

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛЯРНОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ $\text{HfO}_2$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОТЖИГА И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИМЕСЕЙ

© 2024 г. А. В. Бугаев<sup>1,\*</sup>, А. С. Конашук<sup>1</sup>, Е. О. Филатова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет, Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: bugaev.sasha99@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Методом Ритвельда проведен количественный фазовый анализ активного слоя  $\text{HfO}_2$  в слоистых структурах Si-sub./ $\text{SiO}_2$ / $\text{HfO}_2$ /TiN в зависимости от температуры отжига и сорта легирующей примеси. Дополнительно проведены исследования кристаллической структуры  $\text{HfO}_2$  методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружена связь между валентностью примеси и формирующимися в пленке  $\text{HfO}_2$  кристаллическими фазами. Показано, что легирование Al с последующим высокотемпературным отжигом в хорошей степени предотвращает образование тетрагональной фазы (пр. гр.  $P4_2/nmc$ ) в пользу формирования полярной орторомбической фазы (пр. гр.  $Pca2_1$ ). Полученные результаты могут быть применены при синтезе сегнетоэлектрических пленок на основе  $\text{HfO}_2$  для их использования в энергонезависимых системах памяти.

DOI: 10.31857/S0023476124010048, EDN: tczzpg

### ВВЕДЕНИЕ

Все большую популярность в микроэлектронике набирает энергонезависимая память на основе сегнетоэлектрических материалов. Такая память хорошо масштабируема, а также обладает высокой скоростью перезаписи данных. Важнейшей особенностью сегнетоэлектриков является наличие остаточной поляризации ( $P_r$ ) при нулевом электромагнитном воздействии. При этом зависимость  $P_r$  от приложенного внешнего поля не линейна и имеет вид гистерезиса, а значит, при помощи того же внешнего поля может быть обращена. Именно на основе этого явления планируется реализация энергонезависимых систем памяти. Появление сегнетоэлектрических свойств происходит вследствие образования полярных модификаций в кристаллической структуре материала. В отличие от неполярных они являются нецентросимметричными, что влечет за собой появление  $P_r$ .

Одним из наиболее перспективных сегнетоэлектрических материалов наряду с перовскитами является оксид гафния(IV) –  $\text{HfO}_2$ . С момента открытия сегнетоэлектрических свойств  $\text{HfO}_2$  в 2011 г. [1] он рассматривается как основной материал для использования в ячейках энергонезависимой памяти. Кристаллический  $\text{HfO}_2$  может

находиться в нескольких кристаллических модификациях. Наиболее стабильной является моноклинная фаза (пр. гр.  $P2_1/c$ ), которая образуется в изначально аморфном  $\text{HfO}_2$  при комнатной температуре и нормальном давлении. При увеличении температуры и давления в  $\text{HfO}_2$  образуется тетрагональная фаза (пр. гр.  $P4_2/nmc$ ) [2]. Обе кристаллические модификации являются неполярными и, следовательно, не обладают сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Однако при создании определенных условий в пленках  $\text{HfO}_2$  в ходе отжига может сформироваться полярная орторомбическая фаза (пр. гр.  $Pca2_1$ ) – метастабильная при нормальных условиях.

Известно, что для формирования орторомбической фазы необходимо в первую очередь образование тетрагональной кристаллической модификации. Элементарные ячейки этих двух сингоний наиболее близки по своей структуре. Различие заключается только в том, что в случае тетрагональной фазы два из трех векторов трансляций равны друг другу, а у орторомбической модификации все три вектора трансляций различны. В моноклинной фазе один из углов между векторами трансляций отличен от  $90^\circ$ , что затрудняет образование орторомбической кристаллической модификации. Поэтому переход из тетрагональной фазы

