

Оптические свойства сегнетоэлектрических пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ по данным эллипсометрии

© В.Н. Кручинин¹, Е.В. Спесивцев^{1,¶}, С.В. Рыхлицкий¹, В.А. Гриценко^{1,2,3}, F. Mehmood⁴, T. Mikolajick^{4,5}, U. Schroeder⁴

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

⁴ NaMLab gGmbH, 01187 Dresden, Germany

⁵ Chair of Nanoelectronics, TU Dresden, 01062 Dresden, Germany

¶ e-mail: evs@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.06.2021 г.

В окончательной редакции 22.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

В последнее время обнаружено наличие сегнетоэлектрических свойств наноразмерных пленок на основе оксида гафния. Такие пленки представляют большой интерес для разработки универсальной памяти, которая сочетает преимущества оперативной и флэш-памяти. В работе изучаются оптические свойства пленок оксида гафния-циркония $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и пленок оксида гафния-циркония, легированных лантаном, $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$. Флуктуации толщины пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ не превышают 3.5%, флуктуации толщины пленок $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ — 3.2%. Оптические свойства анализируются на основе теории эффективной среды. По данным теории эффективной среды пленки $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ содержат 46% HfO_2 , 54% ZrO_2 , пленки $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ содержат 47.5% HfO_2 , 52.4% ZrO_2 , 2.5% La_2O_3 .

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, показатель преломления, спектроэллипсометрия, теория эффективной среды.

DOI: 10.21883/OS.2022.03.52163.2477-21

Введение

Сегнетоэлектрическая (в англоязычной литературе ферроэлектрическая) память представляет большой интерес для разработки универсальной памяти, которая сочетает преимущества оперативной памяти (высокое быстродействие) и флэш-памяти (энергонезависимость, хранение информации при отключенном питании) [1]. Однако память на основе перовскитных пленок (типа SrTiO_3) не дает возможностей масштабирования к малым проектным нормам из-за большой толщины сегнетоэлектрической пленки [2]. В последнее время было обнаружено, что сегнетоэлектрическими свойствами обладают тонкие (≈ 10 nm) пленки на основе оксида гафния [3]. Однако такая память имеет число циклов перепрограммирования $\sim 10^{10}$, что на порядки меньше числа циклов перепрограммирования оперативной памяти ($\sim 10^{14}$). Было обнаружено, что легирование лантаном ($\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$) приводит к увеличению числа циклов перепрограммирования [4,5]. Оптические свойства пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ в настоящее время не изучены.

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств сегнетоэлектрических пленок оксида гафния-циркония $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$, пленок оксида гафния-циркония, легированных лантаном $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$, и анализ данных на основе теории эффективной среды.

Экспериментальная часть

Пленки $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ на кремниевых подложках были получены методом атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition). Детали технологии для пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ описаны в [4], а технологии $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ — в [5].

Спектральные зависимости эллипсометрических параметров $\Psi(E)$ и $\Delta(E)$ были измерены на эллипсометре „Эллипс-1891“ (ИФП СО РАН, Новосибирск) [6] при следующих условиях. Спектральный диапазон по энергии фотона $E = 1.13\text{--}4.60$ eV, спектральное разрешение 0.01 eV, угол падения света на образец 70° , время измерения одного спектра не превышало 20 с. Измерения проведены по четырехзонной методике с последующим усреднением с целью повышения точности измерений.

