

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОКСИДА КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

© 2022 г. В. В. Привезенцев^{a, *}, В. С. Куликаускас^b, В. В. Затекин^b,
Д. А. Киселев^c, М. И. Воронова^c

^aФедеральный научный центр “Научно-исследовательский институт системных исследований РАН”,
Москва, 117218 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

^cНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Москва, 119049 Россия

*e-mail: privezentsev@niisi.ras.ru

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

Поступила в редакцию 28.08.2021 г.

После доработки 25.10.2021 г.

Принята к публикации 30.10.2021 г.

Нанокластеры металлов и металлооксидных соединений в различных твердотельных матрицах могут найти применение в перспективных устройствах микроэлектроники. Представлены результаты исследования мемристоров на основе пленок оксида кремния, имплантированных ионами цинка $^{64}\text{Zn}^+$ (доза $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, энергия 40 кэВ) при комнатной температуре и отожженных при температурах 400–800°C в окислительной среде. Профили концентрации имплантированного цинка, а также элементов матрицы – кремния и кислорода – получены с использованием спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Топологию поверхности исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме атомно-силовой микроскопии и кельвин-моды. После имплантации происходит сглаживание поверхности образца из-за распыления. Далее в процессе термических отжигов шероховатость поверхности увеличивается, и наблюдается уширение распределения шероховатости по сравнению с имплантированным образцом. Полученные в кельвин-моды изображения поверхностного потенциала различаются знаком сигнала – положительным для исходного образца и отрицательным для отожженного при 800°C. Фазовый состав пленок изучали с помощью рентгенодифракционного анализа в скользящей геометрии. Установлено, что после имплантации в пленке SiO_2 образуются кристаллические фазы Zn. После отжига при 800°C фаза Zn частично превращается в фазу ZnO и в основном в фазу силицида цинка (виллемита) Zn_2SiO_4 . Анализ мелких пиков на дифрактограммах, выполненный в программе EVA, указывает, что в образцах образуются фазы $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{1,95}\text{SiO}_4$.

Ключевые слова: пленка SiO_2 , имплантация ионов Zn, отжиг в окислительной среде, нанокластеры, спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния, атомно-силовая микроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096022060140

ВВЕДЕНИЕ

Свойства нанокластеров металлов и их оксидов широко исследуют в настоящее время ввиду их возможного применения в будущих микроэлектронных устройствах [1]. В частности, нанокластеры оксида цинка имеют важное значение, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ, имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне 60 МэВ [2]. Это позволяет использовать их в источниках УФ-света [3], электролюминесцентных дисплеях [4] и солнечных батареях [5].

Поскольку оксид цинка без дополнительных примесей в форме нанокластеров обладает ферромагнетизмом уже при комнатной температуре [6], его можно использовать в приборах спинтроники [7]. Сорбционный эффект, свойственный этому материалу, позволяет строить на его основе различные химические сорбционные датчики [8], а также применять его в медицине [9] и биологии [10]. В последнее время в научной литературе появились сообщения, что тонкие пленки из аморфного SiO_x , легированного Zn, являются перспективными материалами для устройств

энергонезависимой памяти ReRAM (ReRAM-Resistive Random-Access Memory, резистивная память с произвольным доступом), поскольку они могут проявлять свойственные мемристорам вольт-амперные характеристики в зависимости от концентрации нанокластеров Zn или ZnO_x. Причиной такого поведения может быть наличие в легированном оксиде кремния нанокластеров Zn или ZnO_x, т.е., вообще говоря, скоплений нанокластеров дефектов или фаз, содержащих Zn [11]. Такие пленки могут быть перспективны в микроэлектронике, поскольку их технология совместима с КМОП-технологией (КМОП – комплементарная структура металл–оксид–полупроводник) [12].

