

УДК 538.91:54.062

## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА В $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2 (\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/\text{TiN}_x/\text{SiO}_2$

© 2023 г. Е. И. Суворова<sup>1, \*</sup>, О. В. Уваров<sup>2</sup>, А. А. Клименко<sup>3</sup>, К. В. Чиж<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное учреждение

“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”,  
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр  
“Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук”, Москва, Россия

\*E-mail: suvorova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Методами электронной микроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов исследована структура и свойства электродов  $\text{TiN}_x$ , полученных методом плазмо-стимулированного атомно-слоевого осаждения, в системе 20 нм  $\text{TiN}_x/10$  нм  $\text{La: HfO}_2 (\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/20$  нм  $\text{TiN}_x/1$  мкм  $\text{SiO}_2$ . Показано, что материал электродов имеет состав  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ , ширина запрещенной зоны изменяется в пределах 1.7–2.5 эВ, удельное сопротивление составляет 208 мкОм · см и значение температурного коэффициента сопротивления (20–100°C) равно  $-31.4 \cdot 10^{-6}$  1/K.

DOI: 10.31857/S0367676523702502, EDN: DGTUPE

### ВВЕДЕНИЕ

Нитрид титана обладает высокой термодинамической устойчивостью, низким электрическим сопротивлением, хорошей совместимостью с диэлектрическими материалами (оксид гафния, оксид алюминия). Эти свойства, а также невысокая стоимость (по сравнению, например с Ru- или Ir-содержащими материалами) делают его подходящим материалом для электродов в МИМ (металл-изолятор-металл) структурах, используемых в качестве конденсаторов в интегральных микросхемах динамической оперативной и энергонезависимой сегнетоэлектрической оперативной памяти. Такие конденсаторы отвечают требованиям увеличения степени интеграции элементов устройств, поскольку при синтезе МИМ структур методами (плазмо-стимулированного или термического) атомно-слоевого осаждения получают тонкие, однородные и конформные пленки, наиболее подходящие в трехмерных конструкциях [1, 2].

Несмотря на многие достоинства, система, состоящая из нитрида титана/оксида гафния/нитрида титана, имеет определенные недостатки, связанные с генерацией значительного тока утечки во время внутреннего процесса формирования

всего полупроводникового устройства и особенно при осаждении барьерного металлического слоя при высокой температуре. Причиной высоких токов утечки является кристаллизация оксида гафния с образованием различных дефектов в пленке и шероховатость границ раздела. Поэтому тщательно подбираются совместимые материалы, температурный режим при создании устройств. Для сохранения эффективной емкости конденсатора важно исключить или минимизировать неконтролируемое образование на поверхности электродов вторичных фаз особенно с меньшей диэлектрической проницаемостью по сравнению с используемым диэлектрическим слоем. Таким образом, исследование химического и фазового состава слоев, морфологии и структуры границ раздела в МИМ конденсаторах является необходимой целью для оптимизации условий синтеза и установления свойств.

В настоящей работе исследованы два типа многослойных систем  $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2 (\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/\text{TiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$  для выявления присутствия кислорода и определения его концентрации внутри электродов  $\text{TiN}_x$ , определении шероховатости и структуры границ раздела, установлении

ширины запрещенной зоны  $\text{TiN}_x$  по всей толщине электродов методами (сканирующей) просвечивающей электронной микроскопии, (С) ПЭМ и спектроскопии энергетических потерь электронов. Также измерены удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления верхнего электрода для определения природы электрической проводимости.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои нитрида титана в МИМ структурах 20 нм  $\text{TiN}_x$  верх (верхний электрод)/10 нм  $\text{La:HfO}_2$  ( $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ )/20 нм  $\text{TiN}_x$  нижн (нижний электрод) были получены плазмо-стимулированным атомно-слоевым осаждением на пластинах Si диаметром 150 мм, покрытых слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 1 мкм (или нативным слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 1.5 нм) при температуре 330°C с последующим отжигом в атмосфере азота при 550, 650 или 750°C в течение 30 с [3].