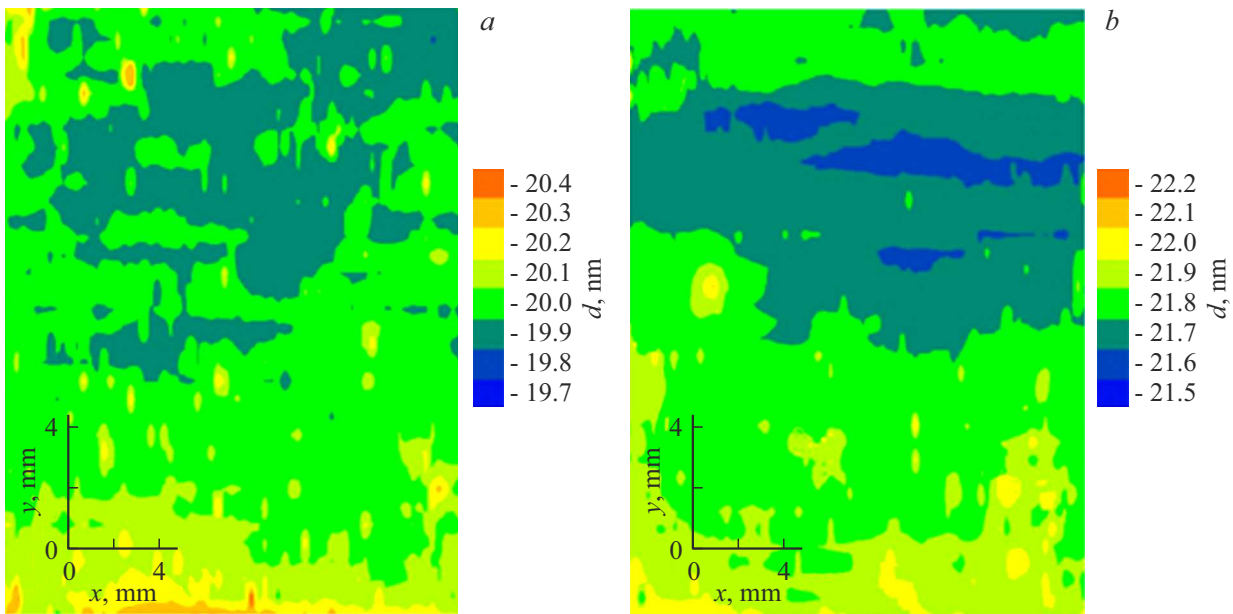


Рис. 1. Карта распределения толщины пленки для образцов 1 (а) и 2 (б).

Измеренные спектральные зависимости эллипсометрических параметров $\Psi(E)$ и $\Delta(E)$ далее использованы для вычисления дисперсионных зависимостей показателя преломления $n(E)$ и толщины пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ методом подгонки экспериментальных и модельных спектров по модели однослойной отражающей структуры в соответствии с техникой, описанной ранее [7].

Для описания дисперсионных зависимостей использована полиномиальная формула Коши [8]:

$$n(E) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где a , b , c — коэффициенты. Оптические константы n , k подложки Si были взяты из базы данных [9].

Для численной оценки состава пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ использована модель эффективной среды Бруггемана [7]:

$$\sum_i \left(q_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{ef}}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{\text{ef}}} \right) = 0, \quad (2)$$

где q_i — часть i -го компонента композитного материала; ε_i , ε_{ef} — диэлектрические константы i -го компонента и эффективной среды соответственно.

Для оценки однородности толщины пленки по поверхности образца был использован сканирующий эллипсометр высокого пространственного разрешения „Микроскан–3М“ (ИФП СО РАН) [10]. Измерения были проведены по площади поверхности 20–15 mm с шагом по осям x и y 0.2 и 0.5 mm соответственно. Диаметр светового пятна при сканировании составлял 10 μm . В качестве источника света в эллипсометре

используется HeNe-лазер ($E = 1.96 \text{ eV}$). Угол падения света на образец 60° . Вычисление толщины пленки в каждой точке сканируемого образца проведено независимо по описанной выше методике; значения показателя преломления n для $E = 1.96 \text{ eV}$ были взяты из спектральных измерений (таблица).

Результаты и обсуждение

Состав и оптические свойства образцов пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$, изученных в рамках этой работы, представлены в таблице. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образцы 1 и 2 имеют в своем составе приблизительно равные части оксидов HfO_2 и ZrO_2 ; в дополнение к этому образец 2 содержит примерно 2% La_2O_3 . Пленки $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ однородны по толщине: разброс в центральной части образца не превышает 0.5 nm (рис. 1). Малый разброс толщины важен для разработки воспроизводимых полупроводниковых приборов памяти на основе сегнетоэлектрического эффекта в пленках на основе оксида гафния.