Нанокластеры ZnO в кварце или в пленке SiO₂ могут быть получены путем термической обработки в окислительной атмосфере образцов, предварительно легированных цинком и содержащих нанокластеры Zn. Эти нанокластеры могут быть созданы, в частности, методом имплантации ионов Zn, так его считают одним из самых чистых и гибких технологических методов. Известны попытки сформировать такие нанокластеры с контролируемыми размерами и формой в кварцевом стекле [13–16] и пленке SiO₂ [17–19] путем имплантации Zn и термического отжига в окислительной атмосфере. Поэтому становится очень важным процесс формирования нанокластеров Zn и ZnO высокого качества, внедренных в микроэлектронные пленки типа SiO₂ для дальнейшего промышленного применения.

В работе представлены результаты исследования пленок оксида кремния, имплантированных цинком, с последующим отжигом на воздухе при повышенных температурах, которые могут в дальнейшем применяться в мемристорах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сначала на кварцевой подложке толщиной 1 мм был сформирован слой нижнего электрода из Au толщиной 64 нм путем электронно-лучевого напыления в вакууме. Затем тем же самым методом была напылена рабочая (активная) область мемристора из оксида кремния толщиной 120 нм. После этого с помощью имплантера Varian-Extrion 200–1000 в эту пленку были внедрены ионы цинка ⁶⁴Zn⁺. Параметры имплантации выбирали следующим образом: для ионов Zn⁺ энергия была 40 кэВ и доза имплантации 3.0×10^{16} см⁻². Следует отметить, что плотность ионного тока не превышала 0.55 мкА/см², чтобы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал 70°C. Согласно расчету по программе SRIM [20] для выбранной энергии имплантации ионов Zn их проекционный пробег в пленке SiO₂ составлял 30 нм при размытии 10 нм. После им-

плантации образцы размером 10 × 10 мм были последовательно подвержены изохронному отжигу в течение 1 ч на воздухе в диапазоне температур от 400 до 800°C с шагом 100°C. Эволюция профилей концентрации имплантированного Zn, а также профилей концентрации элементов матрицы оксида кремния в процессе отжига была исследована методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (POP), были использованы ионы He⁺ с энергией 2 МэВ.

Морфологию поверхности и карты распределения поверхностного потенциала исследовали при комнатной температуре в сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Prima в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) (NT-MDT SI, Россия) с применением кантилевера марки NSG30/Pt (TipsNano, Эстония) с жесткостью 35 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 320 кГц. Обработку полученных АСМ-изображений осуществляли с помощью программы Gwyddion [21]. Фазовый состав образцов исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра DISCOVERY D8 (Bruker) (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54$ Å) в скользящей геометрии – угол падения рентгеновских лучей на поверхность образца составлял 0.3°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

POP-исследования

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр POP после имплантации цинка. На нем хорошо видны пики, относящиеся к имплантированному Zn и к напыленному слою Au. Также в спектре POP хорошо различимы “ступеньки”, относящиеся к элементам матрицы кварца, и пики кремния и кислорода из пленки оксида кремния. На рис. 2 показан модельный спектр POP для исследованной конструкции мемристора. Он соответствует экспериментальному спектру на рис. 1.

На рис. 3 изображен экспериментальный спектр POP кварца (технологический спутник), имплантированного Zn с той же энергией и дозой, что и при изготовлении мемристора. Этот спектр отличается от спектра исследованной структуры мемристора (рис. 1). Слой золота (64 нм, нижний электрод), находящийся под имплантированной цинком пленкой SiO₂ (толщиной 120 нм) в мемристоре, вносит свои коррективы в обычный для таких случаев спектр POP монолитного однородного кварца, имплантированного цинком (рис. 3). А именно, в “ступеньках”, соответствующих кремнию и кислороду, появляются провалы (рис. 1).

На рис. 4 представлены модельные профили концентрации имплантированного цинка, а также кремния и кислорода в пленке оксида кремния, рассчитанные по программе SIMNRA [22].

