

*На правах рукописи*

КОЗОДАЕВ МАКСИМ ГЕННАДЬЕВИЧ

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ  
ЛАНТАНОМ  $\text{HfO}_2$  И  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2022

Работа прошла аprobацию на кафедре нанометрологии и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: **Маркеев Андрей Михайлович**  
(кандидат физико-математических наук, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник МФТИ)

Научный консультант: **Черникова Анна Георгиевна**  
(кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник МФТИ)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Защита состоится **31 мая 2022 г. в 12:00** на заседании диссертационного совета **ФЭФМ.01.04.07.010**, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

по адресу 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, дом 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ и на сайте организации <https://mipt.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_» 2022 г.

**Ученый секретарь диссертационного совета ФЭФМ.01.04.07.010**

канд. физ.-мат. наук,

Токунов Юрий Матвеевич

\_\_\_\_\_

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Исследование метастабильных структур является одним из динамично развивающихся направлений физики конденсированного состояния. В частности, такие структуры могут быть получены в наноразмерных системах, где поверхностная составляющая свободной энергии Гиббса начинает превалировать над её объемной составляющей при достижении некого критического размера зерна. Как следствие, высокотемпературные кристаллические модификации материала могут оказаться термодинамически стабильны уже при комнатной температуре [1]. На практике это означает возможность получения материалов с особыми макроскопическими свойствами. Наглядным примером таких метастабильных структур являются материалы на основе тонкопленочного оксида гафния со структурой дефектного флюорита. В 2011 году были опубликованы первые работы о сегнетоэлектрическом эффекте в тонкопленочных ( $\approx 10$  нм) слоях на основе  $HfO_2$ , обусловленном стабилизацией орторомбической  $oIII\ Pca2_1$  фазы, чья решетка не обладает центральной симметрией. В дальнейшем было показано, что помимо размерного эффекта фазовая стабильность в тонких плёнках  $HfO_2$  определяется также комплексом других параметров, к которым в первую очередь стоит отнести легирование, дефицит кислорода и механические напряжения [2]. Контроль этих параметров позволяет управлять функциональными свойствами плёнок, делая их пригодными для различных применений, среди которых стоит выделить энергонезависимую сегнетоэлектрическую память (FeRAM) и устройства хранения и преобразования энергии [3].

Что касается FeRAM, на текущий момент данная память рассматривается как один из наиболее перспективных кандидатов на роль «универсальной» энергонезависимой памяти, которая сочетала бы в себе быстродействие, высокий ресурс и низкое энергопотребление. В контексте данного применения необходимо обеспечить максимальное содержание в плёнке орторомбической фазы, а также снизить количество дефектов в электронной структуре для достижения высокого ресурса переключений. На текущий момент показано, что легирование оксида гафния примесями типа 3+ с большим атомным радиусом, в частности, лантаном, не только существенно повышает вероятность стабилизации СЭ орторомбической фазы, но и позволяет добиться высокого ресурса переключений без видимой деградации материала за счет снижения токов утечек, что обусловлено подавлением

электронно-активных дефектов в запрещённой зоне [4]. Однако, такое легирование приводит к нежелательному повышению температуры кристаллизации до  $\approx 600\text{--}700^\circ\text{C}$ , что выходит за температурные рамки BEOL-процесса. Данная проблема может быть решена путём снижения концентрации легирующей примеси или использованием “матриц” с низкой собственной температурой кристаллизации, например,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ . Поскольку требуемая на практике точность легирования “матрицы” должна составлять  $\approx 0,1$  мол. %, для успешной реализации описанных подходов, то есть создания функциональных слоев типа  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$  и  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)_{1-x}$ , требуется использование высокостабильных процессов осаждения. Также эти процессы должны обеспечивать конформность покрытия высокоаспектных структур, поскольку выполнение концепции FeRAM в трёхмерной архитектуре (3D) наподобие Vertical Nand Flash является единственным способом достижения конкурентоспособной плотности записи. Данным требованиям в полной мере удовлетворяет метод атомно-слоевого осаждения (ACO), основанный на самонасыщающихся поверхностных химических реакциях [5]. Таким образом, разработка и экспериментальная апробация подхода по созданию всех технологически важных слоёв FeRAM включая металлизацию, является критически важной задачей. Поскольку материал электродов также может оказывать заметное влияние на СЭ отклик функционального слоя, необходимо предварительное изучение структурных и электронных свойств используемых проводящих слоёв с особым акцентом на возможность снижения их толщины до  $\approx 5$  нм.

В контексте применения  $\text{HfO}_2$  к задачам хранения и преобразования энергии особый интерес представляет морфотропная фазовая граница орторомбической и тетрагональной фаз, где энергетический барьер между ними преодолевается за счёт внешнего электрического поля. Индуцируемый им обратимый фазовый переход, сопровождающийся нелинейной зависимостью  $P(E)$  (сегнетоэлектрик, индуцированный полем (СИЭП)), вкупе с высокими значениями диэлектрической проницаемости  $k$  приводят к существенному увеличению плотности запасаемой энергии электростатических конденсаторов (ЭК) [6]. Данные устройства демонстрируют беспрецедентно высокие значения удельной плотности мощности по сравнению с остальными устройствами за счёт малого времени разрядки. На текущий момент в ряде работ продемонстрирована возможность использования легированного  $\text{HfO}_2$  как функционального слоя ЭК, однако, совокупность продемонстрированных характеристик может быть улучшена, в том числе за счет использования  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)_{1-x}$  в качестве функционального слоя ЭК. Как и в случае FeRAM, особый практический

интерес представляет возможность получения всех слоёв ЭК методом АСО, а также снижение температуры кристаллизации.

