

Поведение локально инжектированных зарядов в нанотонких слоях high-k диэлектрика SmScO_3

© Е.В. Гущина,¹ М.С. Дунаевский,¹ П.А. Алексеев,^{1,2} Е. Durğun Özben,³
И.В. Макаренко,¹ А.Н. Титков^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Peter Grunberg Institute 9 (PGI-9-IT) and JARA-FIT, Research Center Julich,
D-52425 Julich, Germany
e-mail: katgushch@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 15 января 2014 г.)

Методом микроскопии Кельвин-зонд изучалось поведение зарядов, локально инжектированных из зонда атомно-силового микроскопа в нанотонкие пленки high-k диэлектрика SmScO_3 , осажденные на подложку кремния. Предварительно пленки отжигались при разных температурах; выше 900°C в аморфных пленках наблюдалось формирование поликристаллических включений. Для пленок, отожженных при 900°C , наблюдалось длительное время сохранения инжектированного заряда, в десятки раз превышающее соответствующие времена для традиционных приборных диэлектриков SiO_2 и Si_3N_4 . Также оказалась резко замедленной и диффузия носителей в плоскости диэлектрических слоев.

Введение

Диэлектрические слои SiO_2 и оксинитрида кремния SiO_xN_y до недавнего времени являлись основными материалами, используемыми в качестве подзатворного диэлектрика в технологии создания МОП-транзисторов (металл–оксид–полупроводник). Эти слои характеризуются сравнительно невысокими значениями диэлектрической проницаемости $\varepsilon \approx 3.9$ для SiO_2 и $\varepsilon \approx 5$ для SiO_xN_y [1]. В то же время в последние годы в микроэлектронике наблюдается тенденция к уменьшению линейных размеров транзисторов до нескольких десятков нанометров. Следствием такого масштабирования становится радикальное уменьшение толщины слоя подзатворного диэлектрика до единиц нанометров. При таких толщинах увеличивается туннельная прозрачность слоев SiO_2 и SiO_xN_y , в результате чего резко возрастают токи утечки из затвора в канал полевого транзистора и слои диэлектрика теряют свою функциональность. В связи с этим в последние несколько лет ведутся поиски материалов, которые позволили бы совместить уменьшение толщины слоя подзатворного диэлектрика и сохранение им своих диэлектрических свойств с уменьшением токов утечек одновременно. Перспективными кандидатами, которые могли бы удовлетворить таким требованиям, являются high-k диэлектрики с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon > 25$. К таким диэлектрикам относятся, например, окислы редкоземельных металлов, так называемые редкоземельные скандаты REScO_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$) [2]. Недавно нами были выполнены исследования по локальной зарядке на диэлектрических слоях LaScO_3 . Была показана маленькая скорость латеральной диффузии зарядов

при достаточно высокой скорости ухода в подложку. Последнее негативное обстоятельство было объяснено возникновением интерфейсного слоя SiO_x при осаждении слоев LaScO_3 на кремниевую подложку [3]. В настоящей работе мы обратились к исследованию локально инжектированных зарядов в диэлектрических слоях SmScO_3 . Особенностью слоев SmScO_3 является возможность достижения в них самых высоких для скандатов показателей диэлектрической проницаемости до $\varepsilon \approx 37$ [2].

Образцы и методы их исследования

Слои SmScO_3 были выращены методом импульсного лазерного осаждения (PLD в англоязычной литературе), используя стехиометрическую керамическую мишень [4]. Все изучаемые в данной работе пленки осаждались на подложку $\text{Si}(100)$ и имели одинаковую толщину 12 nm и $\varepsilon = 29$ [5]. Изучаемые пленки были отожжены при температурах 700, 800 и 900°C . Отжиг производился в атмосфере N_2 в течение 20 s. Важно отметить, что анализ спектров рентгеновской дифракции показал, что все образцы являлись аморфными по своей структуре, кроме отожженного при 900°C , в котором было выявлено присутствие кристаллической фазы [4]. В настоящей работе с помощью методик АСМ исследовались морфология поверхности и поведение локально инжектированных зарядов в нанотонких слоях high-k диэлектриков SmScO_3 .

