

## АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ С АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПАМЯТИ И ЛОГИКИ

© А. Г. Черникова, М. Г. Козодаев, А. М. Маркеев

Московский физико-технический институт (НИУ),  
141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9  
E-mail: chernikova.ag@mipt.ru

Поступила в Редакцию 27 сентября 2023 г.

После доработки 10 октября 2023 г.

Принята к публикации 28 ноября 2023 г.

*При помощи метода молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения) были синтезированы ультратонкие (~10 нм) функциональные слои high-k-диэлектрика  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (HZO), прецизионно легированного лантаном, а также сформированы конденсаторные структуры на их основе. Показано, что такое легирование позволяет подавить образование равновесной моноклинной фазы в HZO и приводит к формированию метастабильных тетрагональной/орт ромбической фаз. Электрофизические измерения продемонстрировали признаки формирования морфотропной фазовой границы между данными фазами и аномально высокую для диэлектриков на основе  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$  величину относительной диэлектрической проницаемости ( $k \sim 58$ ). Было показано, что данная величина зависит от условий постобработки структур, а именно от температуры быстрого термического отжига (БТО). Максимальная величина диэлектрической проницаемости достигается в случае температуры БТО 550°C, при этом сохраняются низкие величины токов утечки — менее  $10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>. Комбинация полученных свойств свидетельствует о перспективности синтезированных функциональных слоев в качестве high-k-диэлектриков в транзисторах логических устройств и ячейках оперативной памяти произвольного доступа.*

Ключевые слова: молекулярное наслаивание; high-k-диэлектрики;  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ; легирование; лантан; морфотропная фазовая граница

DOI: 10.31857/S0044461823050092; EDN: RPSWVC

Практически сразу после своего открытия метод молекулярного наслаивания (МН) [1–3], характеризующийся атомарной точностью задания химического состава и толщины получаемых функциональных слоев, стал интересен для различных применений микроэлектроники, которые требуют формирования тонких и сверхтонких слоев с прецизионно контролируемым составом. В наше время метод МН используется микроэлектронными компаниями по всему миру, где он известен под названием атомно-слоевое осаждение (АСО).

Действительно, современные цифровые микросхемы логических устройств основаны на комплементарной технологии металл–оксид–полупроводник (КМОП). Важнейшее преимущество данной технологии, во многом определившее современные темпы

развития микроэлектронных устройств, — масштабируемость, или, иными словами, возможность уменьшения латеральных размеров КМОП-транзисторов. Ключевым элементом полевых КМОП-транзисторов является структура металл–оксид–полупроводник (МОП), приложение электрического поля к которой позволяет управлять проводимостью канала транзистора. Важнейшей внутренней характеристикой КМОП-транзистора, определяющей скорость и эффективность работы логического устройства, является емкость данной МОП-структуры (или, иными словами, емкость затвора). Возможность масштабирования КМОП транзисторов также напрямую определяется величиной емкости затвора. Увеличение данной емкости возможно в первую очередь за счет уменьшения толщины оксида МОП-конденсатора

(подзатворного диэлектрика). Однако этот параметр в настоящее время близок к физическому пределу, при достижении которого возникает вероятность прямого туннелирования электронов, что приводит к наличию утечек. Именно поэтому необходим качественно другой подход, а именно поиск новых КМОП-совместимых диэлектриков с высокой относительной диэлектрической проницаемостью  $k$  (high- $k$ -диэлектрики).

Постоянно возрастающие требования к миниатюризации также предъявляются и к устройствам памяти. В первую очередь речь идет об оперативной памяти произвольного доступа (Dynamic Random Access Memory, DRAM). Ключевыми элементом ячейки DRAM является конденсатор со структурой металл–изолятор–металл (МИМ). Возможность масштабирования ячейки DRAM зависит от емкости МИМ-конденсатора, которая, аналогично емкости затвора КМОП-транзистора, может быть увеличена за счет большего  $k$ . Мерой эффективности внедрения high- $k$ -диэлектриков является так называемая эквивалентная толщина оксида (Equivalent Oxide Thickness, EOT). Она показывает, насколько тонкий оксид кремния ( $SiO_2$ ) с относительно низкой величиной  $k \sim 3.9$  требуется для обеспечения той же удельной емкости, что и high- $k$ -диэлектрик, и рассчитывается следующим образом:

$$EOT = \frac{3.9d_{high-k}}{k_{high-k}}, \quad (1)$$

где  $d_{high-k}$  — толщина high- $k$ -диэлектрика,  $k_{high-k}$  — относительная диэлектрическая проницаемость high- $k$ -диэлектрика.

В современной DRAM в качестве диэлектрика в МИМ-конденсаторе используют трехслойный high- $k$ -диэлектрик  $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ , или (ZAZ) [4–6]. ZAZ характеризуется величиной  $k \sim 30$ –35 и позволяет достигать величин EOT на уровне  $\sim 0.6$ –0.7 нм. Однако в скором времени для дальнейшего масштабирования DRAM потребуются  $EOT < 0.5$  нм, что подразумевает использование качественно новых диэлектрических материалов. С учетом трехмерной архитектуры конденсаторов DRAM данные материалы должны показывать высокую  $k$  при толщине не более 10 нм. В недавнее время такие high- $k$ -диэлектрики, как  $TiO_2$  со структурой рутила ( $k \approx 100$ –140),  $TiO_2$ , легированный Al ( $k \approx 60$ –100), а также  $SrTiO_3$  ( $k \approx 60$ –100), активно изучались с целью замены ZAZ в DRAM [4–10]. Однако такие их недостатки, как плохая совместимость с традиционно используемыми в DRAM металлическими электродами, уменьшение номинально высокого значения  $k$  при снижении тол-

щины и небольшая ширина запрещенной зоны, существенно ограничивают потенциал их использования.