**Целью работы** являлось создание и исследование сегнетоэлектрических структур на основе легированных лантаном  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , полученных методом АСО.

Для достижения цели автором были поставлены и решены следующие **основные научно-технические задачи**:

1. Разработка и апробация концепции полностью АСО сегнетоэлектрических МДМ-структур;
2. Обеспечение ранней сплошности металлических слоев с целью возможности получения сверхтонких электродов, обладающих низкой шероховатостью;
3. Снижение температуры кристаллизации СЭ слоёв, вплоть до их самокристаллизации при нанесении верхнего электрода методом АСО;
4. Достижение высокого ресурса переключений СЭ слоёв в сочетании с высоким значением остаточной поляризации и отсутствием усталости.

### **Объекты и методы исследования**

Объекты исследования представляют собой тонкие плёнки многокомпонентных диэлектрических оксидов, нитридов и чистых металлов, сформированных методом АСО, а также МДМ-структуры на их основе:

1. Проводящие слои  $\text{TiN}/\text{Ru}/\text{RuO}_2$  различной толщины, выращенные на различных подложках;
2. Поликристаллические плёнки системы  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$  с  $x=1$  мол. % в составе МДМ-структур, прошедшие быстрый термический отжиг (БТО) при различных температурах;
3. Поликристаллические плёнки системы  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)_{1-x}$  с  $x=0.2$  мол. % в составе МДМ-структур, прошедшие БТО при различных температурах.

### **В диссертационной работе применялись следующие методы исследования:**

1. Рентгеновская дифракция для анализа кристаллической структуры плёнок и протекающих в них фазовых превращений;
2. Комплекс электрических измерений, включающий в себя низкосигнальные вольт-фарадные характеристики (определение величины относительной диэлектрической проницаемости  $k$ ), импульсные и квазистатические методы измерения поляризации, вольт-амперные (ВАХ) характеристики (определение величины токов утечек и

последующее моделирование механизмов токопереноса), измерения удельного сопротивления проводящих слоёв методом Ван-дер-Пау;

3. РФЭС для контроля химического и элементного анализа выращиваемых слоев, а также для определения толщины и сплошности сверхтонких плёнок;
4. Спектральная эллипсометрия для измерения толщины плёнок и их оптических свойств;
5. Растворная электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия для визуализации морфологии поверхности слоёв и количественной оценки шероховатости;
6. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) для подтверждения сплошности тонких плёнок, измерения их толщины и визуализации их кристаллической структуры.

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту**

1. Установленная зависимость структурных и сегнетоэлектрических свойств плёнок  $(La_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$  с  $x=1$  мол. % от температуры быстрого термического отжига, заключающаяся в нарастании с температурой количества орторомбической *oIII*-фазы и в росте величины остаточной поляризации  $2P_r$  от 20 мкКл/см<sup>2</sup> при 400°C до 27 мкКл/см<sup>2</sup> при 500°C;
2. Установленная зависимость кристаллической структуры плёнок трёхкомпонентной  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  системы от состава ( $x$ ) в диапазоне 0-2 мол. %, заключающаяся в переходе от *oIII*-фазы к *t*-фазе, сопровождаемом превращением сегнетоэлектрика ( $x=0-0,7$  мол. %) в индуцированный полем сегнетоэлектрик при  $x>1,0$  мол. %;
3. Установленная зависимость энергозапасающих свойств плёнок трёхкомпонентной  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  системы от состава ( $x$ ) в диапазоне 0-2 мол. %, заключающаяся в росте плотности запасаемой энергии с 22 Дж/см<sup>3</sup> до 50 Дж/см<sup>3</sup> и росте эффективности с 40% до 70% при увеличении  $x$  от 0 до 2 мол. %;
4. Установленная зависимость химико-структурных и электрических характеристик рутений-содержащих слоёв, полученных в Ru(EtCp)<sub>2</sub>/O\* АСО процессе, заключающаяся в образовании оксида рутения при низких (200-260°C) и металлического рутения при высоких (300-340°C) температурах.

### **Научная новизна**

1. Разработан радикало-стимулированный  $TiCl_4/NH_3$  процесс, позволяющий получать сверхтонкие ( $\leq 3$  нм) сплошные плёнки TiN при температуре  $320^\circ C$ ;
2. Установлена зависимость структурных и сегнетоэлектрических свойств плёнок  $(La_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$  с  $x=1$  мол. % от температуры быстрого термического отжига в диапазоне  $400-500^\circ C$ ;
3. Установлена зависимость кристаллической структуры и сегнетоэлектрических свойств плёнок тройной  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  системы от состава ( $x$ ) в диапазоне  $x=0-2$  мол. %;
4. Разработана и апробирована концепция полностью АСО процессов для получения как металлических (TiN/Ru), так и сегнетоэлектрических слоёв структуры металл-сегнетоэлектрик-металл, в том числе, с эффектом самокристаллизации СЭ слоя при нанесении верхней металлизации;
5. Установлена зависимость энергозапасающих свойств плёнок тройной  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  системы от состава ( $x$ ) в диапазоне  $x=0-2$  мол. %;
6. Установлена зависимость химико-структурных и электрических характеристик рутений-содержащих слоёв, полученных в радикало-стимулированном  $Ru(EtCp)_2/O^*$  АСО-процессе, при изменении температуры осаждения от  $200^\circ C$  до  $340^\circ C$ .