в орторомбическую более энергетически выгоден, чем из моноклинной в орторомбическую. Длины векторов трансляций могут быть изменены при помощи создания внутреннего напряжения растяжения в пленке. Оно создается путем примесного легирования (в качестве примесей, как правило, выступают Si, Al, Y, Gd, Zr) и высокотемпературного отжига после осаждения электродов за счет разницы в температурных коэффициентах расширения [3]. Электроды (TiN или TaN) необходимо осаждать до отжига на аморфную пленку, чтобы кристаллизация началась уже в их присутствии. Известно, что на стабилизацию орторомбической фазы влияет ионный радиус примесей. В работах, посвященных этой теме, было показано, что с увеличением ионного радиуса растет доля орторомбической фазы в смеси [4, 5]. Однако остается малоизученной связь химических свойств примесей и результирующего кристаллического строения пленок HfO<sub>2</sub>.

В данной работе изучено кристаллическое строение пленки HfO<sub>2</sub> в системе Si-sub./SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN. Образцы были отожжены при различных температурах (850 и 1000°C), а также легированы примесями Si и Al. Основным методом исследования был метод рентгеновской дифракции скользящего падения (GIXRD), позволяющий проводить количественный анализ кристаллической структуры материала. Из-за поликристаллической природы пленок такой анализ представляет собой трудоемкую задачу. Дополнительные сложности в проведении анализа обусловлены близким расположением и схожестью пиков тетрагональной и орторомбической фаз. Для расшифровки дифрактограмм был применен метод Ритвельда, позволяющий проводить количественный фазовый анализ многофазных смесей. В качестве дополнительного метода исследования пленок HfO<sub>2</sub> рассмотрены изображения некоторых из представленных образцов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Основная задача данной работы состояла в изучении влияния высокотемпературного отжига и легирования различными примесями на структурный состав пленок HfO<sub>2</sub>, а также в определении точного количества каждой из фаз в общей смеси.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

*Подготовка материалов.* В данной работе анализировали систему Si-sub./SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN. На подложке Si(100) выращен слой SiO<sub>2</sub> толщиной 7.5 нм, необходимый для предотвращения неконтролируемой диффузии атомов кислорода из пленки HfO<sub>2</sub> в подложку. На поверхности слоя SiO<sub>2</sub> методом молекулярного наслаивания синтезирован слой HfO<sub>2</sub> толщиной 9.5 нм из прекурсоров HCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O при температуре 300°C. Для формирования в HfO<sub>2</sub>

внутреннего напряжения растяжения и стабилизации орторомбической фазы в некоторых образцах пленки были легированы примесями Si и Al. В результате получены слои 3.5% Si:HfO<sub>2</sub> и 5.5% Al:HfO<sub>2</sub>. Слой HfO<sub>2</sub> был покрыт TiN-электродом толщиной 10 нм. TiN-электрод синтезирован методом физического газофазного осаждения (PVD). С целью предотвращения окисления образцов из атмосферы, а также усиления эффекта напряжения растяжения на поверхность электрода был нанесен поликристаллический Si толщиной 50 нм. После осаждения всех слоев часть образцов отжигали в атмосфере N<sub>2</sub> при температуре 850°C в течение 60 с и 1000°C в течение 30 с. Перед проведением измерений слой Si удаляли при помощи гидроксида тетраметиламмония – (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH (ТМАН). Исследуемые образцы различались условиями отжига и видом примеси.

*Измерения методами GIXRD и ПЭМ.* GIXRD-исследования проводили на лабораторном дифрактометре Bruker “D8 DISCOVER” ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета. Источником рентгеновского излучения в данном приборе служит рентгеновская трубка с медным анодом (CuK<sub>α</sub> = 8040 эВ). Монохроматизация первичного пучка осуществляется при помощи четырехкристалльного асимметричного монохроматора Ge (022) с симметричным отражением. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ = 10°–70° с шагом 0.05°. Угол падения излучения составлял 0.4°.

