

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ГАФНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР¹

© 2023 г. М. С. Афанасьев^а, Д. А. Белорусов^а, Д. А. Киселев^а, В. А. Лузанов^а, Г. В. Чучева^а, *^а Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского, 1, Фрязино Московской обл., 141190 Российская Федерация

*E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Пленки оксида гафния (HfO_2) синтезированы на кремниевые подложки методом магнетронного распыления при различных технологических режимах. Представлены результаты исследований структурного состава пленок HfO_2 и электрофизических свойств гетероструктур металл–диэлектрик–полупроводник ($\text{Ni-HfO}_2\text{-Si}$) на их основе.

DOI: 10.31857/S0033849423100017, EDN: DSVUXI

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое число публикаций связано со структурными изучениями тонких сегнетоэлектрических пленок и исследованиями электрофизических свойств гетероструктур на их основе, а также совершенствованием технологий их изготовления.

Одной из причин повышенного внимания к сегнетоэлектрическим пленкам являются возможности их практического использования в элементах энергонезависимой памяти с высоким быстродействием [1–18]. Наиболее перспективным материалом для создания сегнетоэлектрической памяти является оксид гафния (HfO_2), реализованный в виде тонких пленок [19–21].

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки HfO_2 сформированы на кремниевые подложки n -типа (100) с подслоем SiO_2 методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления керамической мишени аналогичного состава. Основные параметры напыления пленок: расстояние мишень–подложка 50 мм, диаметр распыляемой мишени 70 мм, рабочее давление в камере 3×10^{-3} Торр. Радиационный нагрев подложки во время напыления обеспечивал достаточную по-

верхностную подвижность осаждаемых частиц для формирования оксида.

Для исследований сформированы три типа структур с различными технологическими режимами получения пленок HfO_2 толщиной 200 нм. Технологические режимы получения пленок HfO_2 представлены в табл. 1.

Структура пленок исследована методом рентгеноструктурного анализа на автоматизированном двухкристальном дифрактометре ДРОН-3, работающем по схеме Брегга–Брентано. Были использованы кварцевый монохроматор и излучение CuK_{α_1} с длиной волны 0.15405 нм.

Визуализацию поверхности пленок HfO_2 проводили с помощью нанолaborатории Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ, Россия) в полуконтактном режиме сканирования с помощью кантилеверов NSG10 (Tipsnano, Зеленоград, Россия). Обработку полученных изображений проводили в программе анализа данных Gwyddion версия 2.60 (<http://gwyddion.net/>).

Таблица 1. Технологические режимы получения пленок HfO_2

Номер пленки	Состав рабочей смеси, %	Подводимая к ВЧ-магнетрону мощность, Вт
1	Ar-100	100
2	Ar-100	50
3	Ar-90, O_2 -10	100

¹ Работа удостоена премии на 19-м конкурсе молодых ученых имени Ивана Анисимкина.

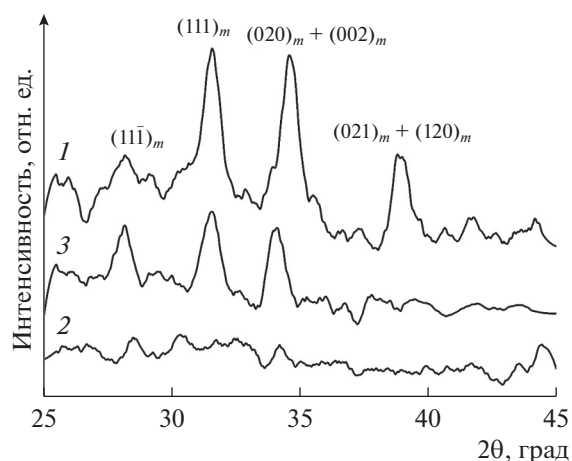


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленок HfO_2 1...3.

Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Oxford Instruments Asylum Research, США) в режиме DART-PFM вблизи контактного резонанса системы “кантилевер—поверхность пленки”, который составлял ~ 1 МГц, после чего были скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [22, 23]. В работе использованы кантилеверы марки Asytec02 (Oxford Instruments Asylum Research, США). Время подачи импульса постоянного напряжения и время регистрации сигнала пьезоэлектрического отклика после снятия напряжения составляли 12.5 мс.

