

Катодолюминесценция собственных дефектов в пленках La:HfZrO

© Е.В. Дементьева¹, М.В. Заморянская¹, В.А. Гриценко^{2,3}¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова,
630090 Новосибирск, Россия³ Новосибирский государственный технический университет,
630073 Новосибирск, Россия

e-mail: ivanova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

В окончательной редакции 24.10.2022 г.

Принята к публикации 01.11.2022 г.

Нанометровые пленки твердого раствора оксида гафния и циркония, легированные лантаном (La:(HfZr)O₂), представляют большой интерес для разработки универсальной памяти, сочетающей неограниченное число циклов перепрограммирования оперативной памяти и энергонезависимость флеш-памяти. Настоящая работа посвящена исследованиям катодолюминесцентных свойств тонких пленок La:HfZrO с различным содержанием лантана. Показано, что в спектрах катодолюминесценции доминируют две полосы излучения с максимумами интенсивности 2.7 и 2.2 eV. Голубая полоса с энергией 2.7 eV обусловлена вакансией кислорода в La:HfZrO. Исследование влияния примеси лантана и отжига образцов в аргоне позволяет предположить, что желтая полоса с максимумом излучения 2.2 eV связана с дивакансией кислорода.

Ключевые слова: люминесценция, оксид гафния, оксид циркония, вакансия кислорода.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54088.4244-22

Введение

В настоящее время тонкие пленки Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ рассматриваются как перспективный элемент энергонезависимой сегнетоэлектрической оперативной памяти (ferroelectric random-access memory, FeRAM) высокой информационной емкости [1–3]. Преимуществами FeRAM на основе Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ являются высокая скорость работы, совместимость с современной КМОП-технологией и потенциально высокая, гигабитная емкость. Нерешенными проблемами на пути внедрения такой FeRAM в массовое производство являются недостаточное окно памяти, а также малое число циклов перепрограммирования (долговечность), после которого исчезает сегнетоэлектрический эффект. Возможным путем решения этих проблем является легирование Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ различными металлами, среди которых одним из наиболее перспективных является лантан. Использование La в качестве легирующей примеси приводит к значительному увеличению значения остаточной поляризации [3,4]. Структуры FeRAM на основе Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (далее в тексте обозначается как La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂), легированного 1 mol.% La, демонстрируют около 4 × 10¹⁰ циклов переключения [3].

Одними из ключевых факторов, определяющих сегнетоэлектрические свойства, являются свойства ловушек носителей заряда и их концентрация в активном слое [5]. Установлено, что в результате многократного переключения структуры FeRAM окно памяти уменьшается, а

токи утечки увеличиваются за счет образования новых дефектов, которые выступают в качестве ловушек [6]. Несмотря на то, что деградация определяет износостойкость FeRAM, систематическое исследование дефектов и ловушек в La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ранее не проводилось. Решение этой проблемы важно для оптимизации работы FeRAM на основе La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ и прогнозирования надежности. В связи с тем, что La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ является широкозонным материалом, для исследования люминесцентных свойств использовался метод катодолюминесценции (КЛ). КЛ является информативным методом исследования дефектов в диэлектриках [7,8]. Целью настоящей работы является изучение влияния дефектов в La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ на люминесцентные свойства пленок.

Образцы и методы исследования

Пленки La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ толщиной 20 nm синтезировались на кремниевых подложках *p*-типа, сопротивлением 10 Ω×cm, ориентации (100) методом атомно-слоевого осаждения, в англоязычной литературе — atomic layer deposition, ALD. В качестве прекурсоров использовались Tetrakis [ethylmethylamino] hafnium (Hf[N(C₂H₅)CH₃]₄) и tris (isopropylcyclopentadienyl) lanthanum (La-(iPrCp)₃). Атомно-слоевое осаждение осуществлялось на установке Oxford Instruments OPAL. Были исследованы три образца: нелегированный образец и образцы с содержанием лантана 2.02 и 3.47 mol.%. Для увеличения концентрации вакансий кислорода структуры Si/La:HfZrO до-

