

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА  
ГАФНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР**

**М.С. Афанасьев, Д.А. Белорусов, Д.А. Киселев, В.А. Лузанов,  
Г.В. Чучева\***

*Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.  
Котельникова РАН, Российская федерация, 141190, Фрязино Московской  
обл., пл. Введенского, 1*

*\* E-mail: [gvc@ms.ire.rssi.ru](mailto:gvc@ms.ire.rssi.ru)*

Поступила в редакцию

После доработки

Принято к публикации

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

**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 ( $\text{HfO}_2$ ), реализованный в виде тонких пленок [19-21].

## 1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки  $\text{HfO}_2$  сформированы на кремниевые подложки *n*-типа (100) с подслоем  $\text{SiO}_2$  методом 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  $3 \cdot 10^{-3}$  Торр. Радиационный нагрев подложки во время напыления обеспечивал достаточную поверхностную подвижность осаждаемых частиц для формирования оксида.

Для исследований сформированы три типа структур с различными технологическими режимами получения пленок  $\text{HfO}_2$  толщиной 200 нм. Технологические режимы получения пленок  $\text{HfO}_2$  представлены в табл. 1.

Структура пленок исследовалась методом рентгеноструктурного анализа на автоматизированном двухкристальном дифрактометре ДРОН-3, работающем по схеме Брегга-Брентано. Были использованы кварцевый монохроматор и излучение  $\text{CuK}\alpha_1$  с длиной волны 0.15405 нм.

Визуализация поверхности пленок  $\text{HfO}_2$  проводилась с помощью нанолаборатории Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ, Россия) в полуконтактном режиме сканирования с помощью кантилеверов NSG10 (Tipspano, Зеленоград, Россия). Обработка полученных изображений проводилась в программе анализа данных Gwyddion версия 2.60 (<http://gwyddion.net/>). 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  $\sim 1$  МГц, после чего были скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [22, 23]. В работе использовались кантилеверы марки Asyelec02 (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  $\text{HfO}_2$  были сформированы три структуры (1, 2, 3) металл-диэлектрик-полупроводник (МДП)  $\text{Ni-HfO}_2\text{-Si}$  (табл. 1). Для этого на сформированную пленку  $\text{HfO}_2$  методом электроннолучевого распыления через теневую маску наносился электрод. Материал электрода – никель, площадь  $2.7 \times 10^{-4}$   $\text{см}^2$ , толщина  $100.0 \pm 5$  нм. Параметры процесса напыления: остаточное давление в камере  $10^{-4}$  Па, температура структуры  $70 \pm 5$  °С, скорость напыления  $2.0 \pm 0.2$  Å/с.

Вольт-фарадные (ВФХ) и вольт-амперные (ВАХ) характеристики МДП-структур на основе пленок  $\text{HfO}_2$  измерялись на автоматизированной экспериментальной установке [24] с использованием прецизионного измерителя LCR (Agilent) и пикоамперметра фирмы Keithley.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *2.1. Структурные исследования структур с пленкой оксида гафния*

На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа пленок  $\text{HfO}_2$ , выращенных при различных технологических режимах. Все дифрактограммы получены при одинаковых условиях.

У пленок  $\text{HfO}_2$  - 1 наблюдаются пики, соответствующие моноклинной фазе  $\text{HfO}_2$  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 говорит о более мелкокристаллической фазе.

### *2.2. Исследования пленок $\text{HfO}_2$ методами сканирующей зондовой микроскопии*

На рис. 2 показаны изображения поверхности исследуемых пленок  $\text{HfO}_2$ , полученные на сканирующем зондовом микроскопе. В табл. 2 представлены значения средней ( $S_a$ ) и среднеквадратичной ( $S_q$ ) 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. 2 б, она сильно неоднородна и состоит из кристаллитов различного диаметра от 30 до 160 нм. Для сравнения, пленка  $\text{HfO}_2$  ( $A_r=100$ ,  $P=100$  Вт) имеет наиболее однородную зеренную структуру из всех исследованных пленок. Наибольшие

значения шероховатости поверхности и размера зерен (кристаллитов) свойственны для пленки  $\text{HfO}_2$ , полученной при  $\text{Ar}/\text{O}_2=90/10$  и  $P=100$  Вт.

