ЖЭТФ, 2020, том 158, вып. 6 (12), стр. 1083–1088 © 2020

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК SiO_x, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРОН-ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА

Т. В. Перевалов [a,b*], ***Р. М. Х. Исхакзай*** [a], ***В. Ш. Алиев*** [a],

В. А. Гриценко [a,b], ***И. П. Просвирин*** [c]

[a] *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук*
630090, Новосибирск, Россия

[b] *Новосибирский государственный университет*
630090, Новосибирск, Россия

[c] *Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук*
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 7 мая 2020 г.,
после переработки 30 июня 2020 г.
Принята к публикации 1 июля 2020 г.

Исследуются тонкие пленки оксида кремния, полученные обработкой термического SiO_2 в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса при различных временах экспозиции. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что такая обработка приводит к существенному обеднению термического SiO_2 кислородом, тем большему, чем больше время обработки. Атомная структура полученных таким образом пленок $SiO_{x<2}$ описывается моделью случайных связей. Наличие вакансий кислорода в обработанных в плазме пленках подтверждается сопоставлением экспериментальных и рассчитанных из первых принципов фотоэлектронных спектров валентной зоны, позволяющим оценить значение параметра x. Показано, что обработанные в водородной плазме пленки термического оксида кремния могут успешно использоваться в качестве запоминающей среды ячейки энергонезависимой резистивной памяти.

DOI: 10.31857/S004445102012007X

1. ВВЕДЕНИЕ

Обедненные кислородом пленки оксида кремния ($SiO_{x<2}$) являются перспективным кандидатом на роль активной среды элементов резистивной памяти (мемристоров), принцип действия которых основан на обратимом переключении оксидного слоя в структуре металл–диэлектрик–металл (МДМ) между состояниями с высоким и низким сопротивлением (resistive random access memory, RRAM) [1, 2]. Считается, что переключение резистивных состояний в мемристорах на основе оксида кремния осуществляется за счет электродиффузии вакансий кислорода в диэлектрическом слое, приводящей к формированию/разрыву проводящего филамента [3, 4]. Преимуществом SiO_x перед другими диэлектрикам, пригодными для использования в качестве активной среды RRAM, является совместимость со стандартными техпроцессами современной микроэлектроники.

Технологии синтеза тонких стехиометрических оксидных пленок в настоящее время хорошо отработаны. Одним из перспективных методов получения нестехиометрических обедненных кислородом пленок является обработка стехиометрического оксида в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса (ЭЦР). Достоинством водородной ЭЦР-плазмы является высокая степень ионизации при относительно низкой ионной температуре и низком давлении горения (до 10^{-3} Па), так что в процессе обработки тепловое воздействие на поверхность пленки мало. Данный метод зарекомендовал себя при частичном восстановлении V_2O_5 [5]. Кроме того, уста-

* E-mail: timson@isp.nsc.ru

новлено, что обработка в водородной плазме пленок HfO_2 приводит к их обеднению кислородом (формированию $HfO_{x<2}$) и улучшению запоминающих характеристик мемристоров на его основе [6]. Использование в качестве активного слоя мемристора нестехиометрического оксида интересно, в частности, как способ решения проблемы формовки, состоящей в необходимости высокого напряжении для первого переключения мемристора из исходного состояния в низкоомное. Формовка является на сегодняшний день одной из ключевых проблем в разработке матриц RRAM. В работе [7] было показано, что RRAM-структуры на основе HfO_x с $x = 1.8$ являются бесформовочными. Возможность обеднения кислородом пленок SiO_2 с помощью обработки в водородной ЭЦР-плазме ранее не исследовалась.

