

09,04

## Эволюция проводимости и катодолюминесценции пленок оксида гафния при изменении концентрации вакансий кислорода

© Д.Р. Исламов<sup>1,2</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,2,3</sup>, В.Н. Кручинин<sup>1</sup>, Е.В. Иванова<sup>4,¶</sup>,  
М.В. Заморянская<sup>4</sup>, М.С. Лебедев<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,  
Новосибирск, Россия

¶ E-mail: Ivanova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2018 г.)

Изучена зависимость проводимости пленок оксида гафния  $\text{HfO}_2$ , синтезированных в разных режимах. В зависимости от режимов синтеза проводимость  $\text{HfO}_2$  при фиксированном электрическом поле  $1.0 \text{ MV/cm}$  изменяется на четыре порядка. Установлено, что проводимость  $\text{HfO}_2$  лимитируется моделью фонон-облегченного туннелирования между ловушками. Определены термическая  $W_t = 1.25 \text{ eV}$  и оптическая  $W_{\text{opt}} = 2.5 \text{ eV}$  энергии ловушек в  $\text{HfO}_2$ . Установлено, что экспоненциально сильный разброс проводимости  $\text{HfO}_2$  обусловлен изменением концентрации ловушек в диапазоне  $4 \cdot 10^{19} - 2.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . В спектрах катодолюминесценции  $\text{HfO}_2$  наблюдается голубая полоса с энергией  $2.7 \text{ eV}$ , обусловленная вакансиями кислорода. Обнаружена корреляция между концентрацией ловушек и интенсивностью катодолюминесценции, а также между концентрацией ловушек и показателем преломления. Предложен неразрушающий *in situ* метод определения концентрации ловушек оксида гафния с помощью измерения показателя преломления. Выявлены оптимальные значения концентраций вакансий кислорода для излучающих приборов на основе пленок  $\text{HfO}_2$ .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-00002.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46532.114

### 1. Введение

На протяжении более пяти десятилетий в качестве ключевого диэлектрика в кремниевых приборах использовался оксид кремния  $\text{SiO}_2$ . В настоящее время оксид кремния заменяется диэлектриками с высокой диэлектрической проницаемостью (*high- $\kappa$* ) [1,2]. Одним из наиболее перспективных *high- $\kappa$*  диэлектриков для микроэлектроники является оксид гафния  $\text{HfO}_2$ . Оксинитриды и силициды гафния используются в качестве подзатворного диэлектрика в современных MOSFET и FinFET транзисторах [3]. В настоящее время оксид гафния интенсивно изучается в качестве активной среды вместо нитрида кремния в приборах флэш-памяти [4], а также в энергонезависимых элементах резистивной памяти (Resistive Random Access Memory, RRAM) [5]. Резистивная память является быстродействующей ( $\sim 0.1 - 10 \text{ ns}$ ) (для сравнения время перепрограммирования обычной флэш-памяти составляет  $1 \text{ ms}$ ), потребляет мало энергии ( $6 \text{ fJ/bit}$  при переключении), имеет высокое число циклов перепрограммирования (не менее  $10^{12}$ ) по сравнению с  $10^4$  циклами для обычной флэш-памяти, хранит инфор-

мацию 10 лет при  $85^\circ\text{C}$ , является радиационно стойкой. Резистивный элемент памяти представляет структуру металл–диэлектрик–металл. Резистивный эффект памяти заключается в обратимом пробое диэлектрического слоя после приложения короткого импульса напряжения, т. е. диэлектрик переходит из высокоомного состояния в низкоомное (или обратно). Переход резистивного элемента памяти в низкоомное состояние происходит за счет образования проводящей металлической проволоки (филамента) диаметром  $1 - 10 \text{ nm}$ , соединяющей два проводящих контакта [6]. Проводящий филамент образуется за счет диффузии вакансий кислорода ( $V_{\text{O}}$ ) в сильных электрическом и температурном полях. Физика переключения резистивного элемента памяти, которая определяется динамикой вакансий кислорода, до сих пор неясна и является предметом многочисленных исследований [7–9]. Предполагается два перспективных применения RRAM: в качестве энергонезависимых матриц памяти и для нейроморфных применений [5].

Механизм транспорта заряда в  $\text{HfO}_2$  являлся предметом активного изучения [10,11]. Установлено, что проводимость  $\text{HfO}_2$  в сильном электрическом поле ли-

митируется фонон-облегченным туннелированием между ловушками, впервые рассмотренным Насыровым и Гриценко (Н–Г) [12,13]

$$P = \int_{\varepsilon < 0} \frac{\hbar|\varepsilon|}{m^*s^2kTQ_0} \exp\left(-\frac{(Q-Q_0)^2 + (Q-qFs/Q_0)^2}{2kT}\right) - \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m^*}((-\varepsilon)^{3/2} - (-qFs - \varepsilon)^{3/2})}{qF\hbar} dQ, \quad (1)$$

$$\varepsilon = -Q_0(Q - Q_0) - W_{\text{opt}}, \quad Q_0 = \sqrt{2(W_{\text{opt}} - W_t)},$$

где  $P$  — частота (вероятность в единицу времени) туннелирования между соседними ловушками,  $\varepsilon$  — энергия локализованного на фонон-связанной ловушке электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m^*$  — эффективная масса,  $s$  — среднее расстояние между ловушками,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $Q$  — конфигурационная координата,  $q$  — элементарный заряд (по модулю),  $F$  — электрическое поле,  $W_t$  — энергия термической ионизации ловушки,  $W_{\text{opt}}$  — энергия оптической ионизации ловушки. При

$$qFs \ll W_t \quad (2)$$

выражение (1) можно вычислить методом перевалов, и с учетом обратных переходов (против поля) получим

$$P = \frac{2\sqrt{\pi}\hbar W_t}{m^*s^2Q_0\sqrt{kT}} \exp\left(-\frac{W_{\text{opt}} - W_t}{2kT}\right) \times \exp\left(-\frac{2s\sqrt{2m^*W_t}}{\hbar}\right) \sinh\left(\frac{qFs}{2kT}\right). \quad (3)$$