На рис. 3 показаны 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  $180^\circ$  при  $-30$  В и  $+30$  В). Из полученных зависимостей рассчитаны следующие параметры (табл. 3):  $V_{C+}$  и  $V_{C-}$  – напряжение переключения при положительном и отрицательном напряжении (сигнал амплитуды пьезоотклика имеет минимальные значения) – эти значения описывают смещение петли гистерезиса по оси абсцисс;  $\text{Ampl}_{+30V}$ ,  $\text{Ampl}_{-30V}$ ,  $\text{Ampl}_{0V+}$  и  $\text{Ampl}_{0V-}$  – 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 для пленки  $\text{HfO}_2$  ( $\text{Ar}=100$ ,  $P=100$  Вт) – рис.3, кривая 1.

### *2.3. Электрофизические свойства МДП-структур*

На рис. 4 приведены динамические ВАХ МДП-структур, измеренные при комнатной температуре при одинаковой скорости полевой развёртки 60

мВ/с в диапазоне напряжений  $V_g$  от -6 В до 6 В, от -7 В до 7 В, и от -4 В до 4 В для 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 - образец 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  $C_{max}$  для 1 – 3 соответственно 25.6, 56.7 и 40.6 пФ, а коэффициент переключения – 4.8, 9.5 и 7.7 соответственно.

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

Для всех структур характерен спад емкости в диапазоне частот от 10 кГц до 1 МГц. Наибольшее падение наблюдается у образца 3 от величины 50 пФ до значения 35 пФ. Вид кривых тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  практически идентичен для структур 1 и 3, а именно: в диапазоне частот от 300 и 500 кГц значение  $\tan \delta$  уменьшается, выше 500 кГц наблюдается

незначительный рост. У образца 2 во всем диапазоне частот значение  $\tan\delta$  растет.

На рис. 7 показаны температурные зависимости максимальной  $C_{\max}$  и минимальной  $C_{\min}$  емкостей МДП-структур. Измерения проведены в диапазоне температур от 20 до 120 °С 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеноструктурные измерения демонстрируют, что у пленок, выращенных при подводимой мощности к ВЧ магнетрону 100 Вт, наблюдается наличие пиков, присущих моноклинной фазе  $\text{HfO}_2$ . Добавление кислорода к аргону в процессе синтеза приводит к уширению рентгеновских пиков, что говорит о более мелкокристаллической фазе пленок  $\text{HfO}_2$ .

Методами СЗМ 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  $\text{HfO}_2$  с добавлением кислорода к аргону в процессе синтеза.

Электрофизические измерения указывают, что МДП-структуры на основе пленок  $\text{HfO}_2$  обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Установлено, что технологические условия получения пленок  $\text{HfO}_2$  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 плёнки. Тем самым ухудшаются сегнетоэлектрические свойства образцов. Однако плёнки, полученные при меньшей мощности ВЧ магнетрона, обладают наибольшим коэффициентом переключения, что можно связать с уменьшением суммарного положительного заряда на ГР  $\text{HfO}_2/\text{Si}$ . Исходя из этого, данные плёнки наиболее применимы в качестве high-k диэлектрика.

2. МДП - структура 1, хоть и демонстрирует максимально широкую среди исследованных образцов петлю гистерезиса, а соответственно, и лучшие сегнетоэлектрические свойства, обладает достаточно большими коэрцитивными полями и наименьшим коэффициентом переключения. Последние обстоятельства препятствует 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 за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-10014, <https://rscf.ru/project/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 Materials*. 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., Мухортов В.М., Сигов 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. of the American 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. 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 Electron. 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. *Lorenzo 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., Slesazeck 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 Publishing, 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. <http://dx.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/FTT.2019.10.48275.463>

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленок  $\text{HfO}_2$  1 - 3.

Рис. 2. Изображения поверхности пленок  $\text{HfO}_2$  1 (а), 2 (б) и 3(в).

