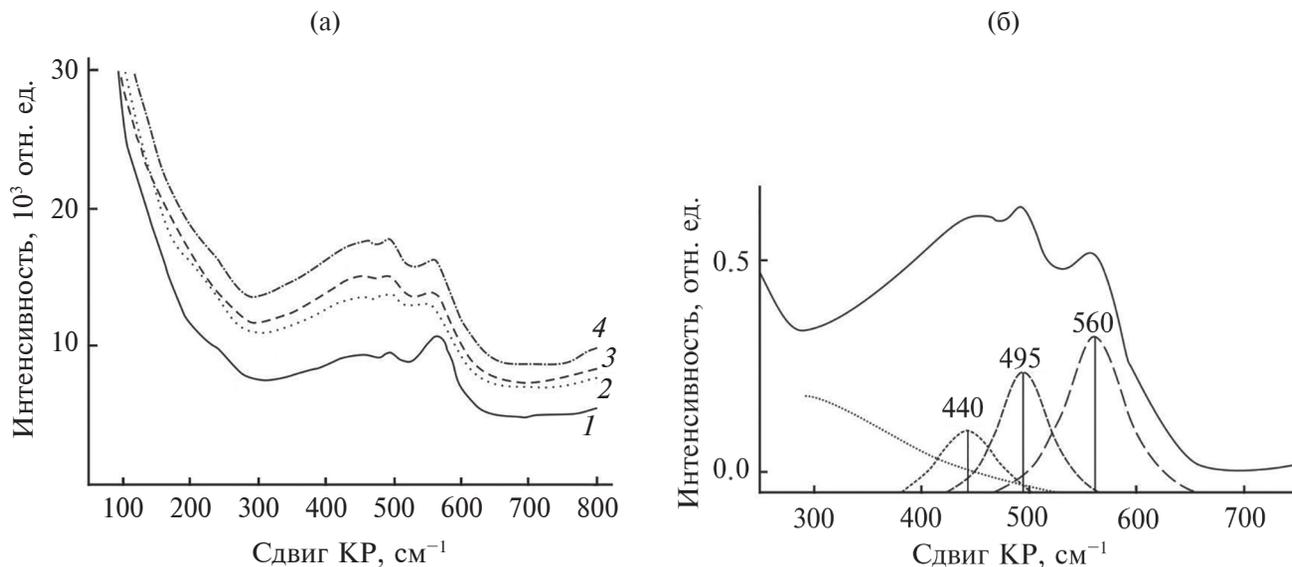


Рис. 4. Спектры КРС пленки оксида кремния, имплантированного Zn: а – после имплантации (1) и отжига при 400 (2), 600 (3) и 800°C (4); б – разложение спектра 4 на составляющие.

ных пленках, либо с преобладанием аморфной фазы материала.

ВЫВОДЫ

Из анализа спектров РОР следует, что после имплантации профиль цинка имеет два максимума. После отжига при 700°C профиль имплантированного цинка смещается в сторону поверхности пленки SiO₂. Исследования времяпролетных ВИМС показали, что главный максимум концентрационного профиля Zn после имплантации находится на глубине 85 нм, а для пленок, отожженных при 700°C, – на глубине 45 нм. Из исследования оже-спектров следует, что после имплантации цинк находится в химическом состоянии 1.5⁺, т.е. имеется смесь двух фаз Zn и ZnO, а после отжига при 700°C заряд иона цинка 2⁺, что соответствует исключительно фазе ZnO. Из анализа спектров КРС следует, что разделение пиков при $R \approx 440 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие в имплантированном кварце кристаллической фазы ZnO. Большая высота пика на спектре КРС в районе $R \approx 560 \text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о недостатке кислорода в оксиде цинка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН № FNEF-2022-0003 “Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления” (1021060808723-2-1.2.1). Исследования В.А. Ковальского были выполнены в рамках госзадания ИПТМ РАН в 2023 г. (№ 075-01304-23-00).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. // Nature Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 14. <https://www.doi.org/10.1038/nnano.2012.240>
2. Tripathi S.K., Kaur R., Rani M. // Solid State Phenom. 2015. V. 222. P. 67. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.222.67>
3. Advances in Memristors, Memristive Devices and Systems. Series “Studies in Computational Intelligence”. Vol. 701. / Ed. Vaidyanathan S., Volos C. Springer, 2017. 511 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-51724-7>
4. Chang T.-C., Chang K.-C., Tsai T.-M., Chu T.-J., Sze S.M. // Mater. Today. 2016. V. 19. Iss. 5. P. 254. <https://www.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.009>
5. Mehonic C.C., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. // Adv. Mater. 2018. V. 30. Iss. 43. P. 1801187. <https://www.doi.org/10.1002/adma.201801187>
6. Piyas N., Li C., Wang J., Jiang X., Fu H., Liu F., Gu D., Jiang Y., Li J. // Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. № 3. P. 884. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03912>
7. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011. 363 p. <https://www.doi.org/10.1002/9781119991038>
8. Chu S., Olmedo M., Yang Zh., Kong J., Liu J. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106. <https://www.doi.org/10.1063/1.3012579>

9. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q., Kwong D.L., Wang J.X. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501. <https://www.doi.org/10.1063/1.2751588>
10. Huang J.S., Yen W.C., Lin S.M., Lee C.Y., Wu J., Wang Z.M., Chin T.S., Chueh Y.L. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4401. <https://www.doi.org/10.1039/C3TC32166E>
11. Tsai T.M., Chang K.C., Chang T.C., Syu Y.E., Liao K.H., Tseng B.H., Sze S.M. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. Iss. 11. P. 112906. <https://www.doi.org/10.1063/1.4750235>
12. Chang K.C., Tsai T.M., Chang T.C., Wu H.H., Chen J.H., Syu Y.E., Chang G., Chu T.J., Liu G.R., Su Y.T., Chen M.C., Pan J.H., Chen J.Y., Tung C.W., Huang H.C., Tai Y.H., Gan D.S., Sze S.M. // IEEE Electron. Dev. Lett. 2013. V. 34. № 3. P. 399. <https://www.doi.org/10.1109/LED.2013.2241725>
13. Chang K.C., Tsai T.M., Chang T.C., Wu H.H., Chen K.H., Chen J.H., Young T.F., Chu T.J., Chen J.Y., Pan C.H., Chen J.Y., Tung C.W., Huang H.C., Tai Y.H., Gan D.S., Sze S.M. // IEEE Electron. Dev. Lett. 2013. V. 34. № 4. P. 511. <https://www.doi.org/10.1109/LED.2013.2248075>
14. Zhang R., Tsai T.M., Chang T.C., Chang K.C., Chen K.H., Lou J.C., Young T.F., Chen J.H., Huang S.Y., Chen M.C., Shih C.C., Chen H.L., Pan J.H., Tung C.W., Syu Y.E., Sze S.M. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 234501. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4843695>
15. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
16. Hofmann S. Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Material Science. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2013. 528 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>
17. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 598 с.
18. Монахова Ю.Б., Муутакова С.П. // Журн. аналитической химии. 2012. Т. 67. № 12. С. 1044.
19. Huang Y., Liu M., Li Z., Zeng Y., Liu S. // Mater. Sci. Engin. B. 2003. V. 97. Iss. 2. P. 111. [https://www.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00396-3](https://www.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00396-3)
20. Garcia-Sotelo A., Avila-Meza M., Melendez-Lira M.A., Fernandez-Muñoz J.L., Zelaya-Ange O. // Mater. Res. 2019. V. 22. Iss. 4. P. e201901059. <https://www.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0105>
21. Torchynska T., El Filali B., Polupan G., Shcherbyna L. // MRS Adv. 2019. V. 2. P. 1. <https://www.doi.org/10.1557/adv.2017.344>
22. Chen S.J., Liu Y.C., Lu Y.M., Zhang J.Y., Shen D.Z., Fan X.W. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 55. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.137>

Study of SiO₂ Films Implanted with ⁶⁴Zn⁺ Ions and Oxidized at Elevated Temperatures

V. V. Privezentsev^{1,*}, A. P. Sergeev¹, A. A. Firsov¹, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin²,
E. P. Kirilenko³, A. V. Goryachev³, V. A. Kovalskiy⁴

¹FSC “Scientific Research Institute for System Analysis RAS”, Moscow, 117218 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

³Institute of Nanotechnology Microelectronics RAS, Moscow, 119991 Russia

⁴Institute of Microelectronics Technology RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

The results of studying SiO₂ films implanted with ⁶⁴Zn ions with a dose of 5×10^{16} cm⁻² at energies of 20 and 120 keV and isochronously oxidized for 1 h at temperatures from 400 to 800°C with a step of 100°C are presented. The profiles of Zn and its oxide were studied using Rutherford backscattering and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. The chemical state of zinc and the phase composition of the film were determined by Auger electron spectroscopy and Raman scattering. It was found that after implantation, the zinc distribution had two maxima at depths of 20 and 85 nm, and after annealing at 700°C there was a broadened maximum at a depth of 45 nm. After implantation, a mixture of Zn and ZnO phases was formed in the sample. After annealing at 700°C, only the ZnO phase was formed in the sample, the distribution profile of which had a broadened peak at 45 nm.

Keywords: SiO₂ film, Zn implantation, oxidation, Rutherford backscattering, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, Auger electron spectroscopy, Raman scattering.