Целью настоящей работы является изучение атомной и электронной структуры тонких пленок термического SiO_2, обработанных в водородной ЭЦР-плазме, верификация такой обработки как способа получения нестехиометрических обедненных кислородом пленок $SiO_{x<2}$ и выяснение пригодности полученных пленок для использования в качестве активной среды ячейки RRAM.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Стехиометрические пленки SiO_2 толщиной 20 нм получены термическим окислением Si (100), причем, для того чтобы в дальнейшем использовать кремниевую подложку в качестве нижнего электрода МДМ-структуры, брался p^{++}-Si марки КДБ. Обработка пленок SiO_2 проводилась в вакуумной установке, собранной на базе откачного поста с турбомолекулярным насосом (остаточное давление в камере менее 10^{-4} Па), в которую был встроен источник водородной ЭЦР-плазмы антенного типа с многополюсной магнитной системой (рис. 1). Рабочая частота источника 2.45 ГГц. ЭЦР-плазма возбуждалась при давлении водорода в вакуумной камере $1.8 \cdot 10^{-2}$ Па. Величина вкачиваемой в плазму мощности составляла 76 Вт при токе магнетрона 20 мА (эмпирически установленное оптимальное значение). На медный держатель образца подавался потенциал смещения −300 В. Температура подложки при воздействии плазмы увеличивалась не более чем на 17 °C. Получена серия пленок SiO_2 с различным временем экспозиции в водородной ЭЦР-плазме: 2, 6 и 14 мин.

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на структуры p^{++}-Si/SiO_2 наносился слой

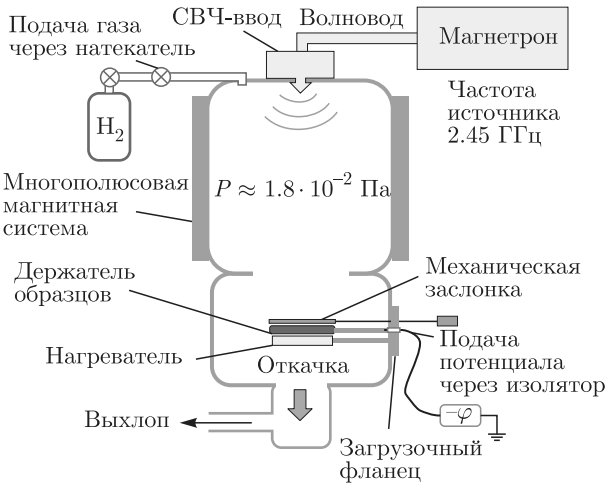

Рис. 1. Схематичное изображение установки ЭЦР-плазмы. Загрузочное устройство включает держатель образцов и заслонку для управления временем экспозиции

Ni-контактов размером 0.2 × 0.2 мм^2 методом электронно-лучевого испарения. Измерения ВАХ осуществлялись с помощью электрометра Keithley 6517a при комнатной температуре.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измерялись на спектрометре VG ESCALAB HP (Великобритания) с использованием немонохроматизированного излучения AlK_α (1486.6 эВ, 150 Вт). Полная ширина линии Au4$f_{7/2}$ на половине ее высоты при энергии пропускания анализатора 20 эВ составила 1.1 эВ. Образцы закреплялись на двухсторонний медный скотч. Для калибровки фотоэлектронных пиков применялся метод внутреннего стандарта с использованием линии C1s (энергия связи $E_B = 284.8$ эВ). Спектры измерялись при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Отношение атомных концентраций O к Si (параметр x) определялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий O1s и Si2p после вычитания фона Ширли с учетом соответствующих коэффициентов атомной чувствительности (ASF) элементов.

Квантово-химическое моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности в модели периодических ячеек в программном пакете Quantum ESPRESSO [8]. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал параметризации B3LYP, обеспечивающий корректное значение ширины запрещенной зоны оксидов [9,10]. Энергия отсечки плоских волн бралась равной 950 эВ, остов учитывался через псевдопотенциалы, сохраняющие норму. Вакансии кислорода в SiO_2 модели-