Эксперимент по изучению поведения инжектированного заряда состоял из нескольких этапов. Сначала АСМ-зонд приводился в механический контакт с

исследуемой поверхностью. При подаче на АСМ-зонд напряжения 3 В в течение 1 с заряд инжектировался в пленку. Затем зонд отводился от поверхности и дальнейшее сканирование проводилось в бесконтактном режиме, визуализируя область зарядки (зарядовое пятно) посредством детектирования кулоновского взаимодействия зонда с инжектированными в пленку зарядами (метод Кельвин-зонд микроскопии (КЗМ)) [6]. Все измерения проводились с помощью зондовой лаборатории Интегра Аура производства компании НТ-МДТ [7] (Зеленоград, Россия) в условиях форвакуума ($p_{\text{res}} = 6 \cdot 10^{-2}$ mbar) с использованием проводящих зондов с алмазным покрытием DCP11 [7]. Для минимизирования влияния поверхностного слоя воды на процесс разбегания зарядов [8] температура образца увеличивалась до 60°C. Исследования при более высоких температурах (до 120°C) позволили отследить температурную зависимость коэффициента диффузии носителей (D) и оценить ее энергию активации (E_a).

Результаты и их обсуждение

Исследование морфологии поверхности отожженных пленок SmScO_3

С помощью АСМ была изучена морфология поверхностей образцов SmScO_3 , отожженных при различных температурах. При температуре отжига до 800°C включительно пленки имели однородную и ровную поверхность, приведенную на рис. 1, *a*. Отжиг образцов при температуре 900°C привел к возникновению на их поверхности областей измененной морфологии (рис. 1, *a, b*). Для сильно отожженных пленок наблюдается появление огранных областей, которые на 1.5–2 nm ниже основной поверхности пленки. Отчетливая шестигранная форма большинства областей позволяет говорить о возникновении ранее наблюдавшейся кристаллической фазы [4]. Понижение уровня поверхности рекристаллизованных участков по сравнению с аморфной частью поверхности естественно связать с более плотной упаковкой атомов и с уменьшением занимаемого объема при кристаллизации вещества. Обращает внимание примерно одинаковая форма и размеры кристаллизованных областей. Природа такого сходства может лежать в зародышевом механизме кристаллизации с последующим равномерным распространением фронта кристаллизации во всех направлениях.

Для того чтобы оценить площадь, занимаемую кристаллическими областями, и убедиться в их повсеместном распределении по поверхности пленки, дополнительно была записана АСМ-топография большей площади — $40 \mu\text{m}^2$. Даже на таком большом изображении было хорошо видно, что почти все области имеют заметную огранку и примерно одинаковые размеры. С помощью КЗМ было установлено, что потенциал поверхности этих кристаллических областей на 55 mV ниже, чем потенциал аморфной области.

