

13,04

## Совместное XPS- и AFM-исследование пленок оксида кремния с примесью цинка для ReRAM устройств

© В.В. Привезенцев<sup>1</sup>, А.П. Сергеев<sup>1</sup>, А.А. Фирсов<sup>1</sup>, Д.А. Киселев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФНЦ НИИ системных исследований РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

E-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 января 2022 г.

В окончательной редакции 21 января 2022 г.

Принята к публикации 22 января 2022 г.

Исследуются структура, свойства и химический состав слоистой структуры, состоящей из пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 100 nm, пленки Zn с толщиной, которая варьировалась в пределах от 10 до 50 nm. Все пленки наносились методом электронно-лучевого испарения. Полученные структуры отжигались на воздухе в диапазоне температур от 300 до 400°C с шагом 50°C в течение 30 min. Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) этих структур использовались золотые, платиновые и алюминиевые планарные электроды. Установлено, что после напыления на поверхности образца сформировалась зернистая структура с размером зерна 50–100 nm и средней шероховатостью 25 nm. По мере отжига в окислительной среде в образце постепенно формируется фаза ZnO. После отжига при 400°C шероховатость образца уменьшается до значения 10 nm, а размер зерен в плоскости увеличивается до 100–200 nm. Для пленок, отожженных при температуре 400°C, получены ВАХ с эффектом гистерезиса.

**Ключевые слова:** пленка оксида кремния, примесь цинка, электронно-лучевого испарения, отжиг в кислороде, нанокластеры, ZnO.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52574.280

### 1. Введение

В настоящее время резистивное переключение, индуцированное электрическим полем, изучается во многих материалах [1–3]. Оперативная память, в основе которой лежит резистивное переключение (ReRAM), на основе металлоокисных материалов наряду с простой геометрией и широким выбором таких материалов (NiO, TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>) показала высокое быстродействие, в том числе высокую скорость переключения в несколько ns, низкий рабочий ток порядка nA, масштабируемость в нанометровом диапазоне и потенциальную память в несколько бит [4–6]. В последнее время было показано, что тонкие пленки из аморфного SiO<sub>x</sub>, легированного Zn (так называемые ZSO-пленки), являются перспективными материалами для ReRAM-устройств, благодаря совместимости их технологии с КМОП-технологией [7]. Такие пленки были получены как в однослойном [8], так и в многослойном исполнении [9]. Они имели ВАХ, которые изменялись от диодной до мемристорной в зависимости от концентрации нанокластеров (НК) Zn и/или ZnO<sub>x</sub> и изменения постоянного напряжения, приложенного к пленке оксида кремния. В качестве причины такого поведения было предложено наличие в оксиде кремния именно НК Zn и/или ZnO<sub>x</sub>, т. е., вообще говоря, скоплений Zn-содержащих дефектов [10]. В связи с этим встает необходимость исследования пленок SiO<sub>x</sub>, легированных Zn, их структуры и свойств, а также их

вольт-амперных характеристик (ВАХ) с эффектом гистерезиса. Стоит отметить, что оксид кремния является широко используемым материалом в микроэлектронике, а оксид цинка — это материал с широкой запрещенной зоной, равной 3.37 eV, что может обеспечить более высокое значение омического сопротивления для мемристора в режиме высокого сопротивления (LRS), что положительно скажется на повышении стабильности устройств. В ReRAM-устройствах на основе ZSO-пленок отмечен возможный прыжковый механизм проводимости в состоянии с низким сопротивлением [11]. В настоящей работе мы исследуем пленки из оксида кремния, легированные цинком, полученные методом электронно-лучевого испарения и последующего отжига в окислительной среде при повышенных температурах.

### 2. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе исследуются состав, структура и свойства, а также ВАХ слоистой структуры, состоящей из нанесенных методом электронно-лучевого испарения пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 120 nm, поверх которой напылялась пленка Zn с толщиной, которая варьировалась от 10 до 50 nm. Поверх нее иногда напылялась защитная пленка оксида кремния толщиной до 10 nm. Затем эти структуры последовательно отжигались на воздухе в диапазоне температур от 300 до 450°C с шагом 50°C

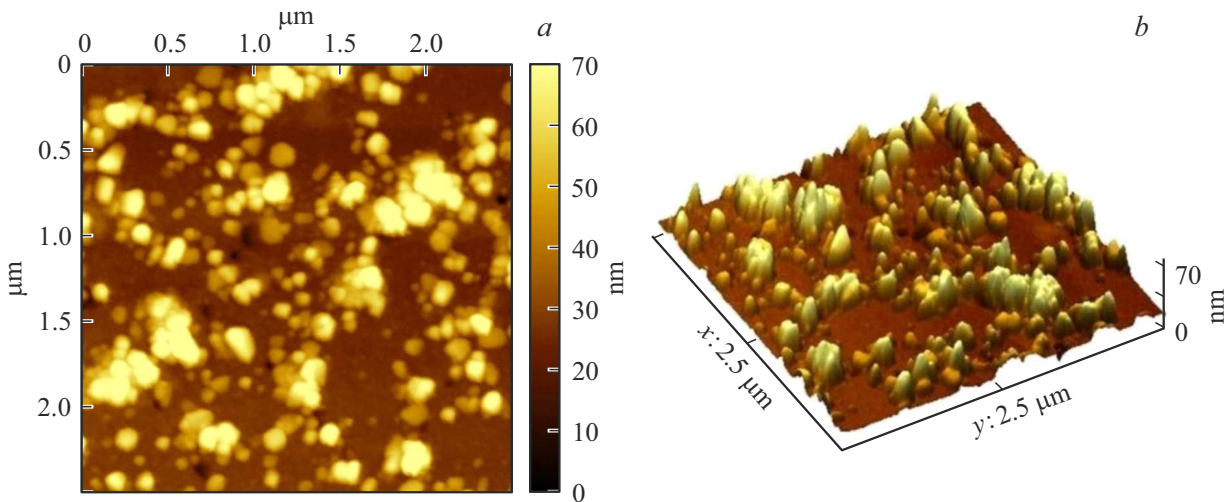


Рис. 1. 2D (a) и 3D (b) АСМ-изображения поверхности пленки  $\text{SiO}_2$  после напыления.