ровались удалением атомов кислорода в суперячейке α-SiO_2 с последующей структурной релаксацией. Корректность расчетной методики апробирована для SiO_x ранее [11]. РФЭС валентной зоны рассчитывались суммированием спектров парциальной плотности электронных состояний (projected density of states, PDOS) Si3s, Si3p, O2s и O2p с весовыми коэффициентами, соответственно, 3.061, 0.842, 0.964 и 0.128, полученными из согласования расчета и эксперимента для стехиометрического SiO_2, со сглаживанием по гауссовой функции с $\sigma = 1.3$ эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка SiO_2 в водородной ЭЦР-плазме более 2 мин приводит к уширению РФЭС уровня Si2p в низкоэнергетическую область спектра, причем тем большему, чем больше время обработки (рис. 2). Для исходной пленки и обработанной 2 мин полная ширина пика на половине его высоты равна 1.9 эВ, для пленок, обработанных 6 и 14 мин равна 2.0 и 2.05 эВ. Деконволюция РФЭС уровня Si2p на отдельные спектральные компоненты показывает, что спектр необработанной пленки описывается одним пиком со значением $E_B = 103.5$ эВ, характерным для кремния в зарядовом состоянии 4+ (Si^{4+}). При деконволюции спектра образца с 6-минутной обработкой появляется дополнительный пик при $E_B = 102.5$ эВ, характерный для Si^{3+} [12]. Вклады состояний Si^{4+} и Si^{3+} в данный спектр составляют соответственно 94 и 6 %. На разложении спектра состояния Si2p пленки SiO_2, обработанной в течение 14 мин, наблюдаются два дополнительных пика при $E_B = 102.5$ эВ (от Si^{3+}) и $E_B = 101.6$ эВ (от Si^{2+}) [12]. Вклады от Si^{4+}, Si^{3+} и Si^{2+} в РФЭС Si2p для этого образца составляют соответственно 87, 11 и 2 %.

Заметный сигнал от Si^{3+} и Si^{2+} в РФЭС уровня Si2p свидетельствует о наличии в исследуемых образцах высокой концентрации вакансий кислорода (связей Si–Si). Оценка параметра $x = [O]/[Si]$ для пленок, обработанных в плазме 6 и 14 мин, по отношению атомных концентраций кислорода и кремния дает значения соответственно 1.9 и 1.85. Для исходного образца SiO_2 отношение $[O]/[Si] \approx 2$. Поскольку длины свободного пробега фотоэлектронов с уровней Si2p (3.7 нм) и O1s (2.8 нм) в SiO_2 достаточно близки, при определении отношения [O]/[Si] влияние адсорбатов (экранирование интенсивности сигналов от кремния и кислорода) не учитывалось.

Таким образом, обработка термического SiO_2 в водородной ЭЦР-плазме приводит к формированию

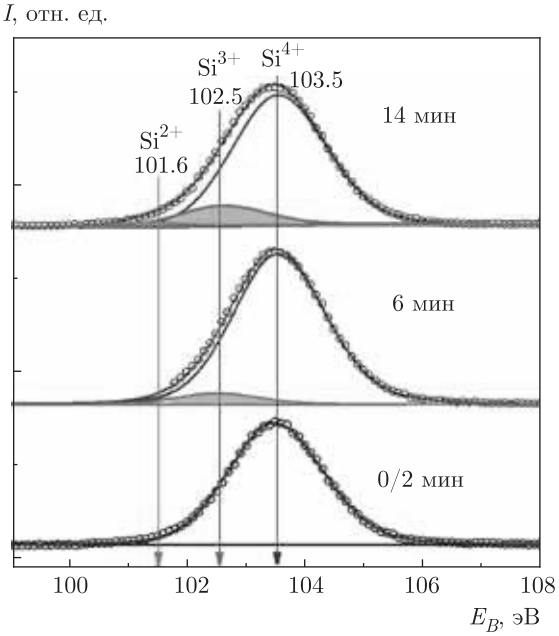

Рис. 2. (В цвете онлайн) Деконволюция РФЭС состояния Si2p измеренных образцов SiO_2 и SiO_x на индивидуальные компоненты. Символы — эксперимент, синяя, красная и зеленая линии — компоненты разложения, фиолетовая — сумма компонент разложения. Деконволюция проводилась с учетом асимметрии пика Si2p с коэффициентом асимметрии 8 %

нестехиометрического обедненного кислородом оксида кремния $SiO_{x<2}$, причем значение x тем меньше, чем больше время обработки.

