

ЕФЕКТИ ПАМ'ЯТІ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ГАФНІЮ, ЛЕГОВАНОГО ГЕРМАНІЄМ

Методами інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіювання світла досліджено вплив режимів термічних обробок на трансформацію оптичних та структурних властивостей шарів оксиду гафнію, легovanого германієм, одержаних методом магнетронного напилення. Показано, що при обробках відбувається розділ фаз та утворення нанокристалітів германію. Продемонстровано ефекти пам'яті, які зумовлені присутністю нанокристалітів германію. Визначено оптимальні технологічні умови, що сприяють одержанню максимального ефекту пам'яті.

Ключові слова: діелектрики, легування, розділ фаз, кластери, ефект пам'яті.

Вступ

Великий інтерес до наноструктурних матеріалів на основі кремнію і германію зумовлений появою нових властивостей цих матеріалів при зменшенні їхніх розмірів до декількох нанометрів [1]. Більшість зусиль було сконцентровано на вивченні властивостей кластерів кремнію (Si-нк), вбудованих у матрицю SiO_2 , а пізніше – кластерів германію (Ge-нк) у матриці SiO_2 . Було продемонстровано ефективну люмінесценцію таких матеріалів за кімнатної температури, зумовлену квантово-розмірними ефектами в напівпровідникових кластерах [2–6]. Крім цього, було показано, що їх використання в елементах пам'яті надає можливість зменшити час запису та зчитування інформації, а також збільшити строк роботи приставів та зменшити втрати при збереженні інформації.

Додатковою перевагою кремнію та германію є те, що вони є нетоксичними і екологічно чистими, завдяки чому можуть замінити токсичні матеріали типу A_2B_6 у напівпровідникових оптоелектронних пристроях, оптичних схемах та дисплеях. Проте широкому застосуванню Si-нк- SiO_2 та Ge-нк- SiO_2 для створення світловипромінюючих діодів, сонячних елементів, інтегрованих пристроїв флеш-пам'яті та ін. перешкоджають певні недоліки оксиду кремнію. Наприклад, велика ширина забороненої зони SiO_2 ($E_g = 9$ eV) зумовлює високі бар'єри для проходження струму та спричиняє низьку ефективність електролюмінесценції. З іншого боку, сучасна мікроелектроніка висуває вимоги щодо зменшення фізичних розмірів елементів інтегральних схем. Проте низька діелектрична стала оксиду кремнію ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$) унеможливує його застосування як надтонкого

діелектрика внаслідок наявності структурних дефектів, які призводять до великих струмів витоку. Тому подальша мініатюризація приставів стимулює пошук нових матеріалів, які можуть забезпечити їх ефективне застосування в опто- та мікроелектроніці.

Відомо, що одним із найпоширеніших методів одержання Si- або Ge-нк у матриці оксиду кремнію є термічно стимульований розпад нестехіометричних твердих розчинів SiO_x або GeSiO_x . Нещодавно було показано, що Si-нк можуть бути сформовані також у матриці HfO_2 завдяки термостимульованому розпаду SiHfO_x . При цьому формування нанокристалів кремнію в HfO_2 відбувається при менших температурах, ніж у SiO_2 . Було показано також, що основним механізмом розпаду є спінодальний розпад.

Було встановлено два основних механізми формування Si-нк у матриці SiO_2 в процесі термостимульованого перетворення нестехіометричного оксиду кремнію, SiO_x . Перший із них передбачає, що в SiO_x під дією термічного впливу відбувається утворення зародків Si-нк, зростання їхніх розмірів за рахунок дифузії атомів Si (так званий процес дифузійного росту) та подальша кристалізація. Іншим механізмом є спінодальний розпад, який спостерігається в сильнолегованих матеріалах. Він базується на швидкому термоактивованому розпаді нестехіометричного SiO_x , спричиненого флуктуаціями хімічного складу, близькими до складу кінцевих компонентів.

Слід зазначити, що дослідженню систем Ge-нк- SiO_2 було приділено меншу увагу. Проте Ge має більший борівський радіус екситону (24 нм) в порівнянні з Si (6 нм) [2], меншу ширину забороненої зони, більшу рухливість носіїв, низьку температуру утворення Ge-нк та їх

кристалізації, а також від'ємний розрив зони провідності по відношенню до зони провідності Si підкладки, що є важливим для збереження заряду. Системи Ge-нк-SiO₂ демонструють більш помітні ефекти пам'яті при меншій напрузі програмування на відміну від Si-нк-SiO₂ матеріалів [7]. Тому очевидно, що германій має технологічні переваги над кремнієм, а дослідження матеріалів на основі діелектриків, легованих германієм, є актуальним.

