

06;07;09

## Катодолюминесценция слоев $\text{TiO}_2$ , полученных методом молекулярного наслаивания

© А.П. Барабан, А.А. Селиванов, В.А. Дмитриев, А.В. Дрозд, В.Е. Дрозд<sup>¶</sup>

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup>E-mail: vedrozdz@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 11 декабря 2018 г.

Принято к публикации 17 декабря 2018 г.

Использование метода локальной катодолюминесценции структур  $\text{Si-TiO}_2$  и  $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2$  способствует ответу на вопрос о природе центров, влияющих на работу мемристоров. Применение этого метода позволило установить, что электроформовка приводит к появлению во внешней части слоя  $\text{TiO}_2$ , отличающегося высокой концентрацией дефектов, люминесценции в спектральном диапазоне 250–400 nm. Это позволяет сделать заключение о формировании резкой межфазовой границы между диэлектрическими слоями, получить качественную оценку коэффициента поглощения слоя  $\text{TiO}_2$  и оценить ширину его запрещенной зоны ( $\sim 3.3$  eV для данной технологии формирования окисного слоя).

DOI: 10.21883/PJTF.2019.06.47491.17637

Одним из актуальных направлений в современной твердотельной электронике является исследование механизмов функционирования мемристоров — пассивных элементов, сопротивление которых зависит от прошедшего через них заряда [1–6]. Как наиболее перспективные в качестве активного слоя мемристора рассматриваются оксиды титана, представляющие собой фазу переменного состава. Существование непрерывного гомологического ряда оксидов от  $\text{TiO}$  до  $\text{TiO}_2$  обеспечивает возможность плавного изменения электрического сопротивления оксида. Очень важным при этом является правильный выбор технологии получения слоев необходимого качества, которая позволит целенаправленно управлять составом, толщиной, структурой и свойствами синтезированных слоев. Этому требованию удовлетворяет технология молекулярного наслаивания (МН), за рубежом известная как atomic layer deposition. Метод МН позволяет синтезировать имеющие предельно высокую плотность и сплошность сверхтонкие пленки с заданной точностью в один моноатомный слой [7,8].

Ранее нами была продемонстрирована возможность эффективного исследования диэлектрических слоев при использовании структур кремний–двухслойный диэлектрик люминесцентными методами [9,10].

В настоящей работе использован метод локальной катодолюминесценции (КЛ) для характеристики слоев  $\text{TiO}_2$ , полученных методом МН, включая оценку ширины запрещенной зоны слоев  $\text{TiO}_2$  и получение информации о процессе электроформовки (воздействие сильного электрического поля с напряженностью порядка 1 MV/cm), которая является необходимым этапом формирования стабильного элемента памяти (мемристора).

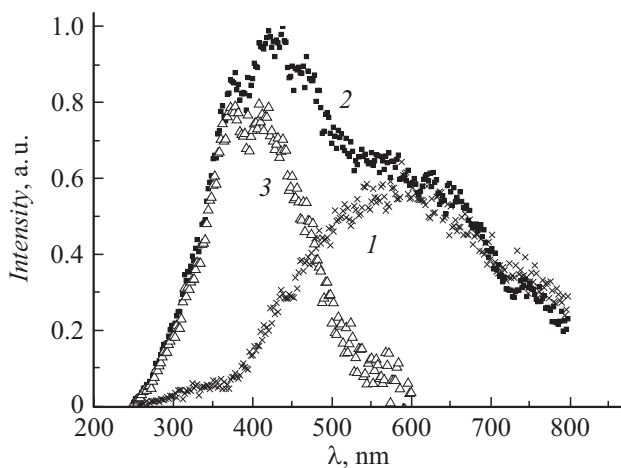
Рост пленок  $\text{TiO}_2$  осуществлялся при температуре подложки 200°C на монокристаллических крем-

ниевых пластинах *p*-типа (концентрация акцепторов  $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) и на пластинах с термическим слоем  $\text{SiO}_2$  (окисление в „сухом“ кислороде при 1000°C, толщина окисла 40 nm) с использованием следующих реагентов: тетраакс(диметиламино)титана  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$  и воды. Толщина диэлектрических слоев определялась эллипсометрически на длине волны 632.8 nm. Неоднородность пленок по толщине не превышала 0.3 nm. Качество синтезированных структур контролировалось методами сканирующей электронной и ионной микроскопии, рентгеновского микроанализа. По данным рентгеновского микроанализа полученные пленки по составу представляли собой стехиометрический диоксид титана  $\text{TiO}_2$ .

