

06,13

## Формирование и исследование структур металл–диэлектрик–полупроводник на основе пленок оксида гафния

© М.С. Афанасьев, Д.А. Белорусов, Д.А. Киселев, В.А. Лузанов, Г.В. Чучева <sup>¶</sup>

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Поступила в Редакцию 18 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2022 г.

Принята к публикации 24 января 2023 г.

Пленки оксида гафния ( $\text{HfO}_2$ ) синтезированы на кремниевую подложку методом магнетронного распыления мишени аналогичного состава. Представлены результаты исследований структурного состава пленок  $\text{HfO}_2$  и электрофизических свойств структур металл–диэлектрик–полупроводник ( $\text{Ni-HfO}_2$ - $n$ - $\text{Si}$ ).

**Ключевые слова:** структуры металл–диэлектрик–полупроводник, сегнетоэлектрические пленки оксида гафния, пьезоэлектрический отклик, микроструктура, электрофизические свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55293.8

### 1. Введение

На сегодняшний день лидером на рынке энергонезависимых устройств памяти является флэш-память, использование которой, однако ограничено сравнительно медленной скоростью работы и низким числом возможных переключений [1]. В отличие от флэш-памяти, устройства памяти на основе сегнетоэлектриков, напротив, обладают потенциально неограниченным ресурсом и высокой скоростью чтения и записи [2,3]. Сегодня единственные коммерчески доступные устройства сегнетоэлектрической памяти — это устройства с произвольным доступом FRAM, причем в качестве функционального слоя используются сегнетоэлектрики типа:  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BiFeO}_3$ , обладающие рядом недостатков, связанных с высокой чувствительностью к границе раздела и стехиометрии, а также малым смещением зоны проводимости по отношению к уровню Ферми кремния, что ограничивает возможность создания сегнетоэлектрической памяти, совместимой с современной кремниевой технологией [4]. Следует также упомянуть обнаруженное отсутствие проникновения внешнего поля в полупроводник в связи с экранированием, обеспечиваемом перезарядкой локализованных электронных состояний на границе раздела  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{Si}$  [5,6]. Все эти проблемы приводят к тому, что плотность записи таких устройств значительно уступает флэш-памяти, и дальнейшее развитие сегнетоэлектрической памяти невозможно без исследования новых материалов [7], наиболее перспективным из которых является оксид гафния [8]. Широкий круг соединений гафния (оксинитриды, силикаты, оксиды) относится к так называемым „high- $k$ “ материалам, которые перспективны для формирования тонкого подзатворного диэлектрика МОП транзисторов [9–11], что позволяет значительно упростить

внедрение новых устройств памяти в существующий технологический стек материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрофизических свойств тонких пленок  $\text{HfO}_2$ , синтезированных на кремниевые подложки.

### 2. Образцы и методика эксперимента

Пленки оксида гафния ( $\text{HfO}_2$ ) сформированы на кремниевые подложки  $n$ -типа (100) методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени аналогичного состава в смеси аргона с кислородом в соотношении 10:1 при общем давлении в камере 0.4 Па. Плотность мощности газового разряда составляла  $2 \text{ W/cm}^2$ . Скорость осаждения составляла порядка  $200 \text{ nm/h}$ . Радиационный нагрев подложки во время напыления обеспечивал достаточную поверхностную подвижность осаждаемых частиц для формирования оксида.

Для исследования были сформированы две идентичные металл–диэлектрик–полупроводник (МДП)-структуры:  $\text{Si/HfO}_2/\text{Ni}$  и  $\text{Si/HfO}_{2(\text{ann})}/\text{Ni}$ . Их отличие заключается в том, что образец  $\text{Si/HfO}_{2(\text{ann})}/\text{Ni}$  после синтеза пленки  $\text{HfO}_2$  подвергли термическому отжигу в атмосфере кислорода при температуре  $500^\circ\text{C}$  и длительностью 30 min.

Структура полученных пленок исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН (Россия). Толщина пленок  $\text{HfO}_2$  и наличие переходных слоев определялись методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе NovaNanoSem 230 фирмы FEI.