Таким образом, для двух ключевых и наиболее динамично развивающихся элементов современной микроэлектроники остро стоит вопрос создания КМОП-совместимого high- $k$ -диэлектрика, который обладал бы высоким значением  $k$  в комбинации с низкими токами утечек. Стоит отметить, что такой диэлектрик должен быть сформирован методом МН/АСО, поскольку данный метод способен обеспечивать конформность покрытия на структурах с высоким аспектным отношением. Это особенно актуально в случае DRAM, поскольку современная архитектура DRAM предполагает формирование МИМ-конденсаторов в виде глубоких и узких колодцев для снижения площади, занимаемой одиночной ячейкой памяти, и соответственно увеличения плотности записи.

В недавнее время большой интерес исследователей привлекли тонкие пленки твердого раствора оксидов гафния и циркония ( $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , HZO) [11, 12]. Данный материал полностью совместим с технологией КМОП и может быть легко получен методом МН/АСО. Основным интерес исследователей к нему продолжительное время был вызван тем, что тонкие пленки HZO при определенных условиях могут проявлять сегнетоэлектрические (СЭ) или антисегнетоэлектрические (АСЭ) свойства за счет формирования метастабильных кристаллических фаз — полярной орторомбической ( $Pca2_1$ , о-фаза) и неполярной тетрагональной ( $P4_2/nmc$ , t-фаза). Вместе с тем оказалось, что указанные фазы разделены низким энергетическим барьером, и могут быть реализованы условия, при которых данный барьер будет отсутствовать совсем. Таким образом, было выдвинуто предположение, что в тонких пленках HZO может быть реализовано состояние с так называемой морфотропной фазовой границей (МФГ), в которой, по ее определению, состав твердого раствора находится на границе перехода от одной симметрии к другой, т. е. в нашем случае будет достигнуто сосуществование о- и t-фаз [13–15]. Отметим, что существование МФГ, теоретически обоснованное на основе формализма Ландау–Девоншира [16], до недавнего времени было экспериментально подтверждено лишь в некоторых сложных пьезокерамиках, которые плохо совместимы с КМОП-технологией [17].

Интерес с точки зрения микроэлектроники к явлению МФГ вызван тем, что вблизи МФГ материалы обладают экстремально высокими значениями  $k$ , намного превосходящими величины  $k$  каждой из фаз по отдельности ( $\sim 30$  для о-фазы и  $\sim 35$ –40 для t-фазы). В появившихся недавно работах для реализации ус-

ловий энергетической близости *o*- и *t*-фаз в пленках HZO были использованы подходы к изменению относительного содержания гафния к цирконии, условий кристаллизации, а также толщины пленки [13–15].

В данной же работе была исследована возможность получения МФГ и, как следствие, аномально высокой величины *k* при сохранении низких токов утечки, что критически важно для применения в DRAM- и КМОП-транзисторах [4–6, 13], в тонких пленках HZO за счет принципиально нового подхода — прецизионного легирования лантаном (La:HZO), которое ввиду самонасыщаемого характера химических реакций, лежащих в основе МН/АСО, делает возможным атомарный контроль толщины и состава осаждаемого вещества [18, 19].

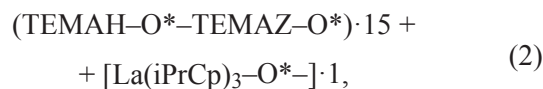
Ранее [20–22] было показано, что прецизионное легирование пленок HZO лантаном в зависимости от концентрации может приводить к принципиальному изменению электрофизического отклика. В частности, отмечалось, что изменение концентрации La (в пересчете на La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) от 0.4 до 2.0 мол% приводит к изменению отклика истинно сегнетоэлектрика (СЭ-отклика) к так называемому «АСЭ-подобному», под которым понимается индуцированный внешним полем обратимый фазовый переход из неполярной *t*-фазы в полярную СЭ *o*-фазу (сегнетоэлектрик, индуцированный электрическим полем, СИЭП). По всей видимости, данная эволюция свойств обусловлена сближением энергий *o*- и *t*-фаз, что в итоге приводит к экстремальной чувствительности фазового состава как к составу пленки, так и к внешнему электрическому воздействию. В связи с этим в данной работе исследования сосредоточили на одной концентрации лантана (~1 мол%) в HZO, которая, согласно предварительным измерениям [20], вызывает равновероятное образование *o*- и *t*- фаз, т. е. наиболее близка к состоянию МФГ.

### Экспериментальная часть

В работе были сформированы многослойные структуры TiN/La:HZO/TiN на пластинах монокристаллического кремния с предварительно выращенным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной ~100 нм (для изоляции) и слоем W толщиной ~50 нм (для снижения контактного сопротивления к нижнему электроду). Слои TiN толщиной ~10 и ~20 нм выполняли роль нижнего и верхнего электродов соответственно. В обоих случаях рост TiN осуществлялся методом термического АСО из TiCl<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> при температуре реакционной камеры T<sub>s</sub> = 400°C в установке R-100 (Picosun). Давление в реакционной камере составляло 0.8 мБар, время напуска реагентов/продувки камеры азотом — 0.1 с и

1.0 с/6.0 с для TiCl<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> соответственно. Скорость роста TiN составляла 0.02 нм/цикл.

