

Проводимость пленок оксида гафния, полученных методом электронно-лучевого напыления

И.Д. Кучумов,^{1,*} М.Н. Мартышов,^{1,†} Д.М. Жигунов,^{2,‡}
А.С. Ильин,^{1,3} А.В. Павликов,¹ П.А. Форш,^{1,3} П.К. Кашкаров^{1,4}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Сколковский институт науки и технологий. Россия, 121205, Москва,
территория Инновационного центра «Сколково», Большой бульвар д.30, стр. 1

³Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

(Поступила в редакцию 11.12.2023; подписана в печать 12.12.2023)

Пленки оксида гафния HfO_x толщиной около 40 нм получены методом электронно-лучевого напыления при различных значениях потока кислорода в камере. Изучены электрофизические свойства пленок на воздухе и в вакууме. Показано, что температурные зависимости проводимости пленок, измеренные в вакууме в диапазоне температур от 20 до 180°C, имеют активационный характер с энергией активации 0.82 ± 0.02 эВ. Сделано предположение, что в полученных пленках перенос заряда определяется активацией электронов в зону проводимости с донорного уровня, связанного с кислородными вакансиями. Обнаружено, что проводимость пленок на воздухе сильно изменяется при варьировании потока кислорода, в то время как в вакууме проводимость практически не зависит от потока кислорода. Это свидетельствует о существенных отличиях в свойствах поверхности пленок, полученных при разных потоках кислорода в камере в процессе напыления.

PACS: 72.80.Ng. УДК: 537.311.1.

Ключевые слова: оксиды металлов, тонкие пленки, проводимость, оксид гафния, мемристоры, резистивное переключение, нейроморфные сети.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.79.2410505

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время усилия ученых направлены на создание новых видов памяти высокой плотности с переключением аналогового типа, которые крайне востребованы в нейроморфных вычислениях. Наиболее перспективным кандидатом среди других является память с резистивным переключением (RRAM — Resistive Random-Access Memory) благодаря ее простой двухконтактной конструкции, повышенной плотности вертикальной упаковки слоев и высокой скорости работы [1]. Информация в RRAM хранится в виде различных резистивных состояний устройства, называемого мемристором (от слов memory — память и resistor — сопротивление). Мемристор в общем случае состоит из простой структуры металл–изолятор–металл (MIM — Metal–Insulator–Metal), в которой материал, обладающий эффектом резистивного переключения, зажат между двумя электродами. Резистивное переключение, т.е. переход между низкоомным состо-

янием R_{on} (логическое значение 1) и высокорезистивным состоянием R_{off} (логическое значение 0), происходит благодаря тонкой электропроводящей нити (филамента), которая формируется или разрушается в диэлектрическом слое [2]. Этот процесс происходит под действием электрического поля и/или термического нагрева.

Эффект резистивного переключения обнаружен во многих неорганических (оксиды металлов [3–5] и нанокompозиты [6], нитриды [7, 8], халькогениды [9] и т.д.) и органических (полианилин и др. [10–13]) материалах. Среди неорганических материалов, используемых в настоящее время для создания мемристоров, можно выделить оксид гафния HfO_2 [14–16], который привлекает исследователей своей высокой диэлектрической проницаемостью и совместимостью с КМОП-технологией. Это делает его перспективным материалом для создания сложных нейроморфных систем на основе мемристоров [17].

Для получения пленок оксида гафния наиболее часто используют такие методы, как атомно-слоевое осаждение (atomic layer deposition — ALD) [18, 19] и магнетронное распыление [20, 21]. В качестве перспективного метода для создания пленок HfO_2 можно рассматривать электронно-лучевое осаждение. Преимущества данного метода заключаются

* E-mail: ikuchum@gmail.com

† E-mail: mmartyshov@mail.ru

‡ E-mail: dmzhigunov@physics.msu.ru

в высокой скорости роста пленок и возможности создания нестехиометрических оксидов и нитридов металлов за счет варьирования потока кислорода/азота в камере в процессе осаждения [22].