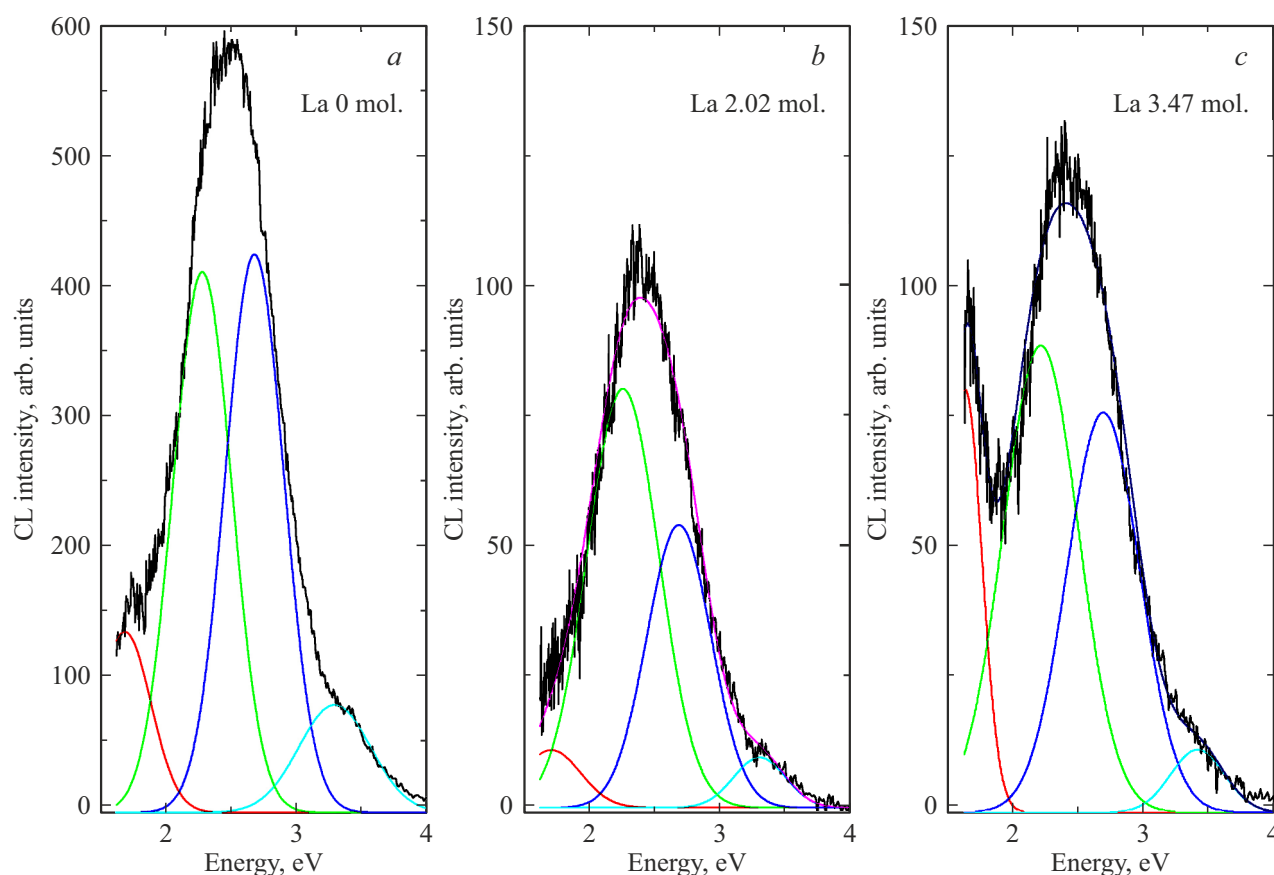


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции образцов $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: (a) нелегированного HfZrO , (b) $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (La 2.02 mol), (c) $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (La 3.47 mol). Аппроксимация суммой гауссовых полос: полоса 1.7 eV — красная линия, полоса 2.2 eV — зеленая линия, 2.7 eV — синяя линия, 3.4 eV — голубая линия.

полнительно отжигались в аргоне при 800°C в течение часа.

