ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Динамика парамагнитных центров в оксиде гафния в процессе электронно-лучевого напыления

Е.А. Константинова,^{1, *} А.В. Королева,¹ А.В. Павликов,¹ Е.В. Кытина,¹ А.С. Ильин,¹ М.Н. Мартышов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 28.11.2024; после доработки 01.01.2025; подписана в печать 15.01.2025)

Обладающий высокой диэлектрической проницаемостью оксид гафния представляет интерес для использования в качестве мемристоров в электронике. В данной работе впервые выполнен сравнительный анализ типа и основных характеристик парамагнитных центров в серии образцов, которые прошли последовательные стадии синтеза: от исходного образца-мишени до пленки на подложке. Установлено, что основным типом дефектов в исследуемых материалах являются кислородные вакансии с неспаренным электроном (F⁺-центры). Обнаружено, что в процессе распыления мишени (кристаллического оксида гафния) концентрация F⁺-центров уменьшается, вероятно, в процессе перезарядки. Установлено, что в напыленной пленке оксида гафния концентрация F⁺-дефектов возрастает на порядок величины. Обнаруженный экспериментальный факт объясняется неупорядоченной (аморфной) структурой пленки.

PACS: 77.55.+f, 61.72.Ji. УДК: 538.9, 537.6 УДК: 538.9, 537.6

Ключевые слова: оксид гафния, морфология, электронный парамагнитный резонанс, парамагнитные центры.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.80.2530501

ВВЕДЕНИЕ

Оксид гафния (HfO₂) относят к так называемым к-диэлектрикам с высокой диэлектрической проницаемостью и широкой запрещенной зоной [1, 2]. В последние годы он активно исследуется в качестве мемристора [3-6], диэлектрика в транзисторах [7]. Для всех указанных применений необходимо прецизионно контролировать электронные свойства HfO₂. Например, при использовании оксида гафния в качестве мемристора основную роль играют вакансии кислорода, которые выстраиваются в проводящие филаменты, меняющие свою конфигурацию при электрическом переключении. При подаче напряжения филаменты вырастают, перестраиваются и изменяют электрические свойства оксида гафния. В случае диэлектрика в транзисторах важно получать хорошие диэлектрические свойства и избегать появления различного рода дефектов, повышающих проводимость и ухудшающих диэлектрическую проницаемость. Таким образом, в определении электронных свойств оксида гафния значимую роль играют дефекты. Основными дефектами в оксиде гафния являются вакансии кислорода и гафния. В структуре оксида гафний окружен 8 атомами кислорода, а кислород — 3 или 4 атомами гафния [8, 9]. В связи с этим энергия образования вакансии кислорода гораздо ниже энергии образования вакансии гафния, поэтому первые возникают с гораздо большей вероятностью. Энергетические состояния вакансий кислорода интенсивно исследовались методами квантово-химического моделирования [10], фотоэлектронной спектроскопии [10], оптического поглощения [11] и люминесценции [12]. Установлено, что дефекты в оксиде гафния ответственны за полосу синего свечения с энергией 2.7 эВ, которая обычно возбуждается в пределах полосы поглощения HfO₂ при возбуждении с энергией 5.2 эВ. Кислородные вакансии отвечают за локализацию электронов и дырок в HfO₂, а также за перенос заряда в материале. Перенос заряда в HfO₂ является сложным процессом, управляемым туннелированием электронов между ловушками с помощью фононов. Тепловая энергия ловушек равна 1.25 эВ и составляет половину стоксова сдвига полосы люминесценции, обусловленного кислородными вакансиями. Оптическая энергия ловушек составляет 2.5 эВ. Проводимость в HfO₂ является биполярной, электроны и дырки инжектируются, соответственно, из отрицательно смещенного и положительно смещенного контакта.

Как следует из анализа литературных источников, тип и свойства дефектов в оксиде гафния в зависимости от структуры образцов мало изучены. Поскольку большинство дефектов в HfO₂ представляет собой парамагнитные центры, наиболее информативным методом их исследования является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Поэтому целью данной работы было изучить влияние морфологии на свойства парамагнитных центров в структуре HfO₂.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения тонких пленок оксида HfO_x использовалась система электронно-лучевого осажде-

^{*} E-mail:liza35@mail.ru

ния Angstrom Nexdep. Осаждение проводилось с использованием гранул оксида гафния HfO_2 (чистота 99,95%). Расход кислорода в камере составлял 2.3 ст. см³/мин (стандартных кубических сантиметров в минуту).