Одной из главных задач, которую необходимо решить для полноценного использования мемристоров на основе HfO_2 в устройствах памяти и вычислительных системах, является повышение стабильности резистивных переключений. Известно, что на процесс образования филаментов большое влияние оказывают различные дефекты на поверхности и в объеме пленки, которые случайным образом или преднамеренно формируются при осаждении пленки [23]. Поэтому для решения данной задачи необходимо точно понимать, каким образом параметры, при которых происходит нанесение пленок оксида гафния, влияют на его свойства. В данной работе изучена возможность управления электрофизическими свойствами пленок оксида гафния, полученных методом электронно-лучевого осаждения за счет изменения потока кислорода в камере в процессе осаждения.

1. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Тонкие пленки HfO_x были получены с помощью электронно-лучевой напылительной системы Angstrom Nexder. Для осаждения использовались гранулы оксида гафния HfO_2 (чистота 99.95%). Поток кислорода в камере варьировался от 0 до 2.3 ст·см³/мин (стандартных кубических сантиметров в минуту). В результате была получена серия образцов пленок HfO_x толщиной $h = 40$ нм на стеклянной подложке. Обозначения образцов и величины потоков кислорода в камере указаны в таблице. Однородность поверхности полученных пленок контролировалась с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima.

Таблица. Обозначение образцов HfO_x и параметры осаждения

Обозначение образца	Поток O_2 , ст·см ³ /мин
1	2.3
2	1.9
3	1.5
4	0

Для исследования электрофизических свойств пленок на их поверхность методом вакуумного термического распыления (установка ВУП-5) напылялись золотые контакты. Длина контакта составляла $d = 3$ мкм, а расстояние между ними — $l = 150$ мкм (рис. 1). При изучении электрофизических свойств пленок HfO_x были измерены их вольт-амперные характеристики и температурные зависимости проводимости в диапазоне температур от 20 до 180°C с помощью установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Подаваемые на образец

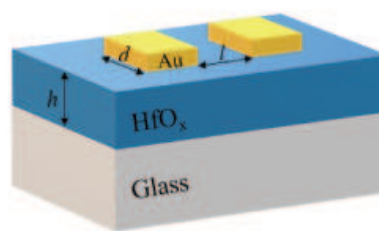


Рис. 1. Схематическое изображение структуры образцов пленок HfO_x с напыленными контактами

напряжения были ниже порога, при котором начинается процесс резистивного переключения. Это необходимо для определения основных закономерностей переноса заряда в данных системах и механизмов проводимости. Измерения вольт-амперных характеристик были проведены как на воздухе, так и в вакууме при давлении $p \sim 10^{-5}$ Торр, полученном с помощью двухступенчатой безмасляной вакуумной системы Pfeiffer HiCube Eco.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показаны АСМ-изображения поверхности пленки HfO_x (а) и профиль высот (б) для участка 50×30 мкм².

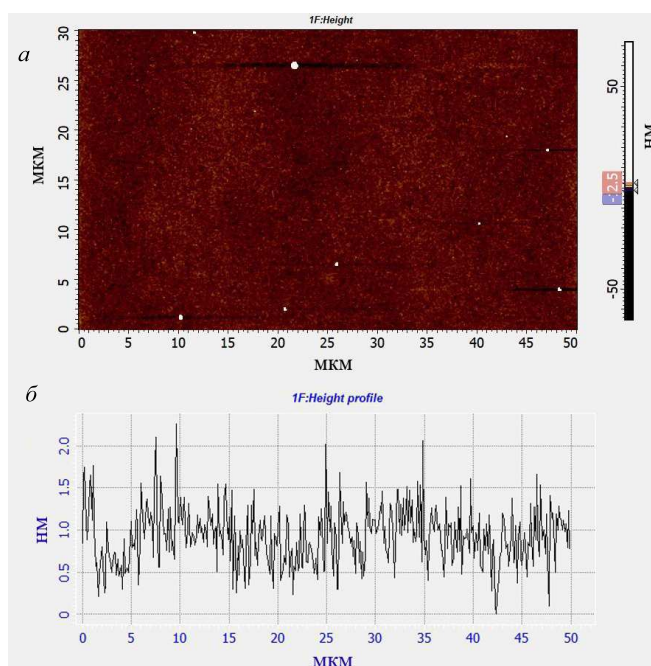


Рис. 2. АСМ изображение поверхности пленки HfO_x (а) и профиль высот (б)