### **Достоверность результатов**

Полученные в диссертации результаты обладают достаточной степенью достоверности, поскольку получены с использованием современных методов исследования материалов и структур, проведением взаимодополняющих экспериментов с последующим комплексным анализом результатов. Кроме того, результаты ряда экспериментов независимо воспроизводились иными научными группами. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, получили квалифицированную аprobацию на международных научных конференциях и семинарах. Результаты проведенных исследований также опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы Web of Science и Scopus, в том числе рекомендованных ВАК.

### **Научная и практическая значимость**

Исследованные в работе сегнетоэлектрические системы  $(La_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$  и  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  обладают рядом серьезных преимуществ по сравнению с классическими сегнетоэлектриками, а именно совместимость с КМОП-технологией, масштабируемость, а также возможность реализации на их основе устройств с трёхмерной архитектурой, в частности, ячеек энергонезависимой памяти FeRAM. В силу того, что

сегнетоэлектрики на основе  $\text{HfO}_2$  открыты сравнительно недавно, на текущий момент остаётся нерешенным обширный круг задач, затрагивающих как фундаментальные их свойства (условия фазовой стабильности, характеристики СЭ отклика), так и практических применений (ресурс переключений, эффекты пробуждения и усталости). Для получения воспроизводимых и достоверных результатов необходимым условием является использование высокостабильных методов при создании экспериментальных структур, а также независимая характеризация слоёв в их составе. В данной работе делается большой акцент на создание функциональных структур с использованием исключительно высококонформных методов осаждения, позволяющих получать сверхтонкие сплошные слои, а также на понижение температуры кристаллизации сегнетоэлектрических слоёв с сохранением основного комплекса их характеристик для возможности интеграции в BEOL. В перспективе разработанные АСО-процессы формирования функциональных сегнетоэлектрических и металлических слоёв, равно как и технологии создания устройств на их основе, могут быть успешно интегрированы в технологические линейки производителей полупроводниковой продукции.

**Апробация результатов работы** Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях и семинарах:

1. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, E. V. Korostylev, A. M. Markeev, M. H. Park, U. Schroeder, C. S. Hwang, “Ferroelectric properties of ALD-grown  $\text{La:HfO}_2$  thin films”, ALD Russia 2017, Санкт-Петербург, Россия, 2017
2. A. G. Chernikova, M. G. Kozodaev, D. V. Negrov, A. M. Markeev, “Ferroelectricity in ternary  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  mixed oxide grown by ALD”, ALD 2017, Denver, Colorado, USA, 2017
3. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, R. R. Khakimov, C. S. Hwang, A. M. Markeev, “Improved ferroelectric performance of  $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  thin films”, High-k oxides by ALD, Wroclaw, Poland, 2018
4. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, R. R. Khakimov, C. S. Hwang, A. M. Markeev, “Improved ferroelectric performance of  $\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  thin films”, European Conference on Applications of Polar Dielectrics, Moscow, Russia, 2018
5. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, M. H. Park, E. V. Korostylev, R. R. Khakimov, C. S. Hwang, A. M. Markeev, “Mitigating wakeup effect and improving endurance of ferroelectric  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  thin films by careful La doping”, SPM 2018, Ekaterinburg, Russia, 2018
6. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, R. R. Khakimov, M. H. Park, A. M. Markeev, C. S. Hwang, “La-doped  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  thin films for high-efficiency

electrostatic supercapacitors”, Advanced Energy Materials, Guildford, United Kingdom, 2018

7. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, R. R. Khakimov, S. S. Zarubin, M. H. Park, A. M. Markeev, C. S. Hwang, “La-doped  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ : a multifaceted material”, International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Lausanne, Switzerland, 2019
8. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, R. R. Khakimov, A. A. Chouprik, E. V. Korostylev, S. S. Zarubin, A. M. Markeev, C. S. Hwang, “Noble metal electrode utilization for the improved ferroelectric response of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  films”, Asia-Pacific PFM, Seoul, Republic of Korea, 2019

### **Публикации**

В основе диссертации лежат результаты, представленные в 6 печатных работах, опубликованных в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus и входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК. Список публикаций приведён в конце автореферата.

### **Личный вклад автора**

Автор лично проводил эксперименты по формированию сегнетоэлектрических  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$  и  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)_{1-x}$ , а также металлических ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Ru/RuO}_2$ ) слоёв методами термического и радикало-стимулированного АСО, созданию МДМ-структур на их основе, в том числе при помощи магнетронного распыления, фотолитографии, сухого плазмохимического травления и химического осаждения из газовой фазы.

Автором лично была предложена и экспериментально апробирована концепция полностью АСО процессов для создания МДМ-структур, в том числе, с эффектом самокристаллизации СЭ слоя при нанесении верхней металлизации при повышенной температуре. Автор самостоятельно проводил измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции для анализа химического состояния выращиваемых слоёв, определения их сплошности и анализа особенностей кристаллической структуры. Электрофизическая характеристизация сформированных МДМ-структур вкупе с анализом полученных данных и их моделированием также проводилась автором работы лично. Автор принимал активное участие в обработке и интерпретации экспериментальных данных, полученных другими методами (АСМ, ПЭМ). Участие коллег автора в проведенных исследованиях отражено в виде их соавторства в опубликованных работах. Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну работы, были получены автором диссертации лично.

## **Структура и объём диссертации**

Работа состоит из четырёх глав, введения, заключения, списка сокращений и обозначений и списка литературы; изложена на 139 листах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 3 таблицы; список литературы включает 142 наименования.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность, определены цель и задачи работы, дана оценка её научной и практической значимости, сформулированы выносимые на защиту научные положения.