Рост пленки La:HZO толщиной ~10 нм осуществлялся с помощью радикало-стимулированного АСО с использованием Hf(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>4</sub> (ТЕМАН), Zr(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>4</sub> (ТЕМАЗ), La(iPrCp)<sub>3</sub> и удаленного источника активных радикалов кислорода O\* при температуре реакционной камеры T<sub>s</sub> = 235°C в установке R-200adv (Picosun) [17]. Для формирования легированного многокомпонентного оксида La:HZO использовали следующую схему реакционного «суперцикла» АСО:

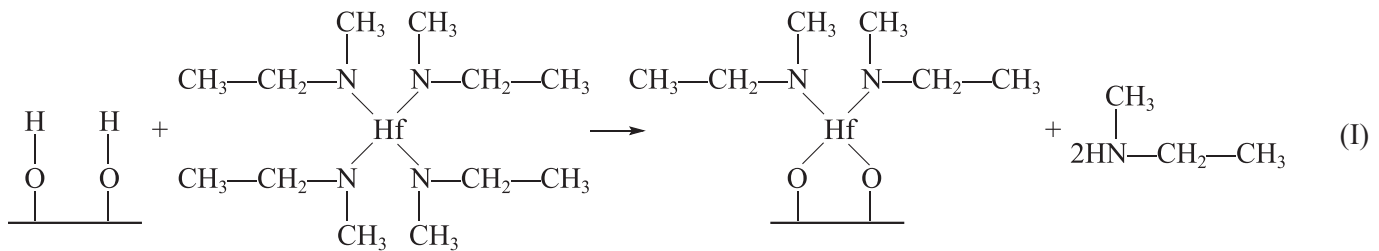


где ТЕМАН, ТЕМАЗ, O\* — обозначения циклов напуска соответствующих прекурсоров в камеру АСО-реактора, «→» — обозначение продувки камеры азотом после каждого цикла напуска.

Приведенный в соотношении (2) суперцикл носит общий характер, т. е. справедлив для процесса, вышедшего на стационарную стадию, и, следовательно, (2) не рассматривает особенностей начальной стадии молекулярного наслаивания, т. е. первого реакционного полуцикла. Однако в молекулярном наслаивании именно начальная стадия серьезно зависит от химического состава поверхности подложки, а именно от вида и количества активных центров, и она заслуживает отдельного рассмотрения.

Так, в качестве основной подложки в данной работе использовали слой TiN толщиной ~10 нм. Многочисленные исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что TiN содержит тонкий (~0.5 нм) приповерхностный слой оксида TiO<sub>2-x</sub>. Известно, что титан-оксидные слои содержат на поверхности достаточно большое количество ОН-групп, которые являются активными центрами для большинства металл-содержащих реагентов, используемых в МН/АСО.

С другой распространенной в микроэлектронике подложкой, а именно с элементным кремнием, особенно после удаления в водных растворах фтористоводородной кислоты с его поверхности естественного оксида, ситуация с активными центрами может быть несколько сложнее. Для ее разрешения разработаны различные способы получения на поверхности кремния сверхтонких (~0.5 нм) слоев SiO<sub>2</sub>, которые также содержат активные центры в виде ОН-групп. Таким образом, первый реакционный полуцикл при напуске ТЕМАН в реактор может быть представлен в виде классической реакции этого реагента с активными центрами в виде ОН-групп:



Количество суперциклов N задавали, исходя из констант роста бинарных оксидов, которые составляли  $\sim 0.8$ ,  $\sim 0.7$  и  $\sim 0.6$  Å/цикл для HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно.

При этом, согласно элементному количественному анализу, проведенному с использованием РФЭС на установке Theta Probe (Thermo Scientific), концентрация легирующей примеси La составила  $\sim 1$  мол%, а отношение атомных концентраций Hf и Zr составило  $\sim 1$ .

Отметим, что, согласно данным рентгеновской дифракции, кристаллизация функционального слоя La:HZO происходила в процессе осаждения верхнего электрода из TiN при 400°C. Тем не менее часть сформированных структур была дополнительно подвергнута процедуре БТО, который также может приводить к смещению фазового равновесия. БТО проводили в течение 30 с при температурах 500, 550 и 600°C в среде аргона.

Кристаллическую структуру пленок La:HZO до и после БТО при различных температурах исследовали методом рентгеновской дифракции в асимметричной геометрии со скользящим пучком (GIXRD) на установке ARL X'TRA (Thermo Scientific) с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне  $2\theta$  26°–38°, в котором расположены наиболее интенсивные отражения.

Для проведения электрофизических измерений в слое верхней металлизации были сформированы круглые контактные площадки площадью  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> с использованием фотолитографии и сухого плазмохимического травления в SF<sub>6</sub>. Измерения проводили с использованием универсального измерителя полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Во всех экспериментах напряжение подавали к верхнему электроду, нижний электрод был заземлен.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы структур TiN/La:HZO/TiN до и после БТО при различных температурах. Видно, что помимо дифракционного максимума при  $2\theta \approx 36.9^\circ$ , соответствующего (111)-отражению кубической решетки