ПЭМ-изображения высокого разрешения в режиме дифракционного контраста были получены на аналитическом просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 200 FE междисциплинарного ресурсного центра (МРЦ) “Нанотехнологии” Санкт-Петербургского государственного университета. Данный микроскоп оснащен высокоэффективным автоэмиссионным эмиттером и энергетическим Ω-фильтром для выполнения прецизионных измерений в режиме высокого разрешения. Подготовку ламелей для исследований в микроскопе осуществляли на установке FISCHIONE NanoMill (Model 1040) комплекса пробоподготовки.

*Анализ экспериментальных данных методом Ритвельда.* Количественный анализ рентгеновских дифрактограмм был проведен при помощи метода Ритвельда. В основе метода лежит использование интенсивности в каждой отдельно взятой точке дифракционной картины независимо друг от друга, что позволяет описывать профиль дифракционной линии, используя большее число уточняемых параметров, чем при использовании интегральной интенсивности. Подгоночная кривая строится в соответствии с базовым уравнением для уточнения структуры методом Ритвельда [6]:

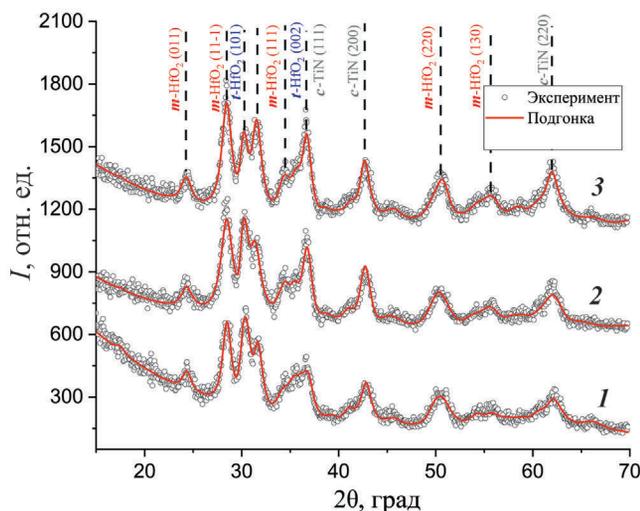


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: неотожженного (1), отоженного при 850 (2) и 1000°C (3).

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times \\ \times F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi},$$

где  $y_{ib}$  – расчетная интенсивность в  $i$ -й точке дифрактограммы,  $s$  – фактор шкалы,  $LP(2\theta_{hkl})$  – фактор Лоренца и поляризации в позиции рефлекса  $hkl$ ,  $M_{hkl}$  – фактор повторяемости плоскости  $hkl$ ,  $F_{prof}$  – профильная функция рефлекса  $hkl$  в точке  $i$ ,  $|F_{hkl}|^2$  – структурный фактор рефлекса  $hkl$ ,  $P_{hkl}$  – текстурный параметр плоскости  $hkl$ ,  $A$  – фактор поглощения,  $y_{bi}$  – интенсивность фона в точке  $i$ .

Для минимизации расхождения между подгоночной кривой и экспериментальными данными применяли метод наименьших квадратов.

Анализ экспериментальных данных методом Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения Material Analysis Using Diffraction (MAUD) [7]. Для расчета подгоночной кривой были взяты структурные файлы из банка данных Inorganic Crystalline Structure Database (ICSD): моноклинная фаза ( $P2_1/c$ ) – CCDC № 1624464, тетрагональная фаза ( $P4_2/nmc$ ) – CCDC № 1688863, орторомбическая фаза ( $Pca2_1$ ) – CCDC № 1629043, кубическая фаза TiN ( $Fmm$ ) – CCDC № 1761384. Так как во всех известных банках данных отсутствует структурный файл пр. гр.  $Pca2_1$  для  $HfO_2$ , был использован структурный файл той же пространственной группы для  $ZrO_2$ . Такая замена оправдана фактической идентичностью кристаллических решеток  $Pca2_1$  для  $HfO_2$  и  $ZrO_2$  и схожестью их дифракционных картин. Также в исходных экспериментальных данных были заранее удалены узкие интенсивные пики от

массивной подложки Si для упрощения процесса подгонки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения количественного анализа исследуемых образцов рассмотрены их GIXRD-дифрактограммы. При помощи программного обеспечения MAUD, использующего для дифракционного анализа метод Ритвельда, получены данные о фазовом составе пленок  $HfO_2$ .

