

Механизм транспорта заряда в тонких пленках аморфного и сегнетоэлектрического $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Д. Р. Исламов⁺¹⁾, А. Г. Черникова[×], М. Г. Козодаев[×], А. М. Маркеев[×], Т. В. Перевалов⁺⁺, В. А. Гриценко⁺⁺,
О. М. Орлов[°]

⁺Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[×]Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[°]Научно-исследовательский институт молекулярной электроники, 124460 Зеленоград, Россия

Поступила в редакцию 11 августа 2015 г.

После переработки 28 августа 2015 г.

Исследован механизм транспорта заряда в тонких аморфных и сегнетоэлектрических пленках $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Показано, что в изучаемых материалах механизм транспорта не зависит от кристаллической фазы и является фонон-облегченным туннелированием между ловушками. В результате сравнения экспериментальных вольт-амперных характеристик структур $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Pt}$ с рассчитанными определены параметры ловушки: термическая энергия 1.25 эВ и оптическая энергия 2.5 эВ. Оценена концентрация ловушек: $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

DOI: 10.7868/S0370274X15200126

В 2011 г. в оксиде гафния, который на протяжении более ста лет считался параэлектрическим материалом, был впервые обнаружен сегнетоэлектрический эффект [1, 2]. При этом данный эффект наблюдался в тонких пленках толщиной $\sim 6-10$ нм при условии их легирования различными элементами, в том числе Si, Al, Y, Gd, La и т.д., и последующего высокотемпературного отжига (~ 1000 °C). Особый интерес представляет тот факт, что сегнетоэлектричество также было продемонстрировано в тонких пленках твердого раствора $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, для которых высокотемпературный отжиг не требуется [3–7]. Сегнетоэлектричество в указанных материалах связывают с возможностью стабилизации в них неравновесной центрально-несимметричной орторомбической фазы $Pbc2_1$ [3]. Важно отметить, что материалы на основе оксида гафния имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными сегнетоэлектриками в части совместимости с традиционными применяемыми процессами современной микроэлектроники. Они уже продемонстрировали свои возможности в обеспечении очень высокой плотности элементов. Благодаря таким известным достоинствам сегнетоэлектрической памяти (ferroelectric random access memory, FeRAM), как энергонезависимость, быстродействие, достаточно большое число циклов

переключений ($> 10^{10}$), открытие сегнетоэлектричества в данных материалах придало новый импульс концепции универсальной памяти. Последнее, возможно, приведет к существенному прорыву в этих разработках [8].

Нерешенной проблемой на пути создания универсальной сегнетоэлектрической памяти является самопроизвольная деполяризация активной среды, из-за чего в ряде работ наблюдалось малое время хранения информации (логической “1”) [9]. Одна из причин самопроизвольной деполяризации заключается в токах утечки через тонкие пленки сегнетоэлектрической среды. Для контроля токов утечки при разработке устройств FeRAM с оптимальными характеристиками необходимо всесторонне изучить транспортные свойства активной диэлектрической среды. Понимание механизма переноса заряда в этих пленках также важно при оптимизации условий синтеза пленок для уменьшения токов утечки.

Цель настоящей работы – выявление механизмов переноса заряда в тонких пленках аморфного $\alpha\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и сегнетоэлектрического $f\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, а также определение параметров ловушек, ответственных за транспорт. Мы показали, что в тонких пленках $\alpha\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и $f\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ транспорт лимитируется фонон-облегченным туннелированием между ловушками.

¹⁾e-mail: damir@isp.nsc.ru

Исследуемые в работе образцы представляли собой металл–диэлектрик–металл (МДМ) структуры $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Pt}$. Пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ толщиной 10 нм выращивались методом атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition, ALD) при температуре 240 °С с использованием прекурсоров $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$ (ТЕМАН) и $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$ (ТЕМАЗ) и окислителя H_2O . Прекурсоры ТЕМАН и ТЕМАЗ были предварительно смешаны в единую смесь. Пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ осаждались на слой TiN толщиной 15 нм, выращенный методом ALD на кремниевой подложке с ориентацией (100) с естественным окислом на поверхности. Толщина и стехиометрия осаждаемых пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ контролировались методами лазерной эллипсометрии и спектроскопии резерфордского обратного рассеяния. Часть образцов была отожжена в атмосфере N_2 при 400 °С в течение 30 с (быстрый термический отжиг, rapid thermal annealing, RTA). Кристаллическая структура осажденных пленок без отжига и после RTA изучались методом симметричной рентгеновской дифракции (X-Ray diffraction, XRD) с использованием порошкового дифрактометра ARL™ X'TRA (производства Thermo Scientific™) и линии $\text{CuK}\alpha$.