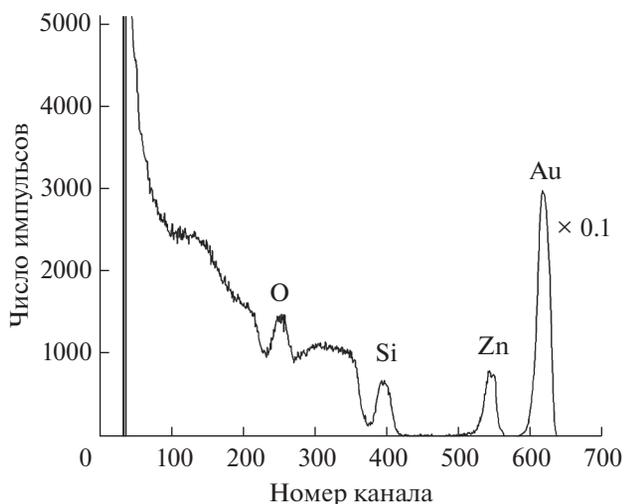


Рис. 1. Экспериментальный спектр ROP структуры кварц/Au/SiO₂ после имплантации Zn.

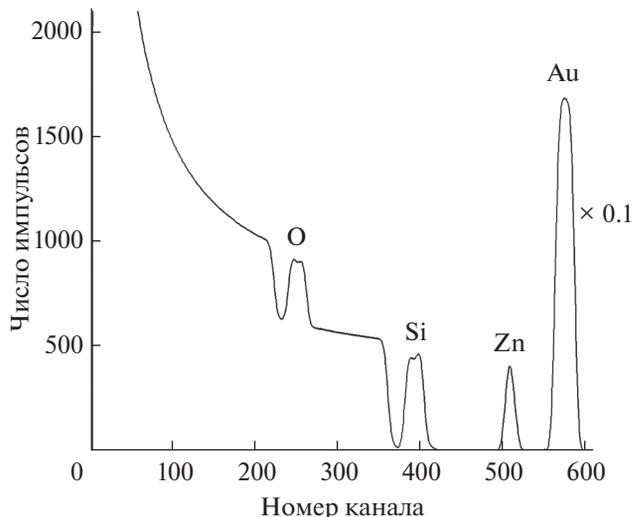


Рис. 2. Модельный спектр ROP структуры кварц/Au/SiO₂ после имплантации Zn.

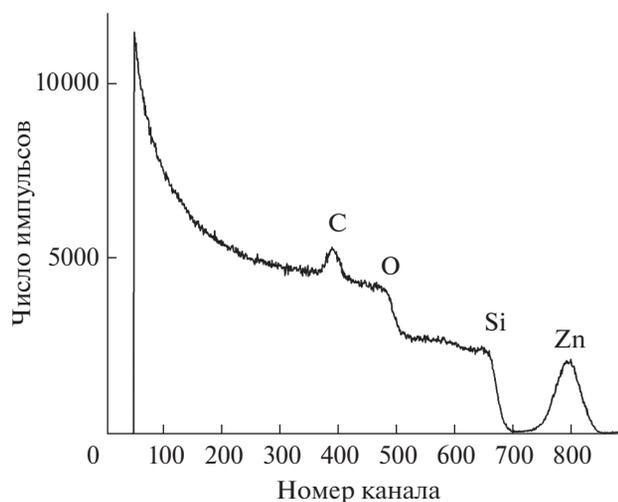


Рис. 3. Экспериментальный спектр ROP кварца, имплантированного Zn.