TiN, на всех дифрактограммах также присутствуют максимумы при  $2\theta \approx 30.5^\circ$  и  $2\theta \approx 35.4^\circ$ , которые соответствуют (111)- и (002)-отражениям совокупности о- и t-фаз в La:HZO. Однозначное разделение этих фаз при помощи стандартной рентгеновской дифракции оказывается невозможным ввиду близости параметров их элементарных ячеек и низкой интенсивности дифракционной картины. Тем не менее ранее уже был использован подход, основанный на расчете так называемого фактора тетрагональности, представляющего собой отношение длин сторон элементарной ячейки  $c/a$ , где  $c$  — длина самой длинной стороны элементарной ячейки t-фазы,  $a$  — длина оставшихся сторон [20]. Данное отношение может быть напрямую рассчитано из положений двух рефлексов (111)<sub>o/t</sub> и (002)<sub>o/t</sub> и позволяет судить о том, относительно содержание какой из двух фаз преобладает. Однако в настоящей работе, несмотря на наличие монотонного сдвига обоих рефлексов в сторону меньших значений  $2\theta$  с ростом температуры БТО (рис. 1), оказалось, что факторы тетрагональности для всех случаев экстремально близки к 1. Таким образом, отсутствует возможность достоверного установления эволюции относительного содержания о- и t-фаз с изменением

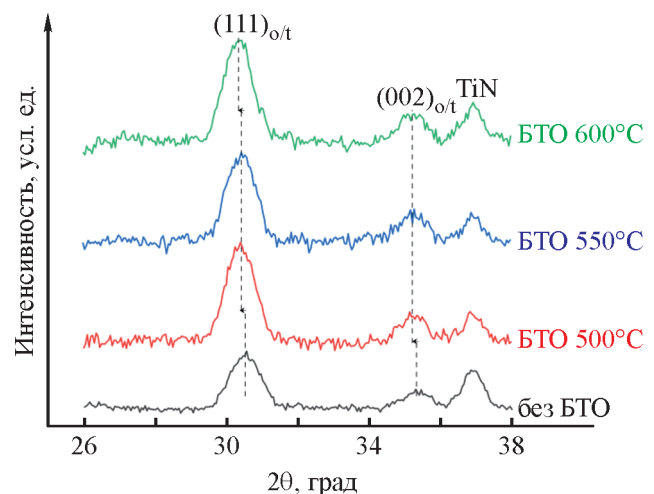


Рис. 1. Рентгеновские GIXRD-дифрактограммы TiN/La:HZO/TiN без БТО и после БТО при различных температурах.

условий БТО исключительно методом дифракции. Как следствие, для оценки влияния рассматриваемого в работе уровня легирования и температуры БТО на особенности кристаллизации необходимо привлечение электрофизических методов. Отметим также, что, несмотря на присутствие нежелательной моноклинной фазы на дифрактограммах нелегированного HZO [20], во всех случаях, представленных на рис. 1, ее характерные рефлексы отсутствуют, что согласуется с ранее отмечавшимся предпочтительным образованием исключительно метастабильных о- и t-фаз в HZO при легировании La.

На рис. 2 представлены динамические токовые отклики, измеренные при подаче треугольной развертки напряжения с частотой 2 кГц и амплитудой

3 В, и полученные с их использованием кривые поляризационного гистерезиса структур TiN/La:HZO/TiN без БТО и после БТО при различных температурах. Все кривые были измерены после так называемой процедуры «пробуждения», которая заключается в предварительной подаче на структуры  $10^5$  биполярных трапециевидных импульсов напряжения с длительностью/амплитудой 3 мкс/3.0 В. Видно, что во всех случаях конденсаторы на основе пленок La:HZO демонстрируют токовый отклик, характерный для промежуточного состояния между истинным СЭ и СИЭП. Отличительной чертой СИЭП является наличие пиков тока переключения (зеленые стрелки) на прямой и обратной развертках в области положительных и отрицательных напряжений, а также