В таком виде частота туннелирования приобретает более ясный смысл. Предэкспоненциальный множитель соответствует частотному фактору. Первая экспонента указывает на активационный механизм возбуждения с энергией  $(W_{\text{opt}} - W_t)/2$ , которую необходимо преодолеть при акте туннелирования с одной ловушки на соседнюю. Вторая экспонента — фактор туннельной прозрачности потенциального барьера. Третий экспоненциальный множитель — понижение барьера в электрическом поле — при учете обратных переходов „против поля“ сворачивается в гиперболический синус. Аналитическая зависимость плотности тока  $J$  от электрического поля для туннелирования между ловушками была получена в [14]

$$J = \frac{q}{s^2} \frac{n_t}{N} \left(1 - \frac{n_t}{N}\right) P, \quad (4)$$

где  $n_t$  — концентрация заполненных ловушек,  $N$  — суммарная концентрация ловушек. В приближении равномерного распределения ловушек по объему концентрация ловушек и среднее расстояние между ними связаны соотношением  $N = s^{-3}$ , а  $s^2$  имеет смысл сечения захвата на ловушку. Из выражения (4) видно, что максимальный ток протекает при  $n_t/N = 0.5$ .

Анализ экспериментальных данных в рамках модели фонон-облегченного туннелирования позволяет определять среднее расстояние между ловушками, а значит и концентрацию ловушек в диэлектрике. Недавно было установлено, что в качестве ловушек в  $\text{HfO}_2$  выступают вакансии кислорода ( $V_O$ ) [11,15]. Электронные переходы на  $V_O$  в  $\text{HfO}_2$  ответственны за голубую полосу люминесценции с максимумом при 2.7 eV [16,17]. Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации вакансий кислорода в оксиде гафния на интенсивность голубой полосы люминесценции.

## 2. Образцы, измерения

Оптические и транспортные измерения проводились для пленок  $\text{HfO}_2$  толщиной 40 nm, синтезированных на подложке Si(100) методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с различными системами прекурсоров. Для синтеза первой серии образцов использовались прекурсоры ТЕМАН (тетракис(этилметиламид)гафния(IV),  $\text{Hf}(\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) в комбинации с водой  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре подложки 250°C [18–20]. Вторая серия образцов синтезировалась с использованием новой системы прекурсоров для технологии АСО:  $\text{Hf}(\text{thd})_4$  (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат гафния(IV)) с молекулярным кислородом  $\text{O}_2$  в качестве окислителя при температуре подложки 440°C. Обе серии образцов были отожжены непосредственно в реакторе в потоке  $\text{N}_2$  в течение 1 h при различных температурах. Температуры отжига составили  $T_{\text{ann}} = 550$  и 700°C для серии  $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$  (образцы *b, c*) и  $T_{\text{ann}} = 440, 550$  и 700°C для серии ТЕМАН– $\text{H}_2\text{O}$  (образцы *f, e, g*). После отжига образцы медленно остужались в реакторе до комнатной температуры. Образцы *a* ( $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$ ) и *d* (ТЕМАН– $\text{H}_2\text{O}$ ) процедуре дополнительного отжига не подвергались, и  $T_{\text{ann}}$  для них соответствует температуре синтеза. Пленки  $\text{HfO}_2$ , синтезированные обоими методами, являются поликристаллическими с кристаллитами моноклинной фазы.

Толщины и оптические свойства пленок до и после отжига контролировались методами спектральной эллипсометрии. Методика эллипсометрических измерений была аналогична описанной в работе [21]. Для удобства сравнения и анализа результатов измерений показатель преломления и толщина пленок приведены в данной работе при длине волны гелий-неонового лазера  $\lambda = 632.8$  nm ( $h\nu = 1.96$  eV).

Для транспортных измерений были сформированы структуры металл–оксид–полупроводник (МОП). Для этого на пленки  $\text{HfO}_2$  через металлическую маску были напылены Al-электроды с площадью 0.5 mm<sup>2</sup>. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) тестовых МОП-структур измерялись с помощью параметрического анализатора Keithley 4200-SCS в квазистационарном режиме при комнатной температуре.

Спектры катодолуминесценции для пленок  $\text{HfO}_2$  были получены на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ фирмы САМЕСА, оснащенный оптическим спектрометром оригинальной конструкции [22]. Измерения проводились при токе электронного пучка 30 нА, диаметре электронного пучка  $\sim 10 \mu\text{m}$  и энергии электронов 5 кэВ.

### 3. Проводимость $\text{HfO}_2$ , синтезированного в разных режимах

На рис. 1 символами представлены экспериментальные ВАХ для МОП структур *a, b* и *c* из серии  $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$ . Видно, что ток экспоненциально зависит от электрического поля в диэлектрике и температуры отжига. Повышение  $T_{\text{ann}}$  приводит к возрастанию токов утечки и незначительному уменьшению наклона в полулогарифмическом масштабе. Анализ в рамках теории Н–Г позволил описать экспериментальные данные при термической  $W_t = 1.25 \text{ eV}$  и оптической энергии ловушек  $W_{\text{opt}} = 2.5 \text{ eV}$ , соответствующих вакансиям кислорода  $V_{\text{O}}$  в  $\text{HfO}_2$  [10,11]. Концентрация ловушек при отжиге возрастает до значения  $9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Численный анализ показал, что в высоких полях  $F > 1 \text{ MV/cm}$  условие (2) не выполняется, а рассчитанные по (3) и (4) ВАХ значительно расходятся с зависимостями, рассчитанными из (1) и (4). Поэтому здесь и далее модельные ВАХ рассчитывались с использованием выражений (1) и (4). Линиями на рис. 1 показаны результаты моделирования в рамках теории Н–Г.