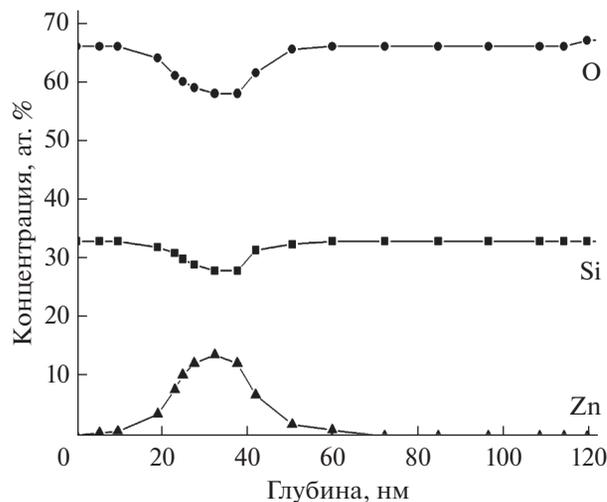


Рис. 4. Модельные профили концентрации имплантированного цинка, кремния и кислорода.

Анализ кривых показывает, что в имплантированном состоянии профиль концентрации примеси Zn симметричный и имеет форму распределения Гаусса.

На рис. 5 показаны экспериментальные спектры ROP зоны цинка при изменении температуры отжига от 400 до 800°C с шагом 200°C. После отжига при низких температурах (400–600°C) профиль концентрации цинка слабо изменяется. Как хорошо известно, имплантированные атомы Zn очень подвижны в SiO₂ при высоких температурах (700°C и выше). При этих температурах они движутся к поверхности образца, которая является для них неограниченным стоком. Отсюда

становится ясным поведение профилей концентрации цинка в спектрах ROP на рис. 5. Поэтому теперь при 800°C профиль концентрации имплантированного Zn не симметричный. Он частично смещается в область малых номеров каналов (вглубь пленки SiO₂) и в основном перемещается в область больших номеров каналов (к поверхности пленки SiO₂).

Сканирующая зондовая микроскопия

На рис. 6 представлены изображения поверхности исходного образца после имплантации Zn (рис. 6а) и после отжига при температуре 800°C

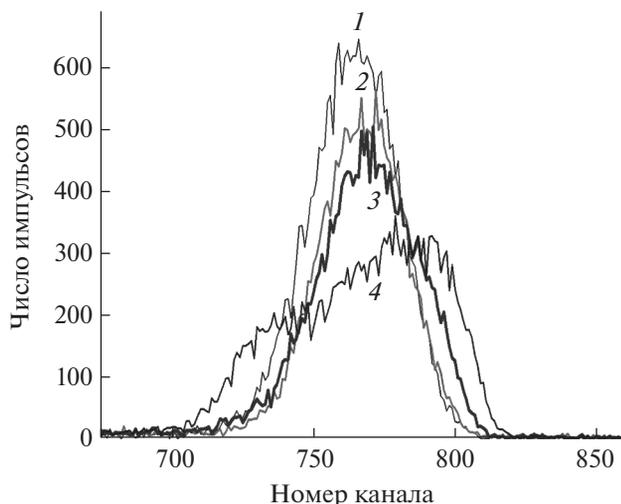


Рис. 5. Экспериментальные спектры PQR зоны цинка после имплантации (1) и после отжига при температуре 400 (2), 600 (3) и 800°C (4).

(рис. 6б). Как видно из рис. 6а, поверхность пленки оксида кремния после имплантации достаточно однородная и характеризуется следующими статистическими параметрами шероховатости: $R_{ms} = 0.63$ нм, $R_a = 0.38$ нм. Однако на поверхности различаются отдельные частицы высотой до 4 нм и диаметром до 500 нм. Установлено, что отжиг при 800°C приводит к увеличению параметров шероховатости поверхности в три раза по сравнению с исходным образцом после имплантации Zn: $R_{ms} = 1.94$ нм, $R_a = 0.95$ нм. Этот эффект может быть следствием формирования после имплантации в приповерхностном слое оксида кремния и последующим ростом при окислении при повышенных температурах нанокластеров фазы металлического Zn, оксида цинка ZnO и, наконец, фаз силицида цинка Zn_2SiO_4 с разной

степенью его окисления (в частности, β - Zn_2SiO_4 и $Zn_{1.95}SiO_4$).