Образцы (поперечные сечения) для (С)ПЭМ исследования готовили двумя способами: вырезали из пластин сфокусированным ионным пучком в сканирующем микроскопе FEI Scios FIB или методом травления аргоном (Gatan PIPS) при комнатной температуре после предварительной механической полировки. ПЭМ изображения и картины электронной дифракции получены в микроскопе FEI Tecnai Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектры неупруго рассеянных образцом электронов, используемые для исследования элементного состава, идентификации плазмонов и определения ширины запрещенной зоны, получали в микроскопе Libra 200 FE HR 200 кВ (Zeiss, Oberkochen) при ускоряющем напряжении 200 кВ (энергетическое разрешение составляло 0.7 эВ, дисперсия энергии 0.06 эВ/канал, половинные углы сходимости и сбора составляли  $\alpha = 15$  мрад и  $\beta = 20$  мрад).

Обработка и анализ (С)ПЭМ-изображений и спектров, включая процедуру вычитания фона, осуществлялись с помощью программы Digital Micrograph GMS 2.31 (Gatan Inc). Обработка первичных экспериментальных спектров заключалась в корректровке многократного рассеяния электронов образцов и вычитании фона для количественного анализа.

Для сравнения результатов ширина запрещенной зоны в верхнем электроде  $\text{TiN}_x$  верх была определена также методом оптической спектроскопии в областях длин волн 1400–185 нм при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-2600 с интегрирующей сферой IRS-2600Plus. Регистрация производилась в режиме отражения с углом падения излучения 8°, спектральная ширина линии 2 нм. Спектр сравнения регистрировался с

использованием диффузно отражающего образца, который представлял собой, кювету с материалом из которого изготовлена интегрирующая сфера ( $\text{BaSO}_4$ ). Исследуемая система, состоявшая из нескольких тонких пленок толщиной 20 и 10 нм, давала интерференционную картину, которая была устранена путем усреднения спектров, в предположении, что интерференция связана с пленками  $\text{TiN}_x$  в диапазоне длин волн 700–1200 нм и с  $\text{La:HfO}_2$  в диапазоне 200–600 нм.

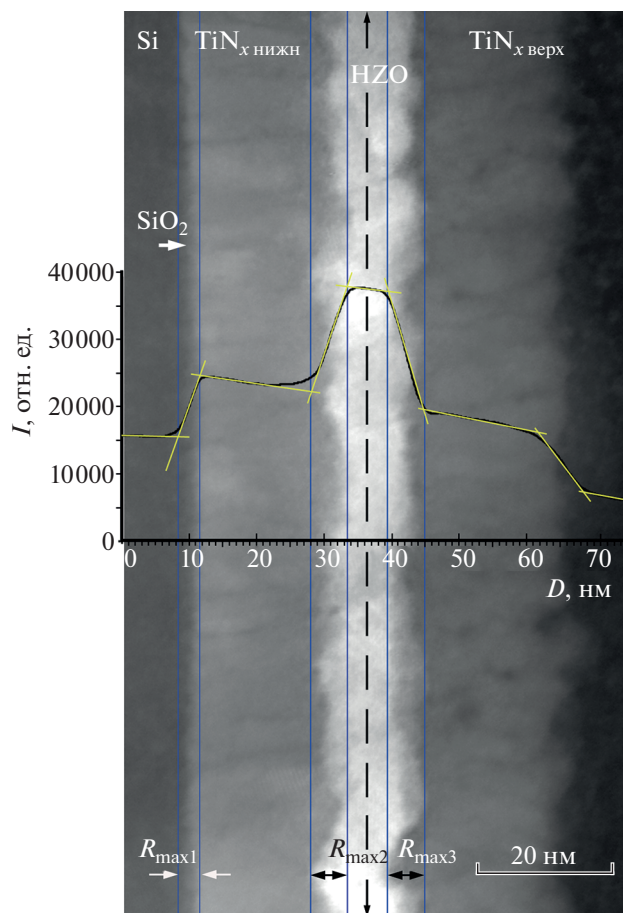
Измерение температурной зависимости сопротивления в верхнем электроде  $\text{TiN}_x$  проводилось 4-зондовым методом на термостабилизированном столе, дополнительно контролировалась температура в области образца при помощи термопары. В качестве источника тока применялся SourceMeter Keithley 2401, падение напряжения между измерительными контактами проводилось с помощью Multimeter Keithley 2010.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Оценка шероховатости границ раздела между слоями на поперечных сечениях*

Электропроводность в тонких слоях МИМ структур может определяться несколькими факторами, среди которых важную роль отводится шероховатости границ раздела между диэлектриком и электродами. С одной стороны, получены экспериментальные доказательства, что шероховатость на границе раздела металл–изолятор приводит к увеличению тока утечки, снижению электропроводности по сравнению с аналогичным идеальным объемным материалом и раннему электрическому пробою [4]. С другой стороны, благодаря определенному уровню шероховатости границы раздела уменьшается возможность отслаивания, что способствует снижению напряжения электроформовки (обратного пробова диэлектрического слоя, в результате которого формируется проводящий канал) [5].