Рассмотрим влияние процесса высокотемпературного отжига на стабилизацию орторомбической фазы. На рис. 1 представлены дифрактограммы неотожженного образца и отоженных при 850 и 1000°C (круги), а также рассчитанные при помощи метода Ритвельда кривые, описывающие данные дифрактограммы (сплошные линии). Рассчитанные кривые соответствуют экспериментальным данным с хорошей точностью, ошибка составляет 6.95, 9.31 и 7.80% для неотожженного, отоженного при 850 и 1000°C соответственно. Основным интерес представляют три пика в диапазоне углов 26°–33°. Два пика с угловым положением 28.46° и 31.52° являются рефлексами моноклинной сингонии  $m$ - $HfO_2$  (11) и  $m$ - $HfO_2$  (111) соответственно. Пик между ними, имеющий положение 30.37°, представляет собой сумму рефлексов тетрагональной фазы  $t$ - $HfO_2$  (101), находящейся при угле 30.40°, и орторомбической фазы  $o$ - $HfO_2$  (111) с угловым положением 30.19°. Эти два пика расположены близко друг к другу, что является причиной трудоемкости проведения количественного анализа “вручную”. Анализ методом Ритвельда показал, что в рассматриваемых образцах дифракционный пик при угле 30.37° в большей степени соответствует именно рефлексу  $t$ - $HfO_2$  (101). Из рис. 1 видно, что при температурном отжиге сильно возрастают интенсивности двух пиков, соответствующих моноклинной фазе, по сравнению с пиком тетрагональной фазы. Данный факт является доказательством активного формирования моноклинной сингонии в кристаллической структуре  $HfO_2$  при высокотемпературном отжиге, что отмечалось в [8]. Установлено, что доля моноклинной фазы в образце без отжига составляет 64.23%, в образце, отоженном при температуре 850°C, – 74.46%, а при температуре 1000°C – 85.25%.

Отметим, что помимо пиков, соответствующих  $HfO_2$ , на представленных дифрактограммах присутствуют пики кубического TiN, что учитывалось при анализе образцов. Данные рефлексы наблюдаются при углах 36.67° ( $c$ -TiN (111)), 42.68° ( $c$ -TiN (200)) и 62.06° ( $c$ -TiN (220)). С ростом температуры отжига наблюдается возрастание интенсивности этих пиков, что является следствием как возвращения продиффундировавшего N из TiN в  $HfO_2$  с восстановлением кубической решетки

TiN, так и увеличения общей кристалличности образцов.

На рис. 2 представлены экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов, отожженных при 1000°C без примеси и с примесью Si. Как следует из рис. 2, легирование образца Si совместно с последующим отжигом при температуре 1000°C приводит к резкому возрастанию интенсивности пика  $t$ -HfO<sub>2</sub> (101). При этом пики, соответствующие моноклинной фазе, полностью пропадают, что свидетельствует об ее отсутствии. Учитывая, что ошибка описания экспериментальных данных подгоночной кривой составляет 6.64%, можно с хорошей точностью утверждать, что примесь Si вкупе с высокотемпературным отжигом приводит к активному формированию тетрагональной сингонии. Полученный факт объясняется тем, что четырехвалентный кремний легко заменяет гафний в восьмикратно координированных по кислороду участках, образуя тем самым общую матрицу Hf–Si–O [9]. Количественный анализ показал, что доля тетрагональной фазы в этом образце составляет 93.38%.