Для транспортных измерений на осажденные пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ без отжига и после RTA методом электронно-лучевого испарения через теневую маску напылялся Pt электрод (толщиной ~30 нм) круглой формы площадью 7.1 μm^2 . В качестве нижнего электрода выступал проводящий слой TiN . Контакт к TiN был получен после ионного травления пучком Ar^+ .

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) синтезированных МДМ структур $\text{Pt}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}$ измерялись при различных температурах в диапазоне 25–175 °С с помощью универсального измерителя полупроводниковых приборов B1500A (Agilent).

На рис. 1 представлены XRD-спектры, полученные от исходных пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (черная линия) и после RTA-обработки (серая линия). Выбор углового диапазона 2θ 26–33° был сделан в связи с наибольшей интенсивностью отклика от пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Как видно из рис. 1, исходная пленка $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, не подвергавшаяся RTA, не имеет рефлексов, что свидетельствует о ее аморфной структуре. Напротив, спектр XRD пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, прошедшей RTA, демонстрирует наличие ряда интенсивных рефлексов, которые свидетельствуют о формировании поликристаллической структуры, включающей моноклинную, тетрагональную и орторомбическую фазы. Присутствие моноклинной фазы в поликристал-

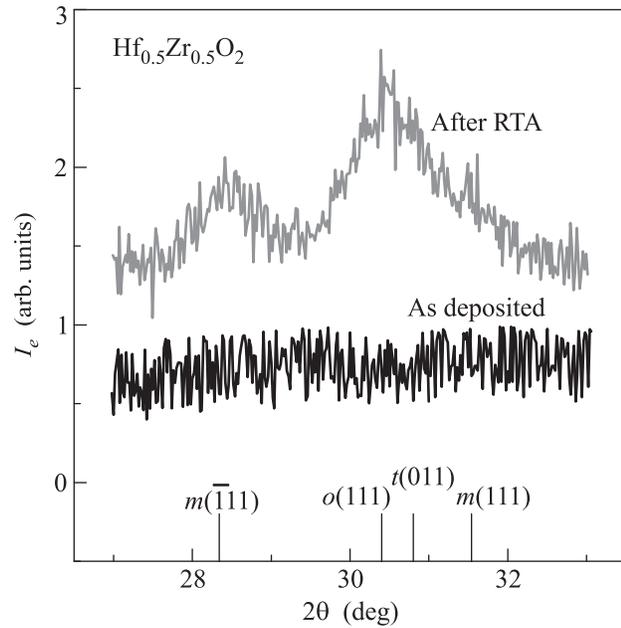


Рис. 1. XRD-спектры исходной пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, прошедшей RTA

лической структуре пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, прошедшей RTA, подтверждается наличием на XRD-спектре пиков $m(\bar{1}11)$ вблизи 28.5° и $m(111)$ вблизи 31.6°. Анализ наиболее интенсивного пика вблизи 30.5° осложнен присутствием в данной области спектра перекрывающихся рефлексов $o(111)$ вблизи 30.4° и $t(011)$ вблизи 30.8°. Согласно [3, 5] эти рефлексы связаны с формированием тетрагональной фазы ($P4_2/nmc$) и центрально-несимметричной орторомбической фазы ($Pbc2_1$). Последняя из них ответственна за явление сегнетоэлектричества.