Для исследования электрофизических свойств полученных пленок HfO_2 были сформированы три структуры (1, 2, 3) металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) $\text{Ni-HfO}_2\text{-Si}$ (см. табл. 1). Для этого на сформированную пленку HfO_2 методом электроннолучевого распыления через теньевую маску наносили электрод. Материал электрода — никель, площадь 2.7×10^{-4} см², толщина 100.0 ± 5 нм. Параметры процесса напыления: остаточное давление

Таблица 2. Статистические параметры поверхности пленок HfO_2 по данным сканирующей зондовой микроскопии

Номер пленки	Sa , нм	Sq , нм	r , нм
1	2.6	3.2	57
2	0.8	2.1	49
3	4.9	6.5	100

в камере 10^{-4} Па, температура структуры $70 \pm 5^\circ\text{C}$, скорость напыления 2.0 ± 0.2 Å/с.

Вольт-фарадные (ВФХ) и вольт-амперные (ВАХ) характеристики МДП-структур на основе пленок HfO_2 были измерены на автоматизированной экспериментальной установке [24] с использованием прецизионного измерителя LCR (Agilent) и пикоамперметра фирмы Keithley.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Структурные исследования пленок оксида гафния

На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа пленок HfO_2 , выращенных при различных технологических режимах. Все дифрактограммы получены при одинаковых условиях.

У пленок HfO_2 — 1 наблюдаются пики, соответствующие моноклинной фазе HfO_2 без преимущественной ориентации. У пленок 2 наблюдается отсутствие явно видимых пиков, что свидетельствует об их аморфной фазе, а у пленок 3 — уширение и уменьшение интенсивности пиков, что свидетельствует о более мелкокристаллической фазе.

2.2. Исследования пленок HfO_2 методами сканирующей зондовой микроскопии

На рис. 2 изображены поверхности исследуемых пленок HfO_2 , полученные на сканирующем зондовом микроскопе. В табл. 2 представлены значения средней Sa и среднеквадратичной Sq шероховатости поверхности исследуемых пленок, а также среднего радиуса зерен r , рассчитанного по методике, описанной в [25]. Статистический анализ показал, что наиболее “гладкая” поверхность характерна для пленки, синтезированной при мощности ВЧ-магнетрона равной 50 Вт, при этом, как видно из рис. 2б, она сильно неоднородна и состоит из кристаллитов различного диаметра, от 30 до 160 нм. Для сравнения, пленка HfO_2 ($\text{Ar} = 100$, $P = 100$ Вт) имеет наиболее однородную зеренную структуру из всех исследованных пленок. Наибольшие значения шероховатости поверхности и размера зерен (кристаллитов) свойственны для пленки HfO_2 , полученной при $\text{Ar}/\text{O}_2 = 90/10$ и $P = 100$ Вт.

На рис. 3 представлены остаточные петли гистерезиса: зависимость амплитуды сигнала пьезоотклика и фазы пьезоотклика от величины и направления постоянного напряжения.

В режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (см. рис. 3), которые подтверждают переключение поляризации в наномасштабной области (смена фазы сигнала пьезоотклика на 180° при -30 и $+30$ В). Из полученных зависимостей