Топография пленок  $\text{HfO}_2$ , процессы поляризации и релаксация сигнала поляризованных областей проводились с помощью сканирующей нанолaborатории Ntegra

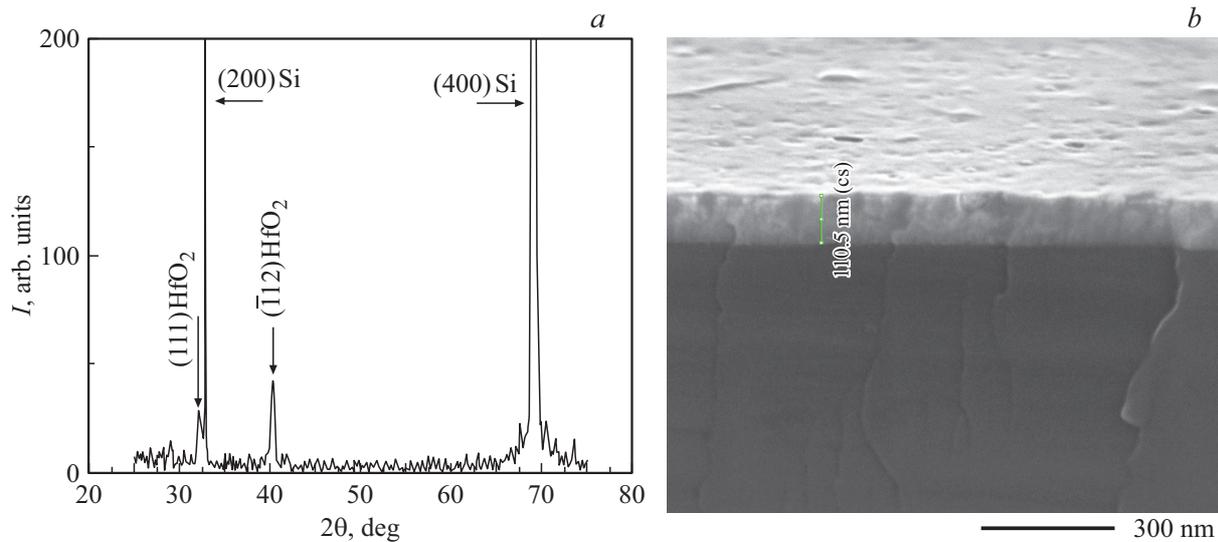


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма (а) и СЭМ-изображение скола (b) структуры Si/HfO<sub>2</sub>/Ni.

Prima (НТ-МДТ СИ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП). Регистрировалась вертикальная составляющая сигнала СМП (канал  $\text{Mag} \times \text{Cos}$ ) приложением на проводящий зонд NSG10/TiN (Tipsnano, Таллин, Эстония) переменного напряжения амплитудой 5 V и частотой 20 kHz. Петли остаточного пьезоэлектрического гистерезиса получены с помощью скрипта для программного обеспечения Nova. Время подачи импульса постоянного напряжения и время регистрации сигнала пьезоэлектрического отклика после снятия напряжения составляли 25 ms. Напряжение изменялось от  $-10$  до  $+10$  V и обратно с шагом 0.1 V. Были получены по 5 петель гистерезиса в трех различных местах пленок, которые были усреднены.

Для исследования электрофизических свойств полученных пленок HfO<sub>2</sub> были сформированы МДП-структуры Ni-HfO<sub>2</sub>-*n*-Si. Электрод из никеля площадью  $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  и толщиной  $150.0 \pm 10 \text{ nm}$  нанесен методом электроннолучевого распыления через теневую маску. Температура структуры в процессе напыления составляла  $70 \pm 5^\circ \text{ C}$ , скорость напыления никеля  $2.0 \pm 0.2 \text{ \AA/s}$ .

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) МДП-структур измерялись на автоматизированной экспериментальной установке [12] с использованием прецизионного измерителя LCR (Agilent) и пикоамперметра фирмы Keithley.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Структурные исследования структур с пленкой оксида гафния

На рис. 1, а, b приведены дифрактограмма и СЭМ-изображение скола структуры Si/HfO<sub>2</sub>/Ni.

Дифрактограмма показывает наличие двух пиков, которые можно отнести к отражениям (111) и ( $\bar{1}12$ ) для моноклинной фазы диоксида гафния. Однако, видимое смещение пиков указывает на наличие значительных макронапряжений в полученных слоях.