Спектры КЛ были получены на электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX (Самеса, Франция), оснащенном оптическим спектрометром оригинальной конструкции [9] при энергии электронов 2.5 keV, токе электронного пучка 48 nA и диаметре электронного пучка $10\ \mu\text{m}$ при комнатной температуре. Спектры регистрировались в нескольких случайных областях образца, затем спектры КЛ усреднялись и вычитался фон.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры КЛ исходных образцов La:HfZrO представлены на рис. 1. В спектре КЛ нелегированного образца наблюдается широкая полоса люминесценции в видимой области спектра с максимумом излучения 2.5 eV. Согласно литературным данным [5,8], эта полоса представляет собой сумму двух полос с максимумом излучения 2.2 (YB) и 2.7 eV (BB). Также в спектре КЛ наблюдаются низкоэнергетическое плечо в инфракрасной области спектра с энергией 1.7 eV и высокоэнер-

гетическое плечо в ультрафиолетовой области спектра с энергией 3.3 eV. На рис. 1, a представлен результат аппроксимации спектра КЛ четырьмя полосами гауссовой формы; аппроксимация выполнена с использованием программного пакета ORIGIN.

На спектрах КЛ образцов, легированных лантаном (рис. 1, b, c), наблюдается красный сдвиг максимума излучения на 0.1 eV. Максимум излучения для этих образцов наблюдается на 2.4 eV. Этот сдвиг максимума излучения может быть объяснен изменением соотношения интенсивности полос с максимумами излучения 2.2 и 2.7 eV. Легирование лантаном сопровождается также уменьшением общей интенсивности люминесценции по сравнению с интенсивностью люминесценции нелегированного образца $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

В настоящее время в литературе не имеется однозначной интерпретации природы полос люминесценции в инфракрасной области спектра (1.7 eV) и в ультрафиолетовой области спектра (3.4 eV). Полоса с энергией излучения 2.7 eV (BB) наблюдалась ранее в оксиде гафния HfO_2 [1,10], оксиде циркония ZrO_2 [11–13], оксиде гафния-циркония HfZrO [3]. На основании экспериментальных данных по люминесценции этих материалов, электрофизических исследований, фотоэлектронной