Спектральные эллипсометрические измерения пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ и $\text{La}:\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ с последующим анализом по модели однородной однослойной структуры показали, что эти тонкие пленки прозрачны в исследуемом спектральном диапазоне и, следовательно, могут быть описаны полиномиальной зависимостью Коши без учета поглощения ($k = 0$). Найденные коэффициенты Коши всех измеренных образцов и их толщины представлены в таблице. На рис. 2 представлены дисперсионные зависимости $n(E)$, вычисленные по формуле Коши для образцов 1 (кривая 2) и 2 (кривая 3).

Состав и оптические свойства образцов $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$ и $La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$

№	Образец	d, nm	$n(1.96 eV)$	Коэффициенты Коши			**Фракция		
				a	$b \times 10^2$	$c \times 10^4$	Hf	Zr	La
1	$Hf_xZr_yO_2$	20.2	2.065	2.032	6.681	4.743	46 (48)	54 (52)	0 (0)
2	$La:Hf_xZr_yO_2$	21.9	2.057	2.019	9.284	1.781	45.7 (46.5)	52.4 (51)	1.9 (~ 2.5)
	* HfO_2	78.5	1.995	1.955	9.635	2.179	–	–	–
	* ZrO_2	82.4	2.130	2.097	6.539	5.396	–	–	–
	* La_2O_3	65.3	1.754	1.722	8.249	0.381	–	–	–

* Данные из [12]; ** данные РФЭС и вычисленные по модели Бруггемана (в скобках).

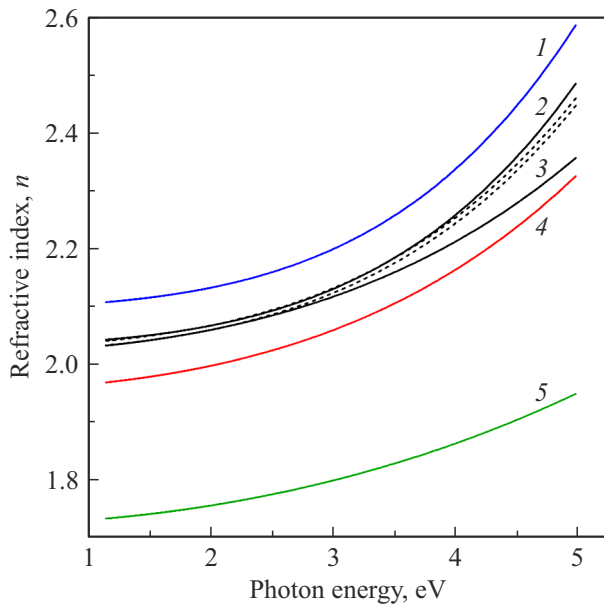


Рис. 2. Дисперсионные зависимости $n(E)$, вычисленные по формуле Коши для образцов 1 (2) и 2 (3), а также дисперсионные зависимости оксидов ZrO_2 (1), HfO_2 (4) и La_2O_3 (5) [12]. Штриховые линии — результаты расчета $n(E)$ для пленок $Hf_xZr_yO_2$ и $La:Hf_xZr_yO_2$ по модели Бруггемана, из которых нижняя описывает пленку, легированную лантаном.

Для описания композитных пленок $Hf_xZr_yO_2$ и $La:Hf_xZr_yO_2$ была применена модель эффективной среды Бруггемана [11]. Эта модель хорошо описывает композитную оптическую среду как смесь отдельных, химически несвязанных фаз ZrO_2 , HfO_2 и La_2O_3 , каждая из которых имеет собственные диэлектрические константы ϵ_i и значение фракции q_i . Пленки $Hf_xZr_yO_2$ и $La:Hf_xZr_yO_2$ были обсчитаны по модели Бруггемана с использованием дисперсионных зависимостей ZrO_2 , HfO_2 и La_2O_3 [12], которые показаны на рис. 2 (кривые 1, 4 и 5). На рис. 2 результаты расчета по модели Бруггемана дисперсионных зависимостей показателя преломления $n(E)$ пленок $Hf_xZr_yO_2$ и $La:Hf_xZr_yO_2$

