Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 4, с. 230 – 235 

# Строение и электронная структура нестехиометрического обогащенного металлом $ZrO_x$

*В. А. Гриценко*[+*×], *Т. В. Перевалов*[+*1)], *В. А. Володин*[+*], *В. Н. Кручинин*[+], *А. К. Герасимова*[+], *И. П. Просвирин*[°]

[+]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

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

[×]*Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия*

[°]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 4 июня 2018 г.
После переработки 3 июля 2018 г.

Атомная и электронная структура нестехиометрического обогащенного металлом оксида циркония, синтезированного методом ионно-лучевого распыления металлической мишени в атмосфере кислорода, исследовалась методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, комбинационного рассеяния света, спектроэллипсометрии и квантово-химического моделирования. Установлено, что $ZrO_{x<2}$ состоит из $ZrO_2$, металлического Zr и субоксидов циркония $ZrO_y$. Для $ZrO_y$ проведена оценка параметра стехиометрии. Показано, что оптические свойства $ZrO_{x<2}$ определяются металлическим Zr. На основе пространственных флуктуаций химического состава предложена модель флуктуации ширины запрещенной зоны и потенциала для электронов и дырок в $ZrO_{x<2}$.

DOI: 10.1134/S0370274X18160026

В настоящее время оксид циркония привлекает большой интерес благодаря перспективам использования в качестве активной среды элементов энергонезависимой памяти, основанной на хранении заряда на ловушках (Charge Trap Flash memory – CTFM) [1–3], а также на эффекте обратимого переключения диэлектрической пленки из высокоомного состояния в низкоомное при протекании импульса тока (Resistive Random Access memory – RRAM) [4–6]. Известно, что ключевым дефектом, определяющим электронные свойства $ZrO_2$ и других high-$\kappa$ диэлектриков, является вакансия кислорода [7, 8]. Для работы CTFM активный диэлектрический слой должен иметь высокую концентрацию дефектов ($> 10^{19}$ см$^{-3}$), выступающих в качестве глубоких ловушек для инжектированных электронов и дырок. Такими ловушками в $ZrO_2$ являются вакансии кислорода [9]. В качестве запоминающей среды в RRAM, как правило, используются обедненные кислородом нестехиометрические пленки оксида [4, 5]. Резистивный эффект описывается филаментарной моделью, заключающейся в структурной перестройке под воздействием импульса тока локальной области диэлектрика за счет разрыва/восстановления связей металл-кислород и формировании высокой концентрации дефектов, которые формируют проводящий канал нанометровой толщины [10]. Таким образом, перспективным материалом для RRAM и CTFM является нестехиометрический оксид циркония $ZrO_{x<2}$.

Ранее было показано, что метод ионно-лучевого распыления металлической мишени в атмосфере кислорода (Ion Beam Sputtering Deposition – IBSD) позволяет синтезировать пленки $ZrO_{x<2}$ с различным атомным отношением $x = [O]/[Zr]$, которое изменяется за счет варьирования парциального давления кислорода в ростовой камере [11, 12]. Однако строение (атомная структура) и электронная структура $ZrO_{x<2}$ в настоящее время не установлена. В свою очередь, понимание влияния стехиометрии на электронную структуру оксида циркония открывает возможность управления его физическими (электрическими и оптическими) свойствами.

Целью настоящей работы является изучение атомной и электронной структуры нестехиометрического обогащенного металлом оксида циркония $ZrO_{x<2}$, синтезированного методом IBSD. Исследование проводится с использованием фотоэлектронной спектроскопии, первопринципного квантово-химического моделирования, комбинационного рассеяния света и спектроэллипсометрии.