Несмотря на кажущуюся простоту установления факта шероховатой границы в (С)ПЭМ, прямое количественное определение шероховатости границ не является простой задачей. Другие методы (например, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская рефлектометрия) требуют наличия соответствующей математической модели, с помощью которой поверхность раздела может быть аппроксимирована шероховатой поверхностью. Трудности возникают также из-за того, что шероховатость поверхности раздела не может быть охарактеризована одним параметром. Для каждого метода может быть выбран ограниченный диапазон размеров, при этом минимальный масштаб определяется разрешением, а максимальный определяется длиной когерентности, поэтому сравнение абсолютных величин, полученных раз-



**Рис. 1.** Шероховатость границ раздела в системе 20 нм  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ /10 нм  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (HfZO)/20 нм  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ /1.5 нм  $\text{SiO}_2$ /Si на темнопольном СПЭМ изображении; пунктирная линия – базовая линия длиной  $L = 150$  нм; наибольшая высота неровности на границах раздела  $R_{\text{max1}} \approx 3.2$ ,  $R_{\text{max2}} \approx 5.5$  и  $R_{\text{max3}} \approx 5.7$  нм.

ными методами, зачастую не имеет физического смысла. Чтобы минимизировать указанные трудности, в данной работе, будет оценена относительная шероховатость границ раздела между диэлектриком и электродами с одной стороны и подложкой из оксида кремния и нижним электродом с другой стороны в МИМ структурах. В этом случае поверхность слоя оксида кремния или поверхность монокристаллического кремния используется в качестве эталонной, а сильная шероховатость границы раздела относится на счет поликристаллического слоя нитрида титана или оксида гафния. В качестве примера на рис. 1 представлено изображение поперечного сечения Si– $\text{SiO}_2$ – $\text{TiN}_x$  нижн– $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ – $\text{TiN}_x$  верх толщиной (нормально к поверхности рисунка) порядка 30 нм (рис. 1). Шероховатость границ раздела была оценена на темнопольных СПЭМ изображениях в зависимости от изменения ин-

тенсивности яркости в предположении, что основной вклад в интенсивность вносится химическим элементом (формирование Z-контраста, зависящего от среднего атомного номера элементов соединения), толщина образца практически постоянна, дифракционные эффекты незначительны. Профиль изменения интенсивности представлен в виде кривой, полученной усреднением интенсивности по всему изображению в пределах базовой длины  $L = 150$  нм. Такие, часто используемые параметры оценки шероховатости, как среднее арифметическое абсолютных значений  $R_a$  или среднее квадратическое значений отклонений профиля  $R_q$  в пределах  $L$  не могут быть установлены надежно, так как двумерная шероховатость проецируется вдоль толщины поперечного сечения в одномерный профиль. При этом края изображений довольно размыты, и установить границу изменения интенсивности при переходе от одного слоя к другому не представляется возможным. Поэтому на кривой (рис. 1) выделены линейные участки, пересечения которых дают абсолютные величины шероховатости или наибольшую высоту неровности  $R_{\text{max}}$  (расстояние между линиями выступов профиля и линией впадин профиля в пределах  $L$ ) на границах раздела  $\text{SiO}_2/\text{TiN}_x$  нижн,  $\text{TiN}_x$  нижн/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}_x$  верх. Наибольшая высота неровности (рис. 1) составляет  $R_{\text{max1}} \approx 3.2$ ,  $R_{\text{max2}} \approx 5.5$  и  $R_{\text{max3}} \approx 5.7$  нм, соответственно. Другой параметр,  $R_z$ , представляющий собой высоту неровностей профиля по десяти точкам (сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах  $L$ )  $R_{z1} \approx 1.5$  нм,  $R_{z2} \approx 4.5$  нм,  $R_{z3} \approx 4.2$  нм. Для всех исследованных образцов граница раздела  $\text{TiN}_x$  нижн/ $\text{HfO}_2$  ( $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ )/ $\text{TiN}_x$  верх является более шероховатой по сравнению с  $\text{TiN}_x$  нижн/ $\text{SiO}_2$  примерно в 1.7–1.8 раза.