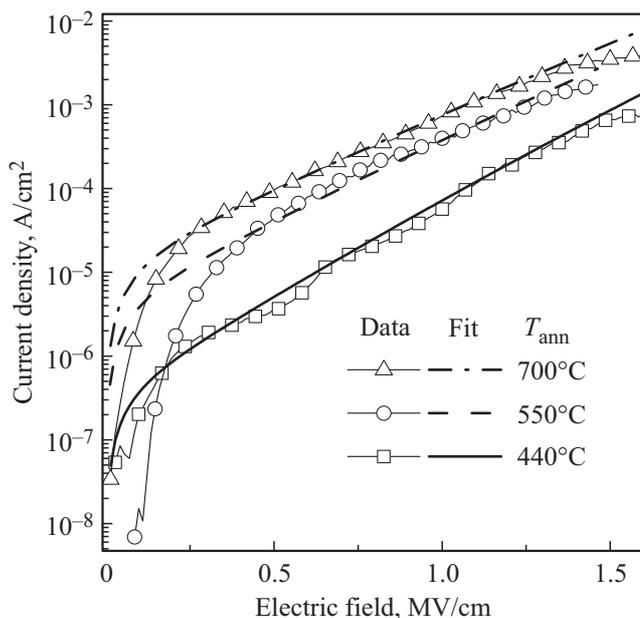


Рис. 1. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) вольт-амперные характеристики структуры  $n\text{-Si}/\text{HfO}_2/\text{Al}$  из серии  $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$ .

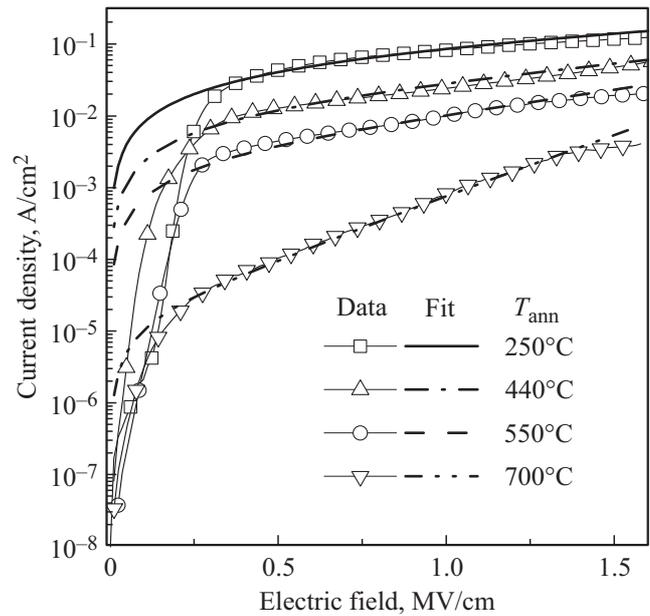


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) вольт-амперные характеристики структуры  $n\text{-Si}/\text{HfO}_2/\text{Al}$  из серии ТЕМАН– $\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 2 символами представлены экспериментальные ВАХ для МОП структур *d, e, f* и *g* из серии ТЕМАН– $\text{H}_2\text{O}$ . Ток экспоненциально зависит от электрического поля в диэлектрике и температуры отжига. Повышение  $T_{\text{ann}}$  приводит к уменьшению токов утечки и росту наклона в полулогарифмическом масштабе. Анализ в рамках теории Н–Г позволил описать экспериментальные данные при термической  $W_t = 1.25 \text{ eV}$  и оптической энергии ловушек  $W_{\text{opt}} = 2.5 \text{ eV}$  (линии на рис. 2). Концентрация ловушек при отжиге уменьшается до значения  $9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

### 4. Зависимость концентрации ловушек от метода синтеза и температуры отжига

На рис. 3 приведены зависимости вычисленных в предыдущем разделе концентрации ловушек для пленок  $\text{HfO}_2$ , синтезированных при различных условиях, от температуры отжига.

В пленках  $\text{HfO}_2$ , синтезированных в системе  $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$ , увеличение температуры отжига в азоте от 440 до 700°C приводит к незначительному увеличению концентрации ловушек от  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  до  $9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . В  $\text{HfO}_2$ , синтезированном в системе ТЕМАН– $\text{H}_2\text{O}$ , увеличение температуры отжига в азоте от 250 до 700°C приводит к значительному уменьшению концентрации ловушек от  $2.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  до  $9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Ранее нами было установлено, что в качестве ловушек в  $\text{HfO}_2$  выступают вакансии кислорода [10,11,17]. Поэтому концентрация ловушек на рис. 3 равна концентрации

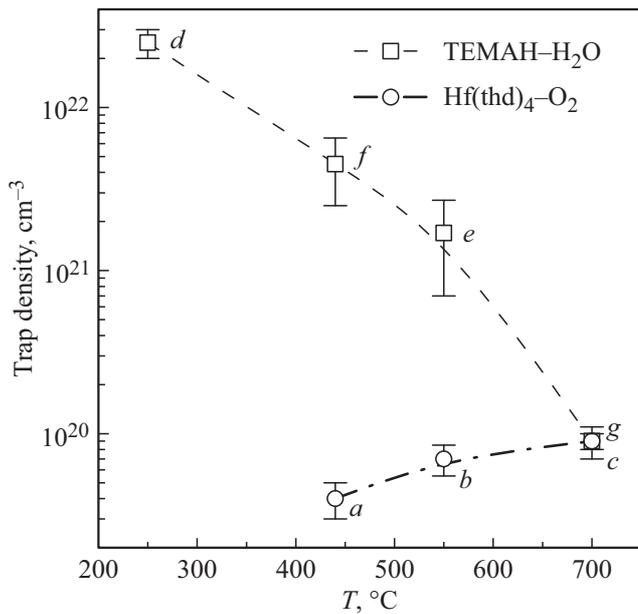
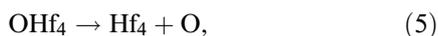


Рис. 3. Зависимость концентрации электронных ловушек от условий синтеза пленок HfO<sub>2</sub>.