1)e-mail: timson@isp.nsc.ru

Аморфные пленки оксида циркония толщиной $\approx 50$ нм синтезированы на установке SOURCERER (Veeco-Ion Tech, Inc.) на пластинах Si: поверхность (100), $n$-тип, 5–7 Ом $\cdot$ см. Пластины перед загрузкой травились в растворе HF для удаления естественного окисла. Мишени циркония (Zr $> 99.9\,\%$) распылялись пучком ионов $Ar^+$ в присутствии кислорода высокой чистоты ($O_2 > 99.999\,\%$). Энергия ионов в пучке 1.2 кэВ, плотность ионного тока на поверхности мишени $\sim 1$ мА/см$^2$. Перед подачей газов камера откачивалась до давления $\sim 10^{-5}$ Па. В процессе распыления при одновременной подаче рабочих газов Ar и $O_2$ давление не превышало $\sim 10^{-2}$ Па. Температура подложки в процессе синтеза не превышала 350 К. Содержание кислорода в пленке $ZrO_x$ менялось варьированием парциального давления кислорода $P(O_2)$ регулятором расхода газа. Образцы $ZrO_x$ выращены при $P(O_2) = 1.8 \cdot 10^{-3}$ Па и $9.0 \cdot 10^{-3}$ Па. Образец металлического циркония изготовлен в виде полированной и химически очищенной от окисла пластинки из материала Zr мишени.

Состав пленок анализировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе SPECS, с использованием полусферического анализатора PHOIBOS-150-MCD-9 и монохроматора FOCUS-500 (излучение Al$K\alpha$, 1486.74 эВ, 200 Вт). Определение относительного содержания Zr и O в зоне анализа (глубина 6 нм) осуществлялось по интегральным интенсивностям остовных линий Zr и O, скорректированных на коэффициенты атомной чувствительности элементов. Форма линий аппроксимировалась в виде свертки функций Лоренца и Гаусса, фон вычитался по методу Ширли.

Квантово-химические расчеты проводились в пакете Quantum ESPRESSO в рамках теории функционала плотности в модели периодических ячеек с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, воспроизводящим значение ширины запрещенной зоны $E_g = 5.5$ эВ аморфного $ZrO_2$ [13]. Энергия отсечки разложения волновых функций валентных электронов Zr $4s^24p^65s^25d^2$ и O $2s^22p^4$ по базису из плоских волн 1050 эВ. $ZrO_{x<2}$ моделировался удалением атомов O в моноклинной суперячейке (m-$ZrO_2$). Выбор данной фазы обусловлен ее стабильностью и структурной близостью к аморфной. Положение нескольких вакансий O в структуре осуществлялось по методике, описанной в [14]. РФЭ-спектры рассчитывались суммированием парциальных плотностей заполненных состояний с весовыми множителями, равными соответствующим значениям сечения фотоионизации, и сглаживанием по Гауссу с $\sigma = 0.7$ эВ.

Структурные свойства $ZrO_x$ также исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия $Ar^+$ лазера с длиной волны 514.5 нм. Использовался спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение не хуже 2 см$^{-1}$. Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, 2 мВт.

Дисперсии показателя преломления и коэффициента поглощения определялись с помощью эллипсометра "Спектроскан": спектральное разрешение 2 нм, время записи одного спектра 20 с, угол падения луча света на образец 70°. Измерения проводились в диапазоне длин волн 250–900 нм. Использовалась четырехзонная методика измерений с усреднением по всем зонам. В расчетах использовалась оптическая модель: изотропная подложка – изотропная однородная пленка – среда. Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов осуществлялась, как описано в [15].

РФЭ-спектр Zr $3d$ пленки, синтезированной при $P(O_2) = 9.0 \cdot 10^{-3}$ Па, хорошо описывается одним дублетом с положением максимума Zr $3d_{5/2}$ (182.3 эВ), отвечающим $Zr^{4+}$, и совпадающим с данными для стехиометрического $ZrO_2$ 181.9–182.3 эВ [16, 17] (рис. 1). Для пленки, синтезированной при