Гистограммы распределения высот неровностей для исходного образца (рис. 7, кривая 1) и после отжига при 800°C (рис. 7, кривая 2) также подтверждают вышесказанное утверждение об увеличении степени шероховатости поверхности в процессе термического отжига: для отожженного образца характерно смещение гистограммы в область более высоких значений и значительное уширение распределения по сравнению с исходным образцом. Очевидна разница и в значениях стандартного отклонения (σ) распределений высот неровностей: в исходном образце $\sigma = 0.36$, а в отожженном образце $\sigma = 0.95$.

В кельвин-моду получены изображения поверхностного потенциала (рис. 8). Обращает на себя внимание разный знак сигнала в случае исходного образца и отожженного при 800°C (шкала Z на рис. 8а, 8б). Положительные значения поверхностного потенциала в случае образца после имплантации положительными ионами $^{64}Zn^+$, по всей видимости, обусловлены преобладанием положительного диполя в этом состоянии. Поскольку эксперименты проводились на воздухе, то поверхностный потенциал частично обусловлен также экранирующим зарядом, возникающим из-за внутреннего заряда диэлектрического образца, и зарядами, абсорбируемыми из окружающей среды [23]. В случае образца, отожженного при 800°C, сигнал поверхностного потенциала принимает отрицательные значения.

Гистограммы распределения сигнала поверхностного потенциала для двух образцов, построенные по полученным изображениям (рис. 9), представляют собой довольно «узкие» распределения Гаусса – полная ширина на половине высоты равна 5.0 мВ в случае исходного образца и 5.8 мВ в случае отожженного образца.

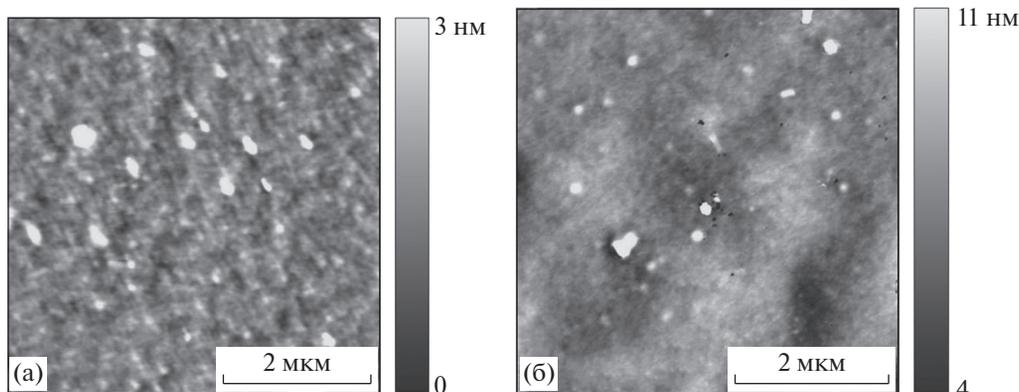


Рис. 6. Изображения поверхности образца: а – после имплантации в АСМ-моду, $R_{ms} = 0.63$ нм, $R_a = 0.38$ нм; б – после отжига при 700°C, $R_{ms} = 1.94$ нм, $R_a = 0.95$ нм.

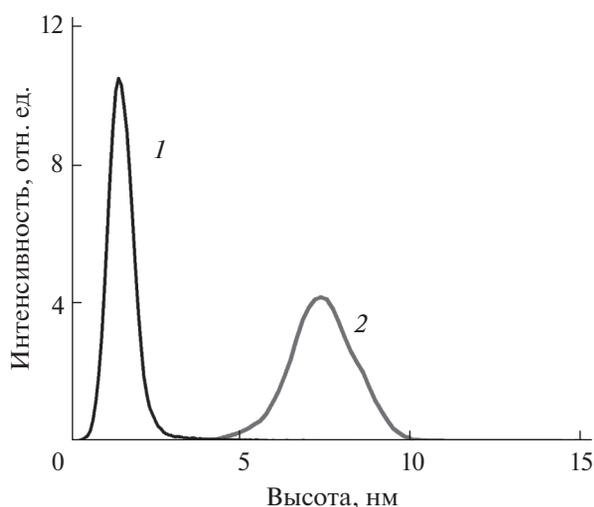


Рис. 7. График распределения высот неровностей для исследуемого образца: 1 — после имплантации; 2 — после отжига при 800°C.

