УЛК 538.911:538.915

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ГАФНИЯ-ЦИРКОНИЯ НА КРЕМНИИ

© 2023 г. В. П. Попов^{1,} *, В. А. Антонов¹, Ф. В. Тихоненко¹, А. В. Мяконьких², К. В. Руденко²

 $^{1}\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук", Новосибирск. Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук", Москва, Россия

*E-mail: popov@isp.nsc.ru

Поступила в релакцию 05.12.2022 г. После доработки 23.12.2022 г. Принята к публикации 27.02.2023 г.

Приведены результаты, свидетельствующие о повышении термостабильности, а также структурные и электрофизические свойства 20 нм сегнетоэлектрических пленок HfO_2 , $Hf_0_5Zr_0_5O_2$ со вставками монослоев Al₂O₃ и без них, полученных методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD), в меза структурах металл-сегнетоэлектрик-кремний, перспективных для устройств универсальной памяти.

DOI: 10.31857/S0367676523701508, EDN: VMKDGC

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня основным объемом выпускаемых электронных устройств являются интегральные схемы (ИС) вычислительных систем на основе комплементарных металл-оксид-полупроводниковых (КМОП) транзисторов на кремнии [1–3]. Для статической кэш-памяти процессоров и схем динамической памяти DRAM применяют наиболее передовые проектные нормы уровня 5–10 нм, а для энергонезависимой памяти в системах на кристалле SoC и флэш-памяти используются менее сложные техпроцессы 10-14 и 22-28 нм, соответственно. Исследование физических основ и технологий формирования интегральных приборов универсальной памяти, объединяющих лучшие характеристики по емкости, быстродействию и энергоэффективности всех типов запоминающих устройств остается актуальной проблемой полупроводниковой микро- и наноэлектроники.

Возможным путем ее решения явилось обнаружение группой из Технического университета Дрездена (ФРГ) в 2011 г. сегнетоэлектрических свойств у суб-20 нм пленок на основе диоксида гафния (HfO₂) с примесью Si (HO:Si) в коэрцитивном поле $E_c = (1-2) \cdot 10^6$ В/см [4, 5]. Поскольку беспримесные пленки HfO₂ (HO) с 2008 г. активно применяются в качестве подзатворного high-kизолятора во всех современных КМОП ИС с напряжением питания до 1.5 В, нет технических барьеров для внедрения сегнетоэлектрических слоев HfO₂ с примесью в КМОП ИС технологию. Чуть позже эта же группа продемонстрировала снижение Ес и увеличение остаточной поляризации *Pr* до 10–20 мкКл/см² в твердом растворе диоксида гафния-циркония (Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ или HZO) [6].

Авторами первых работ методами электронной и рентгеновской дифракции было показано, что сегнетоэлектрический гистерезис в HO:Si и HZO слоях обусловлен метастабильной нецентросимметричной орторомбической фазой *Pca2*₁. Эта фаза в пленках HO:Si и HZO превращалась в стабильную моноклинную фазу Р21/с при длительных стационарных термообработках (FA) выше 600 и 500°С, соответственно [7]. В то же время температурный бюджет изготовления большинства современных КМОП ИС достигает 900-950°С. Решать проблему термостабильности предлагалось двумя способами. Во-первых, использованием редкоземельных примесей (La, Gd, Y и других) или Al для легирования HO вместо кремния [7–9], которые формируют тугоплавкие оксиды за счет большей энергии связи, а во-вторых. – снижением длительности тепловой нагрузки на сегнетоэлектрик при быстрых (десятки секунд) термообработках (RTA) [10].Целью настоящей работы было расширение области термической стабильности сегнетоэлектрической фазы на основе диоксида гафния применением этих двух способов одновременно для сохранения максимальной величины остаточной поляриза-

ции после температур отжига $T \leq 900^{\circ}$ С. Для этого, вместо введения неупорядоченных включений тугоплавких оксидов, было исследовано влияние регулярных вставок монослоев Al₂O₃, разбивающих толстые 20 нм пленки на нанометровые ламели НО или HZO. Такие пленки-ламинаты обозначены дальше НАО или HZAO, соответственно. Этим способом предполагалось подавить ускоренный рост стабильной моноклинной фазы при термообработках за счет размерных эффектов в свободных энергиях наноразмерных зародышей всех фаз, формирующихся в процессе плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) [11], с учетом более высоких температур кристаллизации вставок аморфного Al₂O₃, по сравнению с НО и НΖО.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ФОРМИРУЕМЫЕ СТРУКТУРЫ