Из представленных данных видно, что полученные пленки достаточно однородны по толщине. По всей поверхности пленки отклонение толщины от среднего значения не превышает 1 нм. Для всех об-

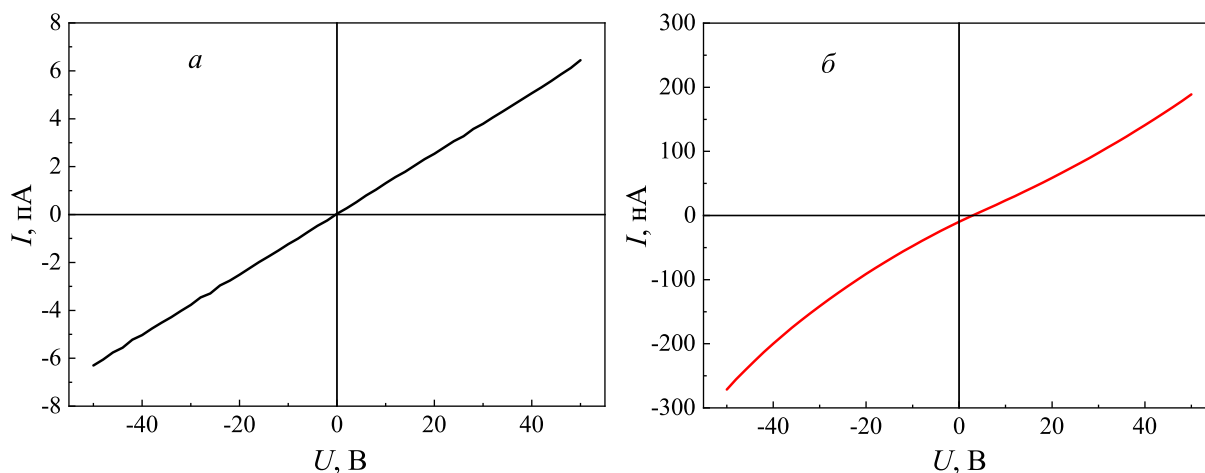


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика образца № 1, полученная в вакууме при 20°C (а) и при 180°C (б)

разцов были измерены вольт-амперные характеристики на воздухе и в вакууме. На рис. 3, а в качестве примера приведена вольт-амперная характеристика образца 1, полученного при потоке кислорода в камере $2.3 \text{ ст.см}^3/\text{мин}$. Измерения проводились в вакууме при комнатной температуре в диапазоне напряжений от -50 В до 50 В . Видно, что полученная вольт-амперная характеристика линейна во всем диапазоне напряжений. Аналогичные зависимости были получены для всех образцов при комнатной температуре. Однако при повышении температуры до 180°C наблюдается отклонение вольт-амперной характеристики от линейного вида (рис. 3, б). Нелинейность вольт-амперной характеристики может быть связана с увеличением роли барьера Шоттки на границе Au/HfO_x . При комнатной температуре сопротивление пленки очень велико и барьер Шоттки практически не влияет на проводимость всей структуры. В этом случае контакт металла и оксида гафния можно считать квазиомическим. При нагревании сопротивление образцов уменьшается более чем на 3 порядка и существование барьера Шоттки более заметно проявляется на вольт-амперной характеристике. Нелинейность вольт-амперных характеристик тонких пленок оксида гафния также связывают с эффектом Пула–Френкеля [24], который заключается в понижении энергии активации локальных уровней электрическим полем. Однако этот эффект проявляется в сильных полях порядка $1 \text{ МВ}/\text{см}$ и более. В нашем же случае напряженность поля не превышала $4 \times 10^{-3} \text{ МВ}/\text{см}$.