#### Состав и стехиометрия электродов нитрида титана

Состав и стехиометрическая формула электродов нитрида титана были определены методом спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) после вычитания фоновой составляющей спектров. Для установления концентрации элементов использовались линии N-K, Ti-L и O-K.

Кислород был выявлен во всех спектрах, полученных от слоев нитрида титана, при этом посередине слоев в равном удалении от границ раздела концентрация кислорода достигала 14.2 и 11.4 ат. % в нижнем и верхнем электроде, соответственно, повышаясь к границам раздела и к краю верхнего электрода (в последнем случае до 25–28 ат. %). Профили концентраций элементов, наложенные на СПЭМ изображения поперечного сечения образца, представлены на рис. 2. Каждая точка на представ-

ленном концентрационном профиле получена усреднением данных от 10 спектров. Для получения статистически значимого результата были количественно обработаны порядка 1000 спектров. Результаты свидетельствуют об образовании оксинитрида титана с формулами  $\text{TiN}_{0.52 \pm 0.04}\text{O}_{0.20 \pm 0.05}$  (верхний электрод) и  $\text{TiN}_{0.54 \pm 0.04}\text{O}_{0.26 \pm 0.04}$  (нижний электрод), которые показывают наличие анионных вакансий в структуре.

Тонкая структура краев  $\text{Ti-L}_{2,3}$  (рис. 3а) в спектрах от его нитрида  $\text{TiN}$  и оксинитрида  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  практически неразличима. В то время как для тонкой структуры краев  $\text{Ti-L}_{2,3}$  в  $\text{TiO}_2$  [6] характерно расщепление линий  $L_2$  и  $L_3$  (расщепление уровней энергии  $d$ -орбиталей), что связано с увеличением степени окисления иона  $\text{Ti}$  и изменением его ближайшего окружения [7, 8]. Таким образом, использование спектров энергетических потерь электронов позволяет не только провести количественный элементный анализ, но и определить фазы, содержащие титан. Присутствие оксида титана  $\text{TiO}_2$  выявлено непосредственно на границах раздела с оксидом гафния и оксидом кремния. На окисленной поверхности верхнего электрода установлено формирования только  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ . Форма края поглощения кислорода  $\text{O-K}$  значительно изменяется при переходе от  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  к  $\text{HfO}_2$  и к  $\text{SiO}_2$  (рис. 3б).

Наличие шероховатости достаточно сильно влияет на получение и интерпретацию данных исследования химического и фазового состава границ раздела. Анализ спектров, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [9] привел к выводу, что образуется сплошной слой фазы оксида титана  $\text{TiO}_2$  на границах раздела  $\text{TiN}_{x \text{ нижн}}/\text{HfO}_2$  ( $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ )/ $\text{TiN}_{x \text{ верх}}$ , который затем сменяется слоем оксинитрида титана  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ , при этом общая толщина слоя  $\text{TiO}_2 + \text{TiN}_x\text{O}_y$  составляет примерно 1 нм.

Аналитический сигнал в РФЭС формируется тонким поверхностным слоем (в среднем 2–3 нм). С помощью ионного профилирования (травление образца ионами) точность концентрационных профилей элементов определяется в большей мере эффектами ионного перемешивания и вытравливания некоторых компонент. Такие эффекты могут быть уменьшены, но не устранены. Считается, что значения шероховатости в процессе ионного травления не изменяется, происходит только сглаживание острых зерен. Однако последнее приводит к потере информации о химическом составе границы раздела, которая представляет собой массив многочисленных острых зерен в слоях  $\text{TiN}_x$  и  $\text{HfO}_2$ . Ошибки в методе количественного химического анализа в РФЭС связаны с необходимостью использования параметрических моделей в предположении о форме профиля глубины