СЭМ-изображение показало, что толщина пленки HfO<sub>2</sub> составляет  $110 \pm 5 \text{ nm}$ , переходные слои в структуре отсутствуют. Дифрактограмма и СЭМ-изображение для структуры Si/HfO<sub>(*am*)</sub>/Ni имели аналогичный вид.

На рис. 2 приведены изображения поверхности исследуемых пленок HfO<sub>2</sub>, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Среднеквадратичная шероховатость поверхности исходной пленки составила 0.4 nm, со средним диаметром кристаллитов 32 nm (рис. 2, а). Отжиг пленки HfO<sub>2</sub> приводит к увеличению диаметра кристаллитов до 112 nm, при этом увеличивается значение шероховатости поверхности  $R_{\text{ms}} = 0.7 \text{ nm}$  (рис. 2, b).

#### 3.2. Исследования пленок HfO<sub>2</sub> методами сканирующей зондовой микроскопии

Рис. 3, а, b отражает результат поляризации поверхности пленок оксида гафния постоянным напряжением путем приложения на кантилевер положительного ( $+8 \text{ V}$  — „светлый“ левый прямоугольник) и отрицательного ( $-8 \text{ V}$  — „темный“ правый прямоугольник) напряжения: а — исходная пленка, b — после отжига.

Из профилей сигнала пьезоэлектрического отклика (рис. 3, c) видно, что величина сигнала поляризованной области отрицательным напряжением превышает значения для областей поляризованных положительным напряжением относительно исходного сигнала пьезоотклика для неполяризованной области („нулевой уровень“), причем это более очевидно наблюдается для

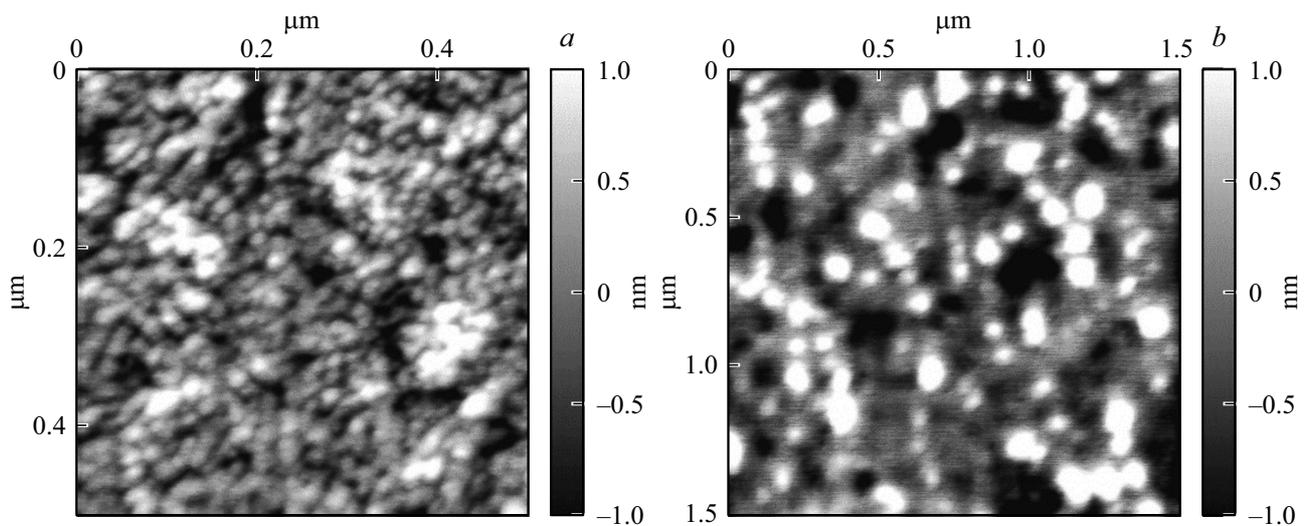


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности пленки  $\text{HfO}_2$ : *a* — исходная пленка, *b* — после отжига.