**Первая глава** носит обзорный характер. В разделе 2.1 рассматриваются вопросы о природе фазовых превращений в тонких плёнках на основе оксида гафния. Благодаря тому, что данный материал характеризуется КМОП-совместимостью, данное открытие инициировало активное развитие направления по изучению условий фазовой стабильности его кристаллических модификаций в связи с потенциальной возможностью создания различных устройств на его основе. Согласно многочисленным экспериментальным данным и теоретическим расчётам, основными параметрами, влияющими на фазовую стабильность, являются размер кристаллического зерна, наличие кислородных вакансий и примесных атомов в решётке, а также различные внешние факторы. В частности, при некоторых условиях оказывается возможной стабилизации особой кристаллической орторомбической *oIII*-модификации (пространственная группа *Pca2<sub>1</sub>*), характеризующейся отсутствием центральной симметрии элементарной ячейки, что приводит к возникновению сегнетоэлектрического (СЭ) эффекта. Данный факт послужил толчком к практическому развитию концепции СЭ памяти благодаря уникальному комплексу потенциально достижимых её характеристик [7]. На текущий момент наиболее изученной СЭ системой является  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  благодаря наименьшей температуре кристаллизации ( $\approx 400^\circ C$ ) и широкого диапазона допустимой стехиометрии. Однако, данная система практически всегда содержит значительное количество паразитной моноклинной фазы, а также характеризуется ограниченным ресурсом переключений из-за сравнительно высоких утечек, обусловленных наличием кислородных вакансий. В то же время, известна способность примесей типа 3+, в частности, лантана, подавлять их образование, что, согласно ожиданиям, должно положительно сказаться на свойствах плёнок  $Hf_xZr_{1-x}O_2$ , не повысив существенно температуру их кристаллизации. Однако, подход по созданию плёнок сложной системы  $(La_2O_3)_x(Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2)_{1-x}$  и изучению их свойств никем реализован не был.

Помимо устройств энергонезависимой памяти, тонкие плёнки на основе  $\text{HfO}_2$  могут найти себе применение в задачах, связанных с источниками возобновляемой энергии. В частности, особый интерес представляют электростатические конденсаторы, позволяющие достигать беспрецедентно высокой плотности мощности ( $\sim 10^7 \text{ Вт/кг}$ ), что актуально для создания импульсных источников питания. Наиболее эффективным подходом по увеличению их плотности запасаемой энергии (ESD) является использование high-k диэлектриков с нелинейной зависимостью поляризации от приложенного поля. Согласно литературным данным, при определенных условиях в тонких плёнках на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  оказывается возможным получить морфотропную фазовую границу орторомбической и тетрагональной фаз. Отличительной особенностью данного состояния является малая энергетическая разница между данными фазами, что делает возможным протекание обратимого фазового перехода под действием внешнего электрического поля. Вблизи точки перехода малое изменение поля приводит к значительному изменению поляризации материала, и, соответственно, росту ESD. Как и в случае устройств сегнетоэлектрической памяти, в сложной тройной системе  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)_{1-x}$  возможно улучшение комплекса достижимых свойств при сохранении низкой температуры кристаллизации. Однако, данный вопрос также никем не исследовался.

Использование трехмерной архитектуры устройств на основе плёнок оксида гафния является перспективным подходом по улучшению комплекса их характеристик. Как следствие, при их создании окажется необходимым использование исключительно высококонформных методов формирования тонких плёнок, например, атомно-слоевого осаждения (ACO). Как следствие, окажется возможной также реализация концепция «полностью ACO». В этой связи, в разделе 2.1 представлен литературный обзор подходов по получению проводящих слоёв методом ACO. На текущий момент «классическим» электродным материалом для плёнок оксида гафния является нитрид титана, получаемый методом осаждения из газовой фазы или физического распыления, в то время как использование ACO-TiN электродов никем не практиковалось. Стоит отметить, что несовершенство границы раздела  $\text{TiN}/\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  обуславливает наблюдающуюся нестабильность величины  $2P_r$  в процессе многократных переключений. Как следствие, существует также острая необходимость в разработке ACO-процессов получения инертных проводящих материалов, в частности, рутения или оксида рутения. Данные процессы должны допускать возможность получения сверхтонких сплошных плёнок, обладающих низкой шероховатостью. Обозначенные вопросы никем изучены не были.

**Вторая глава** посвящена описанию методов формирования и исследования тонких плёнок и структур на их основе.

В разделе 2.1 описаны основные принципы АСО, обуславливающие его неоспоримые преимущества по сравнению с другими методами осаждения тонких плёнок, в частности, возможность высокоточного контролируемого легирования.

В разделе 2.2 представлены особенности изучения тонких плёнок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), причём особый акцент сделан на возможности определения их толщины и сплошности по моделированию углового распределения интенсивностей сигналов. Представлено описание используемого экспериментального кластера, объединяющего два АСО-реактора и РФЭС-модуль, что позволяет проводить анализ выращиваемых слоёв без нарушения условий вакуума.

В разделе 2.3 кратко представлены методы характеризации электронных свойств тонких плёнок и структур металл-диэлектрик-металл (МДМ) на их основе с использованием зондовой станции и характеристографа Agilent B1500A. Данный характеристограф в совокупности с программным обеспечением позволяет реконструировать петли поляризационного гистерезиса, измерять импеданс и токи утечек МДМ-структур, а также оценивать ресурс переключений сегнетоэлектриков.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение представлены в **третьей и четвёртой** главах.