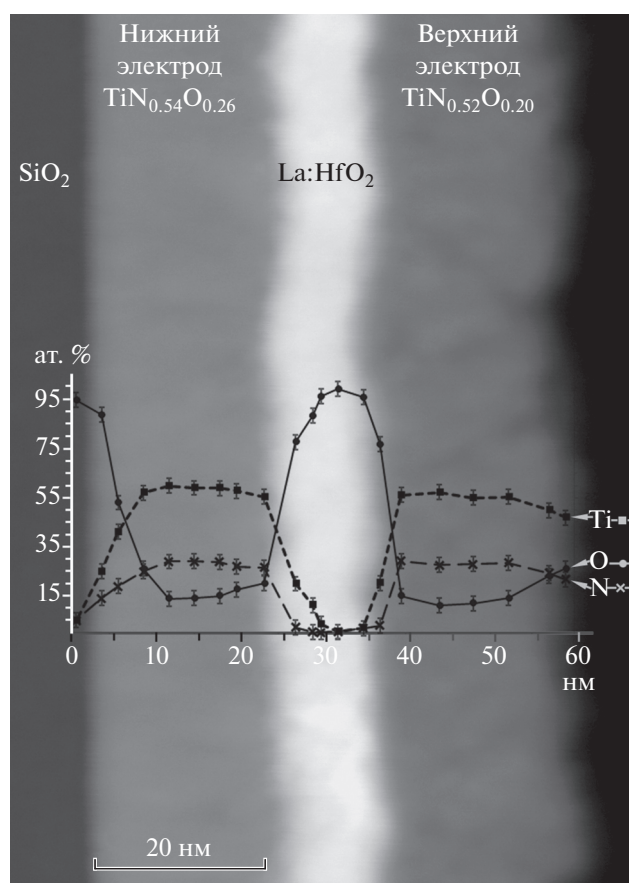


Рис. 2. Концентрационные профили элементов  $\text{Ti}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  в системе 20 нм  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ /10 нм  $\text{La:HfO}_2$ /20 нм  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ /1.5 нм  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

или общих алгоритмов, применяющих регуляризацию в дополнение к методам разложения по сингулярным значениям без какой-либо предварительной гипотезы о форме профиля глубины концентрации. В результате трудно обнаружить и идентифицировать вещество в образце с низкой концентрацией на фоне соединений с высокой концентрацией. Спектроскопия энергетических потерь электронов является более прямым методом в количественном анализе элементного и фазового состава. В настоящей работе анализ характеристических потерь электронов выявил присутствие фазы оксида титана на границах раздела с  $\text{TiN}_x$  и диэлектриков, однако непрерывности в слое не было обнаружено. Следует отметить, что в [10] исследование границы раздела тонких слоев  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$ , полученных методом атомно-слоевого осаждения в аналогичных условиях синтеза, вообще не выявило присутствие фазы  $\text{TiO}_2$ . Это можно объяснить двояко: оксид титана не образовался на границе раздела или не была найдена подходящая область. В любом слу-