Спектры инфракрасного излучения для анализа химического состава образцов получали на ИК-Фурье-спектрометре IFS 66V фирмы Bruker Optics с разрешением 4 см⁻¹ в среднем ИК-диапазоне. Измерения спектров комбинационного рассеяния света (KPC) проводились на установке LabRAM HR-800. Для возбуждения использовались: гелийнеоновый лазер на длине волны 633 нм, дифракционная решетка 1800 штр/мм, 50-кратный объектив. В качестве детектора использовалась охлаждаемая ПЗС-матрица, сами измерения проводились при комнатной температуре. Парамагнитные центры (дефекты) изучали с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре Bruker ELEXSYS-E500 (Х-диапазон, чувствительность 10^{10} спин/Гс), укомплектованным системой контроля температуры Bruker ER 4112HV. Концентрацию спиновых центров оценивали, используя в качестве эталона монокристалл CuCl₂·2H₂O с известным числом парамагнитных дефектов; *q*-фактор определяли, применяя в качестве эталона оксид магния с ионами Mn⁺⁺.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование оксида гафния HfO₂ в гранулах (используемого для напыления на подложку из кремния в качестве активного слоя мемристора) методом ИК-спектроскопии. Были изучены 3 вида гранул: исходные (HfO₂-1), использованные (то есть подвергнутые длительному воздействию электронного пучка в напылительной камере) (HfO₂-2) и многократно использованные для напыления (HfO₂-3). Анализ ИК-спектров (см. рис. 1) неиспользованных для напыления гранул показал, что образцы HfO₂-1 имеют кристаллическую структуру. Полосы поглощения при 512, 605, 651, 746 см⁻¹ отнесены к кристаллической (моноклинной) форме HfO₂ [13-16]. Полосы при 512, 605 и 746 см⁻¹ соответствуют Au моде [13, 16]. Полоса при 651 см⁻¹ была получена также в работах [13, 15] и отнесена к моноклинной форме оксида гафния HfO₂. Остальные присутствующие в спектре полосы поглощения могут быть отнесены к колебаниям связей примесных атомов (таких как Mg, Al, Si, Ti, Fe, Zr). В спектрах использованных и многократно использованных для напыления гранул наблюдаются те же полосы поглощения, несколько смещенные от их первоначального положения. Смещение полос может быть обусловлено изменением сил связей атомов.

Также методом ИК-спектроскопии зеркального отражения проведено исследование оксида гафния HfO_x , напыленного на подложку из кремния, в качестве активного слоя мемристора. Анализ ИК-



Рис. 1. ИК-спектр оксида гафния HfO₂ в гранулах: HfO₂-1 (1), HfO₂-2 (2), HfO₂-3 (3)



Рис. 2. ИК-спектр оксида гафния HfO_x , напыленного на подложку из кремния (1), и спектр самой подложки (2)

спектров (см. рис. 2) показал, что изучаемое соединение имеет аморфную структуру. Полоса поглощения при 475 см⁻¹ отнесена к аморфной форме HfO_x [13, 15]. Остальные присутствующие в спектре полосы поглощения могут соответствовать колебаниям связей примесных атомов (таких как Mg, Al, Si, Ti, Fe, Zr).

Были выполнены измерения спектров КРС (рис. 3), которые позволяют получить информацию о кристаллической структуре исследуемых образцов. На рис. 3 представлен спектр КРС для ис-



Рис. 3. Спектры КРС исследованных образцов: 1 — HfO_2 -1, 2 — HfO_2 -2, 3 — HfO_2 -3, 4 — HfO_x . Длина волны возбуждения $\lambda_{exc} = 633$ нм

ходных гранул диоксида гафния, которые использовались в качестве источника для распыления. В спектре хорошо проявляются 16 (8 Ag, 7 Bg и одна смешанная) из 18 колебательных мод, активных в КРС. Представленные данные свидетельствуют о том, что использованный источник диоксида гафния представлял собой моноклинную фазу [17]. Спектры для образцов HfO₂-1, HfO₂-2, HfO₂-3 отличаются липь интенсивностью, а положение и форма линий не меняются. Нанесенная на кремниевую подложку пленка, очевидно, является аморфной, т.к. в спектре KPC не наблюдаются упомянутые моды. Единственная линия на 520 см⁻¹ представляет собой вырожденное колебание TO/LO фононов в с-Si.