На рис. 2 символами представлены экспериментальные вольт-амперные характеристики структуры $\text{Pt}/a\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}$ при различных температурах T в полулогарифмическом масштабе $\log(I)-U$. Видно, что ток экспоненциально зависит от напряжения и температуры. Наиболее известной в литературе моделью, демонстрирующей такое поведение, является ионизация изолированной ловушки по Френкелю [10]:

$$J \sim \nu \exp\left(-\frac{W - \sqrt{e^3 F / \pi \epsilon_\infty \epsilon_0}}{kT}\right), \quad (1)$$

где J – плотность тока, ν – частотный фактор, определенный Френкелем как $\nu \approx W/h$, W – энергия ионизации ловушки, h – постоянная Планка, e – заряд электрона, F – электрическое поле в диэлектрике, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость диэлектрика, ϵ_0 – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана. Од-

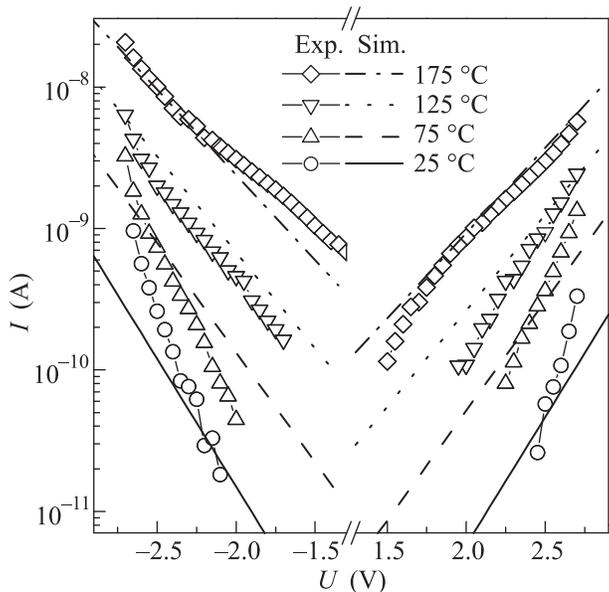


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) вольт-амперные характеристики структуры Pt/a-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN при различных температурах

нако ранее сообщалось, что модель Френкеля может лишь качественно описать экспериментальные вольт-амперные характеристики оксидных диэлектриков (HfO₂, Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂) при нефизично малых значениях частотного фактора $\nu \ll W/h$ [11, 12]. В настоящей работе мы смогли достичь согласия расчетных вольт-амперных характеристик с экспериментальными при следующих значениях параметров модели (1): высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty = 6$, незначительно превышающей ожидаемое значение 4.8–5.2 [12], энергии ионизации ловушки $W = 0.8$ эВ и нефизично низком частотном факторе $\nu < 10^{-4} \text{ с}^{-1} = 5 \cdot 10^{-19} W/h \ll W/h$.

Как и в работах [11, 12], мы проанализировали экспериментальные вольт-амперные характеристики структуры Pt/a-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN в рамках модели фонон-облегченного туннелирования между ловушками [13]:

$$J = eN^{2/3}\nu, \quad (2)$$

$$\nu = \frac{\sqrt{2\pi\hbar W_t}}{m^*s^2\sqrt{(W_{\text{opt}} - W_t)kT}} \sinh\left(\frac{eFs}{2kT}\right) \times \exp\left(-\frac{W_{\text{opt}} - W_t}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{2s\sqrt{2m^*W_t}}{\hbar}\right),$$

где N – концентрация ловушек, $\hbar = h/2\pi$, W_t – термическая энергия ловушки, W_{opt} – оптическая энергия ловушки, m^* – эффективная масса носителя заряда (электрона или дырки), $s = N^{-1/3}$ – среднее расстояние между ловушками. Результаты моде-

лирования приведены на рис. 2 линиями с различной штриховкой. Хорошее качественное и количественное согласие рассчитанных зависимостей с экспериментальными достигается при следующих значениях параметров: $W_t = 1.25$ эВ, $W_{\text{opt}} = 2.5$ эВ, $m^* = (0.34 \pm 0.02)m_0$ (здесь и далее m_0 – масса свободного электрона), $N = 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что полученные значения энергетических параметров ловушек совпадают с соответствующими параметрами пленок a-Hf_xZr_{1-x}O_y, синтезированных другими методами (например, физическим перепылением-осаждением с разогревом мишеней электронным пучком [12]).