**Третья глава** посвящена получению тонких проводящих слоёв TiN и Ru/RuO<sub>2</sub> методом АСО.

В разделе 3.1 представлены результаты исследования структурно-химических и электрических свойств плёнок Ru/RuO<sub>2</sub>, полученных методом радикало-стимулированного АСО (РС-АСО). В первую очередь, был разработан новый РС-АСО процесс на основе прекурсора Ru(EtCp)<sub>2</sub> и активного кислорода (O\*) из удалённого плазменного источника. Оказалось, что рост рутений-содержащих плёнок происходит во всём исследуемом температурном диапазоне 200-340°C, однако, их свойства скачкообразно меняются при температуре около 260°C. Комплексное исследование показало, что при низких (200-260°C) температурах происходит рост тетрагонального оксида рутения с удельным сопротивлением около 75 мкОм×см, в то время как в области высоких температур ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ) растёт металлический рутений с гексагональной решёткой и удельным сопротивлением около 13 мкОм×см. РФЭС-анализ полуциклов АСО позволил установить, что в области высоких температур воздействие кислородными радикалами насыщает поверхностный

слой плёнки кислородом, который впоследствии расходуется на сжигание лигандов подаваемого прекурсора. Также было обнаружено, что в данном температурном диапазоне достижение насыщения оказывается невозможным, поскольку при больших длительностях подачи  $O^*$  начинает происходить травление выращенной плёнки. Напротив, в области низких температур РФЭС не обнаружил существенной разницы в состоянии поверхности на разных полуциклах, что позволяет подобрать условия, соответствующие самонасыщаемому росту. Исследования поверхности плёнок Ru/RuO<sub>2</sub> методом атомно-силовой микроскопии показали, что даже в области сравнительно небольших ( $\approx 15$  нм) толщин плёнки характеризуются достаточно развитой морфологией и высоким значением шероховатости (RMS > 1,5 нм). Соответственно, с целью её снижения был также проведен цикл исследований, посвященный получению сверхтонких сплошных плёнок. При помощи РФЭС с угловым разрешением было установлено, что разработанный РС-АСО процесс не обладает длительной инкубацией, поскольку плёнки как металлического рутения, так и оксида рутения толщиной всего 3-4 нм являются гарантированно сплошными, однако, материал подложки, по всей видимости, оказывает некое влияние на процесс зародышеобразования. Тем не менее, даже столь тонкие плёнки, выращенные на подложке из нитрида титана, также оказываются довольно шероховатыми (рисунок 1).

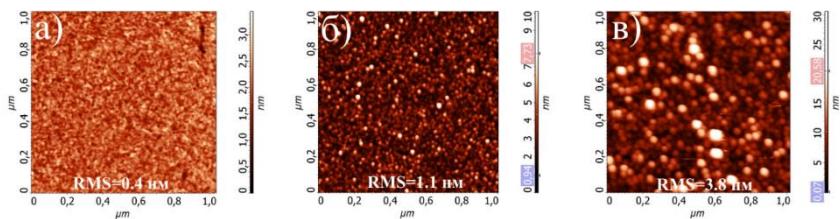


Рисунок 1 ACM изображения поверхности двуслойного электрода TiN (10 нм)/Ru с различной толщиной верхнего слоя рутения: а) 0 нм; б) 3 нм; в) 10 нм

Таким образом, для использования рутений-содержащих слоёв в качестве электродов сегнетоэлектрических МДМ-структур оказывается необходимым развитие подходов по снижению их собственной

шероховатости. Кроме того, для достижения приемлемо низких величин удельного сопротивления также требуется наличие дополнительных проводящих слоёв, подбор которых является отдельной задачей.

В разделе 3.2 представлены данные экспериментов по получению плёнок нитрида титана методами радикало-стимулированного и термического АСО. Поскольку в ряде случаев оказывается целесообразным избегать преждевременной кристаллизации СЭ слоя, использование РС-АСО процессов может оказаться более предпочтительным. Действительно, использование активных радикалов аммиака позволило проводить рост плёнок при температурах вплоть до 200°C, однако, при этом наблюдалось ухудшение их электрического сопротивления, что, согласно данным РФЭС, коррелирует с наличием в них примеси остаточного хлора. Плёнки, полученные при температуре 320°C, продемонстрировали величину удельного сопротивления всего 200 мкОм×см, что лишь незначительно превышает аналогичную величину для плёнки, полученной в термическом процессе при 400°C (180 мкОм×см). Рентгеноструктурный анализ показал, что в обоих случаях плёнки оказываются закристаллизованы в кубическую решётку, а рассчитанный параметр элементарной ячейки достаточно близок к табличному значению. Однако, плёнка, полученная в РС-АСО процессе, продемонстрировала признаки наличия более равновесной термодинамической [002]-текстуры. АСМ-исследования показали, что обе плёнки оказываются достаточно гладкими и могут впоследствии быть использованы в качестве электродов МДМ-структур.

Разработанный РС-АСО процесс был также исследован на предмет возможности получения сверхтонких сплошных плёнок при помощи *in-situ* РФЭС с угловым разрешением. Как и ожидалось, при увеличении количества циклов РС-АСО от 20 до 100 произошло монотонное затенение сигнала от подложки, а моделирование отношения Ti2p/Hf4f, измеренного при различных углах сбора фотоэлектронов, позволило оценить толщину и сплошность выращенных плёнок (рисунок 2а). Оказалось, что сплошность наступает не позднее 30 циклов РС-АСО, после чего толщина плёнки линейно нарастает с количеством циклов. В частности, после 100 циклов РС-АСО толщина плёнки составила около 3 нм, что было независимо подтверждено при помощи ПЭМ. Таким образом, разработанный РС-АСО процесс позволяет получать сплошные сверхтонкие плёнки TiN, которые могут представлять интерес для задачи изучения эволюции границ раздела сегнетоэлектриков с электродами в процессе переключений методом РФЭС.