Атомная структура $SiO_{x<2}$ может быть описана либо моделью случайной связи (random bonding, RB), когда связи Si–Si и Si–O статистически случайно распределены по структуре оксида, либо моделью смеси фаз (random mixture, RM), когда Si выделяется в кластеры, а также комбинацией этих моделей [13, 14]. В обработанных в плазме пленках Si кластеры отсутствуют по данным РФЭС. В модели RB атомная структура SiO_x описывается пятью сортами тетраэдров Si–O(ν)Si($4-\nu$), где $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ (зарядовые состояния центрального атома кремния соответственно Si^0, Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+}, Si^{4+}), при этом доля тетраэдров заданного сорта в SiO_x определяется статистикой:

$$W_\nu(x) = \frac{4!}{\nu!(4-\nu)!}\left(\frac{x}{2}\right)^\nu \left(1-\frac{x}{2}\right)^{4-\nu}. \qquad (1)$$

Используя данную формулу несложно посчитать, что 94 % тетраэдров Si–O(4) и 6 % Si–O(3)Si в структуре SiO_x отвечает $x \approx 1.97$ (доля тетраэдров Si-O(ν)Si(4-ν) с $\nu = 2, 1, 0$ для данного x суммарно 0.131%). Именно такое соотношение Si^{4+} и Si^{3+} по-

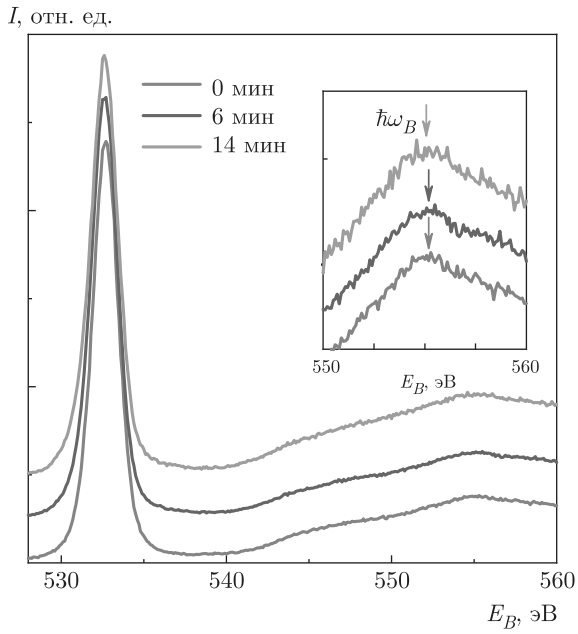

Рис. 3. (В цвете онлайн) РФЭС уровня O1s исходного SiO_2 и после обработки в плазме в течение 6 и 14 мин. На вставке приведены максимумы спектров, отвечающие энергии объемного плазмона

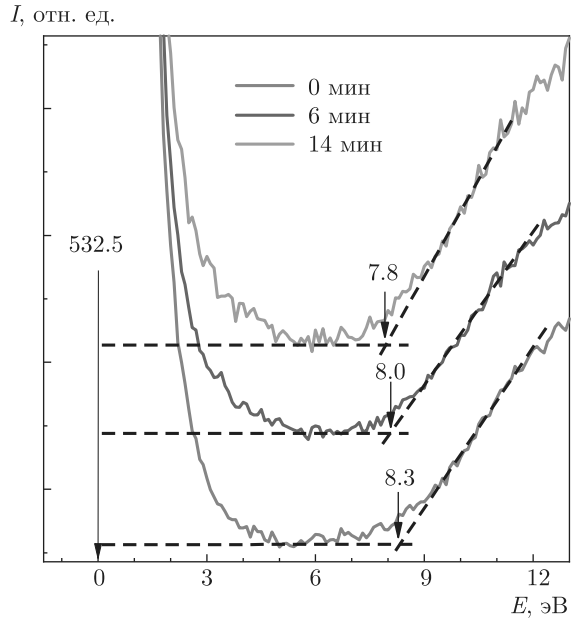

Рис. 4. (В цвете онлайн) Спектры потерь энергии фотоэлектронов с уровня O1s и оценка значений E_g исходного SiO_2 и после обработки в плазме в течение 6 и 14 мин