в течение 30 min на каждом шаге. Использовались планарные электроды из напыленного золота, платины и алюминия.

Для нанесения пленок использовалась электронно-лучевая установка L-560Q (Leybold-Heraeus) с безмасляной системой откачки и электронной пушкой, непосредственно распыляющей материалы из медного тигля, охлаждаемого проточной водой. Предварительно химически очищенные подложки из кварца толщиной 1 mm прогревались до  $250^\circ\text{C}$  для обезгаживания при вакууме  $10^{-6}$  mm · Hg, а затем температура опускалась до комнатной. Было попеременно произведено осаждение слоев плавленого кварца, цинка и плавленого кварца. Осаждение слоев  $\text{SiO}_2$  проводилось при давлении  $2 \cdot 10^{-5}$  mm · Hg, ускоряющем напряжении 11 kV и мощности около 500 W. Скорость нанесения  $\text{SiO}_2$  составляла 1.5–2 A/sec, скорость нанесения Zn — 30 A/sec с точностью  $\pm 0.1$  Å с контролем по кварцевому монитору „Inficon“. Толщины наносимых слоев: цинка — 10–50 nm,  $\text{SiO}_2$  — 120 nm с точностью  $\pm 0.5$  nm. При напылении Zn в качестве распыляемых мишеней использовались гранулы цинка марки ЧДА. При напылении пленки  $\text{SiO}_2$  использовалась материал из оптического кварца марки КУ-1. Общее время нанесения слоев составляло примерно 60 min. На нанесенные слои Zn и  $\text{SiO}_2$  после соответствующего отжига напылялись металлические электроды из Au, Pt и Al с толщиной около 100 nm.

Морфология поверхности образцов была исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) в полуконтактной моде (AC Air Topography), а сигнал поверхностного потенциала регистрировался в режиме Кельвин моды. При измерениях использовался кантилевер марки HA\_NC/Pt (Tipsnapo, Эстония) с жесткостью 3.5 N/m и резонансной частотой свободных ко-

лебаний 140 kHz. Обработка полученных изображений осуществлялась в программе Gwyddion [12].

Химическое состояние элементов полученных пленок исследовалось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) с профилированием по глубине. Целями исследования служили химическое состояние примесей и профили их концентраций. Исследования проводились с помощью РФЭС-спектрометра PHI 5500 Versa ProbeII. Источником возбуждения служило рентгеновское монохроматическое Al-K $\alpha$ -излучение ( $h\nu = 1486.6$  eV) мощностью 50 W, диаметр пучка равнялся 200  $\mu\text{m}$ , а область анализа составляла  $600 \times 200 \mu\text{m}$ . При исследовании использовался нейтронизатор. Обзорные спектры снимались в диапазоне 0–1100 eV при энергии пропускания анализатора  $E_{\text{pass}} = 117.4$  eV с шагом 1 eV/step. Спектры высокого разрешения РФЭС  $\text{Zn}2p_{3/2}$  и ОЭС Zn L3M45M45 измерялись при  $E_{\text{pass}} = 23.5$  eV с шагом 0.2 eV. Корректировку шкалы энергии связи ( $E_B$ ) проводили по спектру линии  $\text{Zn}2p_{3/2}$  с энергией 1022 eV. Химическое состояние цинка определяли с помощью Оже-параметра (AP)  $\alpha' \equiv E_{\text{kin}}(\text{Zn-L3M45M45}) + E_B(\text{Zn}2p_{3/2})$ , причем  $E_{\text{kin}}(\text{Zn-L3M45M45}) = 1486.6 - E_B(\text{Zn-L3M45M45})$ . Атомные концентрации элементов определяли методом факторов относительной элементной чувствительности по обзорным РФЭС-спектрам, причем концентрации определяли по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: C1s, O1s, Si2s,  $\text{Zn}2p_{3/2}$ . Калибровка шкалы энергии связи  $E_B$  проводилась по линиям Au4f с энергией 84.0 eV и Cu2p3 с энергией 932.6 eV. Погрешность определения энергий связи (и кинетической энергии) составляла  $\Delta E = \pm 0.2$  eV. Для послойного анализа использовали травление подложки ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 keV, при этом растр травления был  $2 \times 2$  mm, а скорость травления в данном режиме составляла  $9 \pm 1$  nm/min.

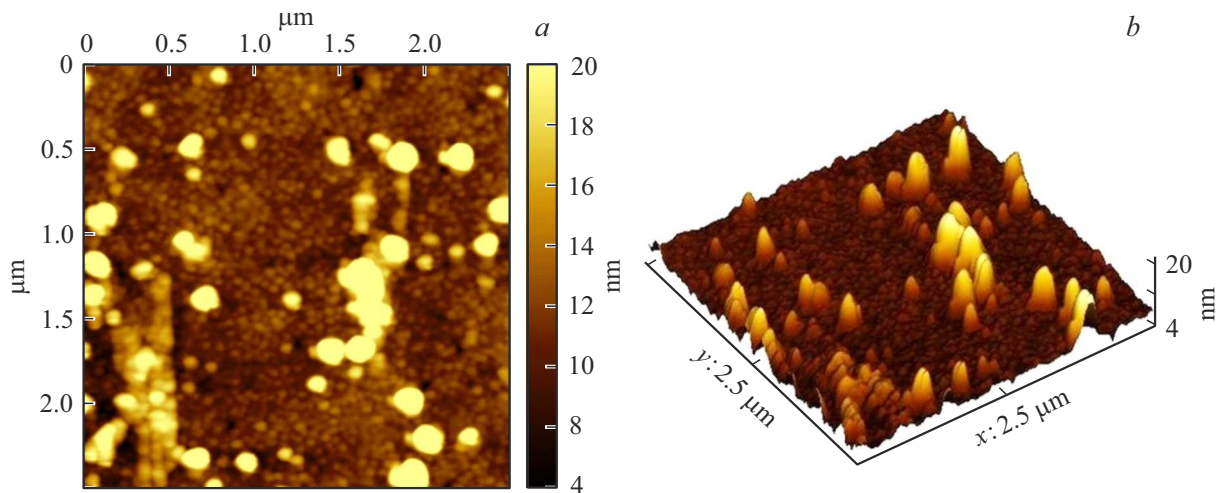


Рис. 2. 2D (a) и 3D (b) АСМ-изображения пленок SiO<sub>2</sub> после отжига при 400°С.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Анализ топологии поверхности на атомно-силовом микроскопе