вакансий кислорода и, следовательно, нашей задачей является объяснение эволюции концентрации вакансий кислорода при отжиге в азоте HfO<sub>2</sub>, синтезированном двумя методами. Различное поведение концентрации ловушек в зависимости от метода синтеза HfO<sub>2</sub> при отжиге мы объясняем наличием или отсутствием гидроксильных групп OH в кислородсодержащих реагентах.

Начнем с простого случая, увеличения концентрации вакансий кислорода при отжиге HfO<sub>2</sub>, синтезированном в системе Hf(thd)<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>. В системе Hf(thd)<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> OH-группы отсутствуют в молекулах прекурсоров, и их формирование несущественно в АСО-процессе. В моноклинной фазе HfO<sub>2</sub> атомы гафния координированы семью атомами кислорода, состоят из структурных единиц HfO<sub>7</sub>. Половина атомов кислорода в этих фазах координирована четырьмя атомами Hf (структурная единица OHf<sub>4</sub>), вторая половина атомов кислорода координирована тремя атомами Hf (структурная единица OHf<sub>3</sub>). Отжиг в инертной среде приводит к разрыву Hf-O-связей по реакциям и образованию кластеров из атомов гафния: для четырех координированного атома кислорода (четырежды координированная вакансия)



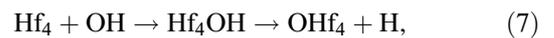
для трех координированного атома кислорода (трижды координированная вакансия)



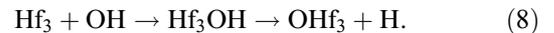
Символами Hf<sub>4</sub> и Hf<sub>3</sub> в (5) и (6) обозначены, соответственно, четырежды и трижды координированные вакансии кислорода в моноклинной фазе HfO<sub>2</sub>. Таким образом, в HfO<sub>2</sub>, синтезированном в системе Hf(thd)<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>,

увеличение концентрации ловушек при отжиге в азоте объясняется образованием вакансий кислорода.

В пленках HfO<sub>2</sub> серии TEMAN-H<sub>2</sub>O объяснение эволюции концентрации ловушек при отжиге в азоте связано с наличием гидроксильных групп OH. Присутствие OH-групп в TEMAN-H<sub>2</sub>O пленках HfO<sub>2</sub> было подтверждено методом ИК-спектроскопии, при этом зафиксировано резкое снижение их концентрации при отжиге в атмосфере азота при 700°C [23]. Поскольку гидроксильные группы являются неперенным атрибутом АСО-процессов на основе H<sub>2</sub>O, то некоторое количество не вступивших в реакцию с TEMAN гидроксильных групп OH встраивается в структуру пленки. Увеличение температуры отжига TEMAN-H<sub>2</sub>O пленок HfO<sub>2</sub> приводит к уменьшению концентрации вакансий кислорода от 2.5 · 10<sup>22</sup> см<sup>-3</sup> до 9 · 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Это явление объясняется аннигиляцией вакансий кислорода при их взаимодействии с содержащимися в пленке гидроксильными группами по реакциям: четырежды координированная вакансия



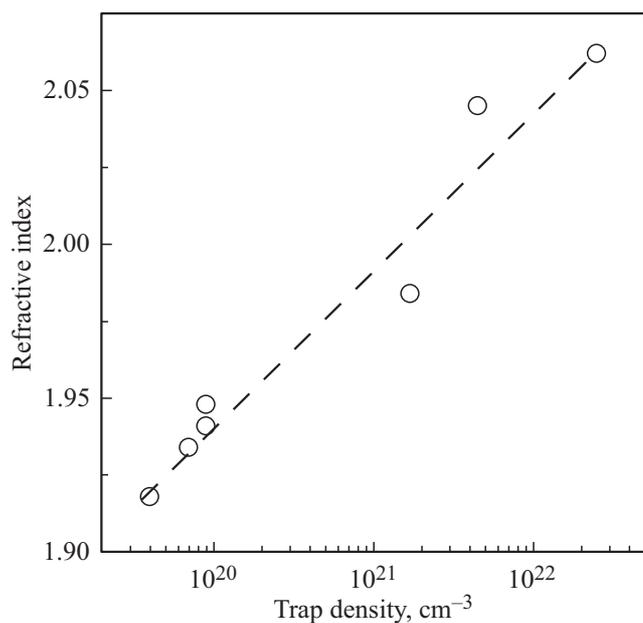
для трижды координированной вакансии



Таким образом, в HfO<sub>2</sub>, синтезированном в системе TEMAN-H<sub>2</sub>O, уменьшение концентрации ловушек при отжиге в азоте объясняется аннигиляцией вакансий кислорода за счет химического взаимодействия с гидроксильными группами. При этом „концевые“ OH-группы сначала становятся „мостиковыми“ при миграции комплекса на место вакансии кислорода с насыщением Hf-O-связей, после чего гидроксильная группа разваливается с дальнейшим удалением атома водорода.