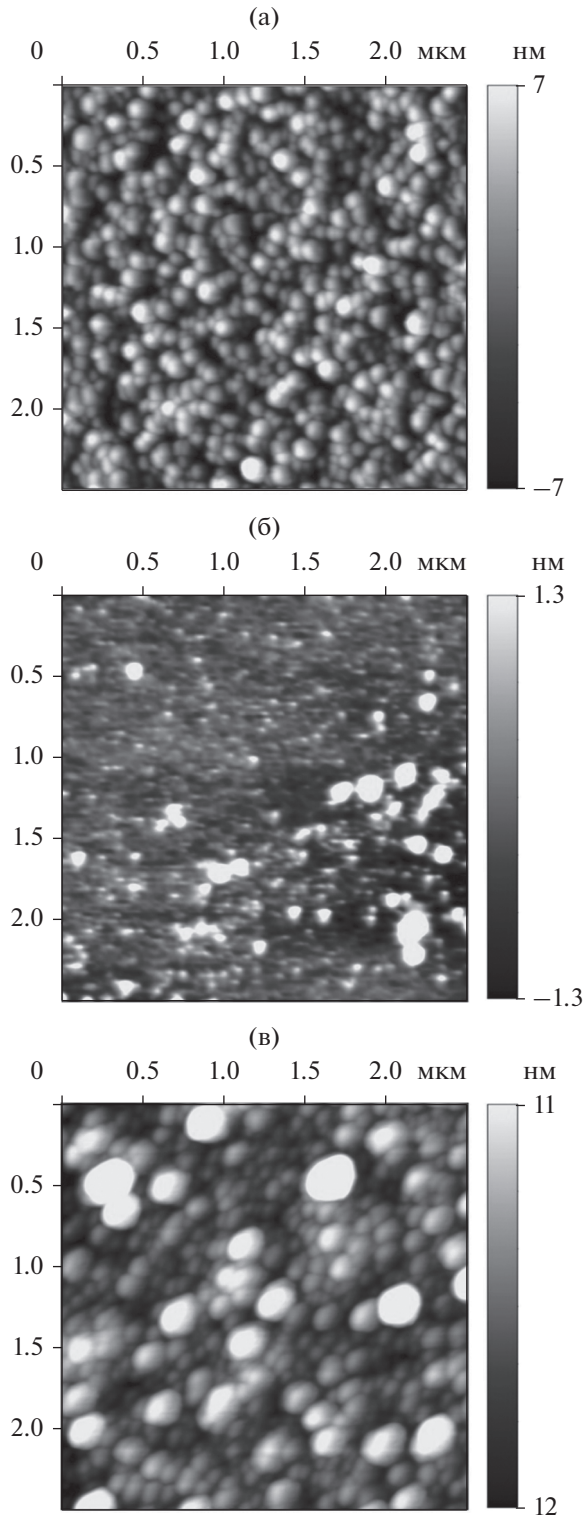


Рис. 2. Изображения поверхности пленок HfO_2 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

рассчитаны следующие параметры (табл. 3): V_{C+} и V_{C-} – напряжение переключения при положительном и отрицательном напряжении (сигнал амплитуды пьезоотклика имеет минимальные значе-

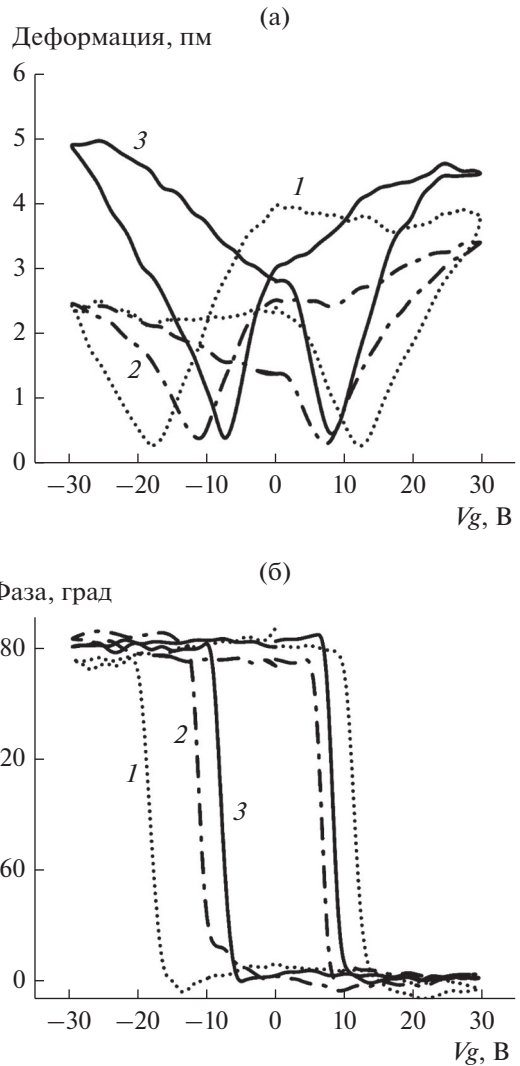


Рис. 3. Зависимость амплитуды (а) и фазы сигнала пьезоотклика (б) от постоянного напряжения для образцов 1...3.