На рис. 1 представлены 2D- и 3D-изображения поверхности оксида кремния после напыления пленки цинка. При этом поверхность характеризуется следующими параметрами:  $R_a = 0.14$  nm, а  $R_{ms} = 8.0$  nm. Из рис. 1 следует, что на поверхности находятся бугорки высотой до 46.8 nm, имеющие латеральный размер порядка 100 nm.

На рис. 2 представлены 2D (a) и 3D (b) АСМ-изображения поверхности пленки оксида кремния с примесью цинка после отжига при 400°С.

Поверхность характеризуется следующими параметрами: среднее значение неоднородности поверхности составляет  $R_a = 0.45$  nm,  $R_{ms} = 0.36$  nm. Из сравнения данных рис. 1 и 2 следует, что шероховатость поверхности образца несколько увеличилась после отжига от ее состояния после напыления. Относительно размеров неоднородностей поверхности в плоскости можно отметить, что они тоже несколько увеличились, т.е. поверхность структурируется. Такое структурирование поверхности в плоскости мы связываем с образованием латентных областей внутри пленки оксида кремния после отжига, который сопровождается формированием НК цинка или/и его оксида. При этом возможна диффузия Zn к поверхности образца, которая сопровождается образованием его скоплений вблизи поверхности, создающих неровности на самой поверхности. Также возможен вылет цинка в окружающую атмосферу с образованием поверхностных пор небольших размеров (менее 5 nm).

Распределение шероховатости после напыления и после отжига при 400°С представлено на рис. 3. Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 3 следует, что шероховатость поверхности пленки оксида кремния несколько уменьшилась после отжига от ее состояния после напыления.

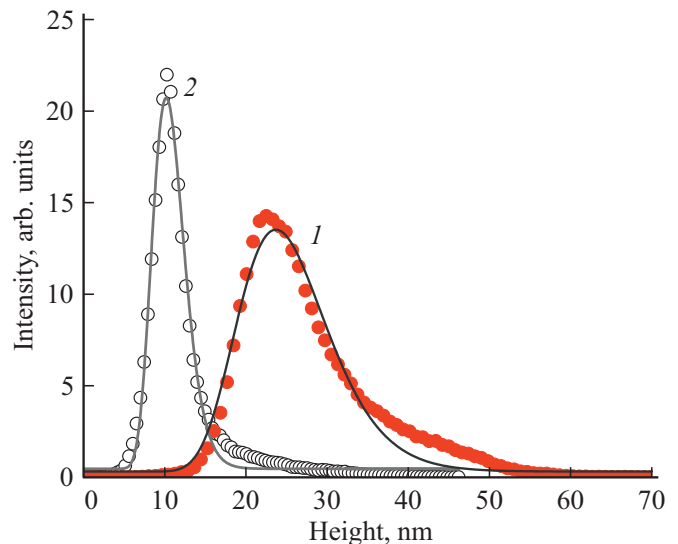
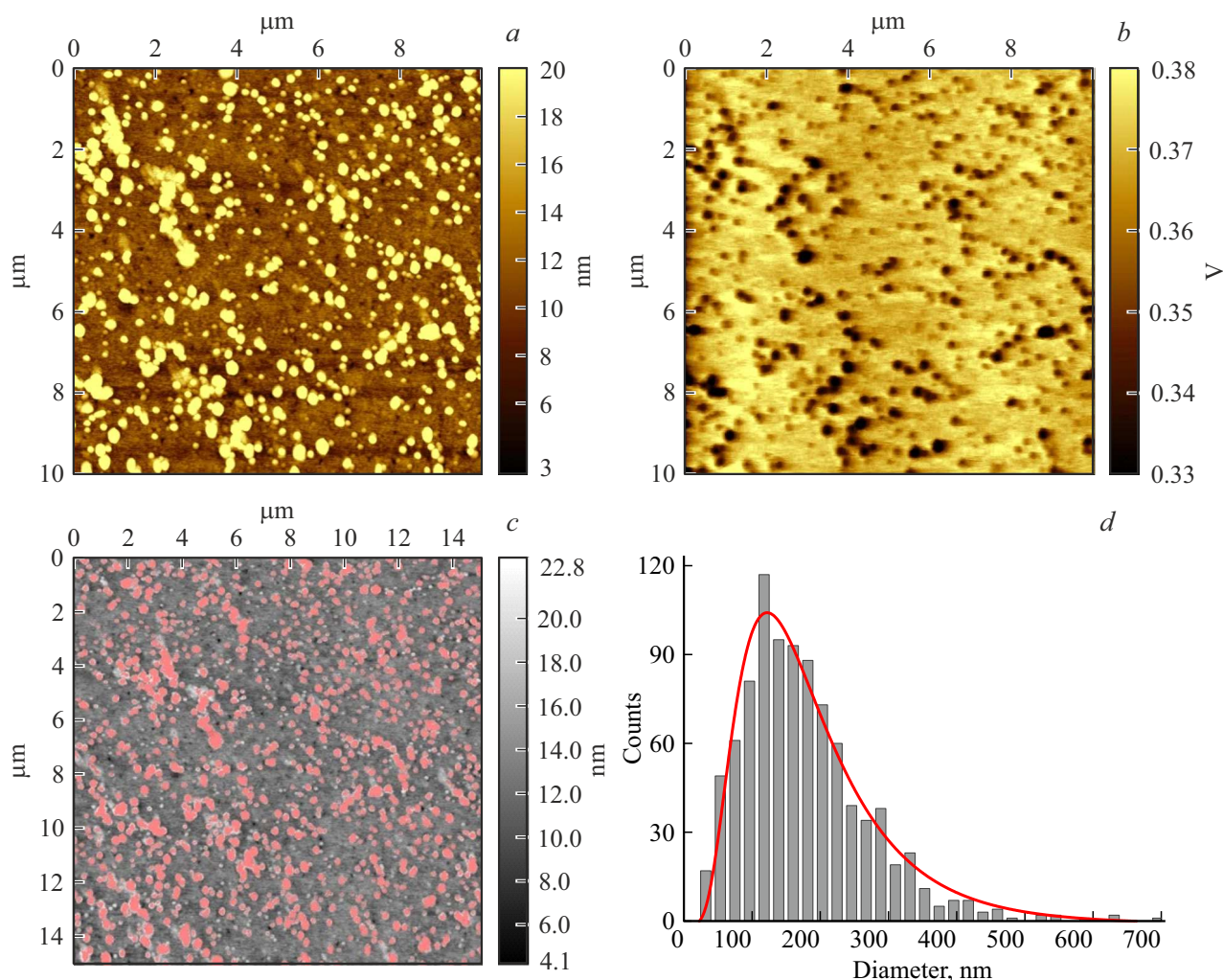