лучено для пленки с 6-минутной обработкой, из чего следует для данной пленки $x \approx 1.97$. SiO_x с $x = 1.94$ в RB-модели состоит из 88 % Si–O(4), 11 % Si–O(3)Si и 1 % Si–O(2)Si(2) (вклад Si–O(1)Si(3) и Si–Si(4) составляет 0.01 %). Данное соотношение долей тетраэдров близко к найденному отношению вкладов от Si^{4+}, Si^{3+} и Si^{2+} в РФЭС уровня Si2p для пленки, обработанной в плазме 14 мин. Таким образом, для этой пленки $x \approx 1.94$. Значения параметра x, которые дает описание атомной структуры исследуемых пленок SiO_x моделью RB, качественно согласуются с соответствующими значениями, полученными из экспериментальных данных РФЭС уровней O1s и Si2p. Количественное расхождение объясняется невысокой точность последнего метода (типичная величина ошибки около 5 %).

РФЭС уровня O1s для всех образцов SiO_x имеет максимум при $E_B = 532.5$ эВ и дает практически совпадающие значения энергии объемного плазмона 22.5 ± 0.2 эВ (рис. 3). Это согласуется со слабой зависимостью $\hbar\omega_B$ от величины x для SiO_x при $1 < x < 2$, установленной ранее [15]. Поскольку РФЭС уровня O1s также отражает спектр потерь энергии фотоэлектронов на межзонные переходы, можно оценить значение ширины запрещенной зоны E_g оксида путем линейной интерполяции края данного спектра до уровня фона (рис. 4). Таким образом получены значения $E_g = 8.3$ эВ, 8.0 эВ, 7.8 эВ соответственно для исходного образца и образцов, обработанных в ЭЦР-плазме в течение 6 и 14 мин. Несмотря на невысокую точность метода, связанную с произволом выбора энергетического диапазона для линейной интерполяции, получена корректная тенденция зависимости $E_g(x)$ для SiO_x: с уменьшением x уменьшается и E_g. Для стехиометрического SiO_2 полученное значение E_g согласуется с известными данными [16].

РФЭС валентной зоны исходной пленки и пленки, обработанной в плазме 14 мин, хорошо описываются рассчитанными в рамках теории функционала плотности РФЭС соответственно для стехиометрического SiO_2 и SiO_2 с вакансиями кислорода (рис. 5). Как расчетные, так и экспериментальные спектры демонстрируют уширение верхнего края валентной зоны E_V, которое отчетливо видно на соответствующих разностных спектрах. Уширение в расчетных спектрах обусловливается дефектными уровнями в запрещенной зоне от вакансий кислорода (связей Si–Si), причем это уширение тем больше, чем выше концентрация вакансий [11]. Можно подобрать такую концентрацию вакансий кислорода в моделируемой структуре, при которой расчетное уширение (или разностный пик) будет совпа-

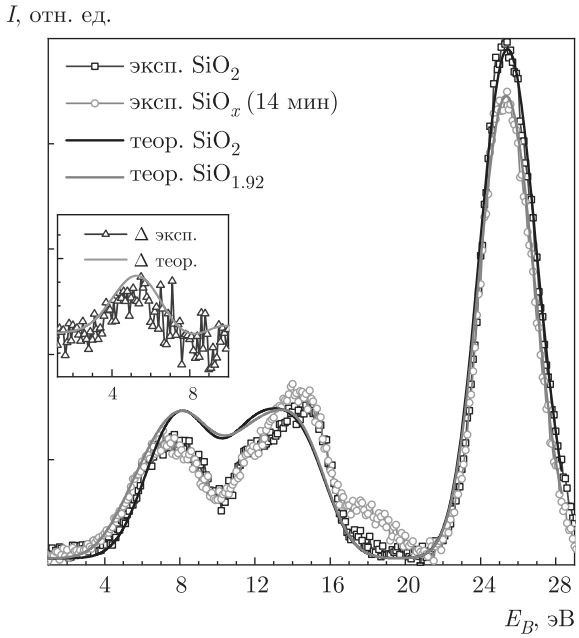

Рис. 5. (В цвете онлайн) Экспериментальные (символы) и рассчитанные из первых принципов (линии) РФЭС валентной зоны SiO_2 и SiO_x. На вставке — соответствующие разностные спектры