Рисунок 3 демонстрирует экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы неотожженных образцов без примеси и с примесью Al, а также образца, легированного примесью Al и отожженного при 850°C. Ошибка описания экспериментальных данных для неотожженного образца, легированного Al, составляет 6.04%, а для отожженного при 850°C образца с примесью Al – 5.60%. Влияние примеси Al на неотожженный образец подобно влиянию Si на отожженный образец. Также пики моноклинной фазы практически полностью исчезают, и наблюдается доминирование тетрагональной сингонии. Но отмечаются и различия, в частности высокотемпературный отжиг при температуре 850°C образца с примесью Al приводит к смещению рефлекса, ранее соответствовавшего тетрагональной фазе, в сторону меньших углов. Данный факт может быть объяснен формированием в кристаллической структуре HfO<sub>2</sub> полярной орторомбической фазы. Действительно, в ходе анализа данных дифрактограмм выявлено, что, если в неотожженном образце с примесью Al доминирующей является тетрагональная фаза (82.33%), то после высокотемпературного отжига – орторомбическая (54.94%). Как было отмечено ранее, примесь четырехвалентного Si легко встраивается в кристаллическую структуру HfO<sub>2</sub> и формирует тетрагональную фазу. В отличие от кремния трехвалентный Al имеет тенденцию образовывать отдельные участки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не формируя при этом матрицу Hf–Al–O [10, 11]. Такие участки создают дополнительное напряжение внутри пленки, которое может приводить к формированию орторомбической сингонии. Таким образом, внедрение примеси Al и высокотемпературный отжиг влекут

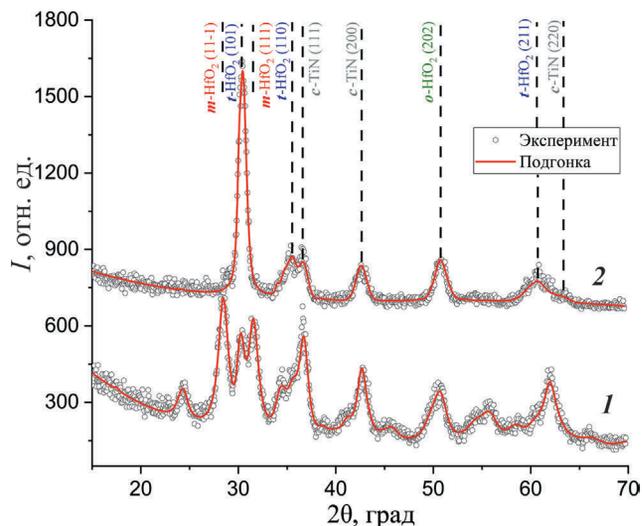


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: отожженного при 1000°C (1), отожженного при 1000°C с примесью Si (2).

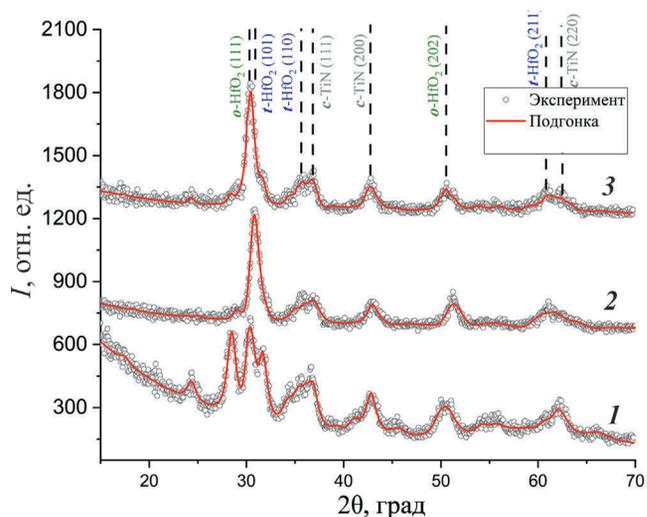


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: неотожженного (1), неотожженного с примесью Al (2), отожженного при 850°C с примесью Al (3).