представлены штриховыми линиями, из которых нижняя описывает пленку, легированную лантаном. Из результатов вычислений видно, что наилучшее соответствие экспериментальным данным получается, когда фракции ZrO_2 и HfO_2 равны соответственно 0.52 и 0.48, что очень близко к цифрам, полученным из РФЭС-измерений (0.54 и 0.46, таблица). Содержание La_2O_3 , оцененное по эллипсометрическим измерениям (0.025), слегка выше данных РФЭС (0.19), что может быть вызвано особенностями формирования пленки La_2O_3 , в частности, повышенным содержанием связанной воды в слое, которое приводит к изменению дисперсионной зависимости. Следует отметить, что дисперсионные зависимости пленок $Hf_xZr_yO_2$ и $La:Hf_xZr_yO_2$ заметно расходятся в коротковолновой области спектра.

Заключение

Изучены флуктуации показателя преломления и толщины нанометровых пленок $Hf_xZr_yO_2$ и $La:Hf_xZr_yO_2$. Дисперсия показателя преломления и композиционный состав пленок анализируются с помощью теории эффективной среды на основе модели, рассматривающей смесь HfO_2 , ZrO_2 и La_2O_3 . Флуктуации толщины пленок $Hf_xZr_yO_2$ не превышают 3.5%, флуктуации толщины пленок $La:Hf_xZr_yO_2$ — 3.2%. По данным теории эффективной среды пленка $Hf_xZr_yO_2$ содержит 46% HfO_2 , 54% ZrO_2 , пленка $La:Hf_xZr_yO_2$ — 47.5% HfO_2 , 52.4% ZrO_2 , 2.5% La_2O_3 .

Финансирование

Исследование выполнено в рамках проекта РФФИ № 20-57-12003 (эллипсометрические измерения) и госзадания № 0306-2019-0005 (анализ данных на основе теории эффективной среды).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Schenk, M. Pesic, S. Slesazeck, U. Schroeder, T. Mikolajick. Reports on Progress in Physics, **83** (8), 086501 (2020).
- [2] H.P. McAdams, R. Acklin, T. Blake, X.H. Du, J. Eliason, J. Fong, W.F. Kraus, D. Liu, S. Madan, T. Moise, S. Natarajan, N. Qian, Y.C. Qiu, K.A. Remack, J. Rodriguez, J. Roscher, A. Seshadri, S.R. Summerfelt. IEEE J. Solid-St. Circ., **39** (4), 667 (2004).
- [3] T. Mikolajick, U. Schroeder, S. Slesazeck. IEEE T. Electron Dev., **67**(4), 1434 (2020).
- [4] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, V.A. Pustovarov, O.M. Orlov, A.G. Chernikova, A.M. Markeev, S. Slesazeck, U. Schroeder, T. Mikolajick, G.Y. Krasnikov. Acta Mater., **166**, 47 (2019).
- [5] F. Mehmood, M. Hoffmann, P.D. Lomenzo, C. Richter, M. Materano, T. Mikolajick, U. Schroeder. Adv. Mater. Interfaces, **6** (21), 1901180 (2019).
- [6] E.V. Spesivtsev, S.V. Rykhliitskii, V.A. Shvets. Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, **47** (5), 5 (2011).
- [7] В.А. Гриценко, В.Н. Кручинин, И.П. Просвирин, Ю.Н. Новиков, А. Чин, В.А. Володин. ЖЭТФ, **159**, 1003 (2019).
- [8] В.Н. Кручинин, В.А. Володин, Т.В. Перевалов, А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко. Опт. и спектр., **124** (6), 777 (2018).
- [9] S. Adachi. *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: numerical data and graphical information* (Springer Science & Business Media, 1999).
- [10] С.В. Рыхлицкий, Е.В. Спесивцев, В.А. Швец, В.Ю. Прокопьев. Приборы и техника эксперимента, **3**, 1 (2009).
- [11] С.Б. Эренбург, С.В. Трубина, К.О. Квашнина, В.Н. Кручинин, В.В. Гриценко, А.Г. Черникова, А.М. Маркеев. ЖЭТФ, **153** (6), 982 (2018).
- [12] В.А. Швец, В.Н. Кручинин, В.А. Гриценко. Опт. и спектр., **123** (5), 728 (2017).