Рис. 3. Распределения шероховатости поверхности пленок после напыления (1) и после отжига при 400°С (2). Точки — экспериментальные данные; линии — аппроксимация.

После отжига при 400°С поверхность образцов структурируется (рис. 2): на ней выявляются как крупные светлые пятна с размером порядка 100 nm, так и мелкозернистая структура более темного цвета с размером зерна в пределах 20–50 nm, а также отдельные поры. Относительно размеров неоднородностей поверхности в плоскости можно отметить, что они тоже увеличились, т.е. поверхность структурируется. Такое структурирование поверхности в плоскости мы связываем с образованием латентных областей внутри кварцевой матрицы. Для статистической обработки распределения шероховатости в плоскости образцов мы использовали формулу функции плотности вероятности случайной величины, логарифм которой распределен нормально



**Рис. 4.** АСМ-изображения в Кельвин-моду пленки  $\text{SiO}_2$  с примесью Zn после отжига при  $400^\circ\text{C}$ : топография (a) и поверхностный потенциал (b). Изображение поверхности (розовым цветом „залиты“ частицы) (c) и гистограмма распределения размеров частиц (d).

в Origin. Стандартное отклонение для пленки после напыления составило  $0.23\text{ nm}$ , а после отжига  $0.19\text{ nm}$ .

На рис. 4 представлены АСМ-изображения в Кельвин-моду пленки  $\text{SiO}_2$  после отжига при температуре  $400^\circ\text{C}$ , причем на рис. 4, a представлена топография поверхности, на рис. 4, b — поверхностный потенциал. На поверхностном потенциале четко визуализируются неоднородности, имеющие меньший уровень сигнала по сравнению с фоновым, что можно приписать к образованию наночастиц Zn на поверхности пленки  $\text{SiO}_2$  после отжига. При этом, чем больше размер частиц, тем интенсивнее сигнал поверхностного потенциала данных неоднородностей, регистрируемый в режиме Кельвин-моду.

На рис. 4, c представлено изображение поверхности пленки  $\text{SiO}_2$  с примесью Zn после отжига при  $400^\circ\text{C}$ . Розовым цветом „залиты“ частицы на уровне высоты в  $20\text{ nm}$ , что необходимо для построения гистограммы распределения частиц по диаметру в плоскости в исследуемой пленке (рис. 4, d). Согласно статистике (с использованием формулы функции плотности вероятности

случайной величины, логарифм которой распределен нормально, кривая на рис. 4, d) средний диаметр частиц составил  $166\text{ nm}$ , стандартное отклонение  $0.55\text{ nm}$ .

### 3.2. РФЭС-исследования

На рис. 5 приведены обзорные XPS-спектры для образца после напыления (a) и после травления в течение  $5\text{ min}$  (на глубине  $45\text{ nm}$ ) (b).

На рис. 5, a представлен обзорный XPS-спектр на поверхности ( $0\text{ nm}$ ). На этом спектре можно различить (слева направо) XPS-уровни цинка  $\text{Zn}2p_1$  и  $\text{Zn}2p_3$  и Оже-уровень кислорода  $\text{O}^-\text{KLL}$ ; Оже-уровни цинка  $\text{Zn-LMM}2$ ,  $\text{Zn-LMM}3$ , XPS-уровень кислорода  $\text{O}1s$ , Оже-уровни цинка  $\text{Zn-LMM}$  и  $\text{Zn-LMM}1$ ; XPS-уровень углерода  $\text{C}1s$ ; уровни XPS-кремния  $\text{Si}2s$  и  $\text{Si}2p$  и цинка  $\text{Zn}3s$  и  $\text{Zn}3p$ .