за собой появление сегнетоэлектрической фазы в пленке HfO<sub>2</sub>. Данные о доле каждой сингонии во всех исследуемых образцах представлены в табл. 1.

На рис. 4 приведены ПЭМ-изображения беспримесного и легированных Si и Al образцов, отожженных при 1000 и 850°C соответственно. Поскольку на представленных изображениях отчетливо видна кристаллическая структура активного слоя, были рассчитаны межплоскостные расстояния в просматриваемых кристаллитах.

Таблица 1. Данные количественного анализа дифрактограмм

Образец	Моноклинная фаза ( $P2_1/c$ ), %	Тетрагональная фаза ( $P4_2/nmc$ ), %	Орторомбическая фаза ( $Pca2_1$ ), %	Ошибка, %
Беспримесный, неотожженный	64.23	35.36	0.41	6.95
Беспримесный, отжиг 850°C	74.46	18.79	6.75	9.31
Беспримесный, отжиг 1000°C	85.25	9.87	4.89	7.80
Примесь Si, отжиг 1000°C	0.00	93.38	6.62	6.64
Примесь Al, неотожженный	4.22	82.33	13.45	6.04
Примесь Al, отжиг 850°C	8.72	36.34	54.94	5.60

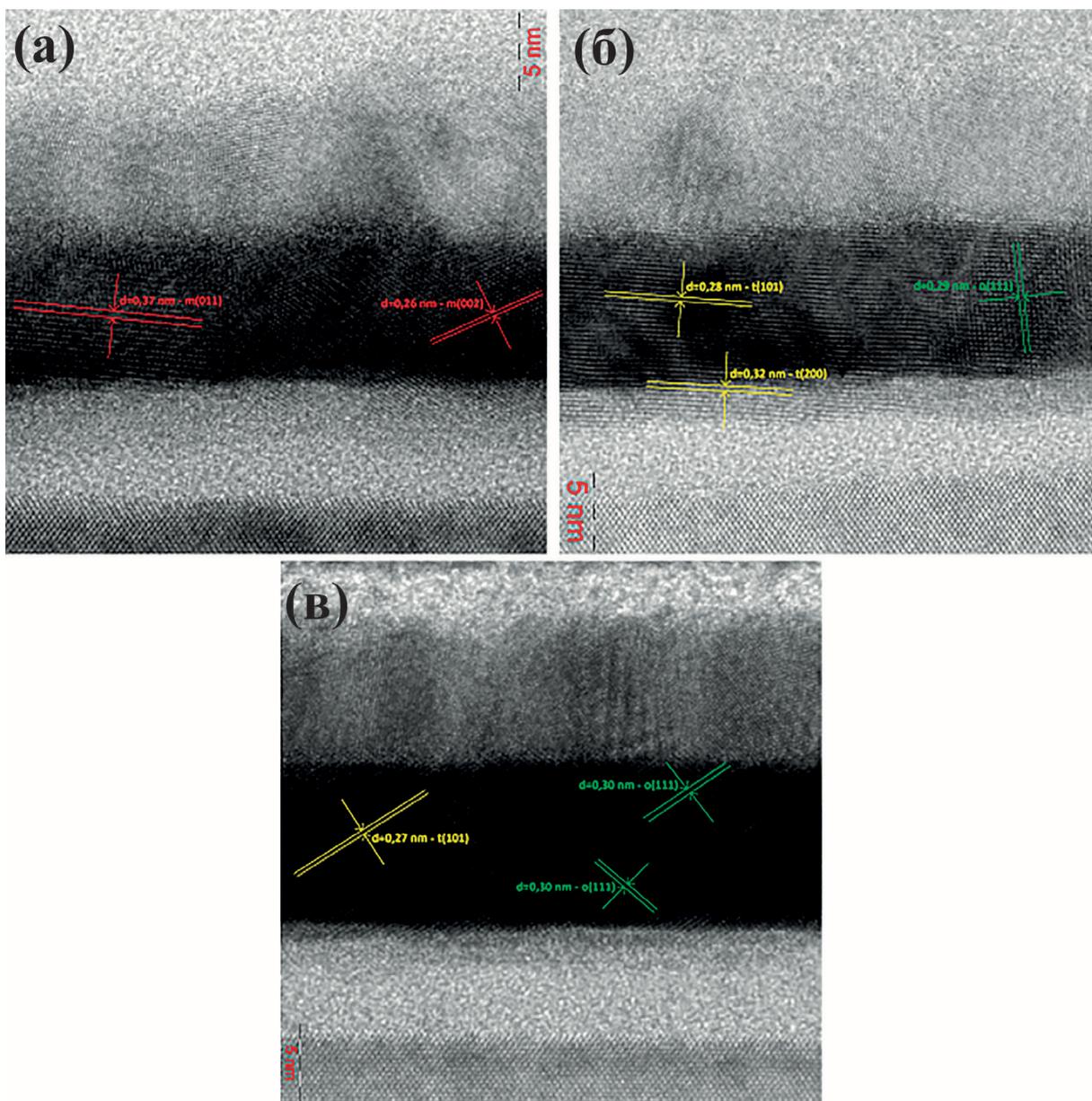


Рис. 4. ПЭМ-изображения образцов: отожженного при 1000°C (а), отожженного при 1000°C с примесью Si (б) и отожженного при 850°C с примесью Al (в).

Сопоставление полученных данных с табличными значениями межплоскостных расстояний для различных ориентаций трех кристаллических фаз  $\text{HfO}_2$  (моноклинной, тетрагональной и орторомбической) показало, что в отожженном беспри- месном образце просматривается исключительно моноклинная сингония, а образцы, легированные Si и Al, демонстрируют наличие в своей структуре тетрагональной и орторомбической фаз. При этом, если в образце, легированном Si, доминирующей является тетрагональная кристаллическая модификация, то на изображении образца с примесью Al наблюдается большое количество орторомбической фазы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен количественный дифракционный анализ методом Ритвельда слоистых систем Si-sub./ $\text{SiO}_2$ / $\text{HfO}_2$ /TiN, отожженных при разных температурах, а также легированных примесями Si и Al. Установлено, что примесь