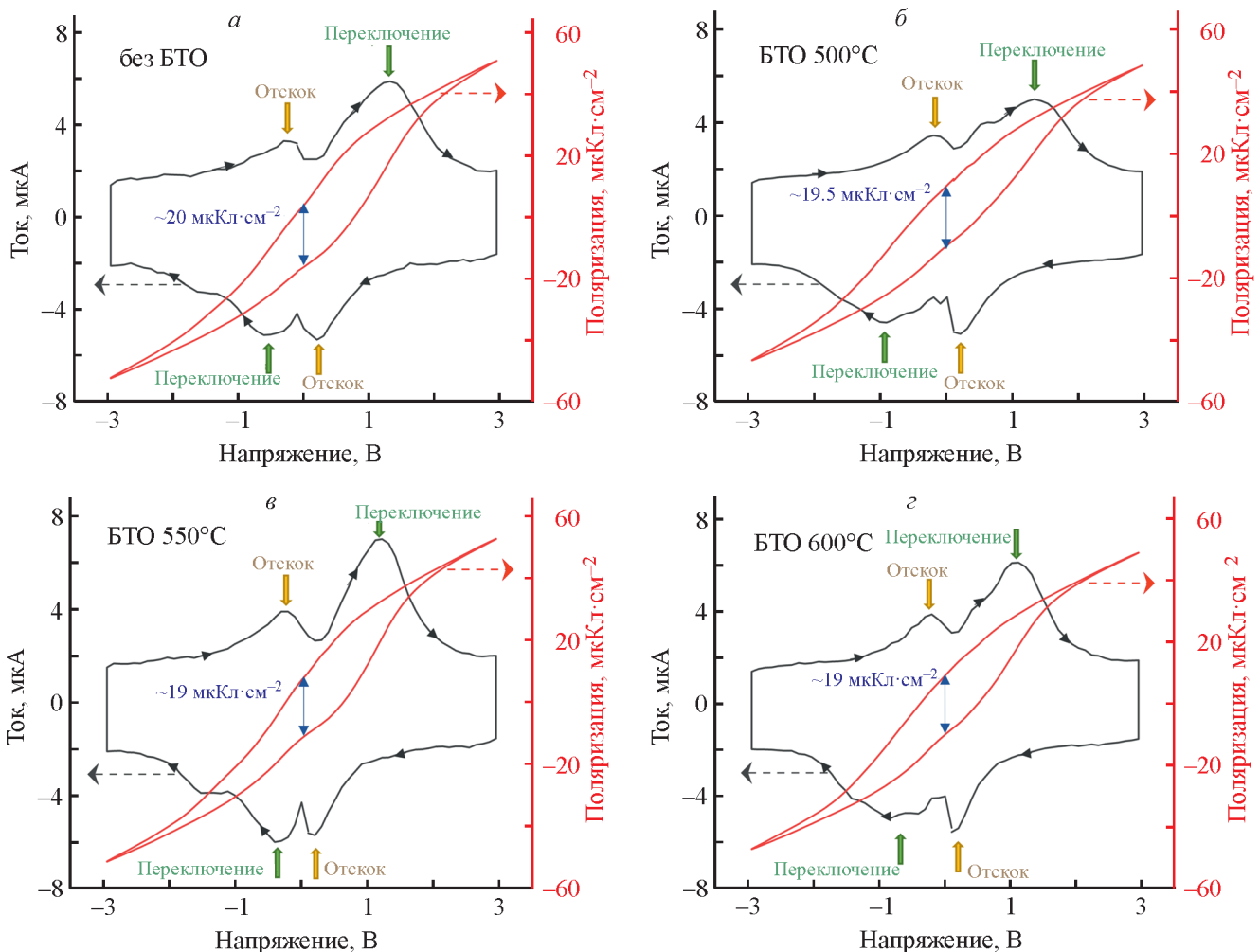


Рис. 2. Токовые отклики (серые кривые), измеренные в ответ на треугольную развертку напряжения с частотой 2 кГц, и соответствующие им поляризационные гистерезисы (красные кривые) для структур TiN/La:HZO/TiN без БТО (а) и после БТО при различных температурах: 500 (б), 550 (в), 600°C (з).

Измерения проводили после «пробуждения» структур путем подачи  $10^5$  биполярных импульсов с длительностью/амплитудой 3 мкс/3.0 В.

пиков «отскока» поляризации (желтые стрелки) на прямой и обратной развертках в области отрицательных и положительных напряжений соответственно, что связано с протеканием прямого  $t \rightarrow o$  и обратного  $o \rightarrow t$  фазового перехода при изменении внешнего поля [19, 20]. Вместе с тем классический вариант данного отклика подразумевает равенство площадей пиков переключения и «отскока» (другими словами, полностью обратимый фазовый переход) и, как следствие, нулевое значение удвоенной остаточной поляризации ( $2P_r$ ). Из рис. 2 видно, что данные условия не выполняются. Интенсивность пиков переключения во всех случаях существенно превосходит интенсивность пиков «отскока», а величины  $2P_r$  составляют  $\sim 19\text{--}20$  мкКл·см<sup>-2</sup> (рис. 2,  $a\text{--}z$ ). Кроме того, пики переключения обладают значительной шириной и в реальности представляют собой суперпозицию нескольких пиков, что свидетельствует о неоднородности переключения. Совокупность данных обстоятельств однозначно свидетельствует о присутствии также вклада СЭ-отклика. Ранее в ряде работ такой смешанный вид токовых откликов и гистерезиса поляризации принимали за признак соблюдения условий формирования МФГ (т. е. сосуществования  $t$ - и  $o$ -фаз вблизи 0 В) [16, 22–24].

Стоит отметить, что токовые отклики и гистерезисы структур без БТО и после БТО при различных температурах качественно похожи. Тем не менее незначительное количественное различие величин  $2P_r$  может свидетельствовать о несколько различном содержании  $t$ - и  $o$ -фаз в отсутствие внешнего поля, что подтверждает актуальность исследования влияния температуры БТО на формирование оптимальных условий кристаллизации для достижения максимальной величины  $k$ .

На рис. 3 представлены зависимости  $k$  от напряжения для анализируемых структур после пробуждения, полученные из низкосигнальных вольт-фарадных характеристик с использованием формулы емкости плоского конденсатора. Как и ожидалось, зависимости, измеренные с использованием развертки напряжения с амплитудой 3 В (серые кривые), имеют сложную форму с наличием нескольких максимумов как на прямой, так и на обратной развертке, некоторые из которых (при ненулевых величинах напряжения) могут соответствовать СЭ/СИЭП переключениям, обсуждавшимся выше. В то же время видно, что на всех кривых присутствуют максимумы величины  $k$  при напряжении вблизи 0 В. Положения этих максимумов не совпадают с максимумами токов на соответствующих кривых рис. 2, что не позволяет их связать напрямую с СЭ/СИЭП переключениями.