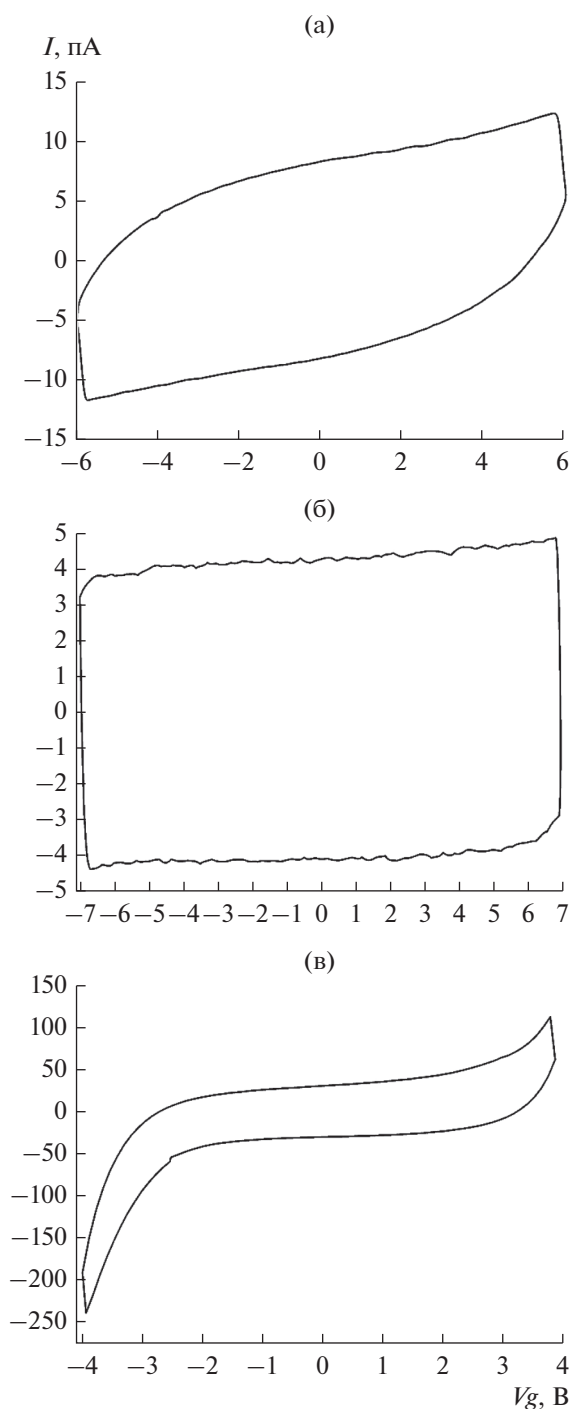
ния) – эти значения описывают смещение петли гистерезиса по оси абсцисс; $\text{Ampl}_{+30\text{В}}$, $\text{Ampl}_{-30\text{В}}$, $\text{Ampl}_{0\text{В}+}$ и $\text{Ampl}_{0\text{В}-}$ – величина сигнала пьезоотклика при максимальном и минимальном напряжении, а также при нулевом значении напряжения – эти параметры характеризуют смещение петель гистерезиса по оси ординат. Из представленных зависимостей видно, что наиболее ассиметричная петля свойственна пленке HfO_2 1 ($\text{Ar} = 100$, $P = 100$ Вт) (см. рис. 3).

2.3. Электрофизические свойства МДП-структур

На рис. 4 приведены динамические ВАХ МДП-структур, измеренные при комнатной температуре при одинаковой скорости полевой раз-

Таблица 3. Параметры пленок HfO_2 , рассчитанные из петель пьезоэлектрического гистерезиса

Номер пленки	V_{C+} , В	V_{C-} , В	$\text{Ampl}_{+30\text{В}}$, пм	$\text{Ampl}_{-30\text{В}}$, пм	$\text{Ampl}_{0\text{В}+}$, пм	$\text{Ampl}_{0\text{В}-}$, пм
1	12	-18	3.8	2.5	4.0	2.3
2	7.5	-10.5	3.4	2.6	2.5	1.3
3	7.5	-7.5	4.4	4.9	3	2.8

**Рис. 4.** Динамическая ВАХ МДП-структур 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

вертки 60 мВ/с в диапазоне напряжений V_g от -6 до 6 В, от -7 до 7 В, и от -4 до 4 В для структур 1...3 соответственно.

Как видно из рис. 4, технологические условия получения пленок сильно влияют на токи утечки. Наибольшим током утечки 82.5 пА при $V_g = +4$ В и -215.5 пА при $V_g = -4$ В обладает структура 3, а наименьшим, менее 1 пА, во всем диапазоне измерений – структура 2.