Из вольт-амперных характеристик были рассчитаны значения удельной проводимости для каждой пленки как на воздухе, так и в вакууме. Зависимость удельной проводимости на воздухе и в вакууме от потока кислорода в камере показана на рис. 4. Видно, что при измерении в вакууме проводимость всех пленок оксида гафния имеет близкое значение и практически не зависит от потока кислорода. При измерениях на воздухе проводимость имеет выраженный максимум при потоке кислорода в камере

$1 \text{ ст.см}^3/\text{мин}$, отличающийся от минимальных значений на 2 порядка. Различия в значениях удельной проводимости на воздухе и в вакууме может быть связано с осаждением молекул из внешней среды на поверхность пленки, которое приводит к увеличению проводимости образца.

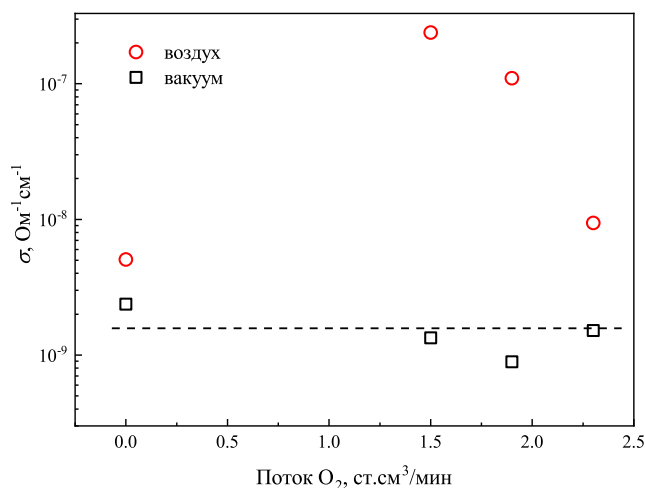


Рис. 4. Зависимость удельной проводимости образцов, измеренной на воздухе и в вакууме, от потока O_2 в камере

Температурная зависимость проводимости пленок показана на рис. 5. Для того, чтобы исследовать проводимость без учета адсорбированных из воздуха посторонних молекул, температурные зависимости проводимости были измерены в вакууме. Температурная зависимость проводимости для всех пленок хорошо описывается активационной зависимостью:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, k — постоянная Больцмана, а E_a — энергия актива-

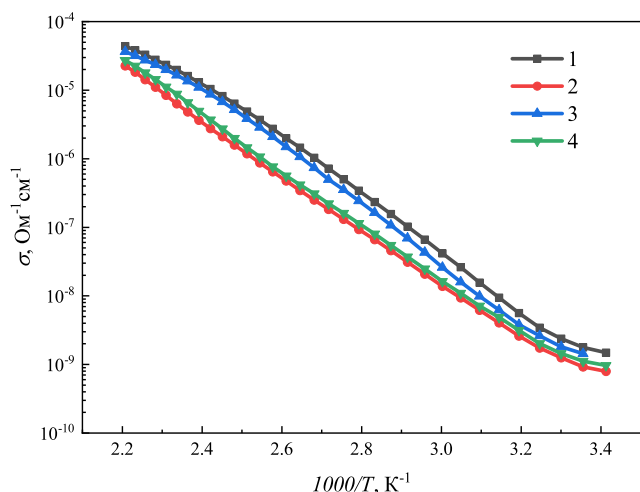


Рис. 5. Температурные зависимости удельной проводимости образцов пленок оксида гафния

ции проводимости. Из аппроксимации температурных зависимостей проводимости для всех образцов были получены одинаковые значения энергии активации, равные 0.82 ± 0.02 эВ. Значения энергии активации может указывать на энергетическое расположение локализованного уровня в запрещенной зоне, с которого осуществляется активация свободных носителей заряда. Как правило, проводимость в оксиде гафния связывают с такими дефектами, как кислородные вакансии, которые в оксидах металлов являются донорами электронов [25–27]. В простейшем случае при наличии одного донорного уровня и отсутствии компенсирующих акцепторов энергия активации определяется как $E_a = (E_c - E_d)/2$, где E_d — энергия донорного уровня, а E_c — энергия дна зоны проводимости. В этом случае полученное значение энергии активации свидетельствует о наличии донорного уровня, расположенного на расстоянии ~ 1.6 эВ от дна