На рис. 5, b представлен обзорный XPS-спектр после  $7\text{ min}$  травления (на глубине  $63\text{ nm}$ ) в той же области

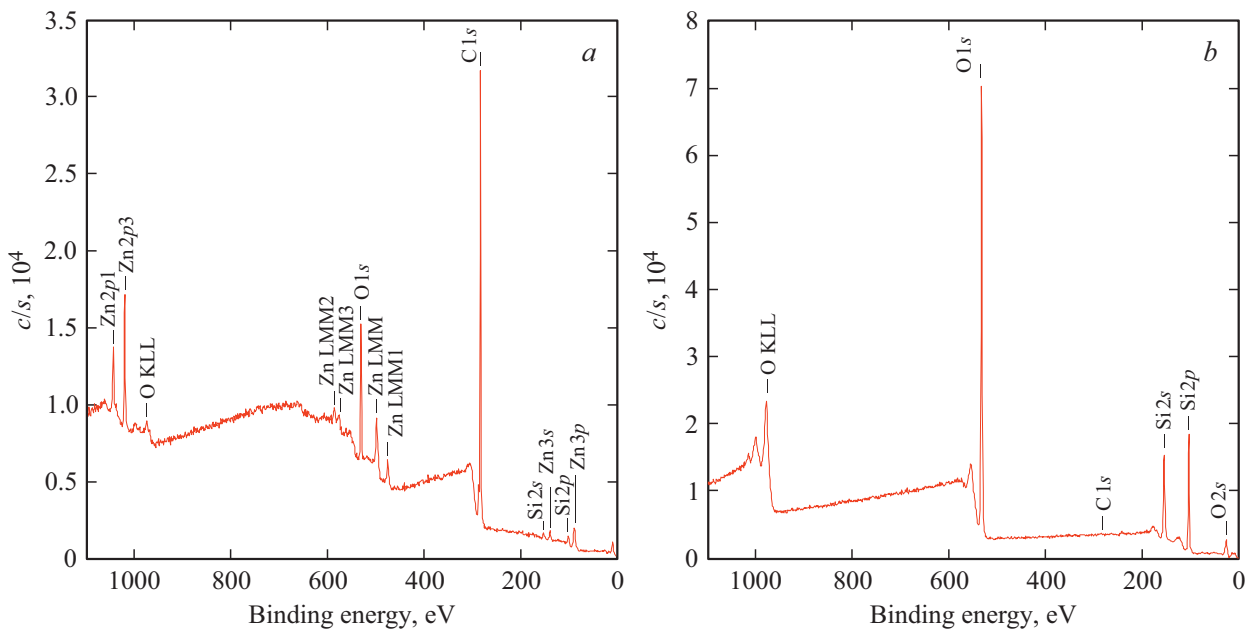


Рис. 5. Обзорные спектры XPS/AES поверхности (0 nm) (a) и после 7 min травления (на глубине 63 nm) в области анализа 1 (b).

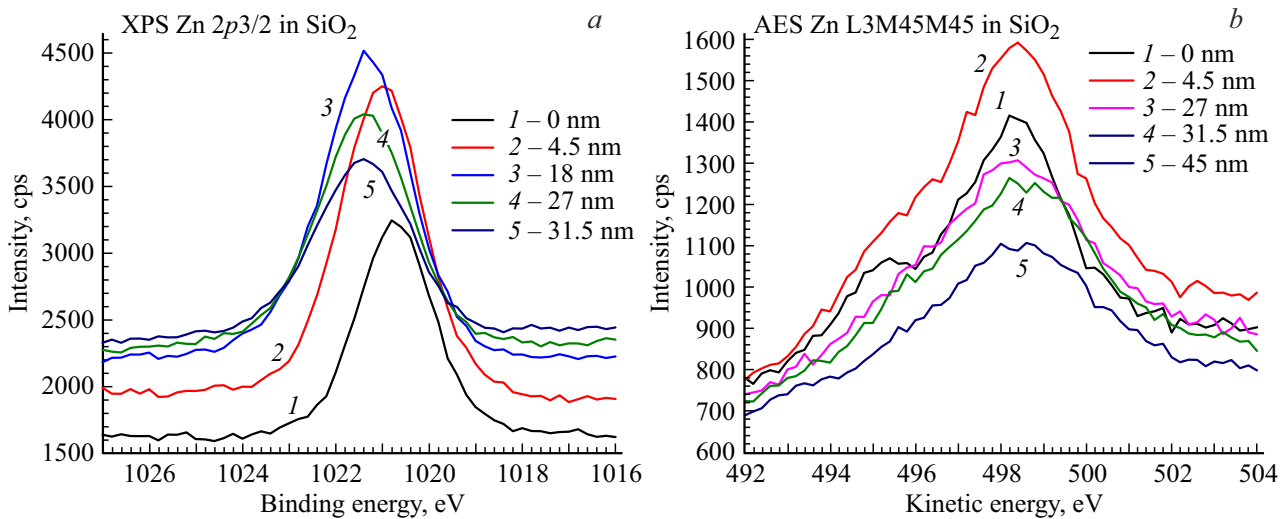


Рис. 6. XPS-спектры с профилированием по глубине для линии  $Zn2p_{3/2}$  (a) и AES-спектры для перехода  $Zn L3M45M45$  (b).

анализа. На нем можно различить (слева направо) Оже-уровень кислорода  $O^-KLL$ ; XPS-уровень кислорода  $O1s$ , слабый XPS-уровень углерода  $C1s$ , уровни XPS кремния  $Si2s$  и  $Si2p$  и XPS-уровень кислорода  $O2s$ .

На рис. 6, a представлен XPS-спектр для линии  $Zn2p_{3/2}$  в высоком разрешении. Из него следует, что на поверхности подложки максимуму XPS-сигнала соответствует энергия  $E_B = 1020.7$  eV. С ростом глубины анализа до 18 nm сигнал увеличивается и его максимум находится уже при энергии  $E_{cb} = 1021.3$  eV. При дальнейшем увеличении глубины анализа сигнал XPS уменьшается, а положение его максимума смещается при глубине анализа 31.5 nm до значения энергии связи  $E_B = 1021.5$  eV. Уменьшение энергии связи для линии  $Zn2p_{3/2}$  свидетельствует об изменении зарядового

состояния цинка в сторону увеличения его положительного значения, иначе говоря, в глубине подложки цинк находится в более окисленном состоянии, чем на поверхности.

На рис. 6, b представлены Оже-профили для перехода  $Zn L3M45M45$ . Из рисунка следует, что с ростом глубины анализа максимум сигнала вначале увеличивается от 0 nm (поверхность) до глубины 4.5 nm, а затем уменьшается по величине. Следует отметить, что энергетическое положение этого Оже-перехода  $Zn L3M45M45$  практически не изменяется с глубиной анализа и составляет  $E_{kin} = 498.4$  eV.