четырехвалентного Si легко встраивается в кристаллическую структуру  $\text{HfO}_2$ , образуя тетрагональную фазу. В свою очередь, примесь трехвалентного Al при высокотемпературном отжиге склонна к формированию выделенных участков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , создающих внутреннее напряжение в пленке. Благодаря этому в кристаллической структуре  $\text{HfO}_2$  стабилизируется полярная сегнетоэлектрическая орторомбическая фаза. Полученные результаты подтверждены ПЭМ-изображениями, а также литературными данными.

Работа выполнена при поддержке президента РФ (грант № 075-15-2022-374). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета, “Рентгенодифракционные

методы исследования” и МРЦ по направлению “Нанотехнологии”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Böске T.S., Müller J., Bräuhaus D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 102903. <https://doi.org/10.1063/1.3634052>
2. Супотин Ю.И., Шаскольская М.П. // Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
3. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 100901. <https://doi.org/10.1063/5.0037617>
4. Starschich S., Boettger U. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 333. <https://doi.org/10.1039/C6TC04807B>
5. Park M.H., Schenk T., Fancher C.M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TC01200D>
6. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. // Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2016.
7. <https://luttero.github.io/maud/>
8. Park M.H., Kim H.J., Kim Y.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 242905. <https://doi.org/10.1063/1.4811483>
9. Yang H., Lee H.J., Jo J. et al. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. P. 064012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.064012>
10. Yang Y., Zhu W., Ma T.P., Stemmer S. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 3772. <https://doi.org/10.1063/1.1652240>
11. Koo J., Lee J., Kim S. et al. // J. Korean Phys. Soc. 2005. V. 47. P. 501.