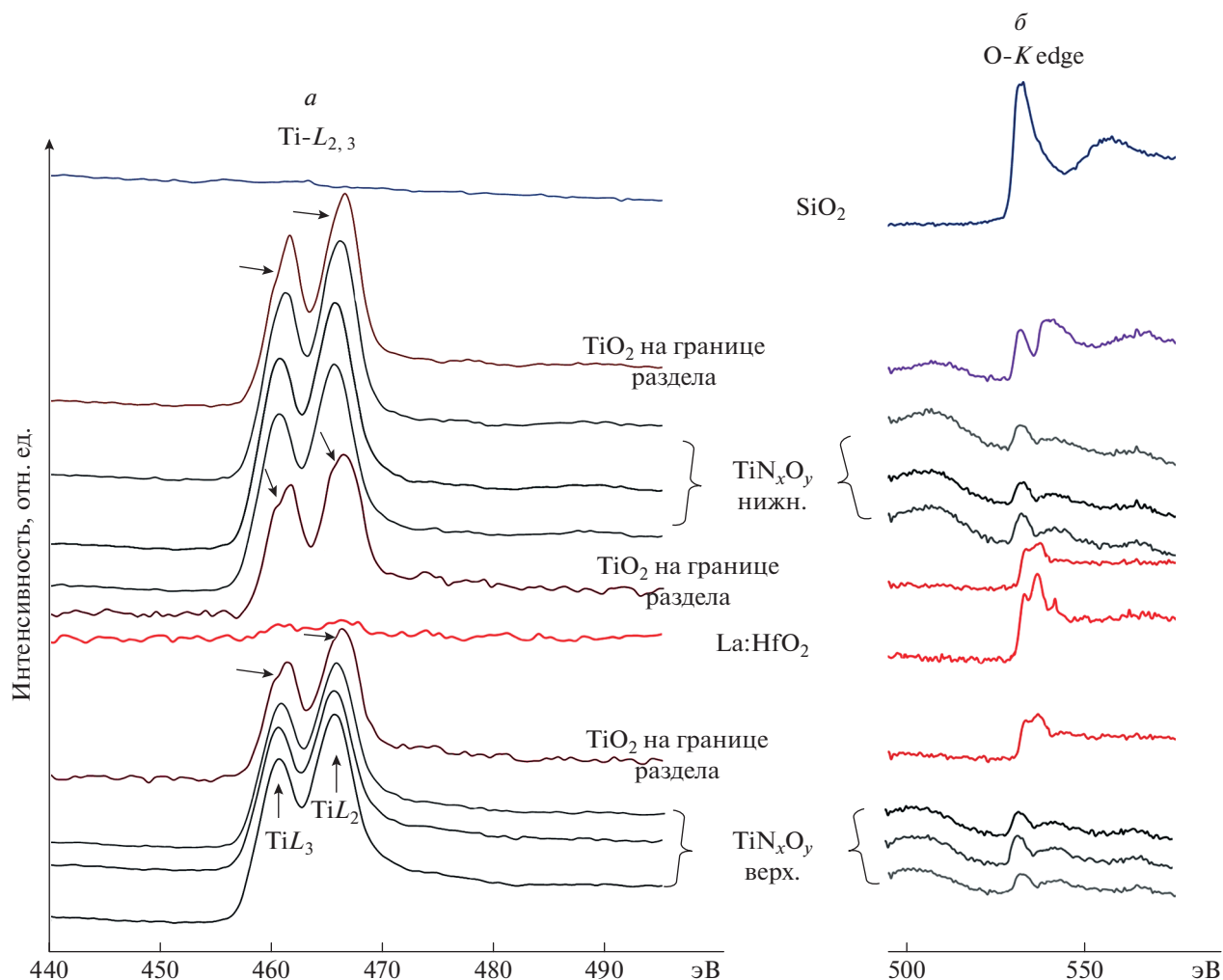


Рис. 3. Изменение тонкой структуры краев  $Ti-L_{2,3}$  (a) и  $O-K$  (б) на поперечном сечении многослойной системы.

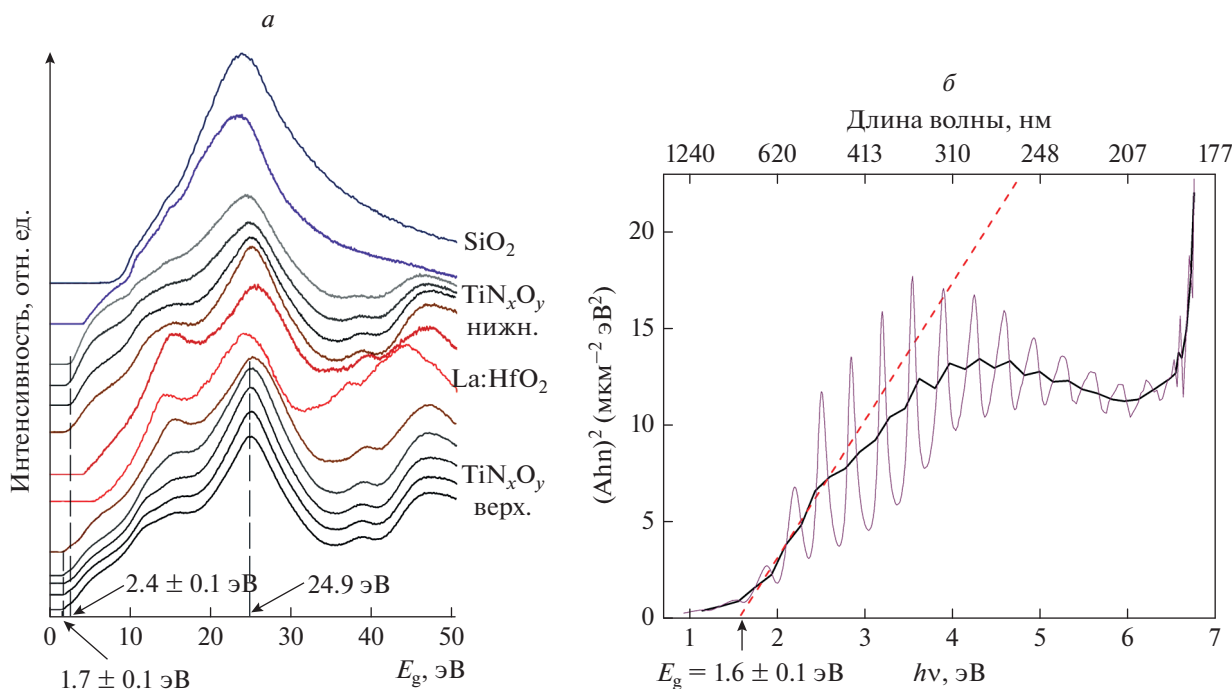
чае данное наблюдение подтверждает факт отсутствия непрерывного слоя оксида титана.