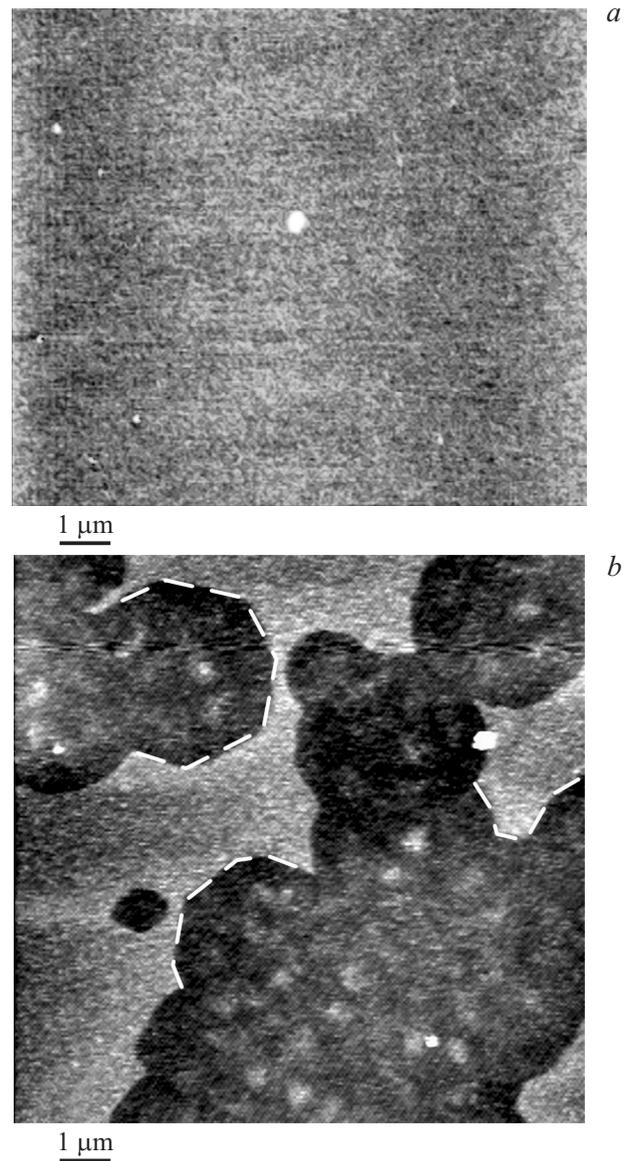


Рис. 1. АСМ-топография поверхности: *a* — образца, отожженного при 700°C, *b* — образца, отожженного при 900°C.

Исследование свойств пленок по удержанию заряда

С помощью АСМ-зонда была выполнена локальная инжекция заряда в пленки SmScO_3 . На рис. 2, *a* (вставка) показан характерный вид зарядового пятна. Видно, что профиль потенциала получаемых зарядовых пятен имеет вид одиночной гауссовой функции в отличие от сложной формы наложения двух гауссовых функций, имевшей место для слоев LaScO_3 с подлежащим интерфейсным слоем [2]. Зарядовое пятно можно охарактеризовать следующими параметрами: а) ширина на полувысоте (L), б) потенциал в центре зарядового пятна (φ_0) (рис. 2, *a* (вставка)) и в) общее количество инжектированного заряда (Q). На рис. 2 представлено

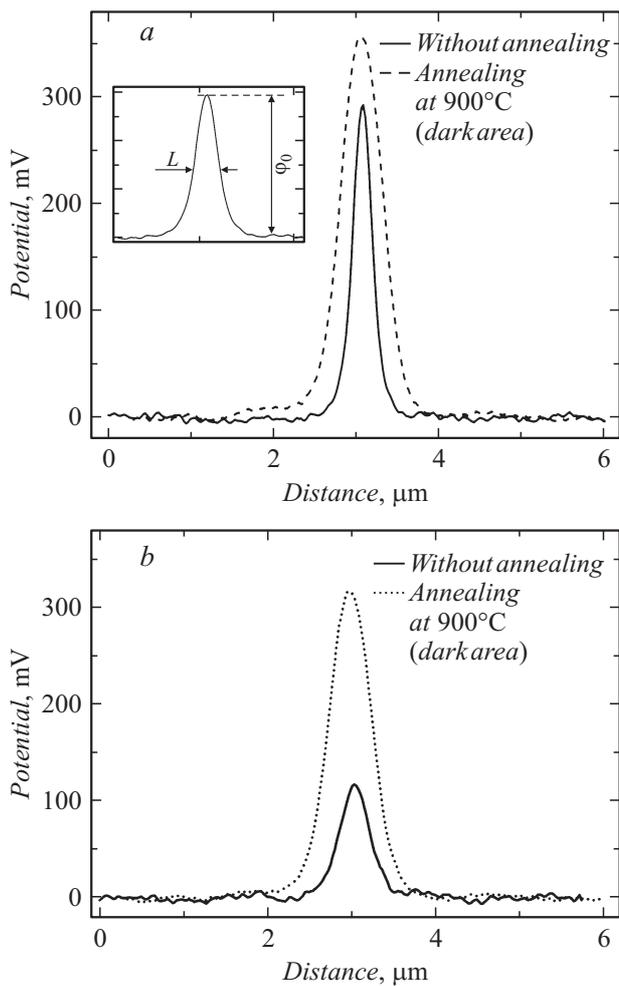


Рис. 2. *a* (вставка). Характерный вид зарядового пятна. L — ширина на полувысоте, φ_0 — потенциал в центре зарядового пятна. КЗМ-профили зарядовых пятен, зарегистрированные при температуре пленки 60°C : *a* — через 3 min после инъекции заряда и *b* — через 30 min после инъекции заряда.

