

### Аннотация

В научно-квалификационной работе рассмотрен вопрос о методике формирования и свойствах тонкоплёночных слоёв нестехиометрических оксидов переходных металлов  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$  ( $x < 2$ ) и  $\text{TaO}_y$  ( $y < 2.5$ ) для устройств резистивной памяти. Данные нестехиометрические оксиды являются наиболее перспективными, но в отличие от стехиометрических, практически не изучены. Поэтому исследование свойств этих оксидов является актуальной задачей. В работе исследована возможность формирования нестехиометрических оксидов методом ионно-лучевого распыления-осаждения.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен химический состав оксидов, синтезированных в различных экспериментальных условиях. Из спектров валентной зоны установлено, что уменьшение концентрации кислорода в плёнках приводит к появлению состояний в запрещённой зоне нестехиометрических оксидов. Изучение методами спектральной эллипсометрии показало, что для оптических констант  $(n, k)$  нестехиометрических оксидов  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$  существует резкая граница по химическому составу « $x$ ». До величин  $x < 1.8$  поведение оптических констант подобно металлам и описываются моделью Лоренца-Друде. При  $x > 1.8$  дисперсионные зависимости оптических констант имеют вид типичный для диэлектриков и подчиняются модели Коши. Была получена зависимость, позволяющая определять состав выращенных плёнок при помощи эллипсометрических измерений, не прибегая к использованию рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При помощи высокоразрешающей электронной микроскопии было изучено влияние локальных термических отжигов на кристаллизацию нестехиометрических и стехиометрических плёнок. Определены различия в процессах кристаллизации и последовательности образования кристаллических фаз. Исследована зависимость проводимости нестехиометрического оксида  $\text{HfO}_x$  от состава  $x$ . Установлено, что в области  $x \approx 1.8$  происходит резкое изменение проводимости ( $10^{10}$  раз).

Таким образом, была установлена взаимосвязь между условиями роста и химическим составом, структурой, оптическими и электрическими свойствами плёнок нестехиометрических оксидов металлов. Данные исследования позволят лучше понять процессы, происходящие в активном слое ячеек памяти ReRAM, что поможет оптимизировать технологию их изготовления и улучшить их характеристики.

**Исполнитель (Ф.И.О.):** Герасимова Алина Константиновна

**Наименование выпускной научно-квалификационной работы:** Формирование тонкоплёночных слоёв нестехиометрических оксидов металлов для устройств резистивной памяти и исследование их структурных и электрофизических свойств.

**Цель:** Исследовать возможность формирования тонкоплёночных слоёв нестехиометрических оксидов переходных металлов  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$  и  $\text{TaO}_x$  для устройств резистивной памяти методом ионно-лучевого распыления-осаждения и определить влияние парциального давления кислорода в зоне роста на химический состав, структуру, оптические и электрические свойства формируемых слоёв.

**Методы исследования:** изучение методом XPS влияния парциального давления кислорода в зоне роста на химический состав оксидов металлов, сформированных методом *IBSD*; изучение зависимости оптических свойств нестехиометрических оксидов  $\text{MO}_x$  от параметра « $x$ »; изучение локальной кристаллизации плёнок нестехиометрических оксидов методом *ТЕМ*; изучение влияния параметра « $x$ » на проводимость оксидов  $\text{MO}_x$ ; разработка методики создания слоёв оксидов металлов  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$  и  $\text{TaO}_x$  методом ионно-лучевого распыления-осаждения применительно к созданию ячеек *ReRAM* памяти.

**Научная новизна:** Впервые были исследованы оптические свойства нестехиометрических оксидов переходных металлов выращенных методом ионно-

лучевого распыления-осаждения. Обнаружено существование резкой границы в оптических свойствах по химическому составу оксида. Получена зависимость, позволяющая определять состав выращенных плёнок при помощи эллипсометрических измерений не прибегая к использованию рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Впервые исследована кристаллизация электронным лучом плёнок нестехиометрических оксидов переходных металлов. Впервые была использована локальная электронно-стимулированная кристаллизация для моделирования процессов происходящих в области филамента при формовке и переключениях мемристорных структур.

**Теоретическая и практическая значимость исследования:** Установлена взаимосвязь между условиями роста и химическим составом, структурой, оптическими и электрическими свойствами плёнок нестехиометрических оксидов металлов. Данные исследования позволят лучше понять процессы, происходящие в активном слое ячеек памяти ReRAM, что поможет оптимизировать технологию их изготовления и улучшить их характеристики.