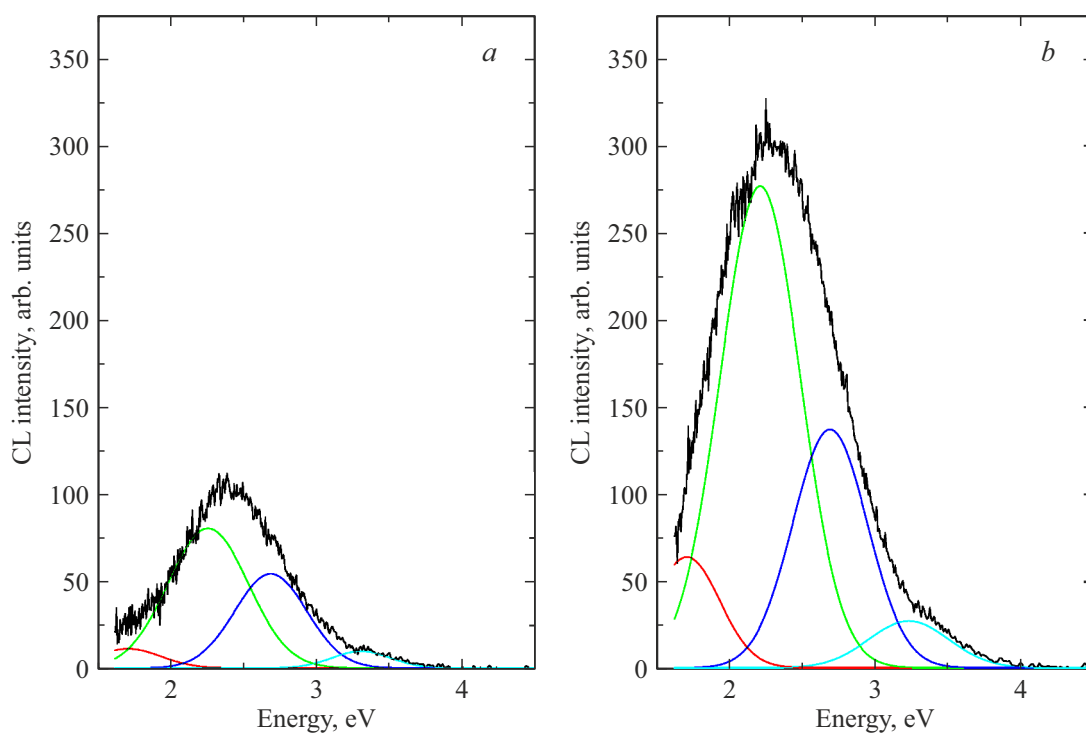


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции легированного $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (La 2.02 mol): (a) исходного и (b) отожженного в аргоне при температуре 800°C в течение 1 h. Аппроксимация суммой гауссовых полос: полоса 1.7 eV — красная линия, полоса 2.2 eV — зеленая линия, 2.7 eV — синяя линия, 3.4 eV — голубая линия.

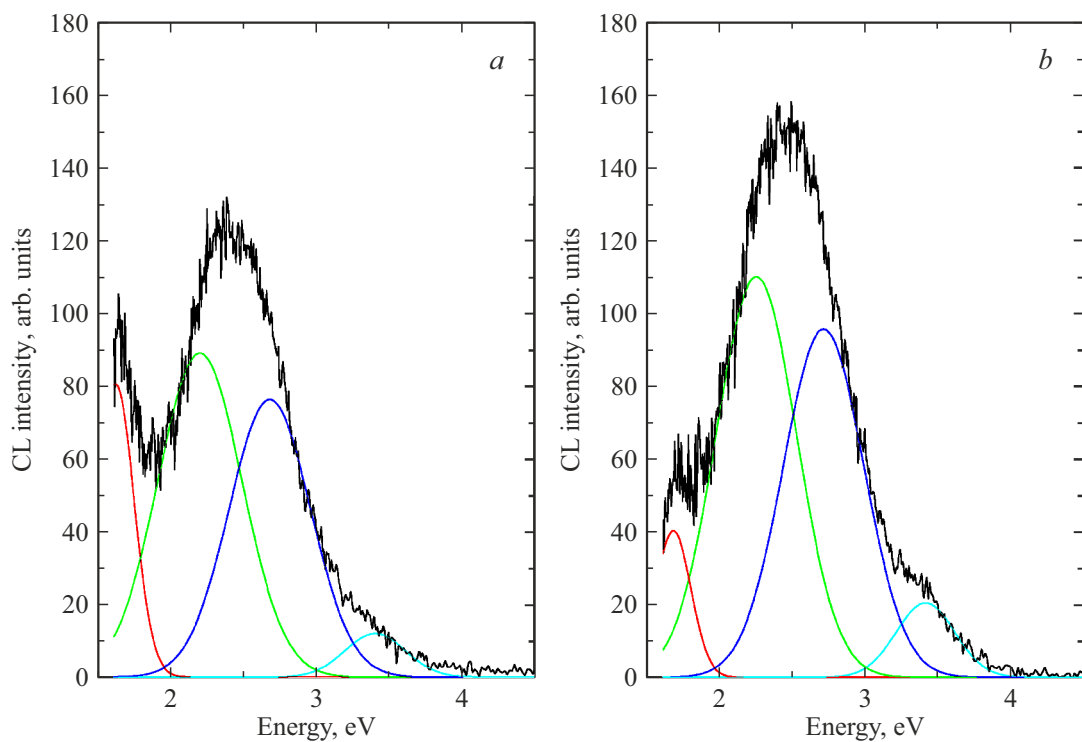


Рис. 3. Спектры катодолуминесценции легированного $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (La 3.47 mol): (a) исходного и (b) отожженного в аргоне при температуре 800°C в течение 1 h. Аппроксимация суммой гауссовых полос: полоса 1.7 eV — красная линия, полоса 2.2 eV — зеленая линия, 2.7 eV — синяя линия, 3.4 eV — голубая линия.