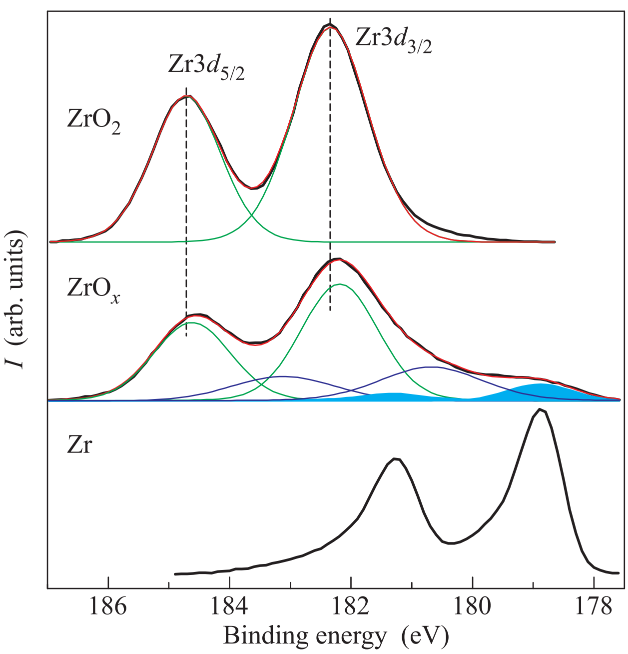


Рис. 1. (Цветной онлайн) РФЭС Zr$3d$ линии $ZrO_2$, $ZrO_x$ и Zr (черные кривые) и их разложение на компоненты: сигнал от $ZrO_2$ – зеленые, от субоксида Zr – синие, от Zr – голубые, сумма компонент – красные

$P(O_2) = 1.8 \cdot 10^{-3}$ Па наряду с наиболее интенсивным дублетом $Zr3d_{5/2}$ (182.2 эВ) наблюдается плечо со стороны меньших значений энергий связи. Разложение этого спектра на отдельные компоненты позволяет выявить два дублета $Zr3d$ с максимумами $Zr\,3d_{5/2}$ при энергиях 178.9 и 180.7 эВ . Низкоэнергетический сигнал обусловлен металлическим Zr (рис. 1). Дублет с максимумом $Zr\,3d_{5/2}$ при 180.7 эВ обусловлен Zr в более низких степенях окисления, чем в $ZrO_2$, характерных для субоксидов циркония $ZrO_y$ ($y = 1/3$, 2/5, 5/12, 1/2, 2/3, 1, 3/2) [18]. Анализ интегральных интенсивностей сигналов позволил установить, что исследуемая пленка $ZrO_{x<2}$ состоит из $ZrO_2$ на 67 %, $ZrO_y$ на 24 % и Zr на 9 %.

Анализ РФЭС линий $O1s$ и $Zr3d$ для $ZrO_x$ дает оценку соотношения атомных концентраций элементов $x \approx 1.7$. Поскольку точность метода, как правило, около 10 %, атомное отношение [O]/[Zr] также оценивалось из сопоставления экспериментального и рассчитанного из первых принципов РФЭС валентной зоны, как это предложено для $HfO_2$ и $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ [19, 20]. Суть метода в подборе концентрации вакансий O в модельной структуре оксида, при которой интенсивность расчетного РФЭС пика выше потолка валентной зоны $E_V$ хорошо согласуется с экспериментальной. Метод базируется на согласии расчетного РФЭС объемного кристалла с экспериментальным для аморфной пленки. Сопоставление расчета и эксперимента предполагает, что РФЭС пик выше $E_V$ формируется в равной степени вакансиями O и металлическим Zr, поэтому спектр реальной пленки $ZrO_x$ сложного состава можно описать теоретическим для модели структуры оксида с однородным распределением вакансий O.

Для $ZrO_x$ в РФЭС наблюдается пик с максимумом при энергии примерно на 2 эВ выше $E_V$ (рис. 2). Аналогичная особенность наблюдалась для пленок $ZrO_2$, облученных $Ar^+$ [21], и связывалась с кислородным обеднением. Расчетный РФЭС m-$ZrO_2$, в котором на 24 атома приходится две вакансии O ([O]/[Zr] = 1.75) слегка недооценивает, а спектр для той же суперячейки с тремя вакансиями O ([O]/[Zr] = 1.625) переоценивает интенсивность экспериментального пика. При этом положение и ширина пика хорошо согласуются с экспериментальным. Таким образом, первопринципные расчеты подтверждают экспериментально определенное значение $x = 1.7$. Поскольку $ZrO_{1.7}$ состоит на 24 % из субоксида $ZrO_y$, оценочное значение $y$ составляет 1.5. Стабильность $Zr_2O_3$ изучалась в [18, 22].