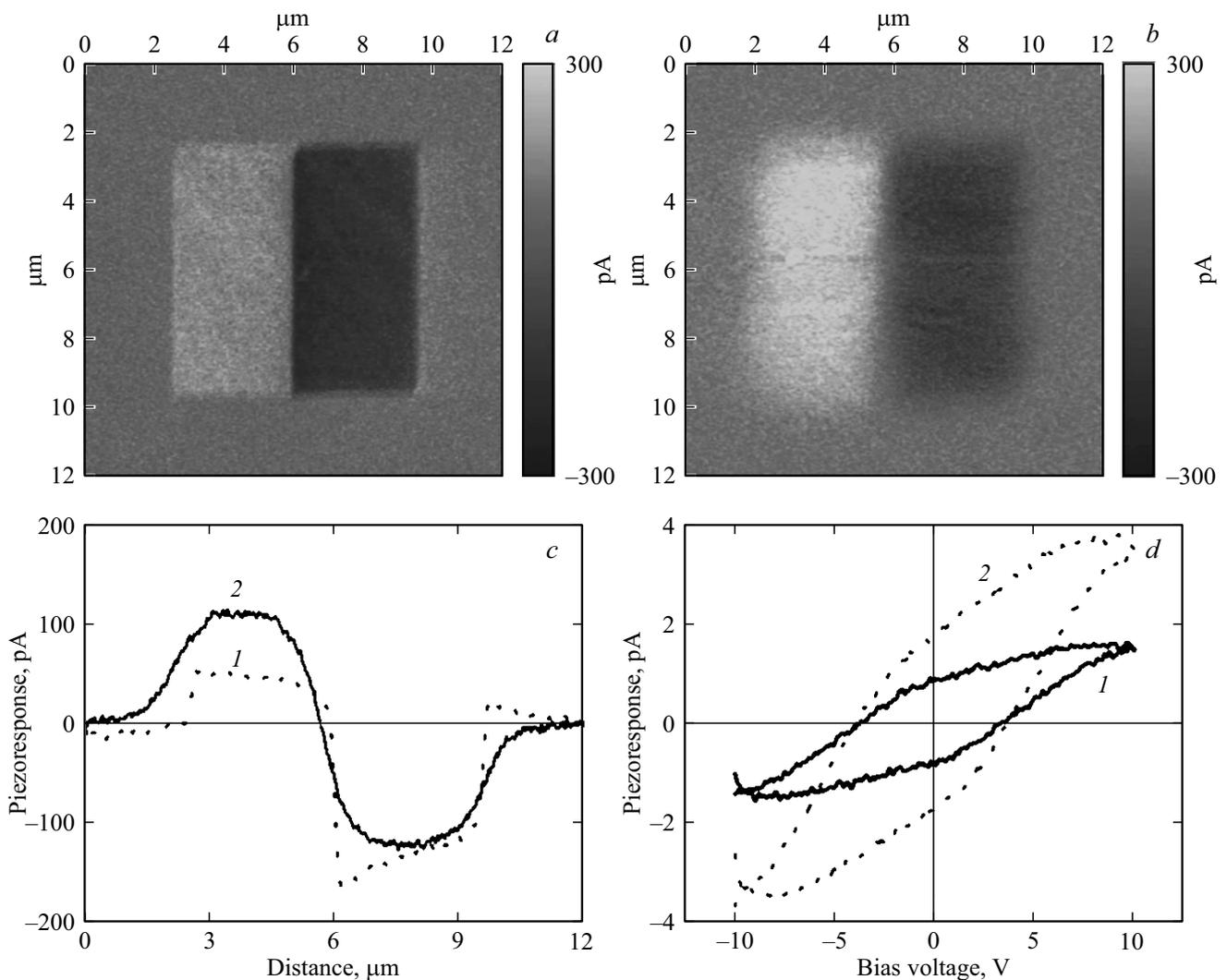
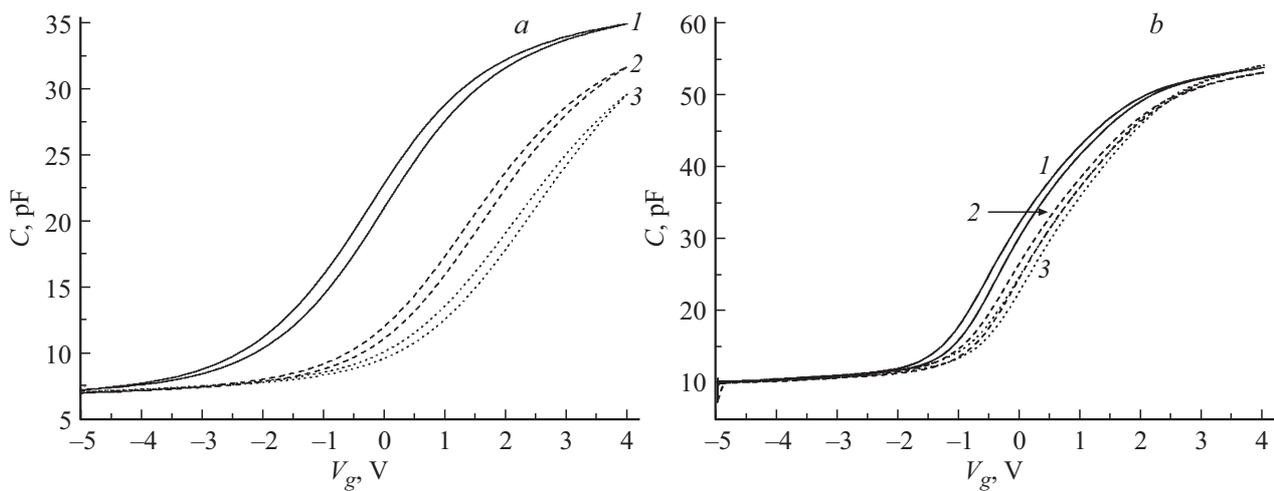