В останні роки виникла потреба в пошуку нових матеріалів як матриці для Si- та Ge-нк. Через низьку діелектричну сталу оксиду кремнію ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$) його використання набуває певних обмежень з точки зору мініатюризації мікроелектронних приладів. Виникнення великих струмів витоку при товщині діелектрика меншій за 1 нм унеможливує подальшу мініатюризацію.

З точки зору електричних та оптичних властивостей, діелектрики з високою діелектричною сталюю («high-k» діелектрики), як-от HfO₂ ($\epsilon_{\text{HfO}_2} = 16$), ZrO₂ ($\epsilon_{\text{ZrO}_2} = 16$), Al₂O₃ ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9$), Si₃N₄ ($\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7$) та інші, демонструють низьку переваг над оксидом кремнію [8]. По-перше, значно вища діелектрична стала дозволяє одержати меншу еквівалентну товщину діелектрика при його більшій фізичній товщині. По-друге, більший показник заломлення ($n_{\text{HfO}_2} = 1.96$, $n_{\text{ZrO}_2} = 1.95$, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.73$, $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2.01$ на 1.95 eV), ніж у SiO₂, дає змогу покращити просторове обмеження світла в зазначених матеріалах та зменшити втрати енергії при його поширенні в середовищі.

Слід зазначити, що Si-нк та Ge-нк, вбудовані в HfO₂ або Al₂O₃, привернули увагу дослідників нещодавно [9; 10]. Було продемонстровано принципову можливість їх утворення при термоактивованому розпаді відповідних твердих розчинів, а також одержано фотолюмінесценцію та ефекти пам'яті в таких системах [11; 12]. Водночас механізми утворення напівпровідникових нанокристалів у «high-k» діелектриках та фактори, що відповідають за ці процеси, не є остаточно з'ясованими.

Існує невелика кількість робіт, у яких такі процеси було досліджено для певних хімічних складів матеріалів. При цьому найбільшу увагу було приділено нестехіометричним HfSiO_x і ZrSiO_x завдяки не тільки їхній високій діелектричній сталій, а й їхній структурній стабільності при прямому контакті з кремнієм. Було висловлено припущення, що процеси термоактивованого розпаду в цих матеріалах відрізняються від згаданих вище, що зумовлено

залежністю формування твердого розчину від вмісту компонентів та ступеня іонності кінцевої діелектричної матриці. Таким чином, «high-k» матеріали з вбудованими напівпровідниковими нанокластерами та нанокристалітами потребують подальшого вивчення, зокрема, потребують з'ясування механізму формування нанокристалів та впливу ступеня іонності кінцевої матриці на ці процеси, а також визначення шляхів контролю параметрів цих матеріалів.

Слід зазначити, що, на відміну від структур на основі нанокластерів кремнію, вбудованих у матрицю SiO₂ [13; 14], Al₂O₃ [9] або HfO₂ [15; 16], а також структур на основі Ge-нк-SiO₂, дослідження матеріалів Al₂O₃ та HfO₂, легованих германієм, є маловідомими. Це пов'язано з певними труднощами, що виникають при виготовленні таких структур (наприклад, формування двофазної системи оксидів замість однорідної матриці твердого розчину при напиленні шарів [17]), а також із проблемами щодо утворення самих кластерів кремнію або германію при термічних обробках, коли відбувається не утворення цих кластерів за рахунок надлишкового кремнію або германію, а їх поступове окислення [18].

Як зазначалося вище, основні зусилля дослідників були сконцентровані на вивченні шарів оксиду кремнію, легованих кремнієм (тобто субоксидів, SiO_x), а пізніше – шарів, легованих германієм. Вони вважаються вихідним матеріалом для отримання квантово-розмірних світловипромінюючих структур шляхом високотемпературного відпалу в інертній атмосфері. Тому основні ідеї щодо механізмів формування напівпровідникових кластерів було розвинуто для систем Si-SiO₂, а потім перенесено на системи Ge-SiO₂.

Формування Ge-нк набагато складніше, ніж Si-нк, оскільки GeO₂ є менш термодинамічно стабільним, ніж SiO₂, що призводить до утворення більшої кількості дефектних станів.