зоны проводимости. Согласно литературным данным, в оксиде гафния кислородные вакансии создают уровни, которые расположены в запрещенной зоне на 1.2–1.5 эВ ниже дна зоны проводимости [28, 29], что очень близко к приведенной нами оценке исходя из рассчитанного значения энергии активации проводимости. Таким образом, можно предположить, что проводимость в исследованных пленках определяется активацией электронов с локального уровня, связанного с кислородными вакансиями, в зону проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом электронно-лучевого напыления были созданы пленки оксида гафния и исследованы их электрофизические свойства. Обнаружено, что изменение потока кислорода в камере в диапазоне от 0 до 2.3 ст.см³/мин при осаждении сильно влияет на проводимость пленок оксида гафния на воздухе. В то же время значения проводимости, полученные при измерении в вакууме, для всех образцов имеют близкие значения. Полученные данные свидетельствуют о различиях в свойствах поверхности пленок, полученных при разных значениях потока кислорода. Температурные зависимости проводимости пленок имеют активационный закон с одинаковой энергией активации вблизи 0.82 эВ для всех пленок, что может объясняться существованием локализованного уровня в запрещенной зоне оксида гафния, появление которого связано с такими дефектами, как кислородные вакансии.

Авторы выражают благодарность К.Н. Гарбузову за помощь в изготовлении образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00268, <https://rscf.ru/project/23-19-00268/>.

- [1] *Ielmini D., Waser R. Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [2] *Valov I. // ChemElectroChem* **1**. 26. (2014).
- [3] *Chen C., Song C., Yang J. et al. // Appl. Phys. Lett.* **100**. 253509. (2012).
- [4] *Song S.J., Seok J.Y., Yoon J.H. et al. // Sci. Rep.* **3**. 3443. (2013).
- [5] *Kim K.M., Choi B.J., Song S.J. et al. // J. Electrochem. Soc.* **156**. G213. (2009).
- [6] *Martyshov M.N., Emelyanov A.V., Demin V.A. et al. // Phys. Rev. Applied.* **14**. 034016. (2020).
- [7] *Kim, H.-D., An H.-M., Hong S.M., Kim T.G. // Phys. Status Solidi A.* **210**. 1822. (2013).
- [8] *Chen C., Yang Y.C., Zeng F., Pan F. // Appl. Phys. Lett.* **97**. 083502. (2010).
- [9] *Sakamoto T., Sunamura H., Kawaura H. et al. // Appl. Phys. Lett.* **82**. 3032. (2003).
- [10] *Lai P.Y., Chen J.-S. // IEEE Electron Device Lett.* **32**. 387. (2011).
- [11] *Kondo T., Lee S.M., Malicki M. et al. // Adv. Funct. Mater.* **18**. 1112. (2008).
- [12] *Goswami S., Nandy S., Banerjee A.N. et al. // Adv. Mater.* **29**. 1703079. (2017).
- [13] *Shvetsov B.S., Matsukatova A.N., Minnekhanov A.A. et al. // Tech. Phys. Lett.* **45**. 1103 (2019).
- [14] *Dirkmann S., Kaiser J., Wenger Ch. // ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 17, 14857 (2018).
- [15] *Voronkovskii V.A., Aliev V.S., Gerasimova A.K., Islamov D.R. // Mater. Res. Express* **5**, 016402 (2018).
- [16] *Zhang Y., Mao G.Q., Zhao X. et al. // Nat. Commun.* **12**. 7232. (2021).
- [17] *Ismail M., Chand U., Mahata Ch. et al. // Journal of Materials Science and Technology.* **96**. 94 (2022).
- [18] *Januoviu P., Hudec B., Dobrouka E. et al. // Applied Surface Science.* **312**. 112 (2014).
- [19] *Garcna H., Boo J., Vinuesa G. et al. // Electronics.*