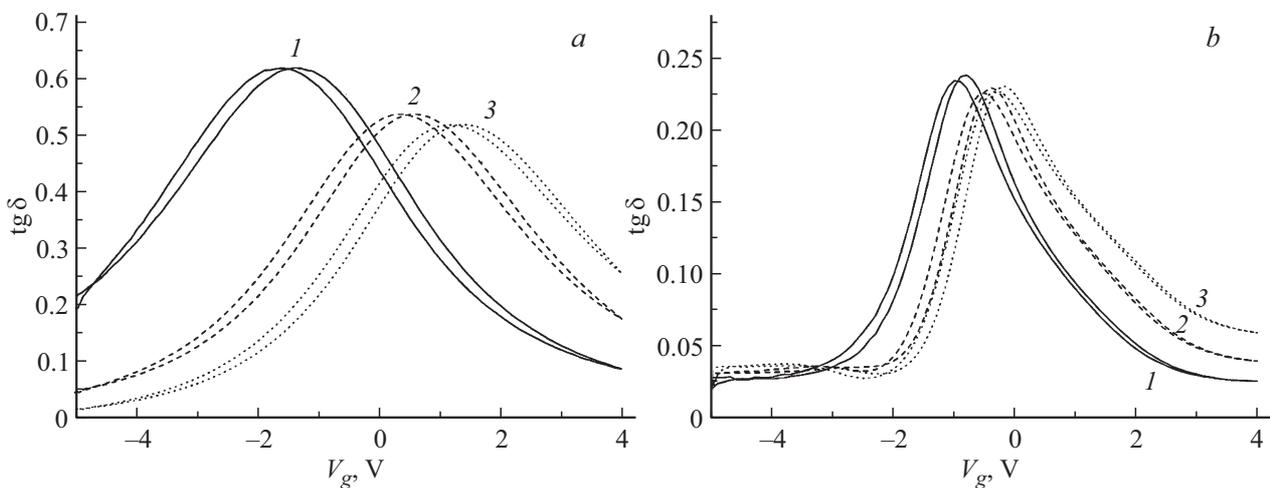