Поликристаллические пленки HZO (HfO₂/ZrO₂1:1), HZAO (HZO/Al₂O₃10:1) и НАО (HfO₂/Al₂O₃ 10 : 1) были сформированы методом PEALD в установке FlexAl (Oxford Instruments Plasma Technology, Великобритания) на кремниевых пластинах с естественным окислом и низким удельным сопротивлением ($0.3-10 \text{ Om} \cdot \text{сm}$) *n*- и *р*-типов при температуре 300°С. Полная толщина пленок 20 нм достигалась попеременным осаждением примерно 200 монослоев различных оксидов, в том числе суперциклами по 10 монослоев с толщиной слоя в суперцикле ~1 нм. Предварительно пластины Si с естественным окислом на поверхности толщиной ~2 нм насыщали азотом в плазме из удаленного ВЧ-источника плазмы в атмосфере N₂ при мощности, вкладываемой в разряд, 400 Вт и температуре пластин 500°С в течение 5 мин в той же камере. Для осаждения оксида использовали металлоорганический гафния Нf-прекурсор ТЕМАН (ООО ДАЛХИМ, Нижний Новгород), а для оксида алюминия – металлоорганический Al-прекурсор ТМА. Плазму О₂ применяли на шаге окисления (1-4 с) адсорбированного металлорганического монослоя до предельных оксидов Hf, Zr и Al при давлении в камере 15 мТорр и входной радиочастотной мощности в источнике плазмы 250 Вт. Высокотемпературные RTA термообработки пластин с PEALD пленками проводили при температурах 550-1000°C в атмосфере азота в течение 30 с на установке AS-One (Annealsys, Франция). Образцы кремния с PEALD пленками размером 15 × 15 мм отжигались изохронно на разных образцах (i-RTA) или ступенями на одном и том же образце (s-RTA) в указанном выше интервале температур.

Электрические свойства пленок в структуре металл-сегнетоэлектрик-полупроводник (MFS), нанесенных методом PEALD на кремний с ори-

ентацией (001) n- и p-типа, были исследованы при температурах 25-300°С методами С-V и импульсных PUND (positive-up, negative-down) измерений на установке Keithley SC-4200 (Keithley, США). Верхний металлический контакт к сегнетоэлектрику плошалью $S = (3-8) \cdot 10^{-6}$ см² формировался InGa каплей диаметром 70–100 мкм с W иглой в центре, нанесенной на поверхность после RTA термообработок во избежание Redox peакций с электродом. В качестве нижнего контакта также применялась InGa паста. Измерения *C*-*V* были выполнены на мезаструктурах MFS на частотах 10 кГц-1 МГц с разверткой по напряжению $V = \pm 4$ В, что соответствовало максимальному электрическому полю $E = \pm 2$ MB/см. Метод PUND заключается в последовательной подаче импульсов напряжения от треугольных до близких к прямоугольным по форме и регистрации вызванных ими импульсов тока, тем самым позволяя отделить отклик тока при переключении поляризации образца от токового сигнала при ее непереключении [12]. Причем, для данного метода характерны нано- и микросекундные длительности сдвоенных положительных и отрицательных импульсов напряжения, что разделяет ответный импульс тока, связанный с переключением поляризации сегнетоэлектрической фазы, от туннелирования и захвата заряда в объеме изолятора и на поверхностных состояниях (IFS) вычитанием каждого второго импульса из первого. Это является прямым подтверждением, сегнетоэлектрических свойств структур. В эксперименте импульсы напряжения подавались на подложку с временными интервалами (таймингом) "длительность-задержка-фронт" от 5-5-1 до 50-50-10 мкс [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ C-V кривых, снятых при разных направлениях развертки напряжения от плюса к минусу (left) и наоборот (right), предложенный в [14], позволяет разделить природу зарядов в диэлектрическом слое: фиксированную Qf, захваченную интерфейсом Qi и мобильную Qm части в общем заряде MFS конденсатора. Емкости C_{min} и C_{max} были определены на основе высокочастотных C-V характеристик (HF CV). C_{max} будет считаться равной диэлектрической емкости, которую можно рассчитать, зная ее параметры, как $C_{max} = \varepsilon_0 \varepsilon S/d$. Для образца НАО были взяты значения d = 20 нм, $\varepsilon = 20$. Тогда удельная емкость будет равна $C_i = 8.85$ н Φ/m^2 . Зная параметры подложки, можно рассчитать потенциал φ_b области обеднения:

$$\varphi_b = -\frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right).$$



Рис. 1. Измерения гистерезиса C-V кривых на частоте 100 кГц в мезаструктуре MFS с изолятором HAO после RTA (650°С, 30 с) при развертке от -5.0 до +1.0 В и обратно при разных температурах, соответственно.