Как показывает концентрационный профиль кислорода на рис. 2, для поверхности верхнего электрода характерно большое содержание кислорода (не менее 25 ат. %). В значительном числе публикаций фаза  $TiO_2$  выявлялась именно на поверхности пленок  $TiN$  методом РФЭС, при этом образование  $TiO_2$  объяснялось воздействием окружающей атмосферы, особенно при повышенной температуре. Однако в настоящей работе на поверхности верхнего электрода (до глубины примерно 3 нм) фаза оксида титана в оксинитриде титана не была выявлена ни в одном спектре. Одной из причин отсутствия  $TiO_2$  на поверхности может быть сравнение очевидно очень тонкого слоя (до 0.5 нм) оксида  $Ti$  при очистке образца в низкотемпературной плазме аргона для ПЭМ исследования. Это позволяет сделать вывод о том, высокие концентрации кислорода в  $TiN_xO_y$  не являются обязательным условием образования

$TiO_2$  в отличие от постоянного контакта с диэлектриком-оксидом.

#### *Ширина запрещенной зоны, удельное сопротивление и температурный коэффициент удельного сопротивления*

Известно, что в зависимости от состава и концентрации вакансий нитриды и оксинитриды титана могут вести себя как металлические проводники или полупроводники [11]. Значения ширины запрещенной зоны материала электродов, удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления свидетельствуют о природе материала электродов, является ли  $TiN_xO_y$  проводником или полупроводником. Следует отметить, что значение энергии плазменных пиков для верхнего и нижнего электродов  $TiN_xO_y$  остается одинаковым и равно 24.9 эВ (рис. 4a). Это означает, что плотность валентных электронов,



**Рис. 4.** Определение ширины запрещенной зоны в слоях  $\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}/\text{La:HfO}_2/\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}/\text{SiO}_2$  с помощью спектров энергетических потерь электронов (а) и спектров ИК-УФ поглощения (б). На рис. 4а обозначены значения ширины запрещенной зоны для верхнего ( $1.7 \pm 0.1$  эВ) и нижнего ( $2.4 \pm 0.1$  эВ) электродов и положение плазмонного пика 24.9 эВ для  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ .

несмотря на изменяющуюся концентрацию кислорода, остается неизменной.

Ширину запрещенной зоны  $E_g$  для электродов, диэлектрических слоев  $\text{La:HfO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  определяли из спектров энергетических потерь электронов в плазмонной области (малых энергий). Существует несколько практических способов измерения  $E_g$ . В данном случае использовались спектры однократного рассеяния электронов в выделенных областях:  $E_g$  определяется как энергия, соответствующая диапазону, в котором интенсивность сигнала является нулевой (рис. 4а). Наименьшая ширина запрещенной зоны 1.7 эВ наблюдается на расстоянии 1–1.5 нм от поверхности верхнего электрода  $\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}$ . Она увеличивается до 2.0 эВ в центре этого электрода. В межфазных областях  $E_g$  быстро повышается до 6.0–6.1 эВ в центре слоя  $\text{La:HfO}_2$ . За пределами межфазной об-

ласти ширина запрещенной зоны в центре нижнего электрода  $\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}$  составляет 2.2–2.5 эВ, прежде чем резко вырасти до 8.8–8.9 эВ в слое  $\text{SiO}_2$ . Кроме того,  $E_g$  была измерена с помощью ИК-УФ спектров поглощения (рис. 4б), полученных от верхнего электрода, величина  $1.6 \pm 0.1$  эВ которой хорошо согласуется с  $E_g$  из спектров энергетических потерь электронов. Результаты измерений суммированы в табл. 1.

При измерении четырех-зондовым методом было получено листовое сопротивление  $R = 104$  Ом/квadrat, что в пересчете на удельное сопротивление  $\rho = 208$  мкОм · см. Температурный коэффициент сопротивления в диапазоне 20–100°C, равный  $-31.4 \cdot 10^{-6}$  1/K.