сравнение КЗМ-профилей зарядовых пятен на кристаллической области образца, отожженного при 900°C , и реперном неотожженном образце (аморфный SmScO_3). Видно, что через 3 min потенциал зарядового пятна в его максимуме на кристаллической области составляет 350 mV, а через 30 min потенциал уменьшается незначительно (до 310 mV). Для аморфного SmScO_3 за тот же временной промежуток потенциал зарядового пятна в его центре изменяется от 300 до 100 mV (рис. 2, *b*) и происходит незначительное уширение зарядового пятна. При инъекции заряда противоположного знака наблюдалось аналогичное изменение его потенциала со временем.

Также было изучено поведение инжектированного заряда при температурах образца 90 и 120°C . В результате обнаружено, что: 1) при таких температурах подложки пленки заряжаются слабее, т.е. начальное значение φ_0 уменьшилось, и 2) за один и тот же временной проме-

жуток потенциал зарядового пятна в его максимуме в неотожженной пленке по-прежнему уменьшается гораздо быстрее, чем в кристаллизовавшейся области. Например, при температуре образца 120°C уже через 15 min после инъекции заряда его значение φ_0 падает в 6 раз относительно своего начального значения (рис. 3, *a, b*). Также наблюдается более быстрое уширение зарядового пятна в не отожженном образце.

Оценим поведение суммарного инжектированного заряда в кристаллизовавшейся части пленки, отожженной при 900°C при температуре образца 90°C . Для этого воспользуемся формулой для оценки полного количества зарядов в пятне Q , полученной в работе [8]:

$$Q \approx \frac{\pi \varepsilon_0 (\varepsilon + 1)}{d} \varphi_0 L^2, \quad (1)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость слоя, d — толщина этого слоя. Используя формулу (1) и принимая заряд электрона $1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}$, можно оценить примерное количество зарядов в одном зарядовом пятне для кристаллической области: $Q \approx 6.3 \cdot 10^{-16}\text{C}$, что соответствует $\sim 4 \cdot 10^4$ шт. электронов в пятне. Приведенная формула была применена к анализу формы

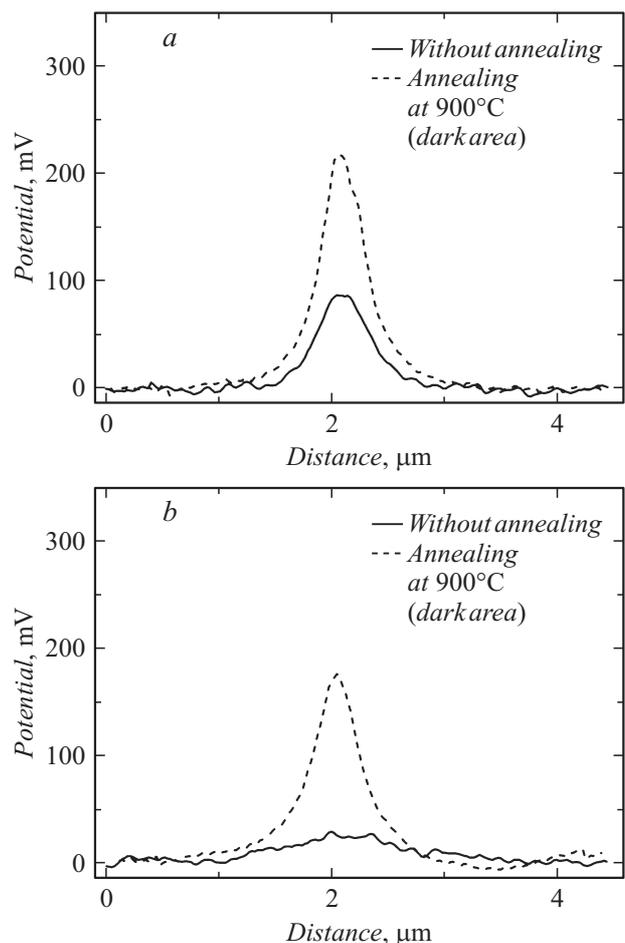


Рис. 3. Профили зарядовых пятен, зарегистрированные при температуре 120°C : *a* — через 3 min после инъекции заряда и *b* — через 15 min после инъекции заряда.