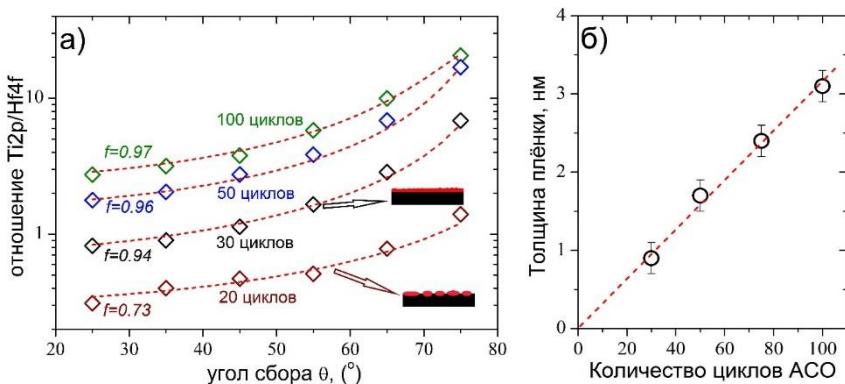


Рисунок 2 Экспериментальные отношения интенсивностей Ti2p/Hf4f, измеренные от плёнок TiN различной толщины (20-100 циклов РС-АКО) при различных углах сбора фотоэлектронов, с соответствующими кривыми моделирования (а) и толщина плёнки TiN на подложке HfO<sub>2</sub> как функция количества циклов осаждения (б)

**В четвёртой главе** представлены результаты исследований МДМ-структур на основе плёнок  $(La_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$  и  $(La_2O_3)_x(Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2)_{1-x}$  различной стехиометрии, прошедшие отжиг при различных температурах, где в качестве электродов использовались слои TiN, также полученные методом АКО.

В разделе 4.1 представлены результаты исследования СЭ свойств плёнок  $(La_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$  с  $x=1$  мол. % в зависимости от температуры отжига. При помощи рентгеновской дифракции было показано, что при данном содержании оксида лантана кристаллизация плёнок происходит при температурах более 400°C, причём при повышении температуры отжига снижалось относительное содержание моноклинной фазы. Согласно результатам структурного анализа, при повышении температуры отжига также наблюдался рост аспектного отношения элементарной ячейки о/t-фазы, что позволило сделать вывод об увеличении доли орторомбической фазы. Данный вывод был подтверждён электрофизическими измерениями, согласно которым при увеличении температуры отжига произошло снижение диэлектрической проницаемости ( $k$ ), а величина  $2P_r$ , напротив, увеличилась. Однако, ресурс исследуемых МДМ-структур оказался ограничен величиной  $\sim 10^8$  переключений при  $V=3,0$  В, что обусловлено высокими коэрцитивными полями, поскольку снижение рабочего напряжения до 2,5 В привело к падению  $2P_r$  более чем в 2 раза и сильной усталости материала уже после  $10^6$

переключений. Аналогичный подход по легированию был также применён и к системе  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Было показано, что легирование такой матрицы привело к существенному снижению коэрцитивных полей, что позволило использовать меньшее рабочее напряжение без потерь в  $2P_r$  и достигать большего ресурса переключений. Однако, полученные плёнки  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2)_{1-x}$  обладали ярко выраженным эффектом пробуждения, в результате чего величина  $2P_r$  увеличивалась примерно в 7 раз. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что концентрация легирующей примеси всего в 1 мол. % является достаточной для стабилизации сегнетоэлектрической фазы и не приводит к существенному росту температуры кристаллизации.

Более подобные результаты исследования свойств сложной тройной системы  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2)_{1-x}$  при  $x=0-2$  мол. % представлены в разделе 4.2. МДМ-структуры на основе данных плёнок были созданы в рамках разработанной полностью-АСО концепции, причём кристаллизация функционального слоя произошла в процессе осаждения верхнего слоя TiN при 400°C. Рентгеноструктурный анализ показал, что при увеличении содержания оксида лантана наблюдалось монотонное снижение величины аспектного отношения элементарной ячейки о/t-фазы, что позволило сделать вывод об постепенной стабилизации тетрагональной фазы. Электрофизические измерения подтвердили протекание о-t фазового превращения, поскольку изменение  $x$  от 0 до 2 мол. % сопровождалось ростом  $k$  с 30 до 45, а величина  $2P_r$  изменялась немонотонно, проходя через ярко выраженный максимум при  $x=0,7$  мол. % (рисунок 3). Кроме того, при концентрациях  $\text{La}_2\text{O}_3$  выше 1 мол. % в плёнках наблюдался обратимый t-o фазовый переход под действием внешнего электрического поля. Полученные данные были описаны в рамках предложенной термодинамической модели.