В отличии от эксперимента расчетная валентная зона $ZrO_2$ более узкая состоит из двух несимметричных пиков, что характерно также для $HfO_2$ и $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ и объясняется простотой теоретической модели. Кроме того, эксперимент для $ZrO_2$ демонстрирует пик при энергии связи около 10 эВ, интенсивность которого выше для пленки $ZrO_{1.7}$. Данный пик обусловлен металлическим Zr, РФЭС которого имеет максимум при этой энергии. Вероятно, в $ZrO_2$ концентрация металлического Zr мала настолько, что РФЭ-сигнал от него не идентифицируется в спектре Zr3d линии оксида. В работе [21] в РФЭС $ZrO_2$ данная особенность отсутствует. Для пленки $ZrO_{1.7}$ эксперимент демонстрирует уширение спектра валентной зоны за счет наложения сигнала от металлического Zr. Как можно видеть, металлический Zr также дает вклад в формирование пика РФЭС выше $E_V$, как и вакансии O.

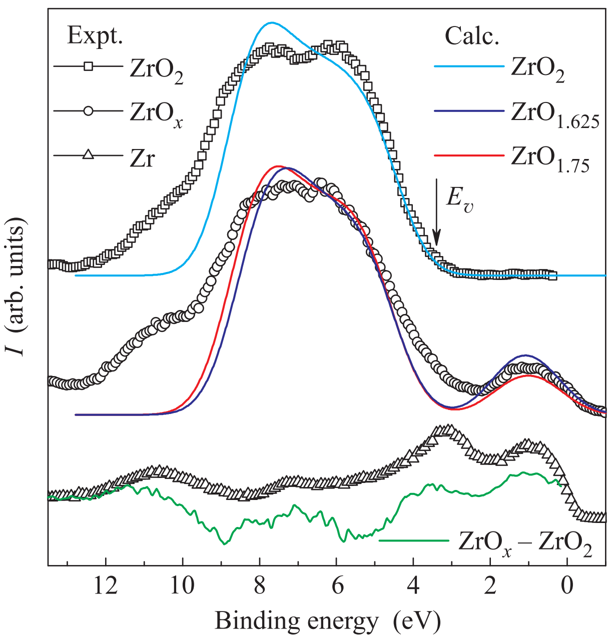


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные (символы) РФЭС валентной зоны $ZrO_2$, $ZrO_x$ и Zr, а также расчетные РФЭС m-$ZrO_2$ без дефектов и с различной концентрацией вакансий O

В спектрах КРС пленки $ZrO_2$ видны сигналы от подложки Si: линия от длинноволнового оптического (O) фонона 520.3 см$^{-1}$, а также от двухфононного рассеяния – два акустических фонона (2A) 303 см$^{-1}$, акустический плюс оптический фононы (A + O) 621 см$^{-1}$ и два оптических фонона (2O) $\approx$ 970 см$^{-1}$ (рис. 3). Пленка прозрачна в видимом свете и действует как просветляющее покрытие: сигнал от подложки выше, чем в случае Si без $ZrO_2$. Пики с частотами меньше 150 см$^{-1}$ – результат неупругого рассеяния света на молекулах воздуха. Из анали-

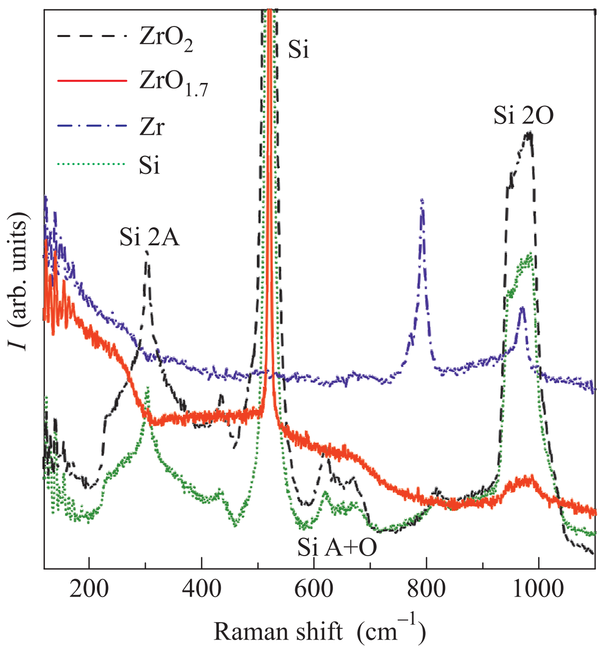


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры КРС пленок $ZrO_2$, $ZrO_{1.7}$, а также Si подложки и металлического Zr

за колебательных мод $ZrO_2$ [23, 24] следует, что его спектр КРС должен содержать пики в районе 300, 400 и 600 см$^{-1}$. На фоне особенностей от подложки вклад от данных пиков $ZrO_2$ различить невозможно.