Рентгенофазовый анализ

На рис. 10 показаны рентгеновские дифрактограммы в скользящей геометрии образца после имплантации (кривая 1) и после отжига при 800°C (кривая 2). Для наглядности кривые смещены по оси ординат. На дифрактограммах наблюдается гало при малых углах 2θ (20° – 30°), которое является результатом рассеяния на аморфном слое SiO_2 . На кривой 1 (после имплантации Zn) присутствуют пики, относящиеся к кристаллическим фазам Au (нижнего электрода) при 38° , 44.4° и 64.5° и виллемита Zn_2SiO_4 $33\bar{3}$ при 48.9° . На дифрактограмме 2 (после отжига при 800°C) к упомянутым выше пикам Au добавляются еще пики виллемита Zn_2SiO_4 223 при 38.8° , 333 при 48.9° , 713 при 65.6° и близкий к нему пик 226 при 66.8° . На дифрактограммах образца после отжига при 800°C зафиксированы пики кристаллическо-

го оксида меди CuO при углах 35.5° , 38.8° , 48.7° , 58.2° и 61.5° . Медь является примесью к золоту, увеличивающая его твердость, поэтому при отжиге она может диффундировать из золотого электрода с образованием кристаллитов. Фазовый анализ, выполненный по программе EVA [24], указывает, что остальные отдельные мелкие пики на дифрактограммах, вероятнее всего, принадлежат фазам виллемита с разной степенью окисления цинка — $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$. Также, возможно, что появление слабых пиков на дифрактограмме образца после отжига при 800°C в окислительной среде связано с частичной перекристаллизацией аморфного оксида кремния.

ВЫВОДЫ

Ионы $^{64}\text{Zn}^+$ с энергией 40 кэВ (доза $3.0 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) были имплантированы в пленку SiO_2 (верхний слой мемристора), их проекционные пробеги в SiO_2 составляли 30 нм с размытием 10 нм. После имплантации образцы подвергали изохронному отжигу в течение 1 ч на воздухе в диапазоне температур 400–800°C. Из анализа спектров POP следует, что после отжига при низкой температуре (ниже 600°C) пик концентрации Zn незначительно уменьшился и слегка переместился в глубину подложки. При высоких температурах отжига (700°C и выше) имплантированные атомы Zn движутся к поверхности образца. Профиль концентрации имплантированного Zn становится несимметричным, поскольку образуется небольшой второй максимум концентрации атомов Zn вблизи поверхности. Из АСМ-исследований следует, что в процессе отжига увеличивается шероховатость поверхности и значительно уширяется ее распределение по сравнению с имплантированным образцом. В кельвин-моду получены изображения поверхностного потенциала. Обнаружена разница в знаке поверхностного потенциала в случае исходного образца и образца, ото-

