

УДК 539.23;621.793.18

ПОЛУЧЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ГАФНИЯ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. В. А. Лузанов

*Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН,
пл. Введенского, 1, Фрязино, Московская обл., 141190 Российская Федерация
E-mail: valery@luzanov.ru*

Поступила в редакцию 07.07.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 25.07.2024 г.

Методом магнетронного распыления получены пленки оксида гафния, содержащие нецентросимметричную орторомбическую фазу, способную к спонтанной поляризации. Показано, что наличие бомбардировки отрицательными ионами кислорода способствует формированию орторомбической фазы.

Ключевые слова: пленки оксида гафния, сегнетоэлектрики, орторомбическая фаза

DOI: 10.31857/S0033849424100106, **EDN:** HPSBDR

В последние годы создание пленок оксида гафния (HfO_2) методом магнетронного распыления стало важной темой в микроэлектронике, особенно для разработки высокопроизводительных полевых транзисторов с металлическим затвором. Оксид гафния привлекает внимание благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости и широкой запрещенной зоне, что делает его отличным кандидатом для использования в качестве диэлектрика в интегральных микросхемах. Недавнее открытие сегнетоэлектричества в простых оксидах на основе HfO_2 возродило интерес к сегнетоэлектрической памяти [1–5]. HfO_2 уже используется в технологической линейке кремниевого производства, что облегчает интеграцию новых сегнетоэлектрических структур в существующие производственные процессы. Кроме того, использование HfO_2 вместо традиционных перовскитных структур может снизить экологический ущерб и стоимость производства, так как HfO_2 более доступен и менее токсичен. Исследования сегнетоэлектрических пленок HfO_2 открывают новые направления для разработки устройств с улучшенными характеристиками, такими как низкое энергопотребление и высокая скорость переключения. В целом, ис-

следование сегнетоэлектрических пленок оксида гафния является ключевым для достижения прогресса в области нанoeлектроники и разработки нового поколения электронных компонентов. Это направление обещает значительные технологические прорывы в ближайшем будущем.

Спустя десять лет после первого обнаружения сегнетоэлектричества в поликристаллических пленках HfO_2 , интерес к этому материалу значительно возрос, и сегнетоэлектрические оксиды вновь стали ключевыми в индустрии памяти. Прилагаются значительные усилия для изучения и контроля сегнетоэлектрических свойств тонких пленок HfO_2 , поскольку именно от свойств зависит перспектива их использования в энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти. Было установлено, что легирование HfO_2 различными элементами, такими как лантан, может стабилизировать нецентросимметричную орторомбическую фазу HfO_2 , способную к спонтанной поляризации.

В настоящее время для получения пленок оксида гафния используется ряд ключевых технологий, каждая из которых имеет свои особенности и применения.

Атомно-слоевое осаждение (atomic layer deposition — ALD): этот метод позволяет создавать высококачественные тонкие пленки с точным контролем толщины и состава [6]. Метод ALD основан на чередовании химических реакций газобразных прекурсоров с поверхностью подложки, что приводит к формированию слоя атом за атомом. Это обеспечивает равномерное покрытие даже сложных структур с высоким аспектным соотношением.

Плазма-стимулированное ALD: этот вариант ALD использует плазму для активации реакций осаждения, что позволяет проводить процесс при более низких температурах и с большей скоростью. Плазма-стимулированное ALD также может улучшить качество пленок за счет уменьшения дефектов и увеличения плотности материала [7].

Ионное травление: этот метод используется для модификации поверхности пленок и может приводить к генерации кислородных вакансий, которые играют важную роль в формировании сегнетоэлектрических свойств [8].

Добавление легирующих элементов, таких как лантан (La), может значительно улучшить сегнетоэлектрические свойства HfO_2 . Легирование позволяет стабилизировать нецентросимметричную орторомбическую фазу HfO_2 , которая необходима для достижения сегнетоэлектрического эффекта. Отжиг легированных пленок HfO_2 часто приводит к их кристаллизации в орторомбическую фазу, что улучшает сегнетоэлектрические свойства. Он может проводиться как в традиционных печах, так и с использованием быстрого термического отжига.