Пленка $ZrO_{1.7}$ полупрозрачна в зеленом свете, сигнал от подложки сильно ослаблен. В спектре КРС наблюдается "акустическое плечо" в области частот менее 300 см$^{-1}$, которое имеется в спектре Zr. Следовательно, данная особенность связана с присутствием в пленке кластеров Zr: вклад от фононов, локализованных в кластерах Zr, либо от поверхностных фононов на границе кластеров Zr. В спектре также проявляются особенности в районе 970 см$^{-1}$, которые по форме отличаются от (2O) пиков подложки. Вероятно, это вклад от валентных колебаний связей Zr–O [25], либо двухфононные особенности от колебательных мод, однофононное рассеяние от которых запрещено правилами отбора. В спектре Zr присутствуют пики с частотами 790 и 970 см$^{-1}$, которые также могут быть обусловлены колебаниями Zr–O от естественного окисла, либо двухфононными особенностями от колебательных мод Zr.

Спектр оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ в диапазоне энергий кванта 1.2–5.0 эВ для пленки $ZrO_{1.7}$ практически совпадает со спектром Zr (рис. 4a). Для $ZrO_2$ в данном диапазоне энергий поглощение отсутствует. Для $ZrO_{1.7}$ и Zr наблюдается аномальная дисперсия показателя преломления $n(h\nu)$ при $h\nu < 4.0$ эВ: монотонное уменьшение с ростом энер-

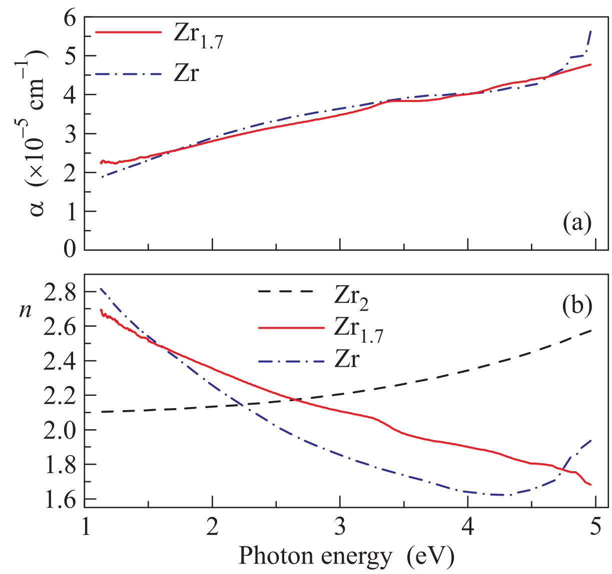


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектральные зависимости $\alpha(h\nu)$ (a) и $n(h\nu)$ (b) в $ZrO_2$, $ZrO_{1.7}$ и Zr

гии кванта (рис. 4b). $ZrO_2$ имеет характерную для диэлектриков нормальную дисперсию $n(h\nu)$ в диапазоне $h\nu < E_g$: значение $n(h\nu)$ монотонно возрастает от 2.10 до 2.57 с ростом энергии кванта. Полученные спектры для Zr и $ZrO_2$ хорошо согласуются с литературными данными [26]. Таким образом, спектроэллипсометрические измерения подтверждают наличие металлической фазы в исследуемой нестехиометрической пленке $ZrO_{1.7}$ и показывают, что ее оптические свойства определяются металлическим Zr.

Модельная структура $ZrO_x$, предполагающая расположение $ZrO_y$ либо на границе $ZrO_2$/Zr либо в объеме $ZrO_2$, представлена на рис. 5a. В данной модели флуктуации химического состава $ZrO_x$ вызывают локальные флуктуации $E_g$ в диапазоне 0–5.5 эВ и потенциала для электронов и дырок. Зная значения электронного сродства $ZrO_2$ $\chi = 2.1$ эВ [13] и работы выхода Zr $W = 4.1$ эВ, можно построить энергетическую диаграмму $ZrO_x$ (рис. 5a). Максимальный масштаб флуктуаций положения дна зоны проводимости $E_C$ и $E_V$ в $ZrO_x$ составляет 2.0 и 3.4 эВ соответственно. Следовательно, кластеры Zr в $ZrO_x$ являются глубокими потенциальными ямами для инжектированных электронов и дырок. Это позволяет использовать $ZrO_{x<2}$ в качестве запоминающей среды элементов флэш-памяти, при условии низкой концентрации ловушек, через которые возможно растекание заряда.