На рис. 5 приведены ВФХ МДП-структур, измеренные при комнатной температуре на частоте 100 кГц. Зависимости емкости структур от напряжения смещения имеют форму петли гистерезиса. В зависимости от технологических условий получения пленок HfO_2 ширина петли гистерезиса составляет для образцов 1...3 соответственно 7, 0.6 и 0.8 В, значение максимальной емкости $C_{\text{max}} = 25.6$, 56.7 и 40.6 пФ, а коэффициент переключения – 4.8, 9.5 и 7.7.

На рис. 6 представлены измеренные при комнатной температуре частотные зависимости емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) структур. Измерения проведены при напряжениях +8, +7 и +4 В, соответствующих максимальной емкости ВФХ образцов 1...3.

Для всех структур характерен спад емкости в диапазоне частот 10...1 МГц. Наибольшее падение наблюдается у образца 3 – от 50 до 35 пФ. Вид кривых тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ практически идентичен для структур 1 и 3, а именно: в диапазоне частот 300...500 кГц значение $\text{tg}\delta$ уменьшается, выше 500 кГц наблюдается незначительный рост. У образца 2 во всем диапазоне частот значение $\text{tg}\delta$ растет.

На рис. 7 представлены температурные зависимости максимальной C_{max} и минимальной C_{min} емкостей МДП-структур. Измерения проведены в диапазоне температур от 20 до 120°C на частоте 1 МГц.

Для всех образцов емкость C_{max} с увеличением температуры практически не изменяется, а емкость C_{min} незначительно растет. Таким образом, для всех МДП-структур с ростом температуры свойственно уменьшение коэффициента переключения.

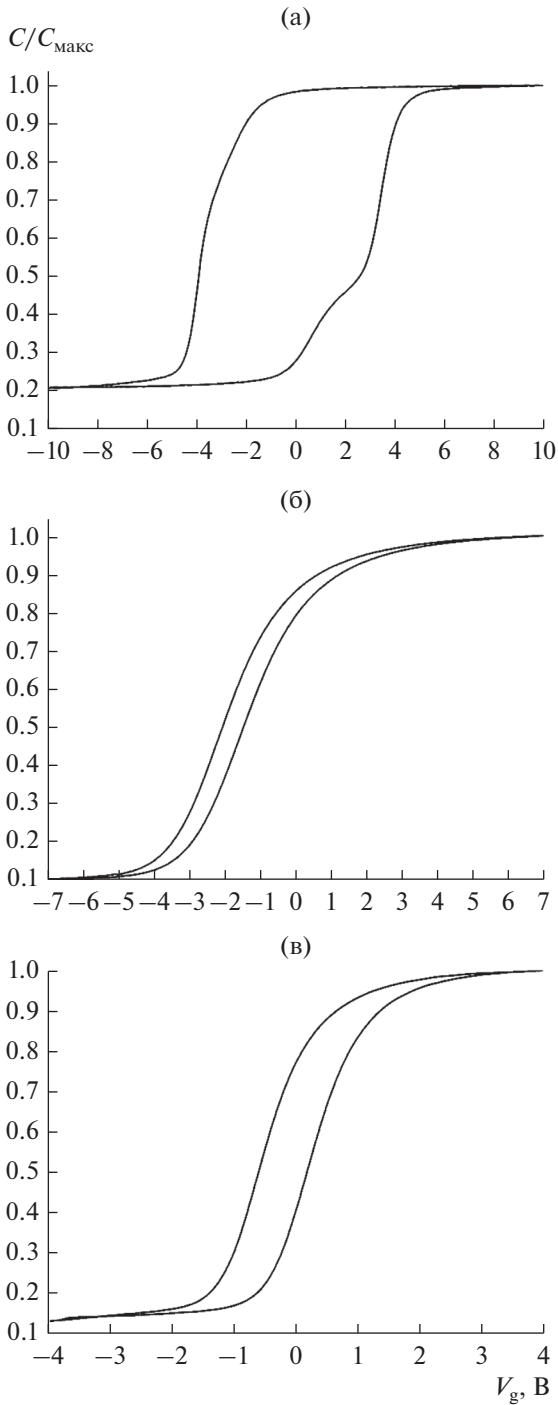


Рис. 5. ВФХ МДП-структур 1 (а), 2 (б) и 3 (в), измеренные при комнатной температуре на частоте 100 кГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеноструктурные измерения демонстрируют, что у пленок, выращенных при подводимой мощности к ВЧ-магнетрону 100 Вт, наблюдается наличие пиков, присущих моноклинной фазе HfO_2 .