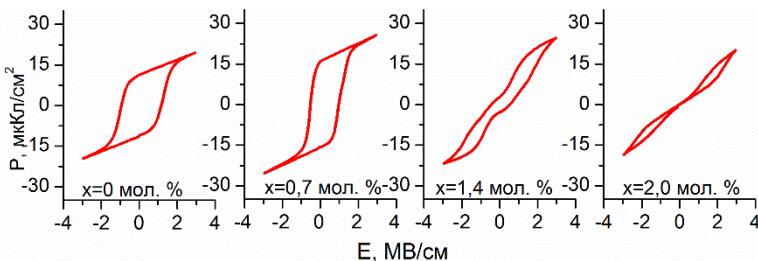


Рисунок 3 Петли поляризационного гистерезиса плёнок  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2)_{1-x}$

Раздел 4.3 посвящен более подробному изучению плёнки  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  с  $x=0,7$  мол. %. Поскольку данная плёнка демонстрирует максимальную величину  $2P_r$  в пробуждённом состоянии, а также сниженные примерно на 30% коэрцитивные поля, она может представлять интерес для устройств памяти FeRAM. Эксперименты показали, что скорость переключения между поляризованными состояниями данной плёнки не превышает 0,1 мкс, а изменение рабочего напряжения с 2,0 В до 3,5 В приводит к росту  $2P_r$  в насыщенном состоянии с 26 до 35 мкКл/см<sup>2</sup>. Также было показано, что добавление оксида лантана привело к существенному снижению токов утечек, что позволило увеличить достижимый ресурс переключений ( $>10^{11}$ ) без наличия усталости (рисунок 4). Кроме того, специфическая процедура кристаллизации существенно ослабила эффект пробуждения.

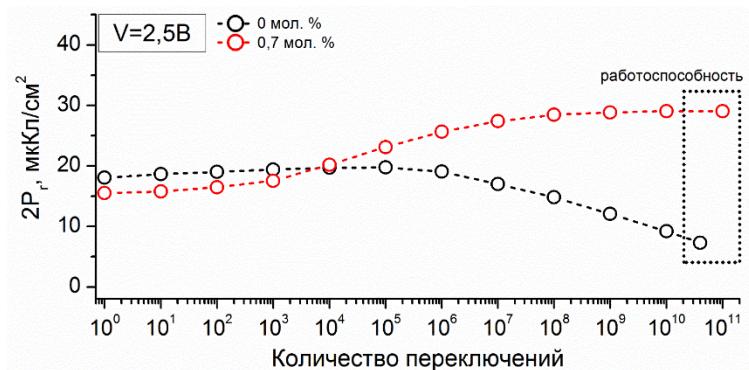


Рисунок 4 Величины  $2P_r$  плёнок  $Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  и  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  с  $x=0,7$  мол. % как функции количества переключений

Однако снижение коэрцитивных полей негативно сказалось на длительности хранения поляризованного состояния. Оказалось, что импринт в сторону нулевых коэрцитивных полей, вызванный хранением при повышенных температурах, вызывал автоматическую деполяризацию материала при снятии поля. Напротив, в случае нелегированной плёнки  $Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  импринт привёл к нехватке рабочего напряжения для полной переполяризации материала за счёт высоких коэрцитивных полей. Таким

образом, плёнки  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  демонстрируют достаточный потенциал для создания устройств FeRAM на их основе, однако, необходим ряд дальнейших мероприятий по улучшению комплекса их функциональных свойств.

В разделе 4.4 представлены экспериментальные данные, посвященные возможности использования плёнок  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  для электростатических конденсаторов. Было показано, что плёнка, содержащая 2,0 мол. %  $La_2O_3$ , демонстрирует наибольшую плотность запасаемой энергии ( $ESD \approx 50 \text{ Дж/см}^3$ ) и наибольшую эффективность ( $\approx 70\%$ ) за счёт индуцированного полем т-о фазового перехода (рисунок 5).

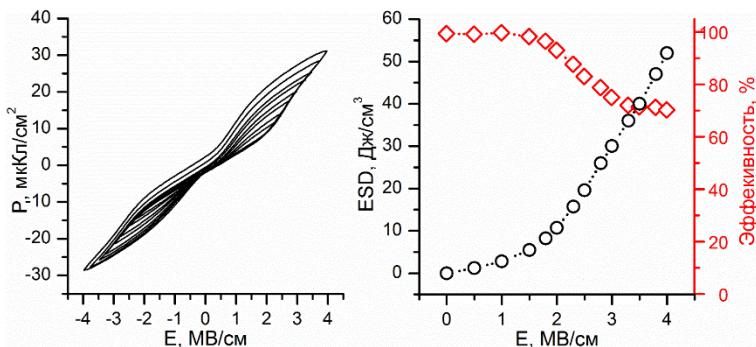


Рисунок 5 Петли поляризационного гистерезиса (а) плёнки  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  с  $x=2,0$  мол. %, измеренные в различных диапазонах развёртки напряжённости электрического поля; Величины  $ESD$  и эффективности (б) как функции напряжённости поля

Данная плёнка продемонстрировала исключительно высокую стойкость к электрическому пробою (не менее  $10^9$  циклов при  $V=4,0 \text{ В}$ ) благодаря более чем на два порядка сниженным токам утечек по сравнению с нелегированной плёнкой. Несмотря на то, что после первых  $10^6$  циклов зарядки/разрядки материал начал демонстрировать признаки деградации, это сопровождалось дальнейшим повышением эффективности вплоть до 80%. Также данный материал продемонстрировал работоспособность при температурах вплоть до  $150^\circ\text{C}$ , что сопровождалось ростом  $ESD$  до  $55 \text{ Дж/см}^3$  вкупе с повышением эффективности до 85%, связанными с повышением