В отличии от модели флуктуации потенциала Шкловского–Эфроса, основанной на пространственных флуктуациях концентрации заряженных доно-

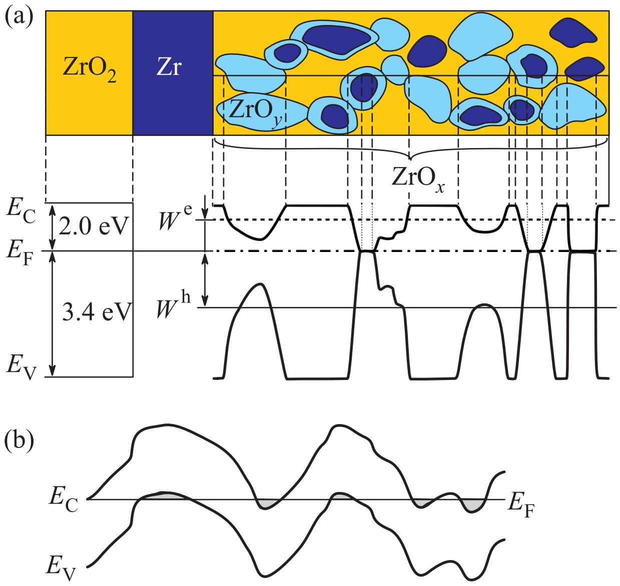


Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Двумерная модель строения $ZrO_{x<2}$ и энергетическая диаграмма для произвольно выбранного сечения такой структуры в контакте с $ZrO_2$/Zr. (b) – Одномерная модель флуктуаций потенциала Шкловского–Эфроса

ров и акцепторов в компенсированном полупроводнике и неизменном значении $E_g$ [27] (рис. 5b), в $ZrO_x$ имеет место нейтральность в каждой точке пространства. Кроме того, в $ZrO_x$ локальное электрическое поле для электронов и дырок направлено в одну сторону и способствует их локализации в одной локальной области пространства. Проводимость полупроводников с флуктуациями потенциала описывается теорией протекания и осуществляется за счет возбуждения электронов/дырок с уровня Ферми $E_F$ на уровень протекания для электронов $W^e$/дырок $W^h$ [27]. Аналогичная модель структуры $HfO_x$ и теория протекания объясняют температурную зависимость проводимости в низкоомном состоянии элемента RRAM на основе $HfO_x$ [28].

Итак, изучена атомная и электронная структура $ZrO_{x<2}$, синтезированного методом IBSD. По данным фотоэлектронной спектроскопии в $ZrO_x$ состоит из стехиометрического $ZrO_2$, металлического Zr и субоксидов $ZrO_y$. Рамановское рассеяние и спекроэллипсометрия подтверждает наличие металлической фазы. Установлено атомное отношение $x = 1.7$ исследуемой пленки, что позволило оценить стехиометрию субоксида циркония $y = 1.5$. Оптические свойства $ZrO_x$ определяются металлическим Zr.

Предложена модель флуктуаций потенциала для электронов и дырок в $ZrO_{x<2}$, согласно которой нанокластеры Zr являются потенциальными ямами (ловушками) с глубиной 2 эВ для электронов и 3.4 эВ для дырок. Это открывает возможность использования $ZrO_{x<2}$ в качестве запоминающей среды элементов флэш-памяти с существенно большим временем жизни локализованного заряда (хранения информации), чем для флэш-памяти на основе $ZrO_2$, в котором в качестве ловушек выступают вакансии кислорода с энергий локализации заряда около 1.2 эВ [9]. На основе пространственных флуктуаций химического состава и модели флуктуаций потенциала в $ZrO_{x<2}$ можно сделать вывод, что для описания транспорта заряда в резистивных элементах памяти на основе $ZrO_{x<2}$ следует использовать теорию протекания в случайном потенциале Шкловского–Эфроса [27]. Для верификации данного утверждения необходимо проведение соответствующих экспериментов по проводимости $ZrO_{x<2}$.

