КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 1, с. 28–33

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

К 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛЯРНОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ HfO_2 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОТЖИГА И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИМЕСЕЙ

© 2024 г. А. В. Бугаев[1,*], А. С. Конашук[1], Е. О. Филатова[1]

[1]*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 HfO_2 в слоистых структурах Si-sub./SiO_2/HfO_2/TiN в зависимости от температуры отжига и сорта легирующей примеси. Дополнительно проведены исследования кристаллической структуры HfO_2 методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружена связь между валентностью примеси и формирующимися в пленке HfO_2 кристаллическими фазами. Показано, что легирование Al с последующим высокотемпературным отжигом в хорошей степени предотвращает образование тетрагональной фазы (пр. гр. $P42/nmc$) в пользу формирования полярной орторомбической фазы (пр. гр. $Pca2_1$). Полученные результаты могут быть применены при синтезе сегнетоэлектрических пленок на основе 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 (***Pr***) при нулевом электромагнитном воздействии. При этом зависимость *Pr* 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 *Pr*.

Одним из наиболее перспективных сегнетоэлектрических материалов наряду с перовскитами является оксид гафния(IV) – HfO_2. С момента открытия сегнетоэлектрических свойств HfO_2 в 2011 г. [1] он рассматривается как основной материал для использования в ячейках энергонезависимой памяти. Кристаллический HfO_2 может находиться в нескольких кристаллических модификациях. Наиболее стабильной является моноклинная фаза (пр. гр. $P2_1/c$), которая образуется в изначально аморфном HfO_2 при комнатной температуре и нормальном давлении. При увеличении температуры и давления в 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 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°, 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_2.

В данной работе изучено кристаллическое строение пленки HfO_2 в системе Si-sub./SiO_2/HfO_2/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_2 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_2, 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_2/HfO_2/TiN. На подложке Si(100) выращен слой SiO_2 толщиной 7.5 нм, необходимый для предотвращения неконтролируемой диффузии атомов кислорода из пленки HfO_2 в подложку. На поверхности слоя SiO_2 методом молекулярного наслаивания синтезирован слой HfO_2 толщиной 9.5 нм из прекурсоров HCl_4 и H_2O при температуре 300°C. Для формирования в HfO_2 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_2 и 5.5% Al:HfO_2. Слой HfO_2 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_2 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 – $(CH_3)_4NOH$ (TMAH). 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_α = 8040 эВ). Монохроматизация первичного пучка осуществляется при помощи четырехкристального асимметричного монохроматора Ge (022) с симметричным отражением. Сканирование проводили в диапазоне углов $2\theta = 10°–70°$ 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]:

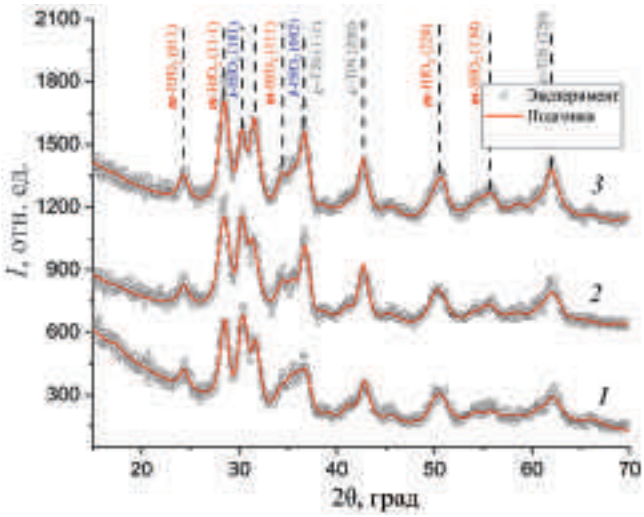

Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: неотожженного (*1*), отожженного при 850 (*2*) и 1000°C (*3*).