Концентрация дырок для образца с подложкой *p*-типа и удельным сопротивлением 10 Ом · см приблизительно соответствует значению $N_a = 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Температурная зависимость его собственной концентрации в подложке не учитывалась. Предполагалось, что работы выхода InGa эвтектики и кремния *p*-типа равны 3.9 и 4.85 эB, соответственно [15]. Тогда общий сдвиг напряжений плоских зон, исключая встроенный фиксированный заряд, будет равен:

$$W_{ms} = Wm - Ws - \frac{Eg}{2} + \varphi_b$$

Напряжение плоских зон для прямой (Vfb_{left}) и обратной (Vfb_{right}) развертки определяется по экспериментальным кривым (рис. 1). Тогда эффективный заряд *Qeff* в оксиде равен:

$$Qeff = C_{max} (W_{ms} - Vfb).$$

Таким образом, можно рассчитать эффективный заряд для прямой ($Qeff_{left}$) и обратной ($Qeff_{right}$) развертки. Если предположить, что заряд в оксиде обусловлен наличием только фиксированных (Qf) и подвижных (Qm) зарядов, а $Qeff_{left} =$ = Qf - Qm и $Qeff_{right} = Qf + Qm$, то мы можем найти фиксированный и подвижный заряд:

$$Qf = \frac{Qeff_{left} + Qeff_{right}}{2}$$



Рис. 2. C-V гистерезис на частоте 100 кГц в MFS HZO мезаструктуре после RTA (650°C, 30 с) при развертке от +3.5 до -3.5 В и обратно при разных температурах, соответственно.

$$Qm = \frac{Qeff_{right} - Qeff_{left}}{2}.$$

Если подвижного заряда нет, а есть только поляризационный заряд Pr, то Qm = -Pr и коэрцитивное поле $E_c = Qm/(C_i \cdot d)$. Температурная зависимость всех зарядов показана на рис. 3. Полученное значение Qm = -Pr = 0.51 мкКл/см² при комнатной температуре RT близко по величине значению, определенному для поляризации Pr == 0.54 мкКл/см² в HAO псевдо-MOSFET структуре ранее [14].

Гистерезис C-V характеристик в MFS HZO меза структурах на кремнии *p*-типа после s-RTA термообработки при температуре 650°С направлен против часовой стрелки (рис. 1). При такой температуре доля сегнетоэлектрической фазы в HZO пленке должна быть максимальной, а гистерезис должен быть либо по часовой стрелке с по- $\geq 6.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot 3B^{-1}$ [6, 14]. Однако расчет D_{ii} на границе HZO/Si из C–V кривых дает значительно меньшую величину $D_{ii} \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot 3B^{-1}$. Ступенчатое увеличение теплового бюджета при отжигах s-RTA при температурах 800, 850, 900 и 950°С уменьшает содержание орторомбической фазы и не меняет наблюдаемое направление гистерезиса (рис. 2). Сигнал здесь оказался дифференцирован на паразитной RC-цепи между InGa эвтектикой и вольфрамом с разницей работ выхода электронов $\Delta W_{W-InGa} = 0.55$ эВ.

Противоположный (FE-подобный) сегнетоэлектрический гистерезис емкости (по часовой стрелке) наблюдался на *C*–*V* кривых при темпе-

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 87 № 6 2023



Рис. 3. Фиксированные Qf и поляризационные Pr = Qm заряды в зависимости от температуры измерений по данным C-V на рис. 1, 2 и [13, 14] для меза структур MFS с изоляторами HZO, HZA и HAO после i- и s-RTA обработок при различных температурах, в то время как развертка начинается с "+ V_0 " или "- V_0 " 3–5 В, соответственно.

ратурах выше 110°С (рис. 1) и ранее в псевдо-МОП транзисторных измерениях в MFS HAO меза структурах, отожженных вплоть до 950°С, т.е. на ~ 100°С выше, чем для HZAO структур [14]. C-Vизмерения на меза структурах HAO демонстрировали переход от туннелирования и захвата заряда ловушками на границе с кремнием к гистерезису, подобному сегнетоэлектрическому, при повышении температуры кремниевой подложки до 130– 150°С (см. рис. 6 в [14]).

С-V гистерезис для дырок против часовой стрелки не является сегнетоэлектрическим и может происходить не только из-за захвата заряда из полупроводника на состояния вблизи гетерограницы с оксинитридом (IFS), но также из-за туннелирования носителей через SiO_xN_y в слой HZO, как в энергонезависимой памяти SONOS [16, 17]. Данные по *Qm* для MFS HZO структуры после RTA при 850°С косвенно подтверждают последний механизм (рис. 3). Действительно, заметная величина От заряда инжектированных из InGa в HZO электронов при отрицательных смещениях и RT измерениях быстро падает с ростом температуры за счет сдвига уровня Ферми к середине запрещенной зоны. Напротив, при положительных смещениях величина отрицательного подвижного заряда *Qm* растет с ростом температуры измерений из-за ускорения прыжкового транспорта электронов по ловушкам в HZO. В действительности нужно учитывать, что внешнее поле в

сегнетоэлектрике ослаблено поляризационным зарядом Pr и компенсирующим зарядом на межслойных ловушках [18]. Последний заряд обуславливает отрицательный знак поляризации (подвижного заряда Qm) для образцов HZO и HZA температурах измерений при повышенных (рис. 3). То, что HZO структуры обладают сегнетоэлектрическими свойствами после RTA, подтверждают проведенные методом PUND измерения (рис. 4). Величина Pr для MFS HZO меза структур после i-RTA 650°C составляла Pr ~ ~ 1.25 мкКл/см², что меньше Qm, измеренного по С-И гистерезису несегнетоэлектрического типа на рис. 3.

Возможной причиной расхождений является захват заряда из кремния на ловушки, как это показано недавно для диэлектрика Al₂O₃ [19]. Такой захват заряда в значительной степени компенсисегнетоэлектрическую поляризацию рует И уменьшает окно памяти вплоть до инверсии направления гистерезиса. Туннельная инжекция из кремния на ловушки в HZO на границе с SiO_xN_y не должна зависеть от температуры, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3). Слабая зависимость величины Pr от температуры измерений после i-RTA при 650°C, после которой поляризация Pr максимальна, является косвенным подтверждением этому.

Резко отличное поведение заряда температурной зависимости *Qm* для НАО меза структур



Рис. 4. Импульсы PUND напряжения с таймингом 5–5–1 мкс и тока в MFS HZO меза структурах после i-RTA обработок при разных температурах. На вставке: изменение $P_{SW} = Pr \cdot S$ [мкКл], где $S = 3.14 \cdot 10^{-4}$ см² – площадь электрода, с ростом температуры i-RTA обработок для разных таймингов PUND.

предполагает иной механизм транспорта заряда. Причиной может быть различие в фазовых структурах пленок HZO и HAO. Более высокая термостабильность поляризации Pr у пленок-ламинатов НАО и НZAO, чем у НZO слоев, обусловлена вставками монослоев оксида алюминия и разбиением объемов HfO₂ или HfO₂/ZrO₂ слоев на наноламели [20]. Данные GIXRD подтверждают это предположение [14]. Спектры GIXRD демонстрируют преобладание кубической фазы в ламинированных монослоями Al₂O₃ пленках HAO и HZAO после RTA обработок. В то же время, наблюдение пика неполярной кубической фазы *Fm<u>3</u>m* при 30.9° с малоугловым плечом (см. рис. 3 в [14]), соответствующим положению (111) пика полярной орторомбической фазы $Pca2_1$ при 30.6°, может свидетельствовать в пользу нового пути фазового перехода в орторомбическую фазу из метастабильной, еще более высокотемпературной кубической. Наблюдавшаяся ранее нелинейная зависимость Е_с от температуры измерений (здесь не приведена) свидетельствует и о других сушественных вкладах в сегнетоподобный (FE-подобный) гистерезис [14]. Среди них следует рассмотреть поляризацию на границе раздела двух диэлектриков диоксида гафнияциркония HZO и оксинитрида кремния SiO_xN_y , межзеренную поляризацию из-за поликристаллической природы отожженных при высокой температуре сегнетоэлектрических слоев, а также образование дефектов (кислородных вакансий) у границ сегнетоэлектрика. Но анализ этих явлений выходит за рамки представленных в настоящей работе экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены стабильные к RTA обработкам вплоть до температур 850 и 950°С MFS структуры с сегнетоэлектрическими (FE) слоями HZA и HAO, соответственно, пригодные для изготовления многофункциональных КМОП ИС: вычислительных систем со встроенной универсальной памятью, нейроморфных систем на кристалле SoC. Промежуточный отжиг FA (450°С, 1 ч) позволяет сохранять зародыши метастабильных FE фаз в ламинированных монослоями Al₂O₃ пленках HO и HZO, а также в диэлектриках структур КНИ. RTA обработки необходимы для роста зародышей метастабильных фаз и снижения плотности состояний IFS на гетерограницах в MFS структурах с HfO₂:ZrO₂ 1 : 1, HfO :Al₂O₃ 10 : 1 и HfO₂:ZrO₂:Al₂O₃ (1 : 1)₁₀ : 1 при *T* ≥ 650°С. Наибольшая поляризация *Pr* = 11.2 мкКл/см² была получена для MFS HAO (HfO₂:Al₂O₃) структур после ступенчатого отжига s-RTA при $T = 850^{\circ}$ C.

Она снижалась более чем на порядок после дальнейшего увеличения температуры RTA $T = 1000^{\circ}$ C до Pr = 0.51 мкКл/см². Несмотря на низкую величину поляризации Pr в последнем случае, метод PUND уверенно разделял вклады поляризации от туннельной инжекции и захвата заряда на ловушках в MFS структурах.

Из температурной зависимости C-V характеристик показано, что на переключение поляризации в MFS структурах на основе слоев диоксидов гафния-циркония большое влияние оказывают, помимо туннельной инжекции из кремния или металла, захват зарядов в диэлектрик SiO_xN_y на границу с кремнием, а также на границу с сегнетоэлектриком HZO, что компенсирует сегнетоэлектрическую поляризацию и уменьшает окно памяти.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания Министерства образования и науки РФ для ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова (№ FWGW-2021-0003) и ФТИ РАН им. К.А. Валиева (№ FNN-2022-0019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khosla R., Sharma S. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. No. 7. P. 286.
- Wang D., Zhang Y., Wang J. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V. 104. P. 1.
- Shen Y., Zhang Z., Zhang Q. et al. // RSC Advances. 2020. V. 10. P. 7812.
- Böscke T.S., Müller J., Bräuhaus D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. Art. No. 102903.

- 5. *Müller J., Yurchuk E., Schlösser T. et al.* // Proc. 2012 Symp. VLSI Technology. (Honolulu, 2012). P. 25.
- Müller J., Böscke T.S., Schroder U. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. No. 8. P. 4318.
- 7. *Materano M., Lomenzo P.D., Kersch A. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 2650.
- Chen H., Zhou X., Tang L. et al. // Appl. Phys. Rev. 2022. V. 9. Art. No. 011307.
- Kim H.J., Park M.H., Kim Y.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 192903.
- 10. *Migita S., Ota H., Shibuya K. et al.* // Japan. J. Appl. Phys. 2019. V. 58. Art. No. SBBA07.
- Chesnokov Yu., Miakonkikh A., Rogozhin A. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 1.
- 12. *Grigoriev A., Azad M.M., McCampbell J.* // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. No. 12. Art. No. 124704.
- 13. *Popov V., Antonov V., Tikhonenko F. et al.* // J. Physics D. 2021. V. 54. No. 22. Art. No. 2251012021.
- 14. Popov V.P., Tikhonenko F.V., Antonov V.A. et al. // Sol. State. Electron. 2022. V. 194. Art. No. 108348.
- 15. Долженко Д.И., Бородзюля В.Ф., Захарова И.Б., Сударь Н.Т. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 1. С. 58; Dolzhenko D.I., Borodzyulya V.F., Zakharova I.B., Sudar' N.T. // Tech. Phys. 2021. V. 66. No. 1. P. 53.
- White M.H., Adams D.A., Bu J. // IEEE Circuits Devices Mag. 2000. V. 16. P. 22.
- 17. *Zhang Y., Shao Y.Y., Lu X.B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 172902.
- Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. No. 35. P. 32108.
- 19. Fontanini R., Barbot J., Segatto M. // IEEE J. Electron Dev. Soc. 2022. V. 10. P. 593.
- Kim H.J., Park M.H., Kim Y.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 192903.

Thermal stability of ferroelectric films based on hafnium-zirconium dioxide on silicon

V. P. Popov^{a, *}, V. A. Antonov^a, F. V. Tikhonenko^a, A. V. Myakonkikh^b, K. V. Rudenko^b

^a Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^b Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia *e-mail: popov@isp.nsc.ru

The results are presented indicating an increase in thermal stability, as well as structural and electrophysical properties of obtained by plasma-stimulated atomic layer deposition (PEALD) 20 nm ferroelectric HfO₂, $Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ films with the inserts of Al_2O_3 monolayers and without them, in metal-ferroelectric-silicon mesa structures, promising for universal memory devices.