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии D и энергии активации E_a

	Без отжига	Отжиг при 700°C	Отжиг при 800°C	Отжиг при 900°C, аморфная область	Отжиг при 900°C, кристаллическая область
$D(10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}), t_{sam} = 60^\circ\text{C}$	0.06	0.002	0.012	0.01	0.003
$D(10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}), t_{sam} = 90^\circ\text{C}$	0.4	0.04	0.05	0.04	0.009
$D(10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}), t_{sam} = 120^\circ\text{C}$	1.8	0.2	0.15	0.3	0.01
$E_a, \text{ eV}$	0.7	0.8	0.5	0.6	0.3

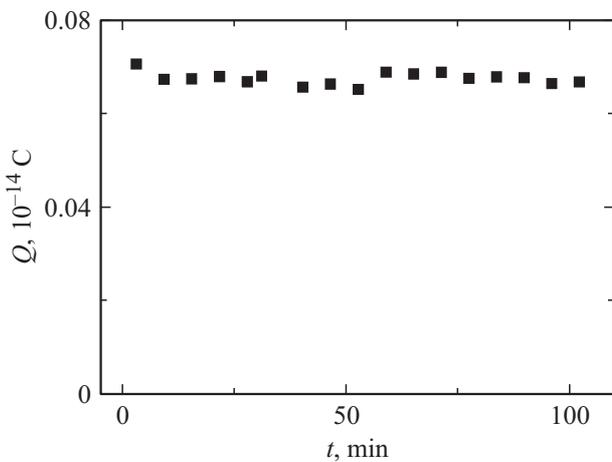


Рис. 4. Поведение полного количества заряда Q со временем.

зарядового пятна. Оценка полного количества зарядов в пятне проводилась в течение всех временных интервалов, начиная с момента проведенной локальной зарядки. Таким образом, было получено, что количество инжектированного заряда оставалось фактически постоянным в интервале до 2 h. Данные расчета приведены на рис. 4. Полученные данные говорят о том, что в рассмотренном случае инжектированный заряд в сильно отожженной пленке не уходит активно в подложку, а уширение зарядового пятна со временем связано с распределением зарядов вдоль диэлектрического слоя. При комнатной температуре нами наблюдалось удержание заряда в слое до 6–8 h. Отметим, что для не отожженной пленки время удержания заряда не превосходило нескольких десятков минут.

Изучая процесс латерального разбегания зарядов со временем, было показано, что уширение зарядового пятна L со временем t можно описать следующей зависимостью: $L^2 = Dt$ (рис. 5, a). Это подтверждает, что процесс разбегания зарядов со временем носит диффузионный характер [8]. Также из анализа этой зависимости для различных температур пленок и для различных температур отжига были найдены коэффициенты диффузии: $D \approx 10^{-11} - 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Зная, что коэффициент диффузии D связан экспоненциальной зависимостью с энергией активации E_a , из графика зависимости $\ln D(1/T)$ по наклону этой прямой можно найти значения E_a (рис. 5, b). Все найденные таким образом значения и D , и E_a отражены в таблице. Интересно отметить, что наименьшие значения D и E_a присущи как раз кристаллической фазе образца, отожженного при 900°C, а максимальные — исходному