### 5. Корреляция концентрации ловушек и показателя преломления HfO<sub>2</sub>

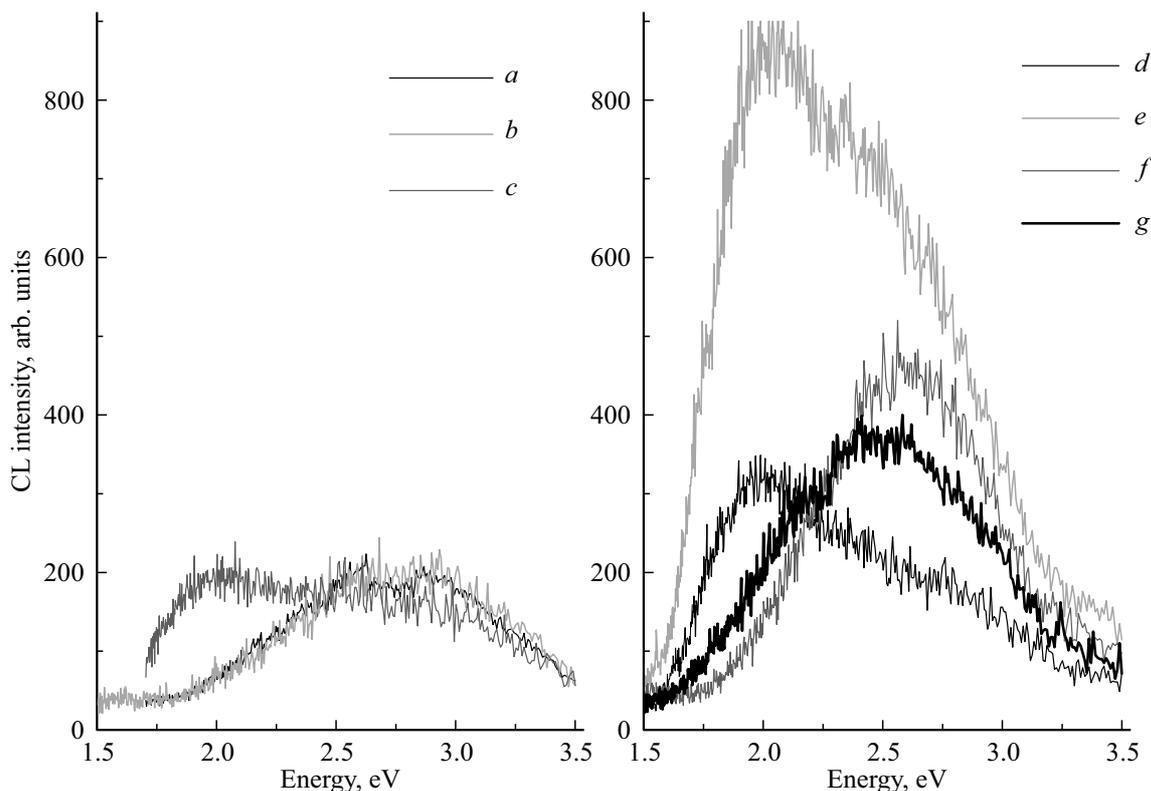
На рис. 4 представлена зависимость показателя преломления HfO<sub>2</sub> от концентрации ловушек. С ростом концентрации ловушек показатель преломления HfO<sub>2</sub> возрастает. Это ожидаемый эффект. Поскольку в качестве ловушек в оксиде гафния выступают вакансии кислорода, обогащение оксида гафния металлом сопровождается увеличением показателя преломления. Показатель преломления металлического гафния на длине волны гелий-неонового лазера равен величине n = 2.766. Поэтому обогащение металлом сопровождается увеличением показателя преломления. Зависимость показателя преломления HfO<sub>2</sub> от концентрации ловушек на рис. 4 открывает возможность неразрушающего метода определения концентрации ловушек в процессе синтеза.



**Рис. 4.** Зависимость показателя преломления  $\text{HfO}_2$ , измеренного на длине волны гелий-неонового лазера, от концентрации ловушек.

## 6. Католюминесценция пленок $\text{HfO}_2$ с разной концентрацией ловушек

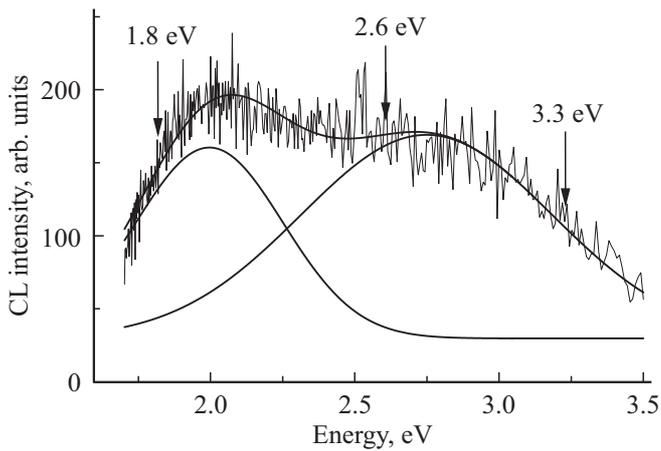
Были получены спектры католюминесценции (КЛ) для пленок  $\text{HfO}_2$  (рис. 5). Измерения КЛ в