Для получения пленок оксида гафния мы использовали метод магнетронного распыления оксидной мишени в кислородосодержащей атмосфере. Метод магнетронного распыления обладает рядом преимуществ:

- покрытия, полученные этим методом, отличаются высокой равномерностью;
- пленки имеют низкую пористость, что важно для их электрических свойств;
- пленки обладают высокой адгезией к подложке, что обеспечивает их долговечность и надежность;
- метод позволяет наносить покрытия сложного состава, что расширяет их применение;
- метод подходит для нанесения покрытий на крупные подложки;
- метод осаждения относительно недорогой, что делает его доступным для широкого использования;
- метод позволяет работать при низких температурах подложки, что снижает риск повреждения материалов.

В данной работе для напыления пленок HfO_2 мы использовали лабораторную вакуумную установку, оборудованную, кроме стандартного магнетрона, оригинальным магнетронным распылительным устройством [9], которое обеспечивает более однородное распыление используемой мишени, а также повышенный уровень ионной бомбардировки растущей пленки отрицательными ионами кислорода. Как известно [10], при использовании метода реактивного магнетронного распыления для получения оксидных пленок подложка во время напыления испытывает бомбардировку отрицательными ионами кислорода. При этом интенсивность такой бомбардировки меняется в зависимости от места расположения подложки относительно распыляемой мишени. Это обусловлено тем, что максимальная плотность ионов кислорода в плазме находится в области, где векторы магнитного и электрического полей перпендикулярны друг другу.

Перед началом процесса напыления камера откачивалась до предельного давления в 10^{-6} мбар, чтобы исключить присутствие загрязняющих газов и паров, которые могут негативно повлиять на качество пленки. После достижения необходимого вакуума в камеру напускали газы до рабочего давления в 3×10^{-3} мбар, используя смесь аргона с кислородом в соотношении 10:1. Аргон служит ионизирующим газом, который при взаимодействии с мишенью из оксида гафния позволяет осаждать материал на подложку. Кислород добавляется для компенсации его потери в процессе распыления, что критически важно для сохранения стехиометрии оксида гафния. Для зажигания разряда на мишени использовался высокочастотный блок питания на частоте 13.56 МГц. Подводимая мощность в 100 Вт обеспечивала достаточную энергию для осаждения пленки со скоростью около 0.2 мкм/ч.

Анализ структуры пленок оксида гафния проводили с использованием модернизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, работающего по схеме Брегга—Брентано. Используемое рентгеновское излучение имело длину волны $\lambda = 0.15406$ нм. Для выделения из спектра излучения линии $K\alpha_1$ применялся кварцевый монохроматор.

Для идентификации рефлексов на полученных дифрактограммах использовалась открытая кристаллографическая база данных COD-Inorg REV214414.

Для выявления влияния кислородной бомбардировки на структуру получаемых пленок оксида гафния напыление проводилось с использованием стандартного магнетрона и оригинального магнетронного распылительного устройства.

На рис. 1 приведена дифрактограмма пленки оксида гафния, полученной с использованием штатного магнетрона.

Все наблюдаемые дифракционные линии можно отнести к моноклинной фазе HfO_2 .

На рис. 2 приведена дифрактограмма пленки оксида гафния, выращенной с использованием оригинального магнетронного распылительного устройства при аналогичных технологических параметрах.

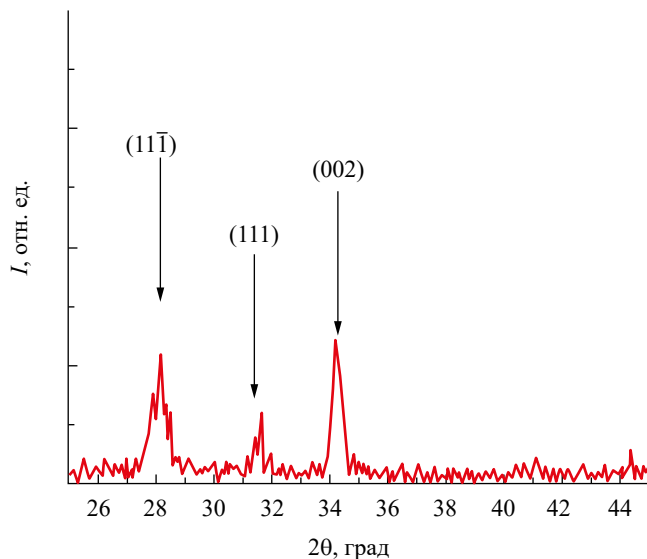


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленки HfO_2 , осажденной при использовании стандартного планарного магнетрона.