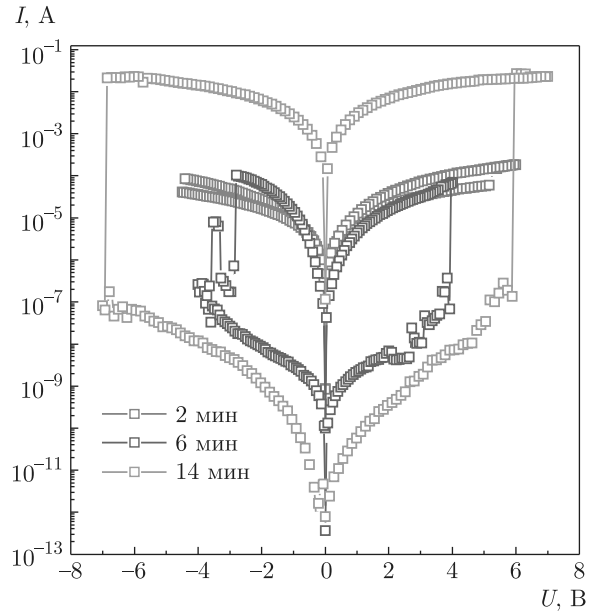

Рис. 6. (В цвете онлайн) ВАХ мемристорных структур p^{++}-Si/SiO_x/Ni, с различным временем обработки функционального слоя в водородной плазме

дать с экспериментальным. Это дает независимый метод оценки параметра x в SiO_x [17]. Таким образом, было установлено, что наблюдаемое в эксперименте уширение РФЭС валентной зоны после 14-минутной обработки пленки хорошо описывается расчетным при моделировании одной вакансии кислорода в 32-атомной суперячейке, что отвечает атомному отношению [O]/[Si] ≈ 1.92.

Точность данного метода ограничивается достаточно низким соотношением сигнал/шум экспериментальных РФЭС валентной зоны, измеренных на спектрометре без монохроматора. В частности, большие шумы (а также малое отличие x от 2) не позволили применить данный метод для оценки параметра x в пленке SiO_x, обработанной в плазме в течение 6 мин. Полученное из сопоставления расчетных и экспериментальных РФЭС валентной зоны значение параметра x для пленки с 14-минутной обработкой в плазме близко к значению, полученному из описания атомной структуры данного образца в модели RB, $x \approx 1.94$. Это подтверждает вывод о том, что структура пленок описывается моделью RB, а также, что метод оценки параметра x из отношения РФЭС уровней O1s и Si2p дал заниженные значения.

Для выяснения пригодности полученных пленок $SiO_{x<2}$ для использования в качестве активной среды ячейки RRAM были измерены ВАХ трех структур p^{++}-Si/SiO_x/Ni, в которых оксидный слой обрабатывался в водородной ЭЦР-плазме 2, 6 и 14 мин (рис. 6). Можно видеть, что структуры, где оксидный слой обрабатывался более двух минут, имеют типичную ВАХ мемристора: способны обратимым образом переключаться между состояниями с высоким сопротивлением (high resistive state, HRS) и низким сопротивлением (low resistive state, LRS). Причем при увеличении времени обработки функционального слоя в плазме увеличивается окно памяти — отношение токов в LRS и HRS. На ВАХ структур с временами обработки оксидного слоя 2, 6 и 14 мин отношение токов в LRS и HRS при напряжении 2 В составляет соответственно 2, 10^3 и $2 \cdot 10^7$. Детальное исследование мемристорных свойств полученных структур является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, обработка тонких пленок термического SiO_2 в водородной ЭЦР-плазме приводит к формированию нестехиометрического $SiO_{x<2}$, который может быть использован в качестве активной среды мемристоров. Однако полученные в настоящей работе данные не позволяют выяснить степень однородности полученных пленок SiO_x. Данный вопрос остается открытым.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучена атомная и электронная структура тонких пленок термического SiO_2, обработанных в водородной плазме электронциклотронного резонанса в течение различного времени. Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров показал, что такая обработка приводит к обеднению термического SiO_2 кислородом, причем степень обеднения тем выше, чем больше время обработки. Установлено, что атомная структура полученных в результате плазменной обработки нестехиометрических пленок $SiO_{x<2}$ описывается моделью случайных связей, в которой связи Si–Si и Si–O статистически случайно распределены по структуре оксида. Выполнены оценки значений параметра x тремя различными методами: по интегральной интенсивности РФЭС уровней O1s и Si2p; по деконволюции РФЭС уровня Si2p на отдельные компоненты и описании в модели RB; по сопоставлению экспериментальных и рассчитанных из первых принципов РФЭС валентной зоны. Проведены оценки величины ширины запрещенной зоны с помощью анализа спектров потерь энергии фотоэлектронов уровня O1s; получены значения 8.3 эВ, 8.0 эВ и 7.8 эВ соответственно для исходного образца и образцов, обработанных в плазме в течение 6 и 14 мин. Установлено, что ВАХ структур p^{++}-Si/SiO_x/Ni, где оксидный слой обрабатывался в водородной ЭЦР-плазме, имеют типичную ВАХ мемристора. При этом окно памяти полученных мемристоров увеличивается с ростом времени экспозиции в водородной плазме. Таким образом, обработка стехиометрического термического SiO_2 в водородной ЭЦР-плазме является эффективным методом получения тонких нестехиометрических пленок $SiO_{x<2}$, пригодных для использования в качестве активной среды ячейки RRAM.