Таким образом, оксид гафния в гранулах имеет кристаллическую структуру, в то время как напыленные пленки являются аморфными. Для выяснения влияния морфологии образцов на свойства дефектов обсудим результаты, полученные методом ЭПР. На рис. 4 представлены спектры оксида гафния HfO₂ в гранулах и пленки HfO_x, напыленной на подложку из кремния. Спектры ЭПР от гранул обладают анизотропной формой (рис. 4). Вычисленные значения g-факторов линий ЭПР составили: $g_1 = 2.0024 \pm 0.0005, g_2 = 1.9999 \pm 0.0005.$ Анизотропия обусловлена кристаллической структурой образцов. На основании литературных источников обнаруженные сигналы ЭПР можно приписать аксиально-симметричным дефектам — кислородным вакансиям с локализованным на них электроном (так называемые F⁺-центры) [18]. По мере облучения электронным пучком гранул HfO₂ в процессе напыления пленок оксида гафния интенсивность сигнала ЭПР и, соответственно, концентрация F^+ -центров уменьшается (рис. 4, спектры ЭПР 2, 3). Можно предположить, что происходит перезарядка парамагнитных центров в процессе облучения и они становятся непарамагнитными, переста-



Рис. 4. Спектры ЭПР оксида гафния: (1) — HfO2-1, (2) — HfO2-2, (3) — HfO2-3, (4) — HfO $_x$

вая давать вклад в сигнал ЭПР. Сигнал ЭПР от напыленной пленки имеет изотропную форму, что согласуется с данными ИК и КРС спектроскопии об аморфной структуре данного образца и характеризуется g-фактором, равным 2.0029 ± 0.0005 , что позволяет отнести его также к парамагнитным кислородным вакансиям. Мы рассчитали концентрации F⁺-центров, которые составили: $N_s = 2.8 \times 10^{14}$ г⁻¹ для HfO₂-1, $N_s = 1.35 \times 10^{14}$ г⁻¹ для HfO₂-2, $N_s = 1.1 \times 10^{14}$ г⁻¹ для HfO₂-3, $N_s = 3.2 \times 10^{15}$ г⁻¹ для HfO_x. Увеличение значения N_s для пленок HfO_x объясняется их неупорядоченной структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы структурные и электронные свойства оксида гафния как используемого в качестве мишени для напыления, так и напыленной пленки на подложке. Установлено, что напыленный образец имеет аморфную структуру в отличие от кристаллической мишени. Выявлено, что основным типом дефектов в исследуемых материалах являются так называемые F⁺-центры, представляющие собой кислородные вакансии, содержащие неспаренный электрон. Установлено, что при распылении кристаллического оксида гафния в процессе формирования пленки концентрация парамагнитных кислородных вакансий в мишени уменьшается в результате перехода их в непарамагнитное F⁺⁺ состояние вследствие ионизации. Обнаружен рост концентрации F⁺-центров в напыленной пленке оксида гафния на порядок величины, что можно объяснить неупорядоченной (аморфной) структурой пленки. В данной работе впервые выполнен сравнительный анализ природы и основных параметров парамагнитных дефектов в мишени и напыленной пленке оксида гафния в процессе формирования. Полученные результаты имеют важное значение как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, поскольку кислородные вакансии являются центрами захвата носителей заряда и, следовательно, оказывают существенное влияние на электронные характеристики оксида гафния, определяющие его использование в электронике. Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-19-00268), https:// rscf.ru/project/23-19-00268/. В работе использовалось уникальное оборудование спектрометр ЭПР ELEXSYS-E500-10/12.