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

где y_{ib} – расчетная интенсивность в i-й точке дифрактограммы, s – фактор шкалы, $LP(2\theta_{hkl})$ – фактор Лоренца и поляризация в позиции рефлекса hkl, M_{hkl} – фактор повторяемости плоскости hkl, F_{prof} – профильная функция рефлекса hkl в точке i, $|Fhkl|^2$ – 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 отожженных 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, отожженного при 850 и 1000°C соответственно. Основной 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, отожженном 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_2 (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_2 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_2 и формирует тетрагональную фазу. В отличие от кремния трехвалентный Al имеет тенденцию образовывать отдельные участки Al_2O_3, 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 за собой появление сегнетоэлектрической фазы в пленке HfO_2. Данные о доле каждой сингонии во всех исследуемых образцах представлены в табл. 1.

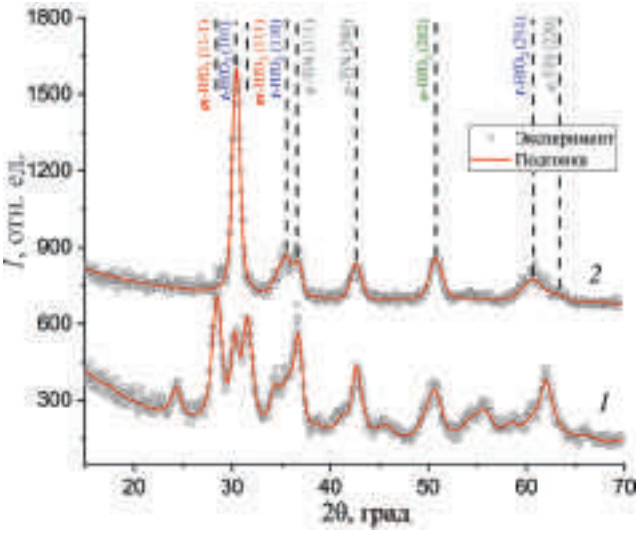

Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: отожженного при 1000°C (*1*), отожженного при 1000°C с примесью Si (*2*).

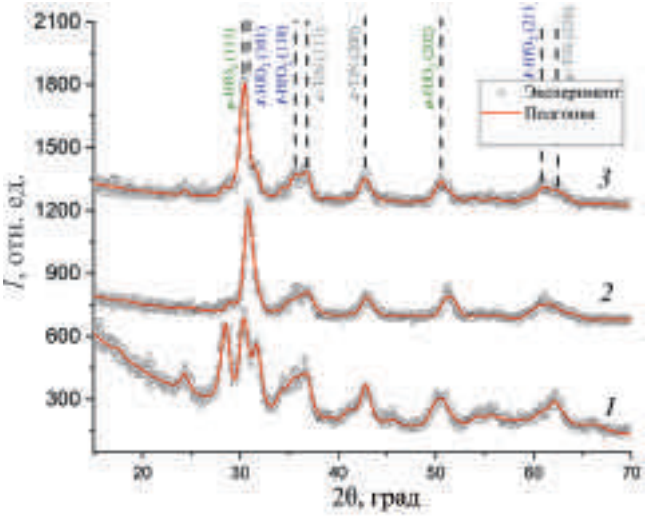

Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: неотожженного (*1*), неотожженного с примесью Al (*2*), отожженного при 850°C с примесью Al (*3*).

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 просматривающихся 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