**Область применения:** Результаты исследования могут быть применены при разработке резистивной памяти и отработке технологии роста нестехиометрических оксидов методом ионно-лучевого распыления-осаждения.

**Список ключевых слов:** нестехиометрические оксиды, электронно-лучевая кристаллизация, спектральная эллипсометрия, вакансии кислорода, филамент ReRAM, XPS, HR-TEM.

#### **Публикации по теме НКР:**

##### **Статьи в рецензируемых научных журналах:**

1. VA Voronkovskii, VS Aliev, AK Gerasimova, DR Islamov, Conduction mechanisms of TaN/HfO<sub>x</sub>/Ni memristors, Materials Research Express 6(7), 2019, p.076411 [5 апреля 2019].
2. AK Gerasimova, VS Aliev, VN Kruchinin, IA Badmaeva, VA Voronkovskii and SG Bortnikov, Optical properties of HfO<sub>x</sub> (x<2) films grown by ion beam sputtering-deposition method, Materials Research Express 6(1), 2018, p.016423. [26 октября 2018].
3. VA Gritsenko, YN Novikov, TV Perevalov, VN Kruchinin, VS Aliev, AK Gerasimova, SB Erenburg, SV Trubina, KO Kvashnina, IP Prosvirin, M Lanza, Nanoscale Potential Fluctuations in Zirconium Oxide and the Flash Memory Based on Electron and Hole Localization, Advanced Electronic Materials 4(9), 2018, p.1700592. [сентябрь 2018]
4. В.А. Гриценко, Т.В. Перевалов, В.А. Володин, В.Н. Кручинин, А.К. Герасимова, И.П. Просвирин, Строение и электронная структура нестехиометрического обогащенного металлом ZrO<sub>x</sub>, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики (ЖЭТФ) 108(4), 2018, стр. 230 – 235. [25 августа 2018]
5. VA Gritsenko, VA Volodin, TT Perevalov, VN Kruchinin, AK Gerasimova, VSh Aliev, IP Prosvirin, Nanoscale Potential Fluctuations in Nonstoichiometric Tantalum Oxide, Nanotechnology 29(42), 2018, p.425202. [15 августа 2018]
6. VA Gritsenko, TV Perevalov, VA Volodin, VN Kruchinin, AK Gerasimova, IP Prosvirin, Atomic and Electronic Structures of Metal-Rich Noncentrosymmetric ZrO<sub>x</sub>, JETP Letters 108(4), 2018, p.226-230. [01 августа 2018]
7. VN Kruchinin, VA Volodin, TV Perevalov, AK Gerasimova, V Sh Aliev, VA Gritsenko, Optical Properties of Nonstoichiometric Tantalum Oxide TaO<sub>x</sub> (x < 5/2) According to Spectral-Ellipsometry and Raman-Scattering Data, Optics and Spectroscopy 124(6), 2018, p.808-813. [01 июня 2018]

8. TV Perevalov, VA Gritsenko, AA Gismatulin, VA Voronkovskii, AK Gerasimova, V Sh Aliev, IA Prosvirin, Electronic structure and charge transport in nonstoichiometric tantalum oxide, *Nanotechnology* 29(26), 2018, p.264001. [3 мая 2018]
9. В.Н. Кручинин, В.А. Володин, Т.В. Перевалов, А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко, Оптические свойства нестехиометрического оксида тантала TaOx ( $x < 5/2$ ) по данным спектроскопии и комбинационного рассеяния, *Оптика и спектроскопия* 124(6), 2018, стр.777-782. [10 февраля 2018]
10. VA Voronkovskii, VS Aliev, AK Gerasimova, DR Islamov, Influence of HfO x composition on hafnium oxide-based memristor electrical characteristics, *Materials Research Express* 5(1), 2018, p. 016402. [4 января 2018]
11. VS Aliev, AK Gerasimova, VN Kruchinin, VA Gritsenko, IP Prosvirin, IA Badmaeva, The atomic structure and chemical composition of HfOx ( $x < 2$ ) films prepared by ion-beam sputtering deposition, *Materials Research Express* 3(8), 2016, p. 085008. [4 августа 2016]
12. VN Kruchinin, V Sh Aliev, AK Gerasimova, VA Gritsenko, Optical properties of nonstoichiometric ZrOx according to spectroellipsometry data, *Optics and Spectroscopy* 121(2), 2016, p.241-245. [01 августа 2016]
13. В.Н. Кручинин, В.Ш. Алиев, А.К. Герасимова, В.А. Гриценко, Оптические свойства нестехиометрического ZrOx по данным спектроскопии , *Оптика и спектроскопия* 121(2), 2016, стр. 260-265. [24 марта 2016]