На рис. 7, a представлены XPS-спектры с профилированием по глубине для кислорода  $O1s$  в высоком разрешении. Из него следует, что на поверхности под-

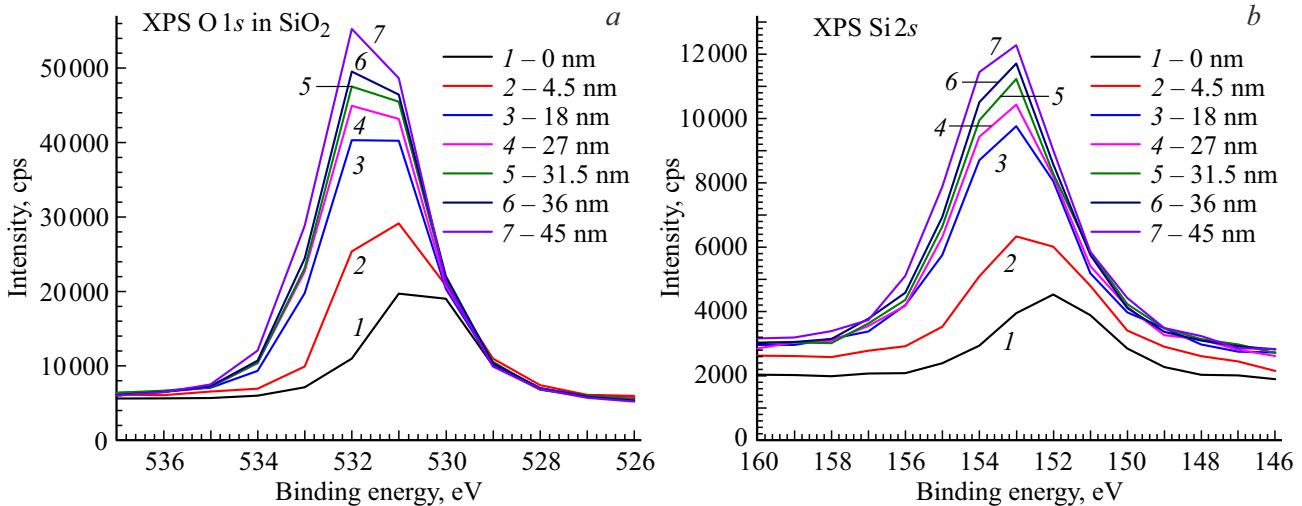


Рис. 7. XPS-спектры с профилированием по глубине для линий O1s (a) и Si2s (b).

ложки максимуму XPS-сигнала соответствует энергия  $E_B = 530.5$  eV. С ростом глубины анализа до 45 nm сигнал XPS увеличивается и положение его максимума смещается до значения энергии  $E_B = 531.8$  eV. Увеличение энергии связи для линии O1s свидетельствует об изменении зарядового состояния кислорода в сторону увеличения его положительного значения, иначе говоря, в глубине подложки кислород находится в более сильном ионизованном состоянии, чем на поверхности. Иначе говоря, если на поверхности имеется рыхлая структура с ненасыщенными связями, то в глубине матрицы оксида кремния связи уже насыщены и наблюдается равновесное состояние, соответствующее кварцу.

На рис. 7, b представлены XPS-спектры с профилированием по глубине для кремния Si2s в высоком разрешении. Из него следует, что на поверхности подложки максимуму XPS-сигнала соответствует энергия  $E_{св} = 152.0$  eV. С ростом глубины анализа до 45 nm сигнал XPS увеличивается и положение его максимума смещается до значения энергии  $E_B = 153.4$  eV. Увеличение энергии связи для линии Si2s свидетельствует об изменении зарядового состояния кремния в сторону увеличения его положительного значения, иначе говоря, в глубине подложки кремний находится в более окисленном состоянии, чем на поверхности. Другими словами, поскольку структура поверхности образца достаточно рыхлая с ненасыщенными связями, то в глубине матрицы оксида кремния связи уже насыщены и наблюдается равновесное состояние, соответствующее кварцу.

Концентрации элементов, рассчитанные по вышеприведенным обзорным XPS-спектрам, а также по другим обзорным спектрам для этой области на других глубинах, приведены в таблице.

Для определения профилей распределения концентрации элементов по глубине образца проводилась съемка их профилей с шагом 0.5 min при общем времени травления 7 min. По результатам данного измерения было определено, что максимуму Zn соответствует время

Концентрации элементов области анализа „1“, рассчитанные по обзорным спектрам до и после травления, и Оже-параметр (AP)  $\alpha' = E(2p_{3/2}) + E(L3M45M45)$  для Zn

Время травления, min	$d$ , nm	C1s at. %	O1s at. %	Si2s at. %	Zn2p3 at. %	$\alpha'$ , eV
0	0	37.5	40.5	11	9	2009.1 ± 0.4
0.5	4.5	14	52	25.8	1.5	2009.2 ± 0.4
1	9	2	58	31	1	2009.5 ± 0.4
1.5	13.5	0	61.5	31.5	0.5	2009.7 ± 0.5
2	18	0	62	32	2.0	2009.5 ± 0.5
2.5	22.5	0	63	32	2.5	2009.8 ± 0.5
3	27		64	32.5	3.0	2009.6 ± 0.5
3.5	31.5		63.5	32	4.5	2009.8 ± 0.4
4	36		65	32	2.5	2009.7 ± 0.5
4.5	40.5		65	33	2.0	2009.8 ± 0.5
5	45		66	33	1	2009.6 ± 0.4
5.5	49.5		66	33.5	0.5	2009.4 ± 0.5
6	54		67	33	0	
7	63		67	33	0	

травления 3.5 min, что соответствует глубине 31.5 nm (см. рис. 7). Затем изучили профили концентрации элементов в двух других областях образца. Времена травления в них выбрали следующие: 0.5, 2, 3, 3.5, 5, 7 min. Характер распределения элементов по глубине в этих областях поверхности образца значительно отличался от распределения в первой области (рис. 7). Так, в них на глубине 31.5 nm, (3.5 min травления), что соответствует максимуму концентрации Zn в первой области, отсутствует локальный максимум концентрации цинка, а содержание цинка в этих областях с увеличением времени травления (с глубиной образца) снижается намного медленнее, чем в первой области. Максимумы концентрации цинка в этих областях наблюдается вблизи поверхности, хотя общее содержание легирующей примеси цинка в

них такое же. Иначе говоря, по поверхности образца наблюдается неоднородность в распределении цинка.