Для реализации метода КЛ использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации катодолюминесценции Gatan Mono CL3+. Регистрация спектров КЛ проводилась в диапазоне 250–800 nm в режиме непрерывного сканирования электронным пучком поверхности образца. Каждый спектр регистрировался на новом месте образца. Ширина области сканирования 30  $\mu\text{m}$ , время регистрации одной точки на спектре 1 s, спектральное разрешение 2 nm, энергия электронов, возбуждающих люминесценцию, была равна 5, 10, 15 keV, ток пучка составлял 2–11 nA.

Спектры отражения измерялись на спектрофотометре Lambda 1050 с аналитическим модулем — 150 mm интегрирующей сферой. При этом использовались слои  $\text{TiO}_2$ , толщина которых исключала наличие первого интерференционного минимума в пределах диапазона измерений (250–800 nm).

Процесс электроформовки проводился в системе электролит–диэлектрик–полупроводник, в которой в качестве полевого электрода используется 1N водный раствор сульфата натрия. Данная система позволяла контролируемым образом реализовать инжекцию

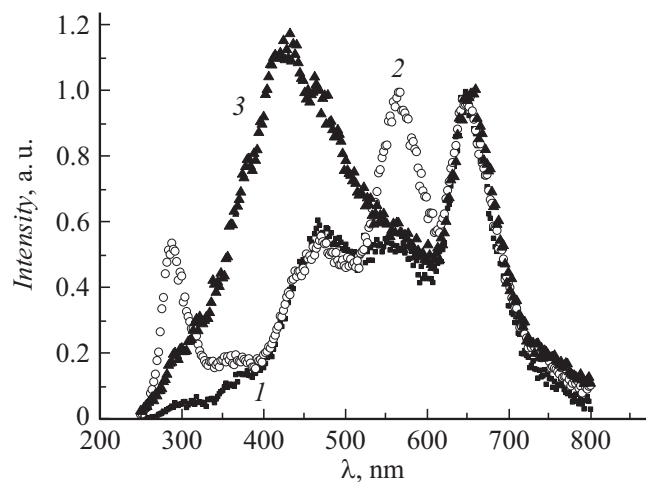


**Рис. 1.** Спектры КЛ структуры Si–TiO<sub>2</sub> (20 nm) (1), структуры Si–TiO<sub>2</sub> (20 nm), подвергнутой предварительной электроформовке (2), полученные при энергии 5 keV и токе 5 nA. 3 — разность этих спектров.

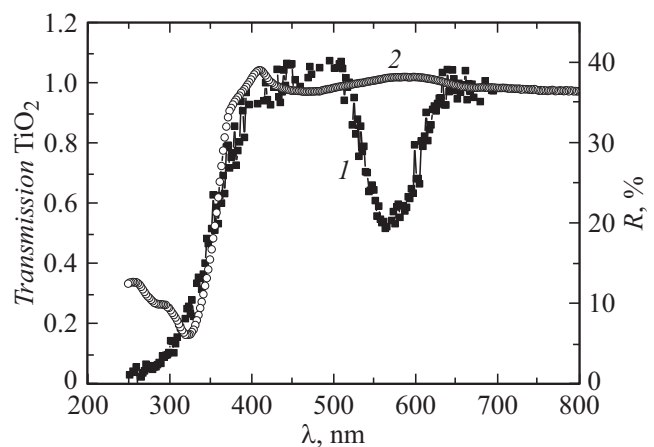
электронов из полевого электрода в диэлектрический слой и протекание электронного тока, а также осуществить его существенную модификацию, не вызывая деструктирующего пробоя [11]. Критерием осуществления процедуры электроформовки служила возможность реализации резистивных переключений в структуре диэлектрик–полупроводник после полевого воздействия.