Работа выполнена в рамках государственного заказа # 0306-2016-0004. Моделирование осуществлялось на базе Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

1. G. Congedo, A. Lamperti, L. Lamagna, and S. Spiga, Microelectronic Engineering **88** (7), 1174 (2011).
2. J. X. Chen, J. P. Xu, L. Liu, and P. T. Lai, Appl. Phys. Express **6**, 084202 (2013).
3. X. D. Huang, R. P. Shi, and P. T. Lai, Appl. Phys. Lett. **104**, 162905 (2014).
4. D. Lee, H. Choi, H. Sim, D. Choi, H. Hwang, M. J. Lee, S. A. Seo, and I. K. Yoo, IEEE Electron Dev. Lett. **26**, 719 (2005).
5. I. Karkkanen, A. Shkabko, M. Heikkila, M. Vehkamaki, J. Niinisto, N. Aslam, P. Meuffels, M. Ritala, M. Leskela, R. Waser, and S. Hoffmann-Eifert, Phys. Status Sol. A **212**, 751 (2015).
6. D. Panda and T. Y. Tseng, Thin Solid Films **531**, 1 (2013).
7. M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, Surf. Sci. Rep. **62**, 219 (2007).
8. J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. van de Walle, Microelectronic Engineering **88**, 1452 (2011).
9. J. H. Hur, S. Park, and U. I. Chung, J. Appl. Phys. **112**, 113719 (2012).
10. F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, Materials Science and Engineering: R **83**, 1 (2014).
11. T. V. Perevalov, D. V. Gulyaev, V. S. Aliev, K. S. Zhuravlev, V. A. Gritsenko, and A. P. Yelisseyev, J. Appl. Phys. **116**, 244109 (2014).
12. Д. В. Гуляев, Т. В. Перевалов, В. Ш. Алиев, К. С. Журавлев, В. А. Гриценко, А. П. Елисеев, А. В. Заблоцкий, ФТТ **57**, 1320 (2015).
13. V. V. Afanas'ev and A. Stesmans, J. Appl. Phys. **102**, 081301 (2007).

14. T. V. Perevalov and D. R. Islamov, ECS Transactions **80**, 357 (2017).
15. M. S. Lebedev, V. N. Kruchinin, M. I. Lebedeva, and E. V. Spesivtsev, Thin Solid Films **642**, 103 (2017).
16. T. S. Jeon, J. M. White, and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. **78**, 368 (2001).
17. M. S. Kim, Y. D. Ko, J. H. Hong, M. C. Jeong, J. M. Myoung, and I. Yun, Appl. Surface Science **227**, 387 (2004).
18. J. Zhang, A. R. Oganov, X. F. Li, M. M. D. Esfahani, and H. F. Dong, J. Appl. Phys. **121**, 155104 (2017).
19. V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, and D. R. Islamov, Phys. Rep. **613**, 1 (2016).
20. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, Д. Р. Исламов, И. П. Просвирин, Письма в ЖЭТФ **107**, 62 (2018).
21. C. Morant, A. Fernandez, A. R. Gonzalezelipe, L. Soriano, A. Stampfl, A. M. Bradshaw, and J. M. Sanz, Phys. Rev. B **52**, 11711 (1995).
22. K. H. Xue, P. Blaise, L. R. C. Fonseca, and Y. Nishi, Phys. Rev. Lett. **110**, 065502 (2013).
23. P. Barberis, T. MerleMejean, and P. Quintard, J. Nucl. Mater. **246**, 232 (1997).
24. A. P. Naumenko, N. I. Berezovska, M. M. Biliy, and O. V. Shevchenko, Phys. and Chem. Solid State **9**, 121 (2008).
25. G. A. Gogotsi, Refractories and Industrial Ceramics **38**, 224 (1997).
26. P. Petrik, A. Sulyok, T. Novotny, E. Perez-Fero, B. Kalas, E. Agocs, T. Lohner, D. Lehninger, L. Khomenkova, R. Nagy, J. Heitmann, M. Menyhard, and Z. Hozer, Appl. Surface Science **421**, 744 (2017).
27. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, УФН **117**, 401 (1975).
28. V. N. Kruchinin, V. S. Aliev, T. V. Perevalov, D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, I. P. Prosvirin, C. H. Cheng, and A. Chin, Microelectronic Engineering **147**, 165 (2015).