Спінодальний розпад переважно описують у вигляді утворення концентраційних хвиль із дуже малою амплітудою, тобто на початковій стадії спінодального розпаду у твердому розчині повинні бути присутні періодично розміщені виділення розмірами 5–8 Å з дуже малою концентрацією [19].

Дослідження процесів утворення кластерів германію в оксиді гафнію є також нечисленними. HfO₂ є ізовалентним оксидом до GeO₂, що сприяє утворенню твердого розчину (GeO₂)_x(HfO₂)_{1-x}. Але серед небагатьох повідомлень про такі

системи основна увага була до вивчення германату гафнію (HfGeO_4), в якому не спостерігалось утворення кластерів германію.

Таким чином, на підставі сказаного вище можна зробити висновок, що вдосконалення технології одержання кластерів германію в матриці HfO_2 , а також визначення умов, що дозволяють контролювати структурні, оптичні та електричні властивості матеріалів, поряд зі з'ясуванням механізмів ФЛ, є також актуальними.

При виготовленні матеріалів, що містять нанокристаліти, потрібно брати до уваги те, що їх утворення супроводжується виникненням станів на інтерфейсі кристаліт/матриця, кількість яких може суттєво впливати на властивості матеріалів. Крім цього, слід також брати до уваги існування станів, розташованих на межі поділу шар/підкладка. На відміну від інших пасток, розташованих у матриці оксиду (фіксованих і рухливих зарядів оксиду), стани на інтерфейсі шар/підкладка значною мірою впливають на електричні властивості таких структур. Відомо, що найкращим інтерфейсом є Si/SiO_2 інтерфейс, кількість станів на якому не перевищує 10^{12} станів/см². Тому при розробленні альтернативних діелектриків потрібно враховувати цю характеристику.

Як було згадано вище, оксид гафнію має переваги над оксидом кремнію, що зумовлює його використання в сучасних мікроелектронних приладах. Проте кристалічна структура цього матеріалу суттєво залежить від технологічних умов осадження та відпалу, а також від товщини шару.

Відомо, що ультратонкі (кілька нанометрів) аморфні шари оксиду гафнію перетворюються в полікристалічні шари з моноклінною фазою при збільшенні їхньої товщини [20]. Оскільки аморфні шари мають значні переваги над полікристалічними з погляду електричних властивостей, постає питання щодо розроблення підходів одержання аморфних шарів та стабілізації їхньої структури. Теоретично було показано, що діелектрична проникність оксиду гафнію може бути значно збільшена завдяки його легуванню кремнієм або германієм [21]. Крім цього, було зроблено припущення, що обидві домішки дозволяють стабілізувати аморфну структуру оксиду гафнію.

У цій роботі буде показано роль германію в трансформації структурних, оптичних та електричних властивостей шарів HfO_2 , а також у процесах розпаду твердого розчину та утворенні нанокристалітів.

Методика експерименту

Всі досліджені матеріали були виготовлені методом магнетронного напилення на пластини кремнію або кварцу (рис. 1). При цьому напилення проводилося одночасно на обидва типи підкладок для одержання коректної інформації щодо еволюції структурних та оптичних параметрів шарів. Безпосередньо перед напиленням шарів усі підкладки піддавалися процедурі очищення, яка передбачає ультразвукове очищення протягом 20 хв у дистильованій воді та етанолі з подальшим сушінням у потоці азоту.

Шари Ge-HfO_2 були одержані при розпиленні мішені HfO_2 (99,9%), поверхня якої була вкрита каліброваними дисками Ge (99,9%). Вміст надлишкового германію в шарах змінювався від 0 ат. % до 40 ат. % за рахунок зміни кількості дисків, розташованих на поверхні мішені.

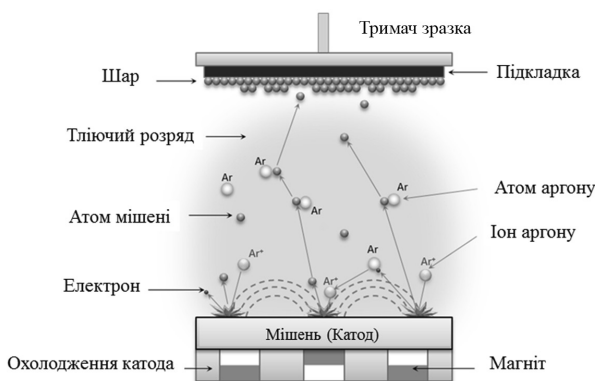


Рис. 1. Схематичне зображення методу магнетронного напилення тонких шарів

Плівки наносилися на підкладку кремнію або кварцу при температурі 100 °С в плазмі чистого аргону, при густині потужності 0,74 Вт/см². Швидкість напилення шарів становила 4,1 нм/хв, час напилення вибирався так, щоб одержати необхідну товщину шару. Крім легованих шарів HfO_2 , в роботі були виготовлені та досліджені шари нелегованого оксиду гафнію, при розпиленні подібної мішені HfO_2 (99,9%) при згаданих вище умовах.