- Robertson J., Wallace // Mater. Sci. Eng. R. 88. 1. (2015). (J. Robertson, R.M. Wallace // Mater. Sci. Eng. R. 88. 1. (2015))
- [2] Adelmann C., Sriramkumar V., Van Elshocht S. et al.
 // J. Appl. Phys. 91. 162902 (2007).
- [3] Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D. et al. // Electron Devices Meeting (IEDM). 19.6 (2010).
- [4] Кучумов И.Д., Мартышов М.Н., Жигунов Д.М. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 11. 2410505 (2024).
- [5] Швецов Б.С., Мацукатова А.Н., Мартышов М.Н. и др. // Российские Нанотехнологии **19**. 121 (2024).
- [6] Mueller S., Mueller J., Singh A. et al. // Adv. Funct. Mater. 22. 2412 (2015).
- [7] Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. // J. Appl. Phys. 87. 484 (2000).
- [8] Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Islamov D.R. // Physics Reports. 613. 1 (2016).

- [9] Foster A.S., Lopez Gejo F., Shluger A.L., Nieminen R.M. // Phys. Rev. B 65. 174117 (2002).
- [10] Perevalov T., Aliev V., Gritsenko V. et al. // Microelectron. Eng. 109. 21 (2013).
- [11] Takeuchi H., Ha D., King T.-J. // J. Vac. Sci. Technol. A 22. 1337 (2004).
- [12] Ito T., Maeda M., Nakamura K. et al. // J. Appl. Phys. 97. 054104 (2005).
- [13] Martínez F.L., Toledano-Luque M., Gandía J.J. et al.
 // J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 5256 (2007).
- [14] Hirata T. // Phys. Rev. B 50. 2874 (1994).
- [15] Neumayer D.A., Cartier E. // J. Appl. Phys. 90. 1801 (2001).
- [16] Fan S., Singh S., Xu X. et al. // Quantum Materials 32. 1 (2022).
- [17] Zhao X., Vanderbilt D. // Phys. Rev. B 65. 233106 (2002).
- [18] Wright S., Barklie R.C. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 18, 743 (2007).

Dynamics of paramagnetic centers in hafnium oxide during electron beam deposition

E.A. Konstantinova^a, A.V. Koroleva, A.V. Pavlikov, E.V. Kytina, A.S. Ilin, M.N. Martyshov Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia E-mail: ^aliza35@mail.ru

Hafnium oxide, which has a high permittivity, is of interest for use as memristors in electronics. In this paper, a comparative analysis of the type and main characteristics of paramagnetic centers in a series of samples that underwent successive synthesis stages: from the initial target sample to the film on the substrate is performed for the first time. It is found that the main type of defects in the studied materials are oxygen vacancies with an unpaired electron (F+ centers). It is found that during the sputtering of the target (crystalline hafnium oxide), the concentration of F+ centers decreases, probably, during the recharging process. It is found that in the sputtered hafnium oxide film, the concentration of F+ defects increases by an order of magnitude. The discovered experimental fact is explained by the disordered (amorphous) structure of the film. The obtained results are of great importance from both fundamental and practical points of view, since F+ are charge carrier trapping centers and, therefore, have a significant impact on the electronic characteristics of hafnium oxide, which determine its use in electronic devices.

PACS: 77.55.+f, 61.72.Ji. *Keywords*: hafnium oxide, morphology, electron paramagnetic resonance, paramagnetic centers. *Received 28 November 2024*. English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2025. **80**, No. . Pp. .

Сведения об авторах

- 1. Константинова Елизавета Александровна доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор; тел.: (495) 939-19-44, e-mail: liza35@mail.ru.
- 2. Королева Александра Валерьевна канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: koroleva.phys@mail.ru.
- 3. Павликов Александр Владимирович канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-18-75, e-mail: pavlikov@physics.msu.ru.
- 4. Кытина Екатерина Владимировна студент; тел.: (495) 939-19-44, e-mail: kata13012002@mail.ru.
- 5. Ильин Александр Сергеевич канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: as.ilin@physics.msu.ru.

6. Мартышов Михаил Николаевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: mmartyshov@mail.ru.