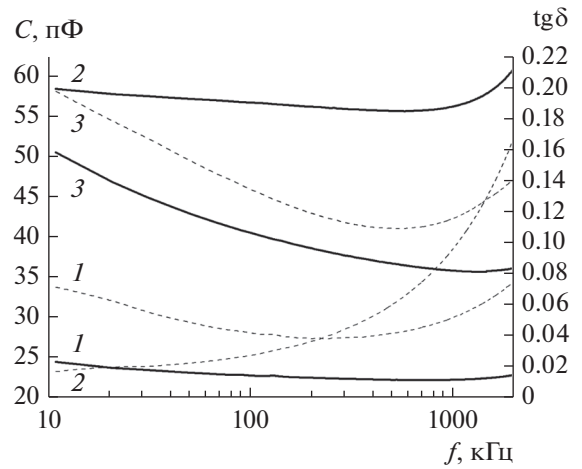


Рис. 6. Зависимость емкости (сплошные линии) и тангенса угла диэлектрических потерь (штриховые линии) МДП-структур от частоты для структур 1...3.

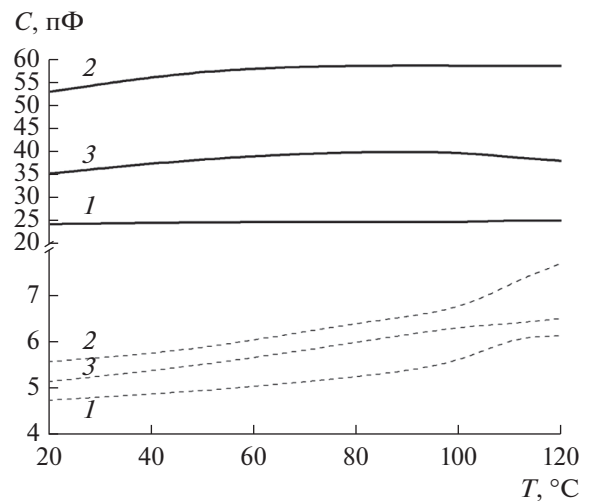


Рис. 7. Зависимость C_{max} (сплошные линии) и C_{min} (штриховые линии) МДП-структур от температуры для структур 1...3.

Добавление кислорода к аргону в процессе синтеза приводит к уширению рентгеновских пиков, что свидетельствует о более мелкокристаллической фазе пленок HfO_2 .

Методами сканирующей зондовой микроскопии установлено наличие зеренной структуры на поверхности пленок, при этом латеральный размер кристаллитов зависит от условий синтеза, что напрямую связано со значениями среднеквадратичной шероховатостью поверхности.

Исследования пленок методом силовой микроскопии пьезоотклика показали, что наибольшим сигналом электромеханического отклика и

наименьшим значением напряжения переключения обладает пленка HfO_2 с добавлением кислорода к аргону в процессе синтеза.

Электрофизические измерения указывают, что МДП-структуры на основе пленок HfO_2 обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Установлено, что технологические условия получения пленок HfO_2 влияют как на значения максимальной емкости и коэффициента переключения, так и на форму петель гистерезиса МДП-структур.

Проведенные температурные исследования МДП-структур показали, что структуры достаточно термостабильны.

Таким образом, из полученных результатов, можно сделать следующие выводы.

1. Уменьшение подводимой мощности к ВЧ-магнетрону приводит к образованию более аморфной пленки. Тем самым ухудшаются сегнетоэлектрические свойства образцов. Однако пленки, полученные при меньшей мощности ВЧ-магнетрона, обладают наибольшим коэффициентом переключения, что можно связать с уменьшением суммарного положительного заряда на границе раздела HfO_2/Si . Исходя из этого, можно утверждать, что данные пленки наиболее применимы в качестве диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью.

2. МДП-структура **1**, хоть и демонстрирует максимально широкую среди исследованных образцов петлю гистерезиса, а соответственно, и лучшие сегнетоэлектрические свойства, однако обладает достаточно большими коэрцитивными полями и наименьшим коэффициентом переключения. Последние обстоятельства препятствуют ее применению в устройствах памяти. Однако на базе этих пленок можно формировать наноразмерные сегнетоэлектрические конденсаторы, свойства которых сохраняются в большом диапазоне температур.