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

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

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

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

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

Таблица 1. Технологические режимы получения пленок HfO<sub>2</sub>

Номер пленки	Состав рабочей смеси, %	Подводимая к ВЧ – магнетрону мощность, Вт
1	Ar -100	100
2	Ar -100	50
3	Ar -90, O <sub>2</sub> -10	100

Таблица 2. Статистические параметры поверхности пленок HfO<sub>2</sub> 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

Таблица 3. Параметры пленок HfO<sub>2</sub>, рассчитанные из петель пьезоэлектрического гистерезиса

Номер пленки	V <sub>C+</sub> , В	V <sub>C-</sub> , В	Ampl <sub>+30V</sub> , пм	Ampl <sub>-30V</sub> , пм	Ampl <sub>0V+</sub> , пм	Ampl <sub>0V-</sub> , 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

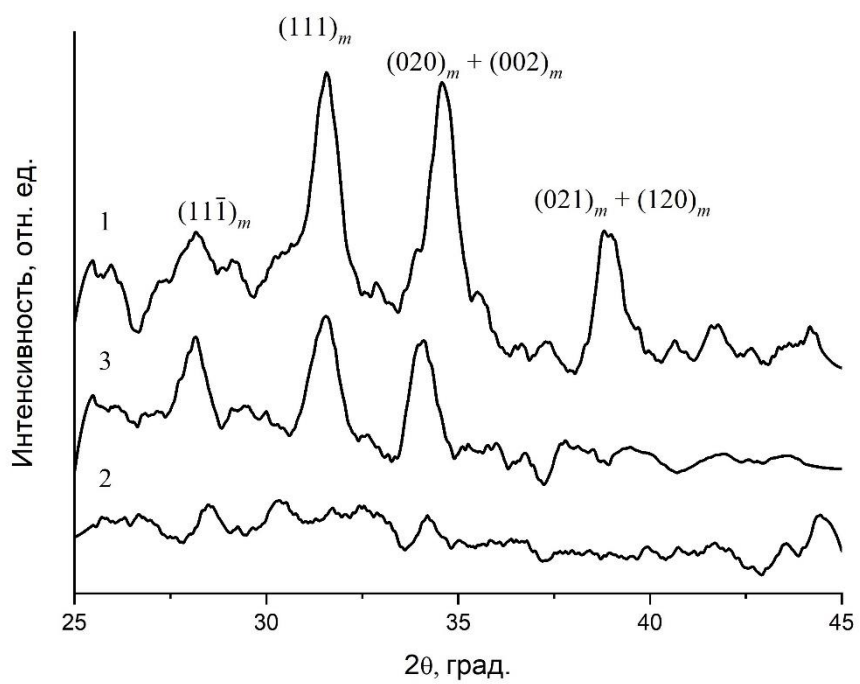
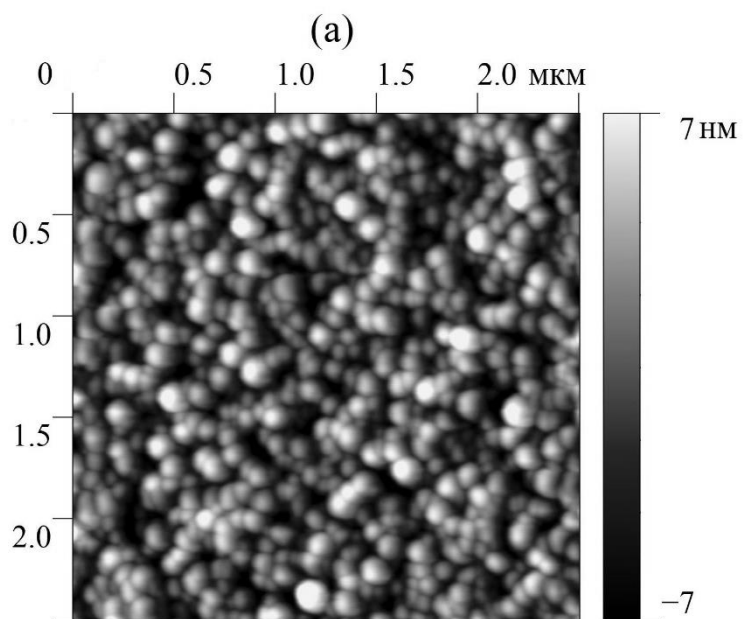


Рис. 1.