**Рис. 5.** Спектры КЛ различных образцов  $\text{HfO}_2$ .

нескольких случайных областях для каждого образца показали, что пленки  $\text{HfO}_2$  достаточно однородны в латеральном направлении. Для образцов (a) и (b), синтезированных в системе  $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$ , наблюдается широкая полоса с максимумом 2.75 eV, в образце (c) также наблюдается полоса с максимумом 2.75 eV и полоса с максимумом 2.0 eV. В КЛ спектрах образцов, синтезированных в системе  $\text{TEMAH-H}_2\text{O}$ , можно выделить два максимума излучения при 2.0 eV и 2.6 eV. Спектры КЛ были аппроксимированы суммой двух гауссовых кривых. В результате аппроксимации были получены следующие спектральные характеристики полос для образцов, синтезированных в системе  $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$ :  $2.75 \pm 0.01$  eV (FWHM =  $0.87 \pm 0.01$  eV) и  $1.97 \pm 0.02$  eV (FWHM =  $0.45 \pm 0.01$  eV); для пленок, синтезированных в системе  $\text{TEMAH-H}_2\text{O}$ :  $2.60 \pm 0.02$  eV (FWHM =  $0.45 \pm 0.01$  eV) и  $1.98 \pm 0.02$  eV (FWHM =  $0.45 \pm 0.01$  eV).

Ранее было показано, что наличие ловушечных уровней вблизи центров люминесценции может вызывать изменение интенсивности католюминесценции при непрерывном облучении образца электронным пучком [24,25]. В связи с этим, для исследования влияния ловушек на излучательные центры в пленках  $\text{HfO}_2$  были проведены исследования изменения интенсивности полос КЛ под воздействием электронного пучка. Изменение интенсивности полосы католюминесценции под воздействием электронного пучка исследовалось следующим образом: длина волны, на которой измерялась динамика изменения интенсивности КЛ, подбиралась та-

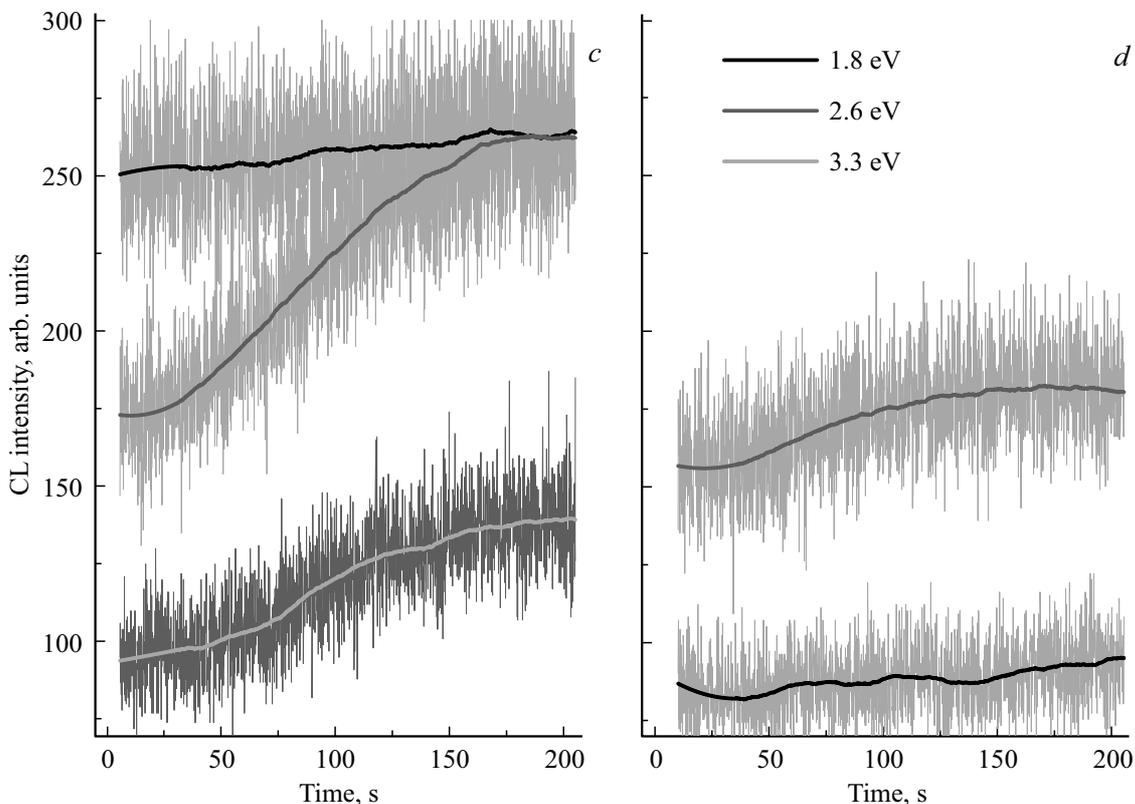


**Рис. 6.** Спектр КЛ пленки (с) и аппроксимация суммой двух гауссовых кривых. Стрелками указаны спектральные области, в которых были получены динамики интенсивности КЛ при длительном облучении электронным пучком.

ким образом, чтобы минимизировать влияние соседних полос излучения (рис. 6). В синем диапазоне динамика исследовалась при энергиях фотонов 2.6 eV и 3.3 eV. Это связано с тем, что в образцах, синтезированных в системе  $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$ , в синем диапазоне максимум люминесценции смещен с 2.6 eV на 2.75 eV, а полуши-

рина увеличена в два раза, что может быть интерпретировано либо как появление дополнительной полосы с максимумом 3.3 eV, либо как изменения свойств люминесцентного центра. Динамика интенсивности КЛ для различных длин волн приведена на рис. 7. Как видно, в обоих образцах наблюдается увеличение интенсивности КЛ в синем диапазоне 2.6–3.3 eV и не наблюдается изменений интенсивности в красном диапазоне.