3. Добавление кислорода в состав рабочего газа приводит к уменьшению размеров кристаллитов в пленке. У образцов, полученных в этих условиях, минимальные из трех исследованных коэрцитивные поля и максимальное значение крутизны ВФХ, что обуславливает достижение достаточной ширины окна памяти при меньших напряжениях. Иными словами, у данной пленки, по сравнению с другими исследованными, наилучшие свойства для применения в качестве сегнетоэлектрической памяти.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-49-10014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Chen W.-J., Wang B., Zheng Yu. // *Materials*. 2014. V. 7. P. 6377. <https://doi.org/10.3390/ma7096377>
2. Khosla R., Sharma S.K. // *ACS Appl. Electronic Mater.* 2021. V. 3. № 7. P. 2862. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00851>
3. Chou Ch.-P., Lin Y.-X., Huang Y.-K. et al. // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2020. V. 12. № 1. P. 1014. <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b16231>
4. Воротилов К.А., Мухомтов В.М., Сизов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011.
5. Yuan G., Wang Ch., Tang W. et al. // *Acta Physica Sinica*. 2023. Article ASAP. <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222221>
6. Setter N., Damjanovic D., Eng L. et al. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 051606. <https://doi.org/10.1063/1.2336999>
7. Scott J.F. // *Science*. 2007. V. 315. № 5814. P. 954. <https://doi.org/10.1126/science.1129564>
8. Ihlefeld J.F., Jaszewski S.T., Fields S.S. // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. № 24. P. 240502. <https://doi.org/10.1063/5.0129546>
9. Fujimoto K., Sato Y., Fuchikami Y. et al. // *J. Amer. Ceramic Soc.* 2022. V. 105. № 4. P. 2823. <https://doi.org/10.1111/jace.18242>
10. Hsain H.A., Lee Y., Materano M. et al. // *J. Vacuum Science & Technol. A*. 2022. V. 40. № 1. P. 010803. <https://doi.org/10.1116/6.0001317>
11. Chouprik A., Negrov D., Tsybmal E.Y., Zenkevich A. // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 27. P. 11635. <https://doi.org/10.1039/D1NR01260F>
12. Lee D.H., Lee Y., Yang K. et al. // *Appl. Phys. Rev.* 2021. V. 8. № 2. P. 021312. <https://doi.org/10.1063/5.0047977>
13. Nukala P., Ahmadi M., Wei Y. et al. // *Science*. 2021. V. 372. № 6542. P. 630. <https://doi.org/10.1126/science.abf3789>
14. Jiang P., Luo Q., Xu X. et al. // *Advanced Electronic Mater.* 2021. V. 7. № 1. P. 2000728. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000728>
15. Aldrigo M., Dragoman M., Iordanescu S. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 10. P. 2057. <https://doi.org/10.3390/nano10102057>
16. Lomenzo P.D., Jachalke S., Stoecker H. et al. // *Nano Energy*. 2020. V. 74. P. 104733. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104733>
17. Quan Zh., Wang M., Zhang X. et al. // *AIP Advances*. 2020. V. 10. № 8. P. 085024. <https://doi.org/10.1063/5.0013511>

18. *Zhang Y., Yang Q., Tao L. et al.* // *Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 14. № 1. P. 014068.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.014068>
19. *Schenk T., Pešić M., Slesazek S. et al.* // *Reports on Progress in Physics*. 2020. V. 83. № 8. P. 086501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab8f86>
20. *Locatelli N., Diez L.H., Mikolajick T.* *Memristive Devices for Brain-Inspired Computing*. Cambridge: Woodhead Publ., 2020. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102782-0.00004-6>
21. *Черникова А.Г., Красников Г.Я., Горнев Е.С. и др.* // *Наноиндустрия*. 2018. № 8. С. 281.
<https://doi.org/10.22184/1993-8578.2018.82.281>
22. *Gannepalli A., Yablon D.G., Tsou A.H., Proksch R.* // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. P. 159501.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/159501>
23. *Bian J., Xue P., Zhu R. et al.* // *Appl. Mater. Today*. 2020. V. 21. P. 100789.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100789>
24. *Гольдман Е.И., Ждан А.Г., Чучева Г.В.* // *ПТЭ*. 1997. № 6. С. 110.
25. *Афанасьев М.С., Киселев Д.А., Левашов С.А. и др.* // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 10. С. 1948.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.10.48275.463>