На рис. 3 представлены экспериментальные вольт-амперные характеристики МДМ-структуры

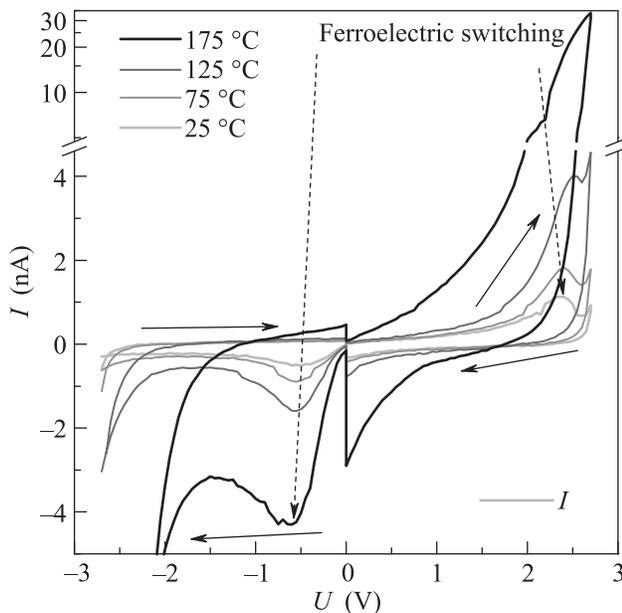


Рис. 3. Экспериментальные вольт-амперные характеристики структуры Pt/f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN при различных температурах. Сплошные стрелки показывают направление развертки напряжения, штриховые – точки сегнетоэлектрических переходов

Pt/f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN. Линии разного цвета соответствуют различным температурам. Вольт-амперные характеристики имеют характерный для сегнетоэлектриков гистерезис.

При напряжениях +(2.4–2.5) и -(0.5–0.6) В на прямом ходе развертки напряжения наблюдаются максимумы, соответствующие сегнетоэлектрическому переключению структуры. На ветвях обратного хода развертки напряжения особенностей нет. Поэтому логично предположить, что ветви обратного хода ВАХ соответствуют собственной проводимости сегнетоэлектрической пленки f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ в опреде-

ленном состоянии поляризации, в то время как ветви прямого хода содержат, помимо информации о собственной проводимости, вклад переключения поляризации. Несимметричность наблюдаемых характеристик связана, по-видимому, с неэквивалентностью нижней и верхней границ раздела сегнетоэлектрик/металл.

На рис. 4 приведено сравнение экспериментально измеренных вольт-амперных характеристик струк-

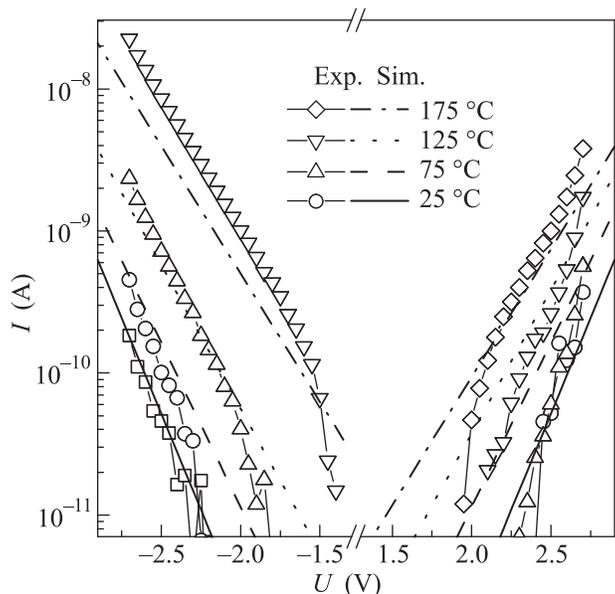


Рис. 4. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) вольт-амперные характеристики структуры Pt/f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN при различных температурах

туры Pt/f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN при различных температурах с результатами моделирования в рамках модели фонон-облегченного туннелирования между ловушками (2). Символы соответствуют экспериментальным ветвям “обратного хода” гистерезиса, линии – результатам моделирования. Наилучшее совпадение рассчитанных при моделировании кривых с экспериментальными данными было достигнуто при следующих значениях параметров модели: $W_t = 1.25$ эВ, $W_{opt} = 2.5$ эВ, $m^* = (0.24 \pm 0.02)m_0$, $N = 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Равенство термической и оптической энергий ловушки в сегнетоэлектрической пленке f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ соответствующим значениям, полученным для аморфной пленки a-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂, указывает на родственную природу ловушек в различных фазах. Ранее было показано, что в оксиде гафния в качестве ловушек, ответственных за транспорт, выступают вакансии кислорода [11]. При этом термическая и оптическая энергии ловушек в HfO₂ равны 1.25

и 2.5 эВ соответственно. Принимая во внимание близость электронной структуры вакансий кислорода в HfO₂ [14] и ZrO₂ [15] (твердый раствор этих оксидов и есть изучаемые пленки Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂) и равенство энергетических параметров ловушек в HfO₂ и Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂, можно предположить, что вакансии кислорода выступают в роли ловушек, ответственных за транспорт заряда в Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Таким образом, мы делаем вывод о том, что за токи утечки и в аморфных пленках a-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂, и в сегнетоэлектрических пленках f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ отвечают собственные дефекты – вакансии кислорода.