спектроскопии и квантово-химического моделирования было установлено, что за голубую полосу люминесценции в HfO_2 , ZrO_2 , $HfZrO$ ответственны одиночные вакансии кислорода [3,6–12]. Это подтверждается в настоящем эксперименте увеличением интенсивности полосы 2.7 eV после отжига образцов в инертной среде аргона (рис. 2 и 3). Как видно из рис. 2 и 3, отжиг в инертной среде приводит также к увеличению интенсивности полосы излучения с максимумом 2.2 eV. По литературным данным природа этой полосы не имеет однозначной интерпретации, однако увеличение интенсивности ее после отжига позволяет предположить, что она также связана с вакансиями кислорода. Этот вывод подтверждается еще и тем, что при легировании $HfZrO$ изовалентной примесью лантана относительная интенсивность этой полосы по сравнению с полосой 2.7 eV увеличивается (рис. 1), что приводит к красному сдвигу люминесценции легированных образцов. Этот результат свидетельствует в пользу того, что полоса с максимумом излучения 2.2 eV связана с образованием поливакансий кислорода, предположительно дивакансией.

Заключение

Исследования спектров КЛ отожженных и неотожженных образцов $La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ подтвердили, что за голубую полосу люминесценции с энергией 2.7 eV ответственна вакансия кислорода. Изменение относительной интенсивности полосы с максимумом излучения 2.2 eV при легировании лантаном, а также отжиг образцов в инертной среде позволяют предположить, что КЛ-полоса с максимумом люминесценции 2.2 eV (YB) связана с дивакансией кислорода.

Благодарности

Авторы благодарят U. Schroeder за предоставленные образцы.

Финансирование

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ № 20-57-12003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Mehmood, M. Hoffmann, P. D. Lomenzo, C. Richter, M. Materano, T. Mikolajick, Uwe Schroeder. *Adv. Mater. Interfaces*, **6** (21), 1901180 (2019). DOI: 10.1002/admi.201901180
- [2] T. Schenk, M. Pesic, S. Slesazek, U. Schroeder, T. Mikolajick. *Rep. on Progr. in Phys.*, **83** (8), 086501 (2020). DOI: 10.1088/1361-6633/ab8f86
- [3] A.G. Chernikova, M.G. Kozodaev, D.V. Negrov, E.V. Korostylev, M.H. Park, U. Schroeder, C.S. Hwang, A.M. Markeev. *ACS Appl. Mater. Interface*, **10** (3), 2701–2708 (2018). DOI: 10.1021/acsami.7b15110
- [4] U. Schroeder, C. Adelman, E. Yurchuk, J. Müller, D. Martin, T. Schenk, P. Polakowski, M.I. Popovici, S.V. Kalinin, T. Mikolajick. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 08LE02 (2014).
- [5] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, V.A. Pustovarov, O.M. Orlov, A.G. Chernikova, A.M. Markeev, S. Slesazek, U. Schroeder, T. Mikolajick, G.Ya. Krasnikov. *Acta Mater.*, **166**, 47–55 (2019). DOI: 10.1016/j.actamat.2018.12.008
- [6] M.H. Park, C.-C. Chung, T. Schenk, C. Richter, M. Hoffmann, S. Wirth, J.L. Jones, T. Mikolajick, U. Schroeder. *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1700489 (2018). DOI: 10.1002/aelm.201700489
- [7] П.А. Деметьев, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская. *ФТТ*, **61** (8), 1448–1454 (2019). DOI: 10.21883/OS.2022.12.54088.4244-22 [P.A. Dementev, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. *Phys. Solid State*, **61**, 1394–1400 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419080110].
- [8] Д.Р. Исламов, В.А. Гриценко, В.Н. Кручинин, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская, М.С. Лебедев. *ФТТ*, **60** (10), 2006–2013 (2018). DOI: 10.21883/OS.2022.12.54088.4244-22 [D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, V.N. Kruchinin et al. *Phys. Solid State*, **60**, 2050–2057 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418100098].
- [9] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Microanalyzer, Instrum. Exp. Tech.*, **47**, 477–483 (2004).
- [10] Toshihide Ito, Motohiro Maeda, Kazuhiko Nakamura. *J. Appl. Phys.*, **97**, 054104 (2005). DOI: 10.1063/1.1856220
- [11] V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, D.R. Islamov. *Phys. Rep.*, **613**, 1–20 (2016). DOI: 10.1016/j.physrep.2015.11.002
- [12] T.V. Perevalov, D.V. Gulyaev, V.S. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelissejev. *J. Appl. Phys.*, **116**, 244109 (2014). DOI: 10.1063/1.4905105
- [13] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, V.A. Nadolinny, A. Chin. *Materialia*, **15**, 100980 (2021). DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100979