Ориентируясь на Оже-параметр  $\alpha'$  и исходя из данных таблицы (правый столбец), следует отметить, что Zn находится в исследуемой пленке SiO<sub>2</sub> в зарядовом состоянии 1<sup>+</sup> или 2<sup>+</sup>. Иначе говоря, Zn в пленке находится в окисленном состоянии в смеси фаз Zn<sub>2</sub>O · ZnO. Для металлического цинка Zn<sup>0</sup> нами получено значение Оже-параметра  $\alpha' = 2013.7$  eV. В базе NIST [13] для ZnO приводятся значения Оже-параметра  $\alpha' = 2009.5 - 2011.0$  eV. Методом XRD для аналогичных образцов ранее нами было установлено [14], что в пленке SiO<sub>2</sub> образуются НК Zn с ориентацией (002) и/или НК фазы ZnO (101) со структурой вюрцита, а также НК ZnO (111) с кубической структурой цинковой обманки. Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера [15], составлял 50 nm.

### 3.3. Исследование вольт-амперных характеристик структур

На отожженных пленках оксида кремния, содержащих НК с фазой ZnO, были получены ВАХ с петлей гистерезиса при планарных электродах. Одна из таких характеристик представлена на рис. 9. На этом рисунке видно, что ВАХ имеет гистерезис при обеих полярностях приложенного к образцу напряжения. Поскольку исследования ВАХ проводили при комнатной температуре, то возможными механизмами переноса заряда в нашем случае могут быть токи, ограниченные объемным зарядом, прыжковая проводимость и механизм Пула–Френкеля [16]. Точное установление механизма переноса заряда в настоящее время затруднительно, поскольку требуются дополнительные исследования как самого материала, в частности, установления структуры уровней захвата в полученных пленках SiO<sub>2</sub> с примесью цинка, и их роли в формировании ВАХ полученных пленок с эффектом гистерезиса. Обращаем внимание что при уменьшении напряжения на образце ток уменьшается, принимая большие значения, чем при повышении напряжения. Это может указывать на то, что при увеличении напряжения происходит захват носителей заряда на рекомбинационные глубокие уровни, связанные с присутствием в образце Zn-содержащих кластеров.

### 3.4. Обсуждение

Проведенные эксперименты и результаты измерений подтверждают преобладающее влияние технологических методов и конкретных режимов осаждения активной среды мемристорных структур на их свойства. Даже в условиях вакуума проявляется внутренний механизм формирования неоднородного слоя, что может сильно сказываться на воспроизводимости и стабильности электрических параметров мемристоров. Одновременное применение AFM и XPS спектральных измерений их сравнение позволяют оценить состояние и видоизменение активной среды мемристоров.

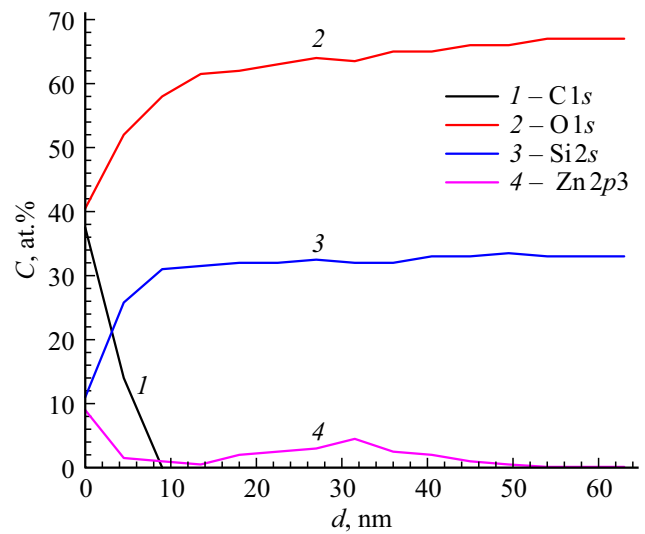


Рис. 8. Профили распределения элементов по глубине.

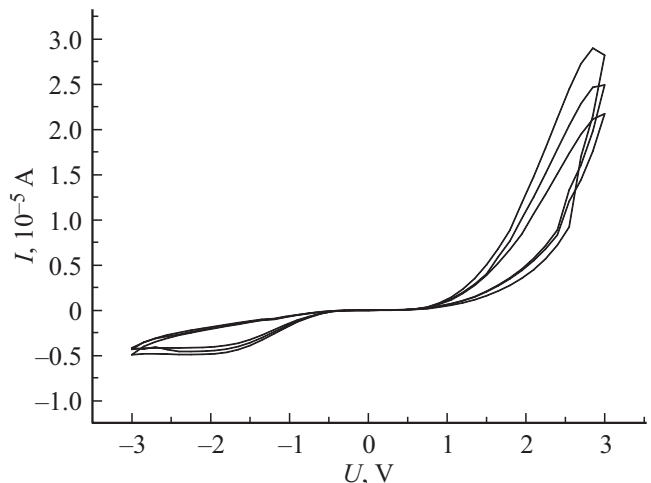


Рис. 9. ВАХ образцов с планарными контактами.

их зависимость от методов и режимов осаждения, использоваться при поиске оптимальных технологических условий.