В то же время наличие таких максимумов именно при нулевом напряжении и является одним из характерных признаков МФГ. Для проверки того, что указанные максимумы  $k$  действительно не связаны напрямую с СЭ/СИЭП переключениями, аналогичные кривые были измерены с использованием развертки напряжения с существенно меньшей амплитудой (0.5 В). Из рис. 2 видно, что напряжение 0.5 В не способно приводить к переполяризации и (или) фазовому превращению большей части пленки, поскольку наиболее интенсивные пики переключения на токовых кривых наблюдаются при более высоких напряжениях. Следовательно, результирующая величина  $k$  должна быть в этом случае близка к значениям  $k$ , измеряемым при напряжениях, при которых все переключения и фазовые превращения уже завершены, т. е. к величине  $\sim 33\text{--}37$  (при напряжениях  $-3$  и  $3$  В на серых кривых рис. 3). Видно, однако, что величины  $k$ , измеряемые с использованием развертки 0.5 В (оранжевые кривые на рис. 3), оказываются близки к пиковым значениям на кривых, измеряемых с использованием развертки 3.0 В. Максимальные значения диэлектрической проницаемости ( $k_{\max}$ ) при этом составляют 55, 53, 58 и 50 для случаев без БТО (рис. 3,  $a$ ), а также после БТО при 500 (рис. 3,  $b$ ), 550 (рис. 3,  $b$ ) и 600°C (рис. 3,  $c$ ) соответственно. Таким образом, даже в отсутствие СЭ/СИЭП переключений все структуры демонстрируют существенно более высокую величину  $k$  в сравнении с величинами  $k$ , которые ожидаются в случае формирования  $o$ -,  $t$ -фаз или их совокупности. Данное обстоятельство не только является дополнительным указанием на формирование МФГ в структурах TiN/La:HZO/TiN, но и независимо от лежащих в основе причин особенно интересно с практической точки зрения. Действительно, рассчитанные по формуле (1) величины ЕОТ составляют 0.71, 0.74, 0.67 и 0.78 нм для сформированных структур без БТО и после БТО при 500, 550 и 600°C соответственно.

Таким образом, в случае структуры TiN/La:HZO/TiN, прошедшей БТО при 550°C, получена величина ЕОТ, являющаяся на сегодня предельно достигнутой. Стоит отметить, что данная величина ЕОТ получена в настоящей работе при достаточно большой толщине пленки La:HZO, а именно 10 нм. Очевидно, что существует некий запас по снижению толщины пленки, который будет пропорционально снижать величину ЕОТ. Вместе с тем стоит отметить, что это потребует проведения поиска оптимальной концентрации примеси La в пленках со сниженной толщиной, поскольку кристаллизация пленок HZO и предпочтительное образование различных фаз в них является многофак-