10. 2816. (2021).
- [20] Guo T., Tan T., Liu Z. // *J. Mater. Sci.* **50**. 7043 (2015).
- [21] Quicones M.F., Suarez L., Ordocezet J.E. et al. // *Materials Today: Proceedings.* **14**. 139 (2018).
- [22] Hossain M.I., Zakaria Y., Zikri A. et al. // *Materials Technology.* **37**. 4. 248 (2020).
- [23] Banerjee W., Liu Q., Hwang H. // *J. Appl. Phys.* **127**. 051101. (2020).
- [24] Jeong D.S., Hwang Ch.S. // *J. Appl. Phys.* **98**. 113701. (2005).
- [25] Gunkel F., Christensen D.V., Chen Y.Z., Pryds N. // *Appl. Phys. Lett.* **116**. 120505. (2020).
- [26] Форш Е.А., Марикуча А.В., Мартышов М.Н. и др. // *ЖЭТФ.* **138**, № 4. 738. (2010). (Forsh E.A., Marikutsa A.V., Martyshov M.N., Forsh P.A. et al. // *J. Exp. Theor. Phys.* **111**, 653. (2010)).
- [27] Бельшева Т.В., Иким М.И., Ильин А.С. и др. // *Химическая физика.* **35**, № 10. 42. (2016). (Belysheva T.V., Ikim M.I., Ilin A.S. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* **10**, N 5. 810 (2016)).
- [28] Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Islamov D.R. // *Physics Reports.* **613**. 1. (2016).
- [29] Perevalov T.V., Aliev V.Sh., Gritsenko V.A. // *Microelectronic Engineering.* **109**. 21. (2013).

Conductivity of hafnium oxide films obtained by electron beam sputtering

I.D. Kuchumov^{1,a}, M.N. Martyshov^{1,b}, D.M. Zhigunov^{2,c}, A.S. Ilyin^{1,3}, A.V. Pavlikov¹, P.A. Forsh^{1,3}, P.K. Kashkarov^{1,4}

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia

²Skolkovo Institute of Science and Technology. Moscow 121205, Russia

³P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Moscow 119991, Russia

⁴National Research Center «Kurchatov Institute». Moscow 123182, Russia

E-mail: ^aikuchum@gmail.com, ^bmmartyshov@mail.ru, ^cdmzhigunov@physics.msu.ru

Films of hafnium oxide HfO_x with a thickness of about 40 nm were obtained by electron beam sputtering at different oxygen flow rates in the chamber. The electrophysical properties of films in air and vacuum were studied. It is shown that the temperature dependences of film conductivity, measured in vacuum in the temperature range from 20 to 180 °C, have an activation character with an activation energy of 0.82 ± 0.02 eV. It has been suggested that charge transfer in the resulting films is determined by the activation of electrons into the conduction band from the donor level associated with oxygen vacancies. It was found that the conductivity of films in air changes greatly with varying oxygen flow, while in vacuum the conductivity is practically independent of the oxygen flow. This indicates significant differences in the surface properties of films obtained at different oxygen flows in the chamber during the deposition process.

PACS: 72.80.Ng.

Keywords: metal oxides, thin films, conductivity, hafnium oxide, memristors, resistive switching, neuromorphic networks.

Received 11 December 2023.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2024. **79**, No. 1. Pp. 64–68.

Сведения об авторах

1. Кучумов Иван Дмитриевич — аспирант; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: ikuchum@gmail.com.
2. Мартышов Михаил Николаевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: mmartyshov@mail.ru.
3. Жигунов Денис Михайлович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-46-81, e-mail: dmzhigunov@physics.msu.ru.
4. Ильин Александр Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: as.ilin@physics.msu.ru.
5. Павликов Александр Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-18-75, e-mail: pavlikov@physics.msu.ru.
6. Форш Павел Анатольевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: phorsh@mail.ru.
7. Кашкаров Павел Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: p.kashkarov@mail.ru.