#### **Тезисы и труды конференций:**

1. А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.Н. Кручинин, И.А. Бадмаева, "Исследование оптических свойств плёнок оксида циркония нестехиометрического состава", Сборник тезисов XV Международной школы-семинара "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах"(ЭДС – 2018), Барнаул - Белокуриха, 10-15 Сентября 2018, стр.90-91.
2. А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.Н. Кручинин, И.А. Бадмаева, "Исследование пространственной неоднородности пленок HfOx и TaOx", Сборник тезисов XV Международной школы-семинара "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах"(ЭДС – 2018), Барнаул - Белокуриха, 10-15 Сентября 2018, стр.86-87.
3. Воронковский В.А., Алиев В.Ш., Герасимова А.К., Исламов Д.Р., "О влиянии состава плёнок оксида гафния на электрофизические свойства мемристоров TaN/HfOx/Ni", Тезисы докладов XIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН 2-6 октября 2017, стр.388.
4. Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Воронковский В.А., Кручинин В.Н., "Оптические свойства плёнок HfOx( $x < 2$ ) выращенных методом ионно-лучевого распыления-осаждения", Тезисы докладов XIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, 2-6 октября 2017, стр.79.
5. А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.А. Воронковский, В.Н. Кручинин, В.А. Гриценко, "Влияние атомной структуры и состава плёнок HfOx( $x < 2$ ) на параметры резистивной памяти на их основе", XI Конференция и X Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ 2016», Новосибирск, Сентябрь, 12-15, 2016. (Устный доклад на российской конференции, <http://www.isp.nsc.ru/silicon2016/>)

6. В.Ш. Алиев, В.А. Воронковский, И.А. Бадмаева, С.Г. Бортников, А.К. Герасимова, "Исследование электрофизических свойств мемристоров со структурой TaN/HfO<sub>x</sub>/Ni", XIV международная школа-семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах"(ЭДС – 2016) , Барнаул, Сентябрь, 12-17, 2016 (Устный доклад на российской конференции).
7. В.Ш. Алиев, А.К. Герасимова, В.Н. Кручинин, И.А. Бадмаева, "Оптические свойства плёнок HfO<sub>x</sub>( $x < 2$ ) выращенных методом ионно-лучевого распыления-осаждения", XIV международная школа-семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах"(ЭДС – 2016) , Барнаул, Сентябрь, 12-17, 2016 (Стендовый доклад на российской конференции).
8. В.Ш. Алиев, А.К. Герасимова, В.Н. Кручинин, И.А. Бадмаева, "Исследование оптических свойств пленок оксида циркония нестехиометрического состава", XV-я международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике, Аршан, Республика Бурятия, 18 – 24 июля , 2016 (Стендовый доклад на международной конференции).
9. В.Ш. Алиев, И.А. Бадмаева, С.Г. Бортников, В.А. Воронковский, А.К. Герасимова, "Мемристоры на основе пленок нестехиометричного оксида гафния", XII-я международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, 14-16 июня, 2015 (Стендовый доклад на российской конференции).
10. В.Ш. Алиев, И.А. Бадмаева, С.Г. Бортников, А.К. Герасимова, "Стохастический резонанс в пленках VO<sub>2</sub>", XII-я международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, 14-16 июня, 2015 (Стендовый доклад на российской конференции).
11. Алиев В.Ш., Бортников С.Г., Бадмаева И.А., Герасимова А.К., "Исследование свойств пленок диоксида ванадия для детектирования ИК-излучения и слабых электрических сигналов", II Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы", Улан-Удэ, 15 – 17 мая, 2014 (Стендовый доклад на российской конференции).
12. А.К. Герасимова, В.А. Воронковский, В.Ш. Алиев, " Моделирование процессов резистивного переключения в ReRAM на основе HfO<sub>x</sub> с использованием локальной электронно-стимулированной кристаллизации", Сборник тезисов 21 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 25-29 Ноября 2019, стр.105