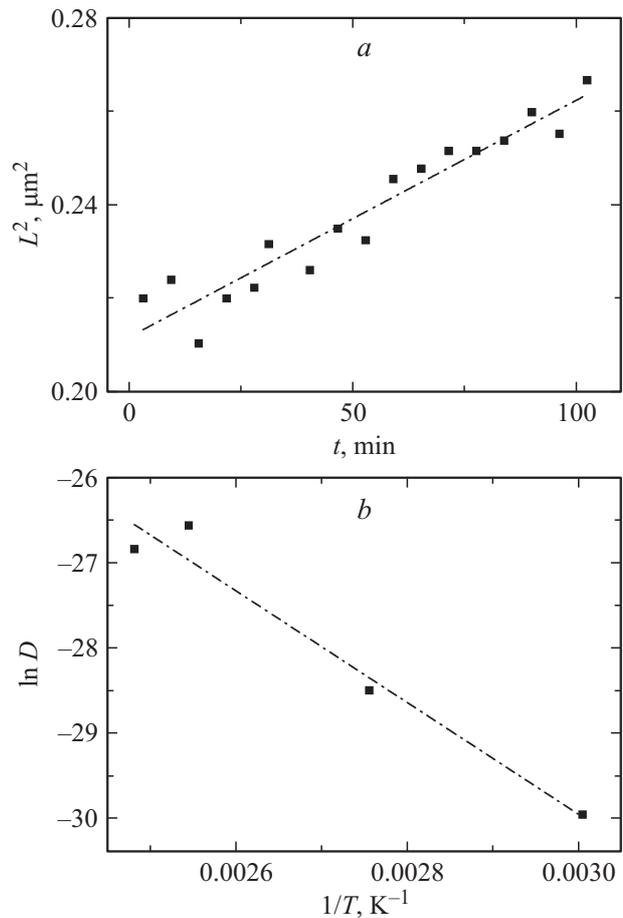


Рис. 5. Температура образца 90°C: a — зависимость $L^2(t)$, b — зависимость $\ln D(1/T)$ для аморфной области пленки, отожженной при 900°C.

образцу без какого-либо отжига. Это дает основания говорить о принципиальной разнице во внутреннем устройстве пленок и о том, что отжиг приводит к ослаблению диффузии.

Заключение

В работе было исследовано поведение локальных зарядов, инжектированных в нанотонкие пленки high-k диэлектрика SmScO₃. На пленке, отожженной при 900°C, наблюдалось существование двух различных фаз: кристаллической и аморфной. Установлено, что в кристаллической области инжектированный заряд сохраняется намного дольше, чем в аморфной области: в течение нескольких часов и нескольких десятков минут соответственно. Самым недолговечным с точки зрения возможного удержания заряда внутри диэлектрического слоя оказался неотожженный (реперный) образец, поверхность которого полностью является аморфной.

Количественные оценки показали, что в среднем полный заряд в зарядовых пятнах сохраняется со временем достаточно долго и изменение функции распределения инжектированных зарядов связано в основном с латеральной диффузией зарядов вдоль слоя. Экспериментально определенные коэффициенты D и E_a полностью отражают различия в скорости латеральной диффузии вдоль слоя: в кристаллической области она значительно меньше, чем в аморфной области (реперный образец).

Таким образом, с точки зрения возможного использования пленок SmScO₃ в качестве подзатворного диэлектрика пленка, отожженная при 900°C, имеет наиболее оптимальные показатели. Но надо отметить, что для использования необходимо, чтобы пленка была однородной по своим свойствам. В исследовавшемся образце перекристаллизовавшаяся часть пленки составляла около 50% поверхности. Очевидно, увеличивая время или температуру отжига, можно добиться и перекристаллизации всей диэлектрической пленки SmScO₃. В данном случае необходимо, чтобы кристаллическая фаза была равномерно распределена по слою диэлектрика. Температура же отжига имеет ключевое значение для появления кристаллических областей и, следовательно, для удержания заряда внутри диэлектрического слоя.

Работа поддержана грантом НШ-3008.2012.2, НШ-347.2014.2 и проектом РФФИ 12-02-01042а.

Список литературы

- [1] *Перевалов Т.В., Гриценко В.А.* и др. // УФН. 2010. Т. 180. № 6.
- [2] *Christen et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 262906.
- [3] *Алексеев П.А., Дунаевский М.С.* и др. // ПЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 9. С. 47–55.
- [4] *Durğun Özben E, Lopes J.M.J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 052902.

- [5] *Marcelo Lopesa J, Durğun Özbenb E.* et al. // ECS Transaction. 2011. Vol. 35 (4). P. 461–479.
- [6] *Buh G.H., Chung H.J., Kuk Y.* // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2010.
- [7] www.ntmdt.ru
- [8] *Dunaevskiy M.S., Alekseev P.A.* et al. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. P. 084304 (9 p.).