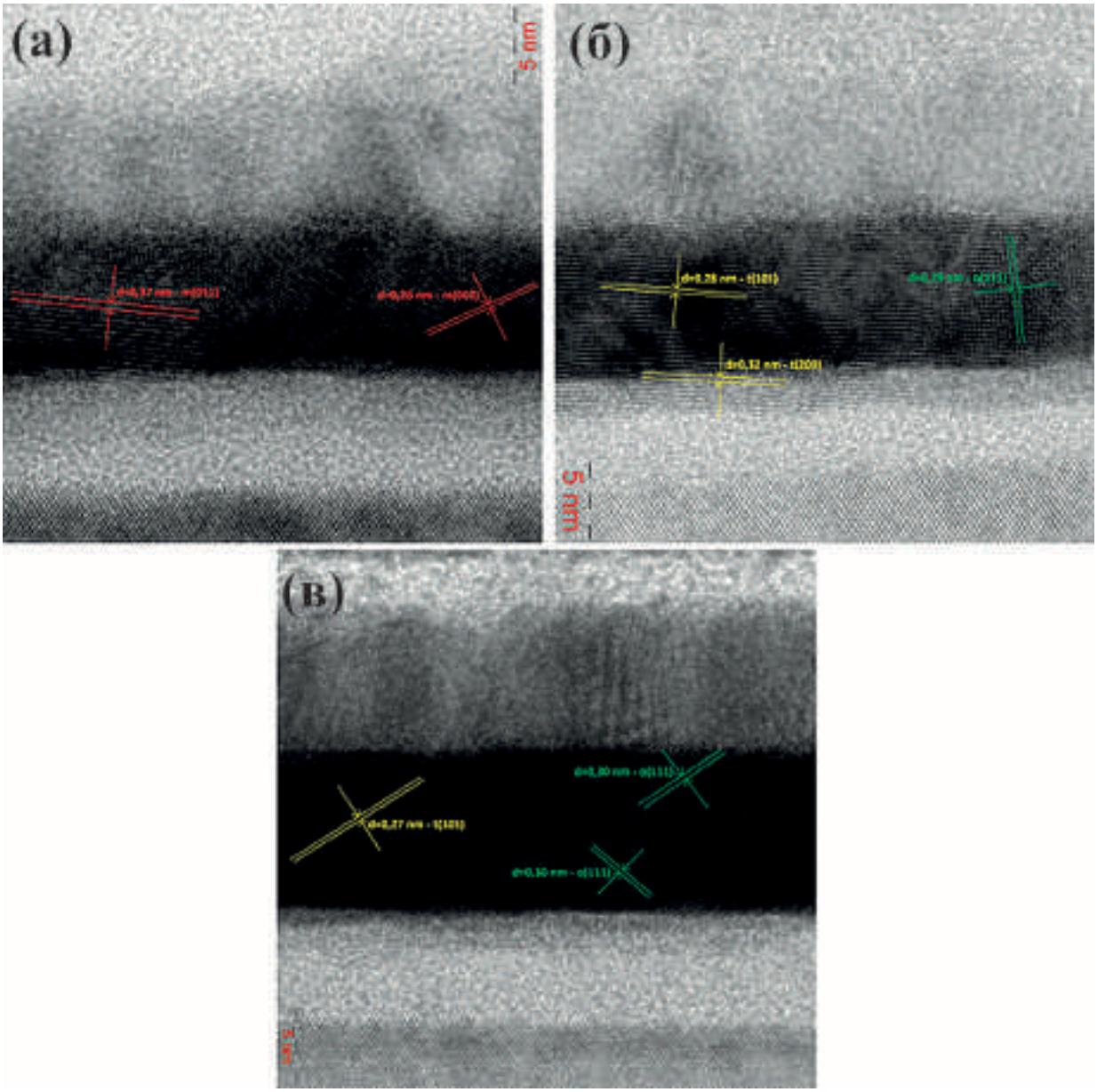

Рис. 4. ПЭМ-изображения образцов: отожженного при 1000°C (а), отожженного при 1000°C с примесью Si (б) и отожженного при 850°C с примесью Al (в).

Сопоставление полученных данных с табличными значениями межплоскостных расстояний для различных ориентаций трех кристаллических фаз HfO_2 (моноклинной, тетрагональной и орторомбической) показало, что в отожженном беспримесном 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./SiO_2/HfO_2/TiN, отожженных при разных температурах, а также легированных примесями Si и Al. Установлено, что примесь четырехвалентного Si легко встраивается в кристаллическую структуру HfO_2, образуя тетрагональную фазу. В свою очередь, примесь трехвалентного Al при высокотемпературном отжиге склонна к формированию выделенных участков Al_2O_3, создающих внутреннее напряжение в пленке. Благодаря этому в кристаллической структуре 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. *Böscke T.S., Müller J., Bräuhaus D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 102903. https://doi.org/10.1063/1.3634052
2. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* // Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
3. *Mikolajick T., Slesazeck 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.