Рис. 3. Сигнал пьезоэлектрического отклика после поляризации постоянным напряжением:  $+8\text{ V}$  — к левому полуквадрату и  $-8\text{ V}$  к правому полуквадрату; *a* — исходная пленка, *b* — после отжига; *c* — профили сигнала пьезоэлектрического отклика сразу после поляризации; *d* — остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса. кривая *1* — до отжига, кривая *2* — после отжига.



**Рис. 4.** ВФХ-структур: *a* — Si/HfO<sub>2</sub>/Ni, *b* — Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni. Номера кривых: 1 (сплошная толстая) — измерения на частоте 100 kHz, 2 (штриховая) — измерения на частоте 500 kHz, 3 (пунктирная) — измерения на частоте 1000 kHz.



**Рис. 5.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) МДП-структур от напряжения  $V_g$ ; *a* — Si/HfO<sub>2</sub>/Ni; *b* — Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni. Номера кривых: 1 (сплошная толстая) — измерения на частоте 100 kHz, 2 (штриховая) — измерения на частоте 500 kHz, 3 (пунктирная) — измерения на частоте 1000 kHz.

исходной пленки (рис. 3, *c*, кривая 1). Для пленки HfO<sub>2</sub>, подвергнутой отжигу, интенсивность сигналов для положительной и отрицательной областей становятся примерно одинаковыми (рис. 3, *c*, кривая 2). Кроме того, обращает на себя внимание „размытие“ границ поляризованных областей для пленки HfO<sub>2</sub> после отжига (для исходной пленки поляризованные области имеют форму правильного прямоугольника), что можно ассоциировать с повышенной проводимостью межзеренных границ.

На рис. 3, *d* представлены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок оксида гафния, которые также подтверждают эффект переключения поляризации на наномасштабном уровне. Установлено, что отжиг пленки HfO<sub>2</sub>, приводит к увеличению сигнала пьезоэлектрического отклика. Однако изменения в величине напряжения переключения не наблюдалось.

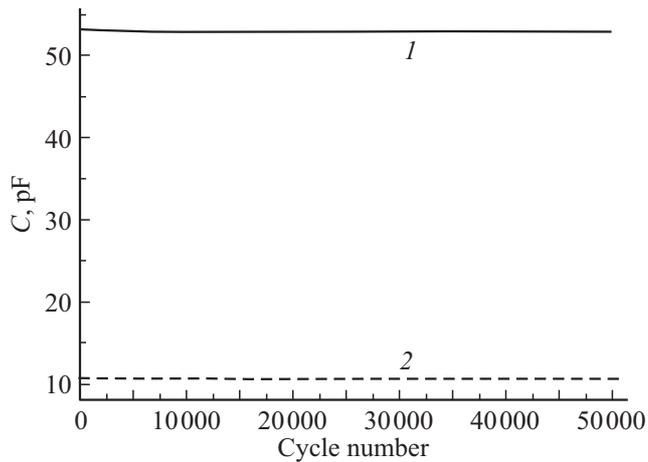
### 3.3. Электрофизические свойства структур Si/HfO<sub>2</sub>/Ni и Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni

На рис. 4, *a, b* приведены ВФХ структур Si/HfO<sub>2</sub>/Ni и Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni, измеренные при комнатной температуре на частотах 100, 500 и 1000 kHz. На образцы подавалось напряжение смещения  $V_g$  от  $-5$  до  $+4$  V и обратно с шагом 0.1 V.

Зависимости емкости структур от напряжения смещения имеют форму петли гистерезиса. Измерения показали, что на частоте 100 kHz значение максимальной емкости ( $C_{\text{max}}$ ) структур Si/HfO<sub>2</sub>/Ni составляет 35 pF, Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni — 53 pF.

Следует также отметить, что у образца Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni (рис. 4, *b*) наблюдается значительно меньший частотный сдвиг ВФХ относительно  $V_g = 0$  V.

Анализ ВФХ показал, что ширина петли гистерезиса у структуры Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni уже, чем у структуры



**Рис. 6.** Значения максимальной и минимальной емкости структуры Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni в зависимости от циклов переключений. Номера кривых: 1 (сплошная) — измерения при напряжении +3.5 V, 2 (пунктирная) — измерения при напряжении -3.5 V.

Si/HfO<sub>2</sub>/Ni, причем для обоих образцов характерно, что при 500 и 1000 kHz ширина петли одинаковая, а при 100 kHz больше. Так для образца Si/HfO<sub>2</sub>/Ni ширина петли гистерезиса при 100 kHz составила порядка 0.25 V при 500 и 1000 kHz 0.23 V, для Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni ширина петли гистерезиса при 100 kHz составила 0.15 V, а при 500 и 1000 kHz — 0.13 V. В результате обработки экспериментальных данных определена величина эффективной диэлектрической проницаемости пленки HfO<sub>2</sub>: Si/HfO<sub>2</sub>/Ni — 22; Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni — 26.

На рис. 5, а, б приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) от напряжения  $V_g$  структур Si/HfO<sub>2</sub>/Ni и Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni. Режимы измерений аналогичны измерению ВФХ.