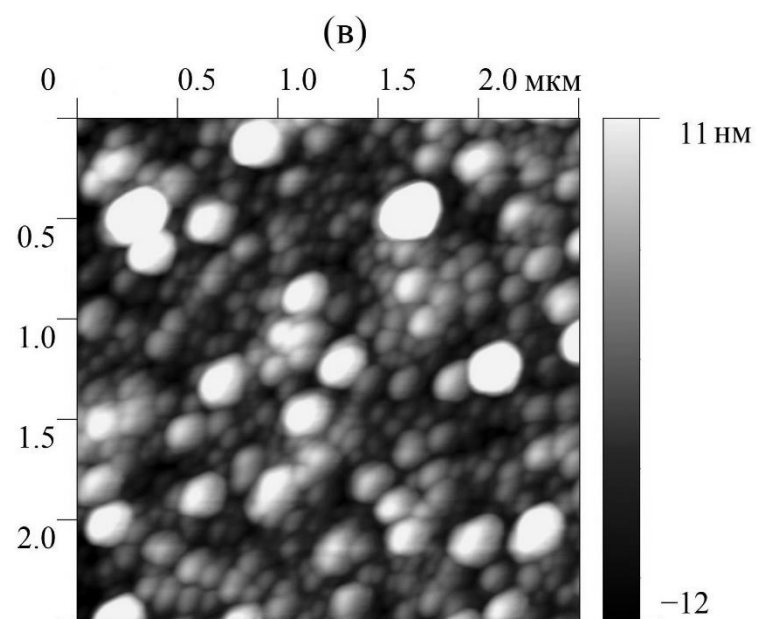
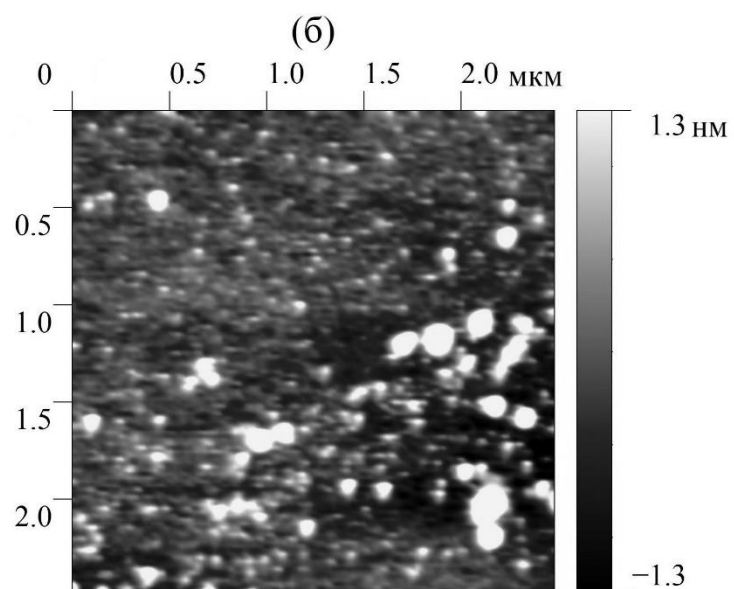


Рис. 2.