При исследовании методом КЛ структур Si–TiO<sub>2</sub> (рис. 1) и Si–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> были установлены пропорциональность интенсивности КЛ плотности тока и отсутствие зависимости вида спектрального распределения от плотности тока, толщины слоя TiO<sub>2</sub> и энергии возбуждающих электронов. В случае структур Si–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> даже при энергии возбуждения КЛ 5 keV в спектре можно выделить полосы излучения, характерные для слоев SiO<sub>2</sub>, и элементы спектра КЛ слоя TiO<sub>2</sub> (интенсивность спектра КЛ от кремниевой подложки в этой области энергий пренебрежимо мала [12]). Для более детального рассмотрения особенностей люминесценции слоистого диэлектрика сопоставим нормированный (на интенсивность полосы люминесценции с максимумом при 650 nm) спектр КЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> с нормированным спектром, полученным вычитанием спектра КЛ структуры Si–TiO<sub>2</sub> из спектра КЛ структуры Si–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (рис. 2). Из рисунка видно, что нанесение слоя TiO<sub>2</sub> не приводило к появлению дополнительных полос излучения в спектре КЛ слоистого диэлектрика (это указывало на формирование достаточно совершенной межфазовой границы между двумя диэлектрическими слоями), а сопровождалось уменьшением интенсивности люминесценции от слоя SiO<sub>2</sub> в полосе 2.3 eV (539 nm) и в УФ-области спектра. Последнее обстоятельство связано с поглощением излучения, выходящего из слоя SiO<sub>2</sub>, в слое TiO<sub>2</sub>. Это позволило, соглас-

но подходу, приведенному в работе [10], установить качественную зависимость коэффициента пропускания слоя TiO<sub>2</sub>, полученного методом МН (рис. 3). На этом же рисунке приведен спектр отражения структуры Si–TiO<sub>2</sub>. Отсутствие зависимости вида данного спектра от угла падения света позволило связать наблюдаемое в УФ-области значительное уменьшение коэффициента отражения света от кремниевой подложки с поглощением падающего излучения в слое TiO<sub>2</sub>. Как видно из рис. 3, полученная зависимость в УФ-области спектра полностью согласуется с рассчитанным на основе измерений спектров КЛ коэффициентом пропускания слоя TiO<sub>2</sub>. Это подтвердило возможность оценки коэффициента поглощения по данным измерений спектров КЛ и позволило оценить ширину запрещенной зоны



**Рис. 2.** Разность спектров КЛ структур Si–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> и Si–TiO<sub>2</sub> (1), спектры КЛ структур Si–SiO<sub>2</sub> (2) и Si–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> после формовки (3), полученных при энергии 5 keV и токе пучка 5 nA. Толщина слоев TiO<sub>2</sub> составляет 28 nm, SiO<sub>2</sub> — 40 nm.



**Рис. 3.** Коэффициент пропускания слоя TiO<sub>2</sub> (толщина слоя 20 nm), рассчитанный на основе КЛ-измерений (1), и спектр отражения структуры Si–TiO<sub>2</sub> с толщиной окисного слоя 18 nm (2).

полученного методом МН слоя  $\text{TiO}_2$ :  $\sim 3.3$  eV (372 nm). Наблюдаемое существенное поглощение пленкой проходящего излучения в области энергий 2.2 eV (564 nm) может быть результатом наличия в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$  локализованных электронных состояний.