Анализ графиков показал, что максимальное значение  $\text{tg } \delta$  структуры Si/HfO<sub>2(отж)</sub>/Ni меньше, чем у структуры Si/HfO<sub>2</sub>/Ni и составляет 0.24 и 0.63, соответственно.

На рис. 6 приведены значения максимальной и минимальной емкости структур Si/HfO<sub>2</sub>/Ni и Si/HfO<sub>2(отж)</sub>/Ni в зависимости от циклов переключений. На структуры подавалось напряжение -3.5–+3.5 V посредством чередования напряжения в течение 0.5 s. Проведено 50000 циклов (-3.5–+3.5 V).

Установлено, что после 50000 циклов переключения структуры Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni значение емкости и форма кривой не меняется.

Для структур Si/HfO<sub>2</sub>/Ni подобные измерения выполнить не удалось, т.к. после проведения порядка 2 циклов измерений структуры пробивались.

#### 4. Заключение

Рентгеноструктурные и топографические измерения показали, что пленки HfO<sub>2</sub>, полученные методом магнетронного распыления из мишени HfO<sub>2</sub>, имеют стехиометрический состав и моноклинную структуру с

диаметром кристаллитов 32 nm. Методами сканирующей зондовой микроскопии после процесса локальной поляризации выявлена асимметрия в величине сигнала областей с различным направлением поляризации. Электрофизические измерения показали, что структуры Si/HfO<sub>2</sub>/Ni и Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni обладают сегнетоэлектрическими свойствами, рассчитанная  $\epsilon$  пленок HfO<sub>2</sub> составляет 22 и 26 соответственно.

Исследования показали, что постростовой термический отжиг пленок оксида гафния положительно влияет на емкостные характеристики и надежность МДП структур на основе HfO<sub>2</sub>.

Планируется проведение дальнейших исследований структуры Si/HfO<sub>2(ann)</sub>/Ni по изменению значений максимальной емкости и минимальной от числа циклов переключения, превышающих 10<sup>6</sup>. Результаты будут отражены в дальнейших работах.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-10014, <https://rscf.ru/project/23-49-10014/>.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] С.-Н. Lee, S.-Н. Hur, Y.-С. Shin, J.-Н. Choi, D.-G. Park, K. Kim. Appl. Phys. Lett. **86**, 152908 (2005).
- [2] D.A. Abdullaev, R.A. Milovanov, R.L. Volkov, N.I. Borgardt, A.N. Lantsev, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov. Russ. Technol. J. **8**, 5, 44 (2020).
- [3] T. Mikolajick, S. Slesazek, H. Mulaosmanovic, M.H. Park, S. Fichtner, P.D. Lomenzo, M. Hoffmann, U. Schroeder. J. Appl. Phys. **129**, 100901 (2021).
- [4] R. Guo, Z. Wang, S. Zeng, K. Han, L. Huang, D.G. Schlom, T. Venkatesan, Ariando, J. Chen. Sci. Rep. **5**, 12576 (2015).
- [5] E.I. Goldman, D.A. Belorусов, G.V. Chucheva. Ceram. Int. **47**, 15, 21248 (2021).
- [6] Е.И. Гольдман, Д.А. Белорусов, Г.В. Чучева. ФТТ **63**, 11, 1887 (2021).
- [7] R. Shirota. In: Advances in Non-Volatile Memory and Storage Technology / Ed. Blanka Magyari-Köpe, Yoshio Nishi. Woodhead Publishing, Philadelphia (2019). P. 283.
- [8] W. Banerjee, A. Kashir, S. Kamba. Small **18**, 23, 2107575 (2022).
- [9] A. Dkhissi, A. Estéve, C. Mastail, S. Olivier, G. Mazaleyrat, L. Jeloica, M. Djafari Rouhani. J. Chem. Theor. Comput. **4**, 1915 (2008).
- [10] A.P. Huang, Z.C. Yang, P.K. Chu. In: Advances in Solid State Circuits Technologies / Ed. P.K. Chu. In-Tech, Vukovar. (2010). P. 333.
- [11] A. Chouprik, A. Chernikova, A. Markeev, V. Mikheev, D. Negrov, M. Spiridonov, S. Zarubin, A. Zenkevich, Microelectron. Eng. **178**, 250 (2017).
- [12] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ **6**, 110 (1997).

Редактор Ю.Э. Кутаев