Следует отметить, что при RTA-обработке концентрация вакансий кислорода (ловушек) уменьшилась в три раза. При этом значение концентрации дефектов осталось достаточно большим. В связи с этим остается открытым вопрос о роли вакансий кислорода в стабилизации сегнетоэлектрической фазы f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Для получения ответа на него требуются дальнейшие исследования.

Различие в значениях эффективной массы для пленок a-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ и f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ можно объяснить тем фактом, что при моделировании электрическое поле в диэлектрике было принято однородным, а локализованным на ловушках зарядом (и искажением электрического поля) пренебрегали. Большее значение концентрации ловушек соответствует большему заряду локализованных электронов (дырок). Этот заряд может привести к перенормировке эффективной массы, т.к. электрону (дырке) приходится “преодолевать” локализованный заряд в транспортных процессах.

Таким образом, мы показали, что транспорт заряда в аморфных и кристаллических фазах тонких пленок Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ описывается фонон-облегченным туннелированием между ловушками. Установлено, что энергетические параметры ловушек не зависят от кристаллической фазы и составляют $W_t = 1.25$ эВ и $W_{opt} = 2.5$ эВ для термической и оптической энергий соответственно. Показано, что при термическом отжиге концентрация ловушек уменьшается. Поставлен вопрос о роли вакансий кислорода в стабилизации сегнетоэлектрической фазы f-Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

Работа по синтезу аморфных и кристаллических пленок Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ была проведена в рамках соглашения #14.576.21.0065 от 23.10.2014 о предоставлении субсидии Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0065). Проведение транспортных измерений было выполнено в рамках согла-

шения # 14.575.21.0027 от 30.06.2014 о предоставлении субсидии Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57514X0027). Моделирование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант # 14-19-00192).

1. T. S. Böске, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schröder, and U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903 (2011).
2. S. Mueller, J. Mueller, A. Singh, S. Riedel, J. Sundqvist, U. Schroeder, and T. Mikolajick, *Adv. Functional Mater.* **22**, 2412 (2012).
3. J. Müller, T. S. Böске, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhaus, U. Böttger, L. Frey, and T. Mikolajick, *Nano Lett.* **12**, 4318 (2012).
4. J. Müller, T. S. Böске, D. Bräuhaus, U. Schröder, U. Böttger, J. Sundqvist, P. Kücher, T. Mikolajick, and L. Frey, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 112901 (2011).
5. M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, W. Lee, H. K. Kim, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 112914 (2013).
6. M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, W. Lee, T. Moon, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 242905 (2013).
7. A. Chernikova, M. Kozodaev, A. Markeev, Yu. Matveev, D. Negrov, and O. Orlov, *Microelectron. Eng.* **147**, 15 (2015).
8. M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Müller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick, and C. S. Hwang, *Adv. Mater.* **27**, 1811 (2015).
9. C.-H. Cheng and A. Chin, *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 138 (2014).
10. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **8**, 1292 (1938) [*J. Frenkel, Phys. Rev.* **54**, 647 (1938)].
11. D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, C. H. Cheng, and A. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 222901 (2014).
12. D. R. Islamov, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, C. H. Cheng, and A. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 102906 (2015).
13. К. А. Насыров, В. А. Гриценко, *ЖЭТФ* **139**, 1 (2011).
14. T. V. Perevalov, V. S. Aliev, V. A. Gritsenko, A. A. Sarayev, V. V. Kaichev, E. V. Ivanova, and M. V. Zamoryanskaya, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 071904 (2014).
15. T. V. Perevalov, D. V. Gulyaev, V. S. Aliev, K. S. Zhuravlev, V. A. Gritsenko, and A. P. Yelisseyev, *J. Appl. Phys.* **116**, 244109 (2014).