Наиболее вероятной причиной увеличения интенсивности полос катодолуминесценции в пленках  $\text{HfO}_2$  в процессе облучения электронным пучком являются ловушки, которые располагаются вблизи энергетического уровня, отвечающего за люминесценцию в соответствующем диапазоне [24]. Можно предположить следующую модель взаимодействия ловушечного и излучательного уровней [25]. В этой модели ловушки напрямую не участвуют в излучательной рекомбинации, однако могут служить дополнительным каналом безызлучательной рекомбинации с энергетического уровня, ответственного за люминесценцию. Соответственно, по мере заполнения ловушечных уровней количество свободных ловушек, способных захватывать возбуждение с излучательного уровня, падает, и пропускная способность этого канала безызлучательной рекомбинации становится меньше. За счет конечного числа ловушечных уровней интенсивность люминесценции с рассматриваемого уровня со временем возрастает, выходя на насыщение в тот



**Рис. 7.** Динамики интенсивности полос КЛ для образцов (с) и (d) для различных длин волн при постоянном облучении электронным пучком.

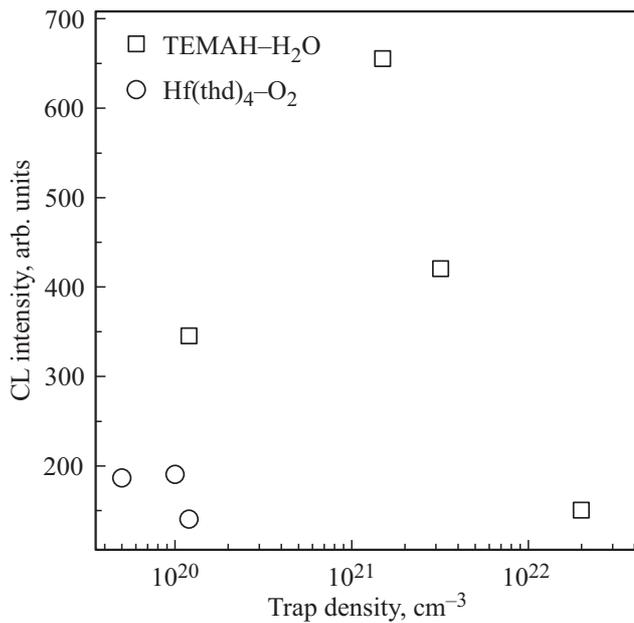


Рис. 8. Интенсивность полосы в синем диапазоне для различных образцов в зависимости от концентрации ловушек.

момент, когда все ловушки оказываются заполненными. В данном случае время возрастания интенсивности зависит от плотности возбуждения и вероятности захвата электрона ловушкой [25].

На основании того, что время увеличения интенсивности КЛ под действием электронного пучка для энергии излучения 2.6 и 3.3 eV оказалось одинаковым, был сделан вывод, что это излучение связано с одним излучательным переходом центра люминесценции. Так как время разгорания КЛ зависит только от плотности возбуждения и вероятности захвата электрона ловушкой, то можно говорить, что в образцах (с) и (d), синтезированных в различных системах, вероятности захвата электрона одинаковы, что также подтверждает предположение об одинаковой природе ловушек. В связи с этим можно предположить, что для образцов, выращенных различными методами, энергия излучения центров люминесценции смещается с 2.6 до 2.75 eV. Различное положение максимума излучения в синем диапазоне может быть связано с различным содержанием ОН-групп в синтезированных пленках.

Сделанные выводы о том, что полоса в синем диапазоне связана с одним типом люминесцентных центров, позволили построить зависимость интенсивности КЛ в синем диапазоне для образцов с различным содержанием ловушек (рис. 8).

## 7. Обсуждение результатов

Модель фонон-облегченного туннелирования Насыврова–Гриценко (Н–Г) количественно объясняет экспоненциально сильный разброс величины тока утечки

HfO<sub>2</sub> от режимов синтеза пленок. Изменение величины тока в модели Н–Г объясняется экспоненциально сильной зависимостью вероятности фонон-облегченного туннелирования от расстояния  $s$  между ловушками, а следовательно, и от концентрации ловушек  $N = s^{-1/3}$ . По наклону  $\lg(J)–F$ -зависимости модель Н–Г позволяет определить концентрацию ловушек в HfO<sub>2</sub>, синтезированном в разных режимах.

Уменьшение тока утечки HfO<sub>2</sub>, синтезированного в системе TEMAN–H<sub>2</sub>O, на пять порядков объясняется уменьшением концентрации вакансий кислорода за счет взаимодействия с гидроксильными группами. Увеличение тока утечки HfO<sub>2</sub>, синтезированного в системе Hf(thd)<sub>4</sub>–O<sub>2</sub>, обусловлено образованием вакансий кислорода за счет разрыва Hf–O-связей.

Показатель преломления оксида гафния логарифмически увеличивается с ростом концентрации ловушек, вакансий кислорода. Это обусловлено обогащением оксида гафния избыточным металлом. Обнаруженная корреляция между показателем преломления и концентрацией ловушек открывает возможность использования неразрушающего *in situ* метода контроля качества (оценка концентрации ловушек, вакансий кислорода) пленок оксидов металлов, в том числе HfO<sub>2</sub>, во время синтеза.

Так как рост интенсивности наблюдается только для полосы в синем диапазоне, то можно предположить, что ловушки не взаимодействуют с центрами люминесценции, дающими люминесценцию с максимумом 2.0 eV.

При анализе экспериментальных данных на предмет выявления корреляции между концентрацией ловушек и интенсивностью люминесценции ожидалось два предельных альтернативных варианта: либо увеличение интенсивности катодолюминесценции с увеличением концентрации ловушек, либо уменьшение интенсивности катодолюминесценции с увеличением концентрации ловушек из-за эффекта концентрационного тушения [16]. В результате экспериментальных измерений обнаружена немонотонная зависимость между концентрацией ловушек в HfO<sub>2</sub> и интенсивностью люминесценции. Можно выделить три основных участка на зависимости интенсивность–*versus*–концентрация дефектов (рис. 6, 7). При концентрациях дефектов менее 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> наблюдается уменьшение интенсивности голубой полосы катодолюминесценции по мере обеднения пленки кислородом. Далее интенсивность люминесценции начинает увеличиваться, и после достижения максимума при  $N \sim 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> рост сменяется падением.