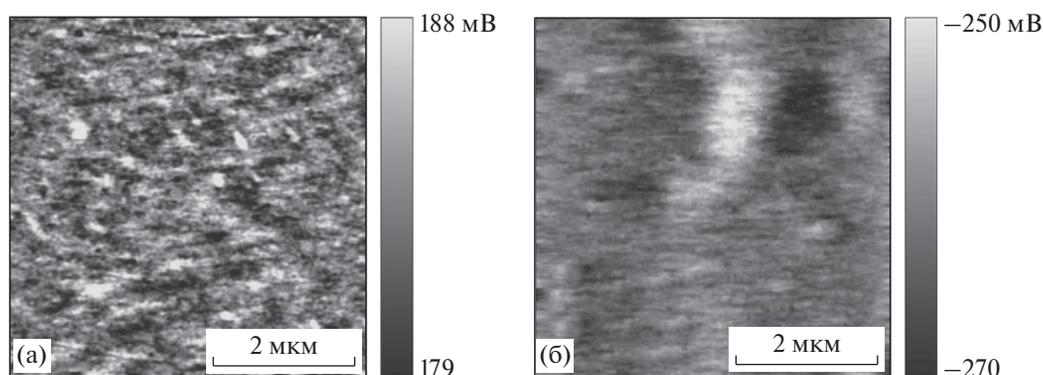


Рис. 8. Изображение поверхностного потенциала образца, полученное в кельвин-моду, после имплантации (а) и после отжига при 800°C (б).

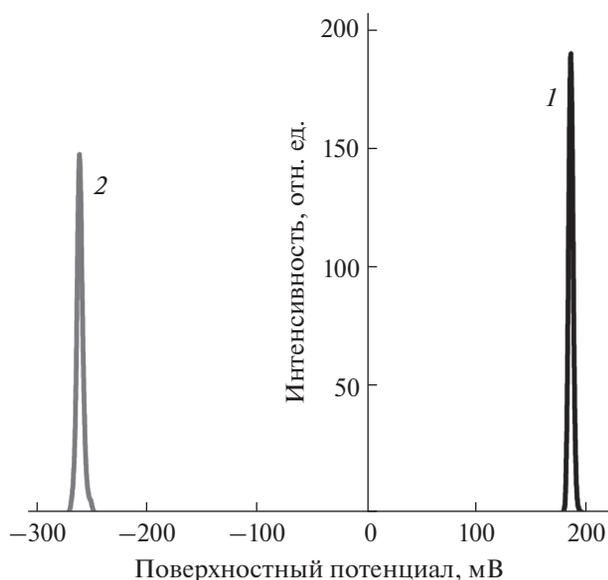


Рис. 9. Гистограммы распределения поверхностного потенциала: 1 – после имплантации; 2 – после отжига при 800°C.

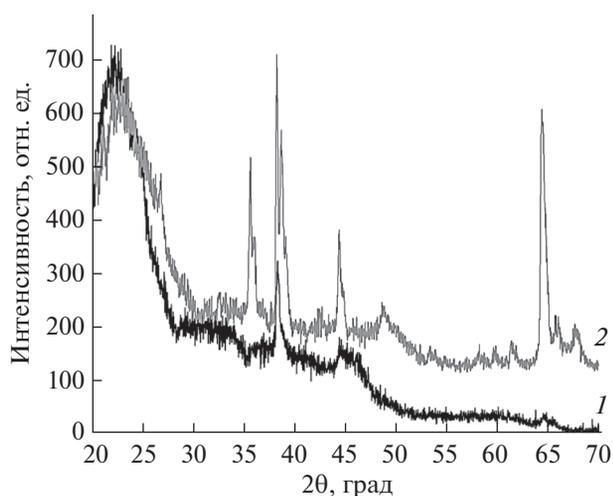


Рис. 10. Рентгенофазовый анализ в скользящей геометрии: 1 – после имплантации; 2 – после отжига при 800°C. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

женного при 800°C. Рентгеновские исследования в скользящей геометрии выявили фазу металлического Au как после имплантации Zn, так и после отжига. Zn после имплантации находится в металлическом нейтральном состоянии. После отжига на воздухе при температуре 800°C обнаружены фазы ZnO, виллемита Zn_2SiO_4 , а также мелкие пики, относящиеся к фазам силицида цинка, а именно β - Zn_2SiO_4 и $Zn_{1.95}SiO_4$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзаданий ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН № 0580-2022-0003 (AAAA-A19-