термодинамической стабильности *t*-фазы. Проведенные эксперименты подтвердили, что плёнка  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  с  $x=2,0$  мол. % является перспективным кандидатом в функциональные слои электростатических конденсаторов, поскольку продемонстрировала комплекс необходимых параметров ( $ESD \approx 50$  Дж/см<sup>3</sup> с эффективностью не менее 70%, ресурс не менее  $10^9$  циклов) на общемировом уровне, однако была создана в рамках полностью АСО концепции при температурах не более 400°C.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Установлена зависимость химико-структурных и электрических характеристик рутений-содержащих слоёв, полученных в  $Ru(EtCp)_2/O^*$  АСО процессе, заключающаяся в образовании оксида рутения при низких (200-260°C) и металлического рутения при высоких (300-340°C) температурах;
2. Разработан радикало-стимулированный  $TiCl_4/NH_3$  процесс, позволяющий получать сверхтонкие ( $\leq 3$  нм) сплошные плёнки TiN при температуре 320°C;
3. Установлена зависимость структурных и сегнетоэлектрических свойств плёнок  $(La_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$  с  $x=1$  мол. % от температуры быстрого термического отжига, заключающаяся в нарастании с температурой количества орторомбической *oIII*-фазы и в росте величины остаточной поляризации  $2P_r$  от 20 мкКл/см<sup>2</sup> при 400°C до 27 мкКл/см<sup>2</sup> при 500°C;
4. Установлена зависимость кристаллической структуры плёнок трёхкомпонентной  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  системы от состава ( $x$ ) в диапазоне 0-2 мол. %, заключающаяся в переходе от *oIII*-фазы к *t*-фазе, сопровождаемом превращением сегнетоэлектрика ( $x=0,7$  мол. %) в индуцированный полем сегнетоэлектрик при  $x>1,0$  мол. %;
5. Разработана и апробирована концепция полностью АСО процессов для получения как металлических (TiN/Ru), так и сегнетоэлектрических слоёв структуры металл-сегнетоэлектрик-металл, в том числе, с эффектом самокристаллизации СЭ слоя при нанесении верхней металлизации;
6. Установлена зависимость энергозапасающих свойств плёнок тройной  $(La_2O_3)_x(Hf_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{1-x}$  системы от состава ( $x$ ) в диапазоне 0-2 мол. %, заключающаяся в росте плотности запасаемой энергии с 22 Дж/см<sup>3</sup> до 50 Дж/см<sup>3</sup> и росте эффективности с 40% до 70% при увеличении  $x$  от 0 до 2 мол. %.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. M. G. Kozodaev, Y. Y. Lebedinskii, A. G. Chernikova, S. N. Polyakov, A. M. Markeev. «Low temperature plasma-enhanced ALD TiN ultrathin films for Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-based ferroelectric MIM structures», *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 214(6), № 1700056 (2017)
2. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, E. V. Korostylev, M. H. Park, U. Schroeder, C. S. Hwang, A. M. Markeev. «Ferroelectric properties of lightly doped La:HfO<sub>2</sub> thin films grown by plasma-assisted atomic layer deposition», *Applied Physics Letters* 111, 132903 (2017)
3. A. G. Chernikova, M. G. Kozodaev, D. V. Negrov, E. V. Korostylev, M. H. Park, U. Schroeder, C. S. Hwang, A. M. Markeev. «Improved Ferroelectric Switching Endurance of La-Doped Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Thin Films», *ACS Applied Materials and Interfaces* 10(3), pp. 2701-2708 (2018)
4. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, R. R. Khakimov, M. H. Park, A. M. Markeev, C. S. Hwang. «La-doped Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films for high-efficiency electrostatic supercapacitors» *Applied Physics Letters* 113, 123902 (2018)
5. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, E. V. Korostylev, M. H. Park, R. R. Khakimov, C. S. Hwang, A. M. Markeev. «Mitigating wakeup effect and improving endurance of ferroelectric HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films by careful La-doping» *Journal of Applied Physics* 125, 034101 (2019)
6. M. G. Kozodaev, Y. Y. Lebedinskii, A. G. Chernikova, E. V. Korostylev, A. A. Chouprik, R. R. Khakimov, A. M. Markeev, C. S. Hwang. «Temperature controlled Ru and RuO<sub>2</sub> growth via O\* radical-enhanced atomic layer deposition with Ru(EtCp)<sub>2</sub>» *The Journal of Chemical Physics* 151, 204701 (2019)

**СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

- [1] A. Navrotsky. Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations // *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, No. 19, pp. 1883–1890 (2005)
- [2] R. Materlik, C. Kunnen, and A. Kersch. The origin of ferroelectricity in  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ : A computational investigation and a surface energy model // *J. Appl. Phys.*, Vol. 117, No. 13, p. 134109 (2015)
- [3] 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. Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin  $\text{HfO}_2$ -Based Films // *Advanced Materials*, Vol. 27, No. 11, pp. 1811–1831 (2015)
- [4] J. Robertson and R. M. Wallace. High-K materials and metal gates for CMOS applications // *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 88, pp. 1–41 (2015)
- [5] A. J. M. Mackus, J. R. Schneider, C. Macisaac, J. G. Baker, and S. F. Bent. Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review // *Chemistry of Materials*, Vol. 31, No. 4, pp. 1142–1183 (2019)
- [6] F. Ali, X. Liu, D. Zhou, X. Yang, J. Xu, T. Schenk, J. Müller, U. Schroeder, F. Cao, and X. Dong. Silicon-doped hafnium oxide anti-ferroelectric thin films for energy storage // *J. Appl. Phys.*, Vol. 122, No. 14, p. 144105 (2017)
- [7] Z. Fan, J. Chen, and J. Wang. Ferroelectric  $\text{HfO}_2$ -based materials for next-generation ferroelectric memories // *Journal of Advanced Dielectrics*, Vol. 6, No. 2, p. 1630003 (2016)