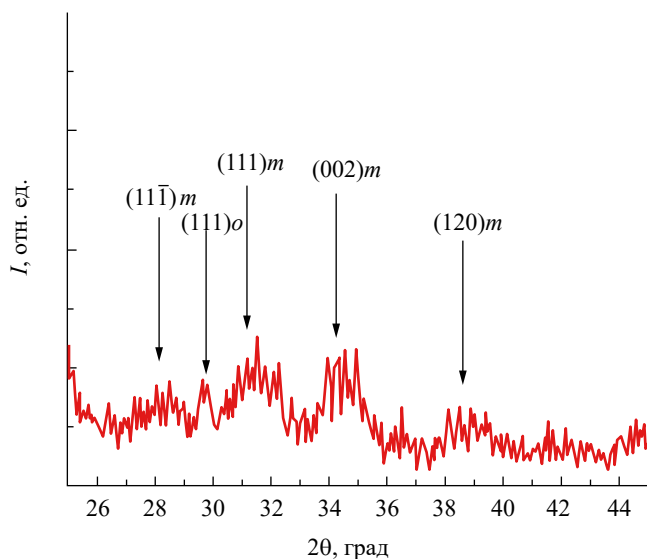


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма пленки HfO_2 , осажденной при использовании оригинального магнетронного распылительного устройства: стрелками отмечены моноклинные фазы (*m*) и орторомбическая (*o*).

Видно, что на дифрактограмме, приведенной на рис. 2, присутствуют рефлексы как от моноклинной, так и орторомбической фаз оксида гафния. Стрелками показаны индексы Миллера плоскостей отражения. Соотношение интенсивностей пиков, соответствующее величинам, приведенным в базе данных, указывает на то, что в полученных пленках отсутствует какая-либо преимущественная ориентация. Значительная ширина линий свидетельствует о мелкозернистой структуре полученных пленок.

Средний размер областей когерентного рассеяния рассчитывали по формуле Шеррера. В первом случае средний размер областей когерентного рассеяния, обычно коррелирующего со средним размером зерна в пленке, составил 10 нм. Во втором случае он вдвое меньше.

Таким образом, получено еще одно подтверждение, что бомбардировка растущей пленки отрицательными ионами кислорода приводит к деформации кристаллической решетки. В результате уменьшается средний размер зерна и появляются условия для образования орторомбической фазы, способной к спонтанной поляризации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schenk T., Pešić M., Slesazek S. et al. // Reports on Progress in Physics. 2020. V. 83. № 8. P. 086501.
2. Kim Min-Kyu, Kim Ik-Jyae, Lee Jang-Sik // Sci. Adv. 2021. V. 7. № 3. P. 1.
3. Mikolajick T., Schroeder U., Slesazek S. // IEEE Trans. 2020. V. ED-67. № 4. P. 1434.
4. Park J. Y., Yang K., Lee D. H. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 24. P. 240904.
5. Mikolajick T., Slesazek S., Park M. H., Schroeder U. // MRS Bull. 2018. V. 43. № 5. P. 340.
6. Перевалов Т. В., Гриценко В. А., Гутаковский А. К., Просвири И. П. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. № 2. С. 112.
7. Горшков Д. В., Закиров, Е. Р., Сидоров Г. Ю. и др. // Изв. вузов. Физика. 2023. Т. 66. № 6. С. 111.
8. Соколов А. А., Овчинников А. А., Лысенков К. М. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 7. С. 131.
9. Лузанов В. А. Магнетронное распылительное устройство. Патент РФ на изобретение № 2761900. Опубл. офиц. бюл. «Изобретения. Полезные модели». № 35 от 13.12. 2021.
10. Лузанов В. А., Алексеев С. Г., Ползикова Н. И. // РЭ. 2018. Т. 63. № 9. С. 1015.

PRODUCTION OF FERROELECTRIC HAFNIUM OXIDE FILMS BY MAGNETRON SPUTTERING

V. A. Luzanov

*Fryazino Branch Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS,
Vvedenskii Squar. 1, Fryazino, Moscow Region, 141190 Russian Federation*

E-mail: valery@luzanov.ru

Received July 7, 2024, revised July 15, 2024, accepted July 25, 2024

Hafnium oxide films containing a non-centrosymmetric orthorhombic phase capable of spontaneous polarization were obtained by magnetron sputtering. It was shown that the presence of bombardment with negative oxygen ions promotes the formation of the orthorhombic phase.

Keywords: hafnium oxide films, ferroelectrics, orthorhombic phase