119011590090-2) и НИТУ “МИСиС” (проекты № 075-15-2021-696 и № 0718-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baraton M.I. Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles. Am. Sci., Los-Angeles, 2002.
2. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011.
3. Flytzanis C., Haqche F., Klein M.C., Ricard D., Roussignol Ph. // Prog. Optics. 1991. V. 291. P. 321.
4. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q., Kwong D.L., Wang J.X. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
5. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
6. Li C., Yang Y., Sun X.W., Lei W., Zhang X.B., Wang B.P., Wang J.X., Tay B.K., Ye J.D., Lo G.Q., Kwong D.L. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
7. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
8. Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
9. Dodds J.S., Meyers F.N., Loh K.J. // Smart Structures and Systems. 2013. V. 12. P. 055.
10. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A. et al. // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.
11. Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P. // Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2014. V. 3. P. 8601.
12. Chang K.-C., Tsai T.-M., Zhang R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 083509.
13. Huang J.-S., Yen W.-C., Lin S.-M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4401.
14. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Mater. Lett. 2011. V. 222. P. 96.
15. Shen Y.Y., Zhang X.D., Zhang D.C., Xue Y.H., Zhang L.H., Liu C.L. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2966.
16. Privezentsev V., Kulikauskas V., Steinman E., Bazhenov A. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. P. 48.
17. Privezentsev V.V., Palagushkin A.N., Skuratov V.A., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Makunin A.V., Kiselev D.A., Steinman E.A., Tereshchenko A.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 2. P. 326.
18. Khramov E.V., Privezentsev V.V., Palagushkin A.N., Shchebachev K.D., Tabachkova N.Yu. // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. P. 7343. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08454-7>
19. Privezentsev V.V., Sergeev A.P., Kirilenko E.P., Goryachev A.V., Zilova O.S., Burmistrov A.A., Batrakov A.A. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 4581.
20. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
21. <http://gwyddion.net>
22. <http://www.simnra.com>
23. Kalinin S.V., Bonnell D.A. // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 555.
24. DIFFRAC.EVA Bruker (<https://www.bruker.com>)

Study of Memristors Based on Silicon Oxide Films Implanted with Zn

V. V. Privezentsev^{1, *, **}, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin², D. A. Kiselev³, M. I. Voronova³

¹FSC "Scientific and Research Institute for System Analysis of the RAS", Moscow, 117218 Russia

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

³National Research University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

*e-mail: privezentsev@niisi.ras.ru

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

Nanoclusters of metals and metal oxide compounds in various solid-state matrices can find application in promising microelectronic devices. The results of studying memristors based on silicon oxide films implanted with $^{64}\text{Zn}^+$ ions (dose $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, energy 40 keV) at room temperature and annealed at temperatures of 400–800°C in an oxidizing environment are presented. The concentration profiles of implanted zinc, as well as matrix elements, silicon and oxygen, were obtained using Rutherford backscattering spectroscopy of 2 MeV He^+ ions. The surface topology was investigated using a scanning probe microscope in atomic force microscopy and Kelvin modes. After implantation, the surface smoothing due to sputtering occurs. Further, during thermal annealing, the surface roughness increases, and a broadening of the roughness distribution is observed in comparison with the implanted sample. The images of the surface potential obtained in the Kelvin mode differ in the sign of the signal – positive for the initial sample and negative for annealed one at 800°C. The phase composition of the films was studied using X-ray diffraction analysis in sliding geometry. It was found that after implantation, crystalline phases of Zn were formed in the SiO_2 film. After annealing at 800°C, the Zn phase partially transformed into the ZnO phase and mainly into the zinc silicide (willemite) Zn_2SiO_4 phase. The analysis of small peaks in the diffraction patterns performed in the EVA program indicated that the $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$ phases were formed in the samples.

Keywords: SiO_2 film, Zn ion implantation, annealing in an oxidizing medium, nanoclusters, Rutherford backscattering spectroscopy, atomic force microscopy, X-ray phase analysis.