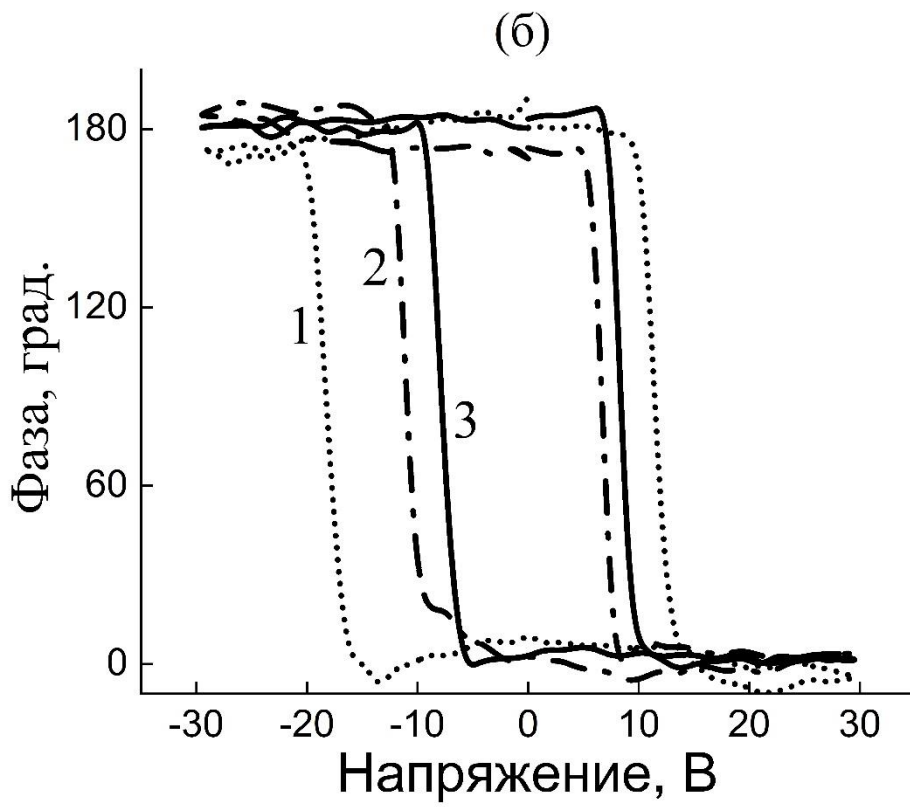
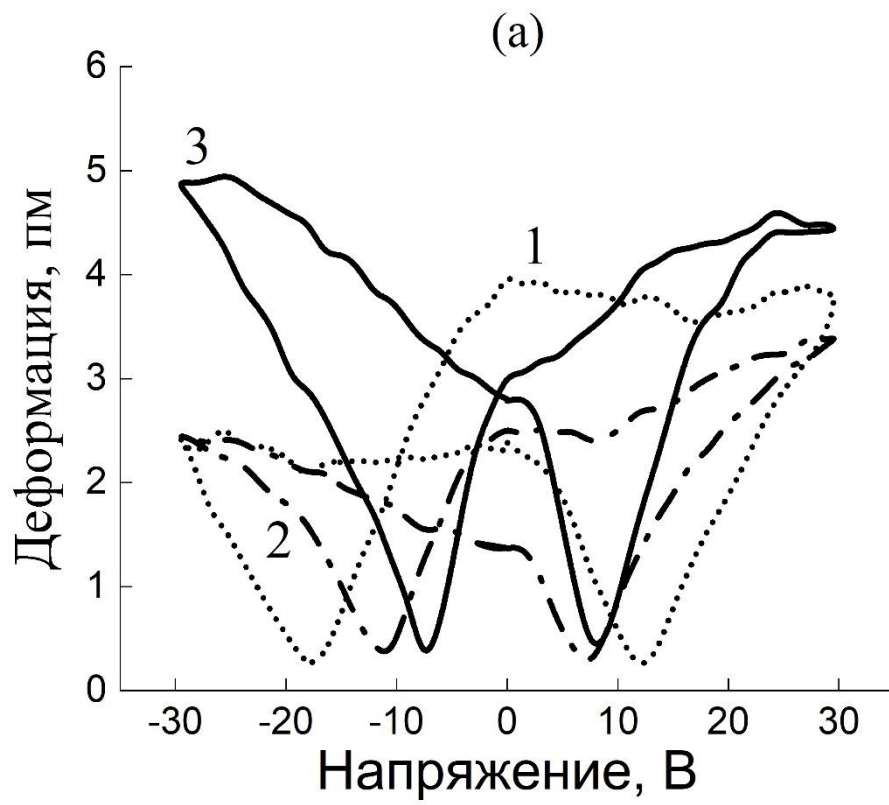


Рис. 3.