Финансирование. Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-19-00286). Моделирование осуществлялось на вычислительном кластере ИВЦ НГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Zhou, L. Guckert, Y. F. Chang, E. E. Swartzlander, and J. Lee, Appl. Phys. Lett. **107**, 183501 (2015).
2. A. Mehonic, A. L. Shluger, D. Gao, I. Valov, E. Miranda, D. Ielmini, A. Bricalli, E. Ambrosi, C. Li, J. J. Yang, Q. F. Xia, and A. J. Kenyon, Adv. Mater. **30**, 1801187 (2018).
3. D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, and C. S. Hwang, Rep. Progr. Phys. **75**, 076502 (2012).
4. A. A. Chernov, D. R. Islamov, A. A. Pik'nik, T. V. Perevalov, and V. A. Gritsenko, ECS Trans. **75**, 95 (2017).
5. В. Ш. Алиев, В. Н. Вотенцев, А. К. Гутаковский, С. М. Марошина, Д. В. Щеглов, Поверхность **8**, 25 (2007).
6. Y. Y. Chen, L. Goux, J. Swerts, M. Toeller, C. Adelmann, J. Kittl, M. Jurczak, G. Groeseneken, and D. J. Wouters, IEEE Elect. Device Lett. **33**, 483 (2012).
7. V. S. Aliev, A. K. Gerasimova, V. N. Kruchinin, V. A. Gritsenko, I. P. Prosvirin, and I. A. Badmaeva, Mater. Res. Express **3**, 085008 (2016).
8. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
9. В. А. Гриценко, Т. В. Перевалов, В. А. Володин, В. Н. Кручинин, А. К. Герасимова, И. П. Просвирин, Письма в ЖЭТФ **108**, 230 (2018).
10. D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, O. M. Orlov, and G. Y. Krasnikov, Appl. Phys. Lett. **109**, 052901 (2016).
11. Т. В. Перевалов, В. А. Володин, Ю. Н. Новиков, Г. Н. Камаев, В. А. Гриценко, И. П. Просвирин, ФТТ **61**, 2528 (2019).
12. A. Barranco, J. A. Mejias, J. P. Espinos, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe, and F. Yubero, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 136 (2001).
13. H. R. Philipp, J. Noncryst. Sol. **8**–**10**, 627 (1972).
14. Y. N. Novikov and V. A. Gritsenko, J. Appl. Phys. **110**, 014107 (2011).
15. F. G. Bell and L. Ley, Phys. Rev. B **37**, 8383 (1988).
16. K. A. Nasyrov, S. S. Shaimeev, V. A. Gritsenko, and J. H. Han, J. Appl. Phys. **105**, 123709 (2009).
17. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, Д. Р. Исламов, И. П. Просвирин, Письма в ЖЭТФ **107**, 62 (2018).