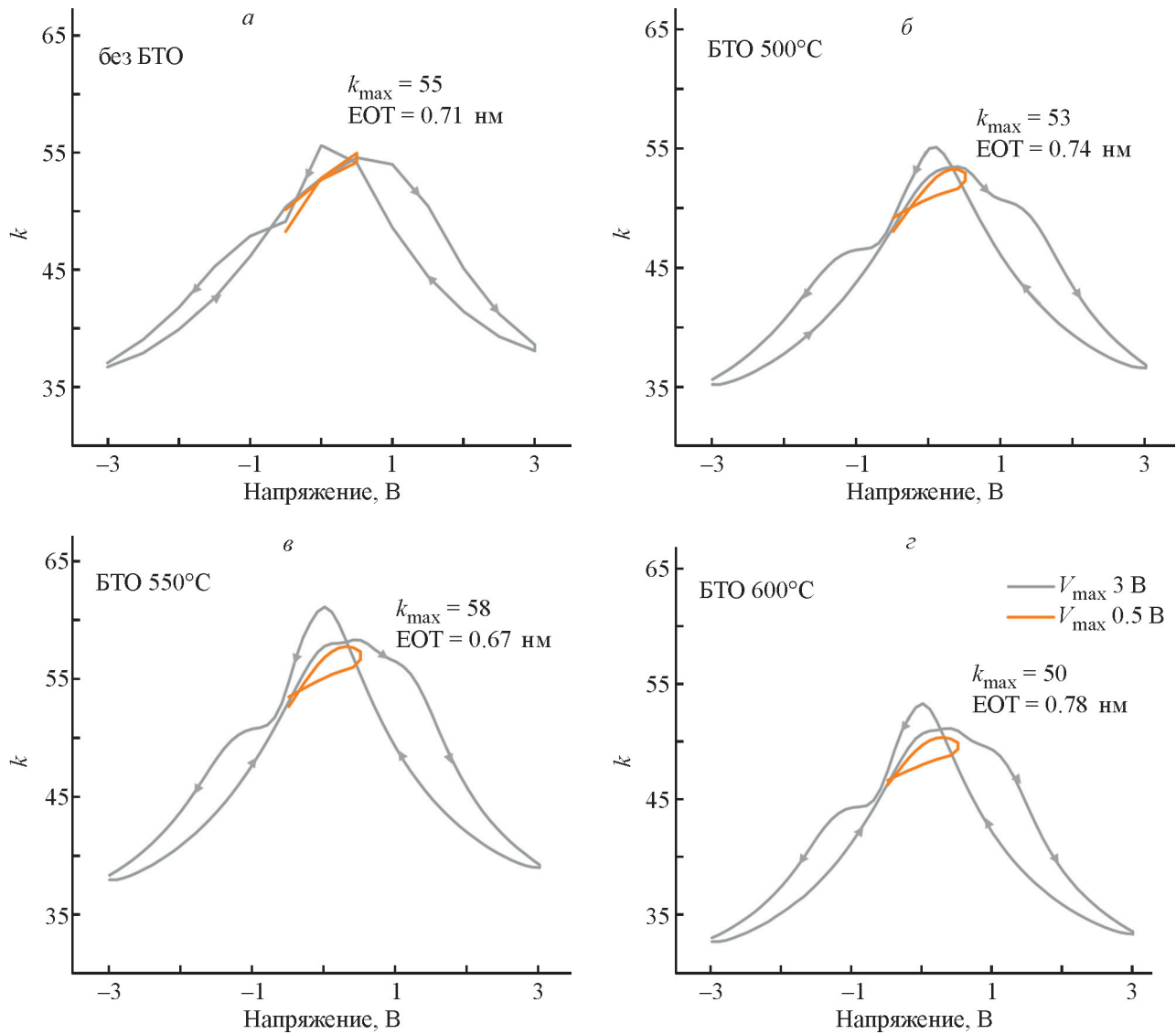


Рис. 3. Зависимости диэлектрической проницаемости  $k$  от напряжения, полученные с использованием низкосигнальных вольт-фарядных характеристик структур TiN/La:HZO/TiN без БТО (*a*) и после БТО при различных температурах: 500 (*б*), 550 (*в*), 600°C (*г*).

Измерения вольт-фарядных характеристик проводили после «пробуждения» структур путем подачи  $10^5$  биполярных импульсов с длительностью/амплитудой 3 мкс/3.0 В с использованием двух амплитуд развертки напряжения: 3 (серые кривые) и 0.5 В (оранжевые кривые).

Максимальные величины  $k_{\max}$ , принимавшиеся во внимание для расчета EOT, получены из кривых с использованием развертки 0.5 В.

торным процессом, подверженным влиянию также размера кристаллического зерна [25].

Кроме того, потенциальное снижение толщины пленки La:HZO возможно лишь в том случае, если токи утечки оказываются существенно ниже заявленного в литературе предела ( $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>). На рис. 4 представлены зависимости плотности токов

утечки от напряжения для исследованных в работе структур.

Из представленных данных следует, что плотность токов утечки на малых напряжениях (до 0.5 В) не превышает значения  $\sim 9 \cdot 10^{-9}$  А·см<sup>-2</sup> во всех случаях, т. е. более чем на порядок ниже предельно допустимого значения.

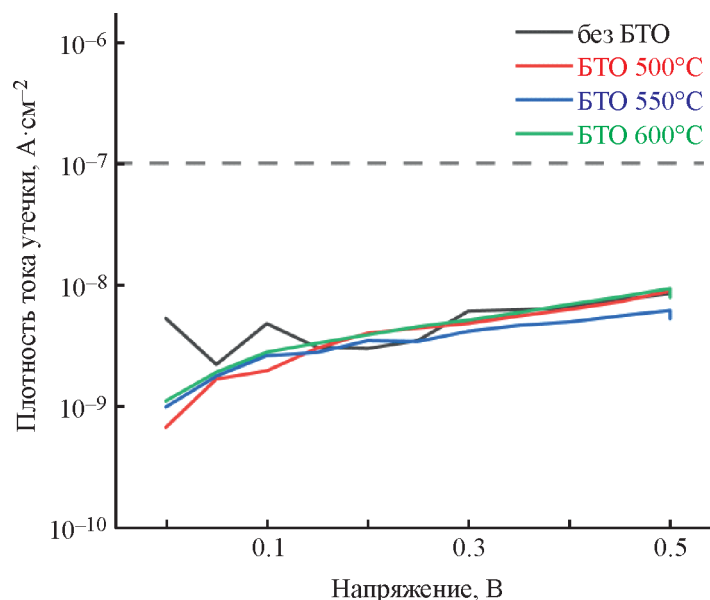


Рис. 4. Зависимости плотности токов утечки от напряжения, измеренные для структур TiN/La:HZO/TiN без дополнительного БТО (а) и после БТО при различных температурах после проведения процесса «пробуждения». Штриховой линией обозначен допустимый предел плотности токов утечки для стеков, перспективных для применения в DRAM и логических транзисторах [4–6].

### Выводы

Сформированные в работе пленки La:HZO, выращенные методом МН/АСО, потенциально удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к high- $k$ -диэлектрикам для устройств DRAM и логических транзисторов как в части величины  $k$  (ЕОТ), так и в части токов утечки. При этом наиболее перспективными оказываются пленки, прошедшие БТО при 550°C. Кроме того, они демонстрируют значительный потенциал к уменьшению толщины, что делает возможным дальнейшее снижение ЕОТ.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий МФТИ при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации за доступ к оборудованию.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00227 <https://rscf.ru/project/23-19-00227/>

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Черникова А. Г., к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9783-6159>

Козодаев М.Г., к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2318-6832>

Маркеев А.М., д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6777-5706>

### Список литературы

- [1] Кольцов С. И. Синтез многослойных неорганических полимеров // Тез. Науч.-техн. конф. Л.: Госхимиздат, 1963. С. 27.
- [2] Malygin A. A., Malkov A. A., Dubrovenskii S. D. The chemical basis of surface modification technology of silica and alumina by molecular layering method // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 99. P. 213–236.
- [3] Malygin A. A. The molecular layering nanotechnology: Basis and application // J. Ind. Eng. Chem. 2006. V. 12. N 1. P. 1–11.
- [4] Hwang C. S. Prospective of semiconductor memory devices: From memory system to materials // Adv. Electron. Mater. 2015. V. 1. P. 1400056. <https://doi.org/10.1002/aelm.201400056>
- [5] Kim S. K., Lee S. W., Han J. H., Lee B., Han S., Hwang C. S. Capacitors with an equivalent oxide thickness of <0.5 nm for nanoscale electronic semiconductor memory // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 2989–3003. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000599>