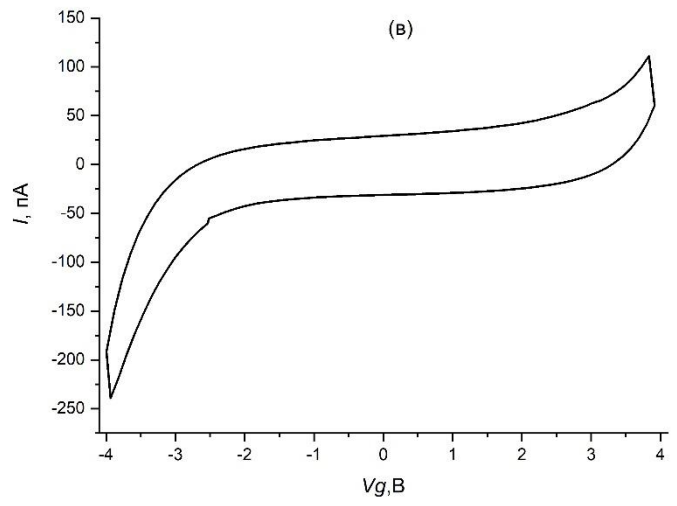
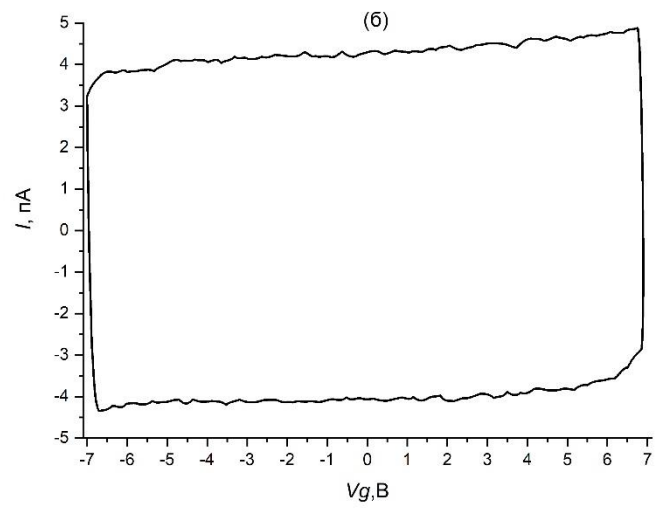
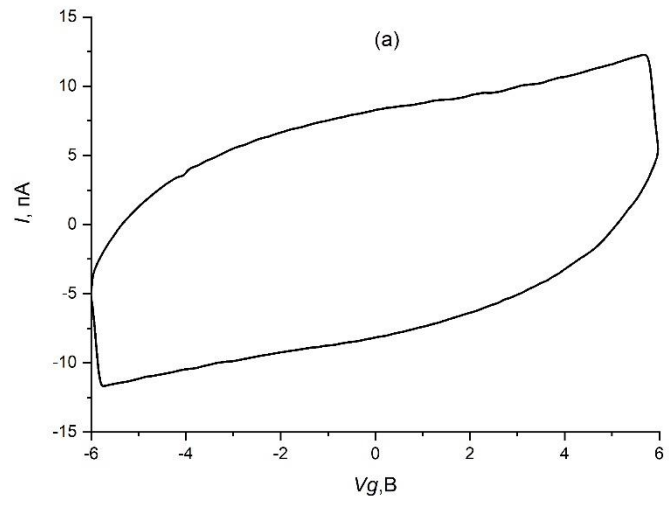


Рис. 4.

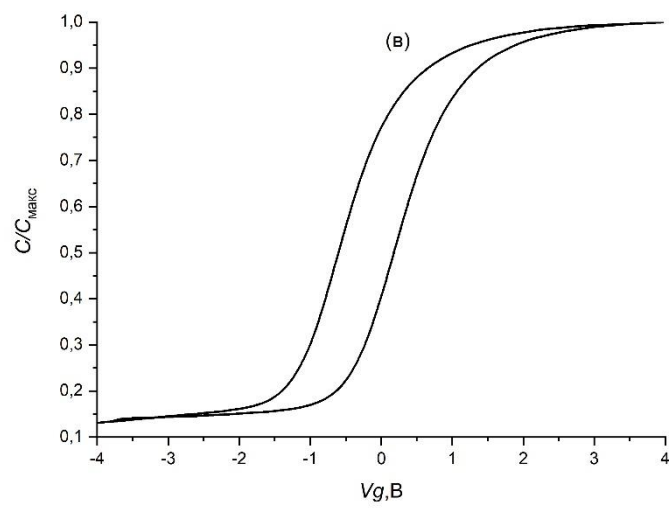
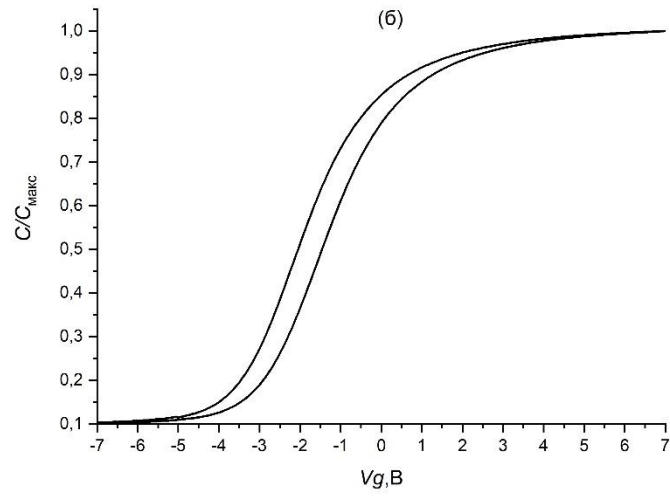
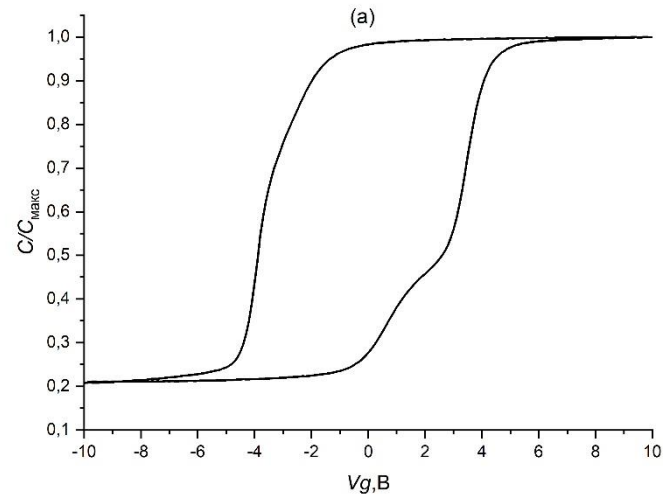