Слід зазначити, що товщина шарів, одержаних цим методом, є однаковою по всій площині підкладки. Максимальний діаметр підкладок, які використовувалися для одержання шарів, становив 5,4 см. Після нанесення шарів кожна підкладка була розділена на зразки розмірами 1×1 см². Термічна обробка зразків проводилася в стандартній печі в потоці азоту при температурі $T_A = 400\text{--}1100$ °С та часі $t_A = 1\text{--}60$ хв.

Дослідження шарів проводилося методами комбінаційного розсіяння світла (КРС) та

інфрачервоного поглинання (ІЧ), а також ємнісними методами для визначення механізмів розділу фаз та формування нанокластерів германію в шарах, а також з'ясування механізмів випромінювання світла в цих матеріалах.

Вимірювання спектрів КРС у цій роботі проводилося за допомогою спектрометра Jobin-Yvon T-64000, оснащеного аргоновим лазером. Довжина хвилі збудження була 488 нм, а густина потужності лазерного світла становила $0,14 \text{ мВт/см}^2$ для запобігання лазерному нагріванню зразків. Спектральна роздільна здатність спектрометра була не меншою ніж $0,15 \text{ см}^{-1}$. Спектри ІЧ поглинання вимірювалися за допомогою спектрометра Thermo Nicolet Nexus 750 в діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 1 см^{-1} за кімнатної температури. Дослідження електричних властивостей структур проводилося залежно від умов відпалу. Алюмінієві електричні контакти наносилися на відпалені зразки методом термічного випаровування і потім додатково відпалювалися при $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Слід зазначити, що така додаткова обробка не призводить до суттєвої трансформації структури. Дослідження електричних властивостей структур проводилося за допомогою імпеданс-аналізатора HP 4192A. Вольт-фарадні характеристики вимірювалися на частотах $10 \text{ кГц} - 1 \text{ МГц}$. Усі дослідження проводилися за кімнатної температури.

Результати та їх обговорення

Еволюція спектрів інфрачервоного поглинання

Еволюція хімічних властивостей зразків при відпалах вивчалася за допомогою інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії. Вимірювання спектрів ІЧ поглинання проводилося при нормальному падінні світла, а також під кутом Брюстера (65°), що дає змогу виявити додаткові смуги коливань, які не спостерігаються або мають малу інтенсивність при нормальному падінні світла.

Слід зазначити, що інтерпретація спектрів ІЧ поглинання зразків Ge-HfO₂ має певні труднощі. Це зумовлено невеликою кількістю робіт, присвячених вивченню таких матеріалів із різним рівнем легування. Серед них більшу увагу було приділено германату гафнію (HfGeO₄) [22; 23]. Тому для наших зразків інтерпретацію спектрів ІЧ поглинання буде проведено за допомогою порівняння спектрів, отриманих для нелегованих та легованих германієм шарів оксиду гафнію однакової товщини, а також із даними, що відомі для GeO₂ [24; 25].

Відомо, що смуги коливань, зумовлених германієм, які спостерігаються при $850\text{--}880 \text{ см}^{-1}$ та $500\text{--}550 \text{ см}^{-1}$, обумовлені коливанням розтягу та вигину Ge-O-Ge групи, відповідно. Спектральне положення цих смуг залежить від ступеня кристалічності оксиду германію, а також від вмісту кисню [26; 27]. При надлишку кисню спектральне положення максимуму валентної моди змінюється від 750 см^{-1} до 870 см^{-1} , що відповідає аморфному GeO₂ [26; 27].

На рис. 2 наведено спектри ІЧ поглинання нелегованого та легованого германієм зразків, а також їх трансформацію при термічних обробках. Можна бачити, що спектри невідпалених та відпалених при $T_A < 800 \text{ }^\circ\text{C}$ зразків містять широку смугу в спектральному діапазоні $460\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ з плечем близько 820 см^{-1} (рис. 2, а).