Таким образом, измеренные физические свойства материала  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  указывают на его полупроводниковый характер, хотя относительно

**Таблица 1.** Ширина запрещенной зоны в слоях  $\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}/\text{La:HfO}_2/\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}/\text{SiO}_2$

| Слои               | $\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}$ | $\text{La:HfO}_2$     | $\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}$ | $\text{SiO}_2$        |
|--------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| $E_g$ , эВ (СЭПЭ)  | 1.7–2.2 ( $\pm 0.1$ )              | 6.0–6.1 ( $\pm 0.1$ ) | 2.2–2.5 ( $\pm 0.1$ )              | 8.8–8.9 ( $\pm 0.1$ ) |
| $E_g$ , эВ (ИК-УФ) | $1.6 \pm 0.1$                      | —                     | —                                  | —                     |

низкое удельное сопротивление позволяет выполнять электрические функции электродов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование МИМ структур  $\text{SiO}_2/\text{TiN}_x/\text{La:HfO}_2$  ( $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ )/ $\text{TiN}_x$  показало присутствие значительного количества кислорода во всех слоях, а на границах раздела  $\text{TiN}_x$ /оксид была выявлена фаза  $\text{TiO}_2$ . Концентрация кислорода, измеренная с помощью спектроскопии энергетических потерь электронов в центре верхнего и нижнего электродов вдоль границ раздела, составляет порядка 14.2 и 11.4 ат. %, соответственно. На основе количественного микроанализа были выведены следующие стехиометрические формулы для верхнего электрода  $\text{TiN}_{0.52 \pm 0.04}\text{O}_{0.20 \pm 0.05}$  и нижнего электрода  $\text{TiN}_{0.54 \pm 0.04}\text{O}_{0.26 \pm 0.04}$ .

Измерения ширины запрещенной зоны в  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  показывают, что их значения находятся в интервале 2.2–2.5 эВ для нижнего и 1.7–2.2 эВ для верхнего электрода. Значения удельного сопротивления для верхнего электрода 208 мкОм · см и температурного коэффициента сопротивления  $-31.4 \cdot 10^{-6}$  1/К (20–100°C) указывают на полупроводниковую природу электродов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller J., Polakowski P., Polakowski S., Mikolajick T. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 4. No. 5. P. N30.
2. Park M.H., Lee Y.H., Mikolajick T. et al. // MRS Commun. 2018. V. 8. P. 795.
3. Chernikova A.G., Kuzmichev D.S., Negrov D.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. Art. No. 242905.
4. Song G., Wang Y., Tan D.Q. // IET Nanodielectr. 2022. V. 5. P.1.
5. Munde M.S., Mehonic A., Ng W.H. et al. // Sci. Reports. 2017. V. 7. Art. No. 9274.
6. Suvorova E.I., Uvarov O.V., Chizh K.V. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. Art. No. 3608.
7. Abdallah I., Dupressoire C., Laffont L. et al. // Corros. Sci. 2019. V. 153. P. 191.
8. Bertoni G., Beyers E., Verbeeck J. et al. // Ultramicroscopy. 2006. V. 106. P. 630.
9. Matveyev Y., Negrov D., Chernikova A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. No. 49. P. 43370.
10. Agustin M.P., Fonseca L.R.C., Hooker J.C., Stemmer S. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. No. 121909.
11. Graciani J., Hamad S., Sanz J. Fdez // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. No. 184112.

## Electron microscopy and electron energy loss spectroscopy of titanium nitride thin films in $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2$ ( $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}$ )/ $\text{TiN}_x/\text{SiO}_2$

E. I. Suvorova<sup>a, \*</sup>, O. V. Uvarov<sup>b</sup>, A. A. Klimenko<sup>c</sup>, K. V. Chizh<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

<sup>b</sup>Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>c</sup>Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: suvorova@crys.ras.ru

The structure and properties of  $\text{TiN}_x$  electrodes obtained by plasma-enhanced atomic layer deposition in the 20 nm  $\text{TiN}_x$ /10 nm  $\text{La: HfO}_2$ ( $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}$ )/20 nm  $\text{TiN}_x$ /1  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  system have been studied by electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. It is shown that the electrode material has a  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  composition, the band gap width varies within 1.7–2.5 eV, the resistivity is 208  $\mu\text{Ocm}$  cm and the value of the temperature coefficient of resistance (20–100°C) is equal to  $-31.4 \cdot 10^{-6}$  1/K.