Рис. 5.

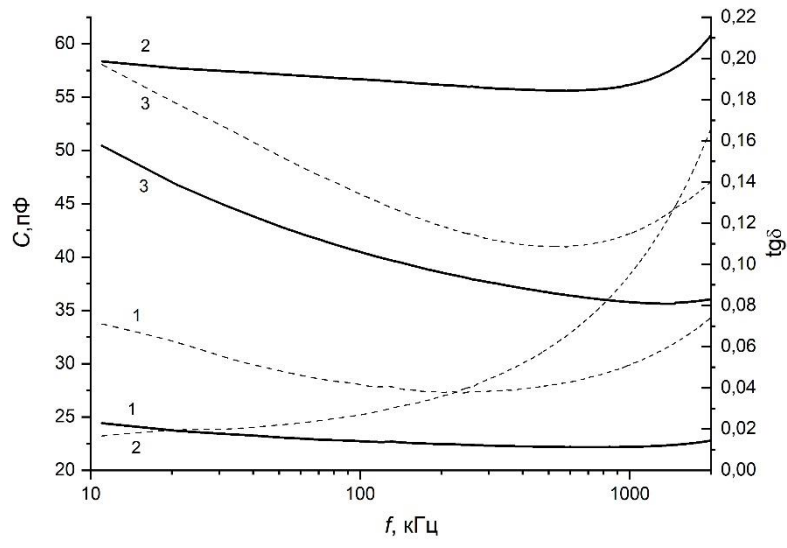


Рис. 6.

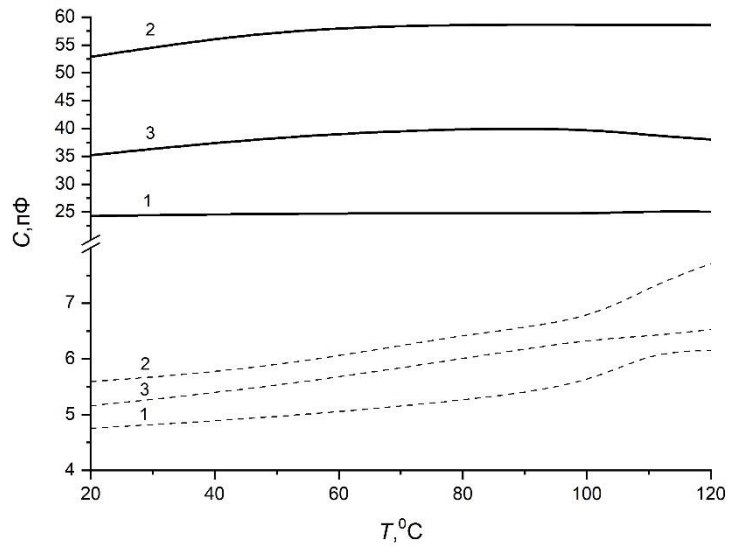


Рис. 7.