Участок зависимости, соответствующий увеличению интенсивности люминесценции по мере обеднения кислородом оксида гафния, можно объяснить увеличением количества оптически активных центров. Дальнейший спад — эффектом концентрационного тушения. Уменьшение интенсивности КЛ при облучении HfO<sub>2</sub> электронным пучком также указывает на концентрационное тушение люминесценции [26]. Таким образом, можно выделить оптимальный диапазон вакансий кислорода в HfO<sub>2</sub>, выступающих в роли оптически активных центров,

для излучающих приборов на основе оксида гафния:  $(3-10) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

## 8. Заключение

В настоящей работе изучена зависимость токов утечки  $\text{HfO}_2$  в зависимости от режимов синтеза. Экспоненциально сильное изменение проводимости от режимов синтеза объясняется моделью Насырова–Гриценко фонон-облегченного туннелирования электронов между соседними ловушками. Предложено объяснение эволюции концентрации ловушек при отжиге в азоте пленок  $\text{HfO}_2$ , синтезированных двумя методами. Установлена корреляция между концентрацией ловушек и интенсивностью катодолюминесценции  $\text{HfO}_2$ . Предложен новый неразрушающий *in situ* метод определения концентрации ловушек оксида гафния с помощью измерения показателя преломления. Выявлен оптимальный диапазон концентраций вакансий кислорода для излучающих приборов на основе пленок  $\text{HfO}_2$ .

## Список литературы

- [1] J. Robertson. Rep. Prog. Phys. **69**, 327 (2006).
- [2] Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко. УФН **180**, 587 (2010).
- [3] T. Ando, U. Kwon, S. Krishnan, M.M. Frank, V. Narayan. High-k Oxides on Si: MOSFET Gate Dielectrics, in Thin Films on Silicon, Electronic and Photonic Applications / Ed. V. Narayanan, M.M. Frank, A. Demkov. World Scientific, Singapore (2016). P. 323–402.
- [4] H. Zhu, J.E. Bonevich, H. Li, C.A. Richter, H. Yuan, O. Kirillov, Q. Li. Appl. Phys. Lett. **104**, 233504 (2014).
- [5] В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов. Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда флэш и физические основы приборов памяти. Параллель, Новосибирск (2017). 352 с.
- [6] G. Bersuker, D.C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria. J. Appl. Phys. **110**, 24518 (2011).
- [7] S. Balatti, S. Larentis, D.C. Gilmer, D. Ielmini. Adv. Mater. **25**, 1474 (2013).
- [8] A.A. Chernov, D.R. Islamov, A.A. Pik'nik, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko. ECS Trans. **75**, 95 (2017).
- [9] T.V. Perevalov, D.R. Islamov. ECS Trans. **80**, 357 (2017).
- [10] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, C.H. Cheng, A. Chin. Appl. Phys. Lett. **105**, 222901 (2014).
- [11] V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, D.R. Islamov. Phys Rep. **613**, 1 (2016).
- [12] К.А. Насыров, В.А. Гриценко. ЖЭТФ **139**, 1172 (2011).
- [13] К.А. Насыров, В.А. Гриценко. УФН **183**, 1099 (2013).
- [14] Д.Р. Исламов, В.А. Гриценко, А. Чин. Автометрия **53**, 102 (2017).
- [15] T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, V.A. Gritsenko, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. Appl. Phys. Lett. **104**, 071904 (2014).
- [16] E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya, V.A. Pustovarov, V.Sh. Aliev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelissev. ЖЭТФ **147**, 820 (2015) [E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya, V.A. Pustovarov, V.Sh. Aliev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelissev. JETP **120**, 710 (2015)].
- [17] V. Gritsenko, D. Islamov, T. Perevalov, V. Aliev, A. Yelissev, E. Lomanova, V. Pustovarov, A. Chin. J. Phys. Chem. C **120**, 19980 (2016).
- [18] K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä. Chem. Vap. Depos. **8**, 199 (2002).
- [19] C. Liu, Y.M. Zhang, Y.M. Zhang, H.L. Lv. J. Appl. Phys. **116**, 222207 (2014).
- [20] J. Gope, Vandana, N. Batra, J. Panigrahi, R. Singh, K.K. Maurya, R. Srivastava, P.K. Singh. Appl. Surf. Sci. **357**, 635 (2015).
- [21] В.А. Швец, В.Н. Кручинин, В.А. Гриценко. Оптика и спектроскопия **123**, 728 (2017).
- [22] М.В. Заморянская, С.Г. Конников, А.Н. Заморянский. ПТЭ **4**, 1 (2004)
- [23] M.-T. Ho, Y. Wang, R.T. Brewer, L.S. Wielunski, Y.J. Chabal. Appl. Phys. Lett. **87**, 133103 (2005).
- [24] K.N. Orekhova, R. Tomala, D. Hreniak, W. Strek, M.V. Zamoryanskaya. Opt. Mater. **74**, 170 (2017).
- [25] М.В. Заморянская, А.Н. Трофимов, Оптика и спектроскопия **114**, 5 (2013).
- [26] А.Н. Трофимов, М.В. Заморянская. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **1**, 18 (2009) [A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron Neutron Techn. **3**, 15 (2009)].

Редактор Ю.Э. Кумаев