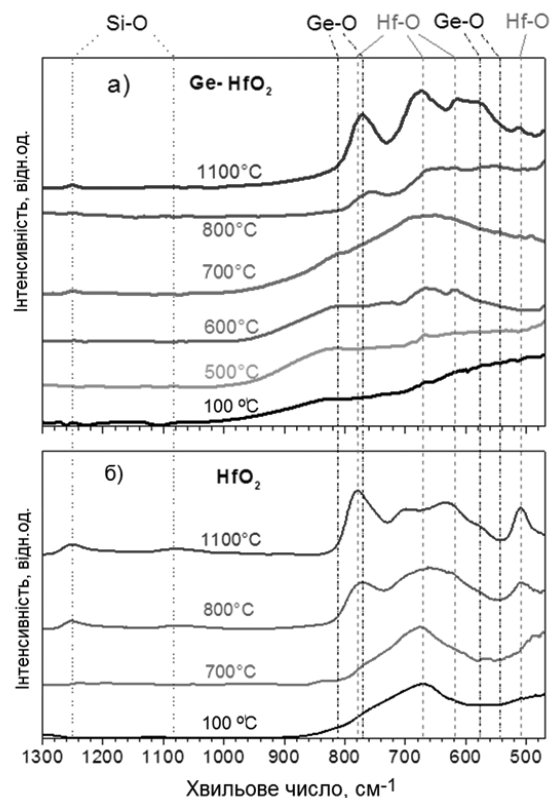


Рис. 2. Еволюція спектрів ІЧ поглинання шарів Ge-HfO₂ (а) і HfO₂ (б) при відпалах. Кут падіння світла збудження – 65° , час відпалу – 15 хв

ІЧ-спектри чистих шарів HfO₂ містять коливальні смуги в діапазоні $570\text{--}880 \text{ см}^{-1}$ з максимумом поблизу $670\text{--}680 \text{ см}^{-1}$ і збільшення інтенсивності в бік менших хвильових чисел до 480 см^{-1} (рис. 2, б). Порівняння спектрів зразків, легованих германієм, зі спектрами чистих зразків HfO₂ дає підстави вважати, що плече поблизу 820 см^{-1} зумовлено присутністю Ge в матриці оксиду гафнію. Проте ця смуга зсунута в бік

менших хвильових чисел по відношенню до положення, характерного для стехіометричного Ge-O-Ge (870 см^{-1}). Це може бути зумовлено заміщенням іона Ge іоном Hf, що приводить до утворення Ge-O-Hf зв'язків.

Додатковий доказ зв'язку смуги при 820 см^{-1} з Ge-O коливаннями може бути одержано при аналізі ІЧ-спектрів потрійних сполук на основі GeO_2 . У роботі [25] було показано, що положення піка Ge-O-Ge коливань розтягу зміщується в бік менших хвильових чисел при заміщенні одного іона Ge іоном домішки. Ще одним доказом на користь цього висновку можуть бути результати попередніх досліджень шарів HfO_2 , легованих кремнієм [28]. Було продемонстровано, що смуга коливань розтягу Si-O-Si зв'язків зсувається в бік менших хвильових чисел при заміщенні іона Si атомом Hf і утворенні Si-O-Hf зв'язків. Таким чином, можна зробити висновок, що для невідпалених зразків смуга поблизу 820 см^{-1} обумовлена утворенням Ge-O-Hf зв'язків.

Відпал при $T_A < 600\text{ }^\circ\text{C}$ не призводить до будь-якої помітної трансформації спектрів (рис. 2), що означає хімічну і структурну стабільність плівок. Подальше збільшення T_A до $700\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до підсилення смуги при 820 см^{-1} , а також до виникнення і зростання за інтенсивністю смуги при 680 см^{-1} . Остання обумовлена коливаннями Hf-O [28]. Оскільки хімічний склад плівок залишається незмінним, можна зробити висновок про те, що така трансформація ІЧ-спектрів пов'язана з процесом розділу фаз при термічних обробках.

ІЧ-спектри зразків, відпалених при $T_A = 700\text{ }^\circ\text{C}$, демонструють зростання інтенсивності смуги поблизу 680 см^{-1} , а також присутність плеча при 820 см^{-1} (рис. 2, а). Оскільки перша смуга зумовлена Hf-O зв'язками, збільшення внеску цих смуг у спектри ІЧ поглинання означає значний розділ фаз у Ge-HfO₂ плівках.

Порівняння цих спектрів зі спектрами чистих шарів HfO_2 , відпалених при аналогічних умовах, показує, що при термічних обробках моноклінна фаза HfO_2 в