Можно попытаться улучшить стабильность активной среды мемристоров, используя низкотемпературный (до 300°C) отжиг в инертных/нейтральных или активных (окислительных или восстановительных) средах. Необходимо исследовать влияние на структуру активной среды мемристора отклонений от ее стехиометрического состава и легирование примесями, позволяющими создавать дополнительные вакансии кислорода, которые, как известно из большинства литературных работ, являются основным фактором, формирующим проводящий канал (филамент), определяющий работу мемристора. Возможно также применение электродов из металлов, являющихся геттерами кислорода, что также будет способствовать генерации вакансий кислорода в приповерхностном слое активной среды мемристора. Для нанесе-

ния самих слоев активной среды мемристоров с нашей точки зрения наиболее перспективным может оказаться метод магнетронного реактивного распыления, дающий равномерное распределение элементов по поверхности образца и хорошую воспроизводимость параметров осажденных слоев.

Необходимо отметить, что многие технологические методы нанесения пленок связаны с высокоэнергетическим воздействием электронного и ионного облучения на получаемые слои в процессе их формирования. В этом плане возможно также применение метода ионного легирования для имплантации различных примесей, в частности, цинка. На основе теории проводящих каналов можно заключить, что они могут образовываться уже в процессе изготовления мемристоров. Модификация этих филаментов до их формовки может производиться с помощью облучения активной среды мемристора быстрыми тяжелыми ионами [17], поскольку как известно, такое облучение приводит к удлинению в направлении облучения металлических и металлоокисных (реже) наночастиц в различных твердотельных подложках [18]. Такое облучение может дать дополнительный положительный эффект при формировании проводящих филаментов в металлоокисных пленках активной среды ReRAM-устройствах памяти.

#### 4. Выводы

1. Методом электронно-лучевого испарения и последующего отжига в окислительной атмосфере получены пленки  $\text{SiO}_2$  с примесью цинка толщиной 100–120 нм.

2. После напыления слоя цинка на поверхности образцов зафиксированы Zn-содержащие частицы с высотой в среднем около 25 нм и с размером в плоскости около 100 нм.

3. После отжига структуры в окислительной среде при 400°C в течение 30 мин высота частиц на поверхности пленки уменьшилась до 12 нм, а их размер в плоскости увеличился до 100–200 нм.

4. Кластеры на поверхности образца состоят из двуокиси кремния, содержащей примесь цинка.

5. На поверхности пленки после отжига в режиме Кельвин-моды зафиксированы частицы металлического цинка со средним размером 166 нм.

6. XPS/AES-исследования показали, что как на поверхности пленки оксида кремния, так и в ее глубине, цинк находится в окисленном состоянии в той или иной степени.

7. Для пленок оксида кремния с примесью цинка, отожженных при 400°C, получены ВАХ с эффектом гистерезиса.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по проведению фундаментальных научных исследований

по теме „Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления“ № FNEF-2022-0003 и частично исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ в НИТУ „МИСиС“ в рамках проекта № 075-15-2021-696.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart. Memristive devices for computing. *Nature Nanotechnology. Supplementary Information* (2013). [www.nature.com/naturenanotechnology](http://www.nature.com/naturenanotechnology).
- [2] S.K. Tripathi, R. Kaur, M. Rani. *Solid State Phenomena* **222**, 67 (2015).
- [3] Advances in Memristors, Memristive Devices and Systems / Ed. S. Vaidyanathan, C. Volos. In: *Studies in Computational Intelligence* Springer Ser. **701** (2017).
- [4] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, A. Lacaita. *IEEE Trans. Electron Dev.* **56**, 186 (2009).
- [5] M.H. Lee, K.M. Kim, G.H. Kim, J.Y. Seok, S.J. Song, J.H. Yoon, C.S. Hwang. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 152909 (2010).
- [6] W. He, H. Sun, Y. Zhou, K. Lu, K. Xue, X. Miao. *Sci. Rep.* **7**, 10070 (2017).
- [7] C.W. Litton, T.C. Collins, D.S. Reynolds. *Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application*. Wiley, Chichester (2011). 386 p.
- [8] K.-C. Chang, T.-M. Tsai, R. Zhang, T.-C. Chang, K.-H. Chen, J.-H. Chen, T.-F. Young, J.C. Lou, T.-J. Chu, C.-C. Shih, J.-H. Pan, Y.-T. Su, Y.-E. Syu, C.-W. Tung, M.-C. Chen, J.-J. Wu, Y. Hu, S.M. Sze. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 083509 (2013).
- [9] J.-S. Huang, W.-C. Yen, S.-M. Lin, C.-Y. Lee, J. Wu, Z.M. Wang, T.-S. Chin, Y.-L. Chueh. *J. Mater. Chem. C* **2**, 4401 (2014).
- [10] C.Y. Jiang, X.W. Sun, G.Q. Lo, D.L. Kwong, J.X. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 263501 (2007).
- [11] C. Li, Y. Yang, X.W. Sun, W. Lei, X.B. Zhang, B.P. Wang, J.X. Wang, B.K. Tay, J.D. Ye, G.Q. Lo, D.L. Kwong. *Nanotechnology* **18**, 135604 (2007).
- [12] Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute (<http://www.gwyddion.com>).
- [13] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1. <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [14] V.V. Privezentsev, A.P. Sergeev, A.A. Firsov, E.E. Yakimov, D.V. Irzhak. *Crystallography Rep.* **66**, 6, 1090 (2021).
- [15] *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* / Ed. J. Chastain. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota (1996).
- [16] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973), 416 с.
- [17] C. D'Orleans, J. Stoquert, C. Estourne's, C. Cerruti, J. Grob, J. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet. *Phys. Rev. B* **67**, 220101R (2003).
- [18] F.F. Komarov, O.A. Milchanin, V.A. Skuratov, M.A. Mokhovikov, A. Janse Van Vuuren, J.N. Neethling, E. Wendler, L.A. Vlasukova, I.N. Parkhomenko, B.N. Yuvchenko. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics* **80**, 160 (2016).

Редактор К.В. Емцев