На рис. 1 приведен спектр КЛ структуры Si– $\text{TiO}_2$  после полевого воздействия (электроформовки) в системе электролит–диэлектрик–полупроводник. Полевое воздействие существенным образом модифицирует окисный слой, что находит отражение в появлении в спектре КЛ люминесценции в области 250–375 nm, т. е. в энергетическом диапазоне, превышающем ширину запрещенной зоны исходного слоя  $\text{TiO}_2$ . Наблюдаемое изменение спектра КЛ, по нашему мнению, связано с трансформацией исходного слоя  $\text{TiO}_2$  в двухслойный диэлектрик, содержащий сформировавшиеся центры люминесценции во внешней части окисного слоя. Необходимо отметить, что именно во внешний слой происходит инжекция электронов во время полевого воздействия (электроформовки) на структуру Si– $\text{TiO}_2$ . Высказанное предположение подтверждается спектрами КЛ структур Si– $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$ , подвергнутых полемому воздействию (рис. 2). Результаты, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что процесс полевого воздействия наряду с формированием дополнительных центров люминесценции в области 250–400 nm приводит к гашению люминесценции  $\text{SiO}_2$  в УФ-области спектра. Это находится в согласии со сделанным предположением о том, что электроформовка приводит к трансформации слоя  $\text{TiO}_2$  в двухслойный диэлектрик. Внутренний слой аналогичен по своим свойствам исходному слою  $\text{TiO}_2$  и объясняет поглощение в УФ-области спектра, что указывает на его значительную толщину по сравнению с внешним слоем. Внешний слой характеризуется наличием высокой концентрации дефектов — центров люминесценции — и может иметь большую ширину запрещенной зоны. В качестве гипотезы можно предположить, что данными центрами люминесценции являются вакансии кислорода, образующиеся в результате полевого воздействия. В пользу этого предположения свидетельствует использование подобных дефектов в моделях, описывающих эффект резистивного переключения и мемристорных элементов памяти [13,14].

Таким образом, использование метода КЛ позволило выявить особенности процесса электроформовки и оценить ширину запрещенной зоны слоев  $\text{TiO}_2$ , полученных методами молекулярного наслаивания.

Авторы выражают благодарность С.А. Кукушкину за плодотворное обсуждение материалов работы.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ „Междисциплинарный центр по направлению нанотехнологии“, „Инновационные технологии композитных наноматериалов“, „Оптические и лазерные методы исследования вещества“.

## Список литературы

- [1] Robertson J., Wallace R.M. // Mater. Sci. Eng. R. 2015. V. 88. P. 1–41.
- [2] Thompson T.L., Yates J.T. // New Photochem. Process. Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4428–4453.
- [3] Wong W.K., Malati M.A. // Solar Energy. 1986. V. 36. P. 163–168.
- [4] Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. // Nature. 2008. V. 453. P. 80–83.
- [5] Yoshida C., Tsunoda K., Noshiro H., Sugiyama Y. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 223510.
- [6] Ярмаркин В.К., Шульман С.Г., Леманов В.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 10. С. 1767–1774.
- [7] Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M. // Chem. Vap. Deposition. 2015. V. 21. P. 216–240.
- [8] Drozd V.E., Baraban A.P., Nikiforova I.O. // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 83. P. 583–586.
- [9] Барабан А.П., Дмитриев В.А., Прокофьев В.А., Дрозд В.Е., Филатова Е.О. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 7. С. 10–16.
- [10] Baraban A.P., Dmitriev V.A., Drozd V.E., Prokofiev V.A., Samarin S.N., Filatova E.O. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 055307 (1–5).
- [11] Барабан А.П., Булавинов В.В., Трошихин А.Г. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 18. С. 27–30.
- [12] Baraban A.P., Dmitriev V.A., Petrov Yu.V., Timofeeva K.A. // Semiconductors. 2013. V. 47. N 13. P. 1711–1714.
- [13] Choi B.J., Jeong D.S., Kim S.K., Rohde C., Choi S., Oh J.H., Kim H.J., Hwang C.S., Szot K., Waser R., Reichenberg B., Tiedke S. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 033715.
- [14] Strukov D.B., Williams R.S. // Appl. Phys. A. 2009. V. 94. P. 515–519.