- [6] Kim S. K., Popovici M. Future of dynamic random-access memory as main memory // *MRS Bull.* 2018. V. 43. P. 334–339. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.95>
- [7] Kim S. K., Choi G.-J., Lee S. Y., Seo M., Lee S. W., Han J. H., Ahn H.-S., Han S., Hwang C. S. Al-doped TiO<sub>2</sub> films with ultralow leakage currents for next generation DRAM capacitors // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 1429–1435. <https://doi.org/10.1002/adma.200701085>
- [8] Jeon W., Yoo S., Kim H. K., Lee W., An C. H., Chung M. J., Cho C. J., Kim S. K., Hwang C. S. Evaluating the smaller top electrode material for achieving an equivalent oxide thickness than 0.4 nm from an Al-doped TiO<sub>2</sub> film // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 21632–21637. <https://doi.org/10.1021/am506677e>
- [9] Lee S. W., Han J. H., Han S., Lee W., Jang J. H., Seo M., Kim S. K., Dussarrat C., Gatineau J., Min Y.-S., Hwang C. S. Atomic layer deposition of SrTiO<sub>3</sub> thin films with highly enhanced growth rate for ultrahigh density capacitors // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 2227–2236. <https://doi.org/10.1021/cm2002572>
- [10] Popovici M., Swerts J., Redolfi A., Kaczer B., Aoulaiche M., Radu I., Clima S., Everaert J.-L., Van Elshocht S., Jurczak M. Low leakage Ru-strontium titanate-Ru metal-insulator-metal capacitors for sub-20 nm technology node in dynamic random access memory // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. N 082908. <https://doi.org/10.1063/1.4866860>
- [11] Müller J., Böschke T. S., Schröder U., Mueller S., Bräuhaus D., Böttger U., Frey L., Mikolajick T. Ferroelectricity in simple binary ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 4318–4323. <https://doi.org/10.1021/nl302049k>
- [12] Chernikova A., Kozodaev M., Markeev A., Matveev Y., Negrov D., Orlov O. Confinement-free annealing induced ferroelectricity in Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films // *Microelectron. Eng.* 2015. V. 147. P. 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.04.024>
- [13] Park M. H., Lee Y. H., Kim H. J., Kim Y. J., Moon T., Kim K. D., Hyun S. D., Hwang C. S. Morphotropic phase boundary of Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films for dynamic random access memories // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 42666–42673. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15576>
- [14] Jung M., Gaddam V., Jeon S. A review on morphotropic phase boundary in fluorite-structure hafnia towards DRAM technology // *Nano Convergence.* 2022. V. 9. N 44. <https://doi.org/10.1186/s40580-022-00333-7>
- [15] Das D., Jeol S. High-*k* Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ferroelectric insulator by utilizing high pressure anneal // *IEEE Trans. Electron. Dev.* 2020. V. 67. N 6. P. 2489–2494. <https://doi.org/10.1109/TED.2020.2985635>
- [16] Ishibashi Y., Iwata M. Morphotropic phase boundary in solid solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. N L985. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.L985>
- [17] Wang C. H. Physical and electrical properties of Pb<sub>0.96</sub>Sr<sub>0.04</sub>[(Zr<sub>0.74-x</sub>Ti<sub>x</sub>)(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.20</sub> × (Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.06</sub>]O<sub>3</sub> ceramics near the morphotropic phase boundary // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42. N 4455. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.4455>
- [18] Malygin A. A., Drozd V. E., Malkov A. A., Smirnov V. M., From V. B. Aleskovskii's «Framework» hypothesis to the method of molecular layering/atomic layer deposition // *Chem. Vap. Deposition.* 2015. V. 21. N 10–11–12. P. 216–240. <https://doi.org/10.1002/cvde.201502013>
- [19] Malygin A. A. Molecular layering technology and some of its applications // *J. Ind. Eng. Chem.* 2006. V. 12. P. 1–11.
- [20] Kozodaev M. G., Chernikova A. G., Korostylev E. V., Park M. H., Khakimov R. R., Hwang C. S., Markeev A. M. Mitigating wakeup effect and improving endurance of ferroelectric HfO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> thin films by careful La-doping // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 034101. <https://doi.org/10.1063/1.5050700>
- [21] Kozodaev M. G., Chernikova A. G., Khakimov R. R., Park M. H., Markeev A. M., Hwang C. S. La-doped Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films for high-efficiency electrostatic supercapacitors // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 113. P. 123902. <https://doi.org/10.1063/1.5045288>
- [22] Chernikova A. G., Kozodaev M. G., Negrov D. V., Korostylev E. V., Park M. H., Schroeder U., Hwang C. S., Markeev A. M. Improved ferroelectric switching endurance of La-doped Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 2701–2708. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15110>
- [23] Lines M. E., Glass A. M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. University Press: Oxford, 1977. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001>
- [24] Park M. H., Kim H. J., Lee Y. H., Kim Y. J., Moon T., Kim K. D., Hyun S. D., Hwang C. S. Two-step polarization switching mediated by a nonpolar intermediate phase in Hf<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> thin films // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 13898–13907. <https://doi.org/10.1039/C5NR08346J>
- [25] Materlik R., Künneth C., Kersch A. The origin of ferroelectricity in Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: A computational investigation and a surface energy model // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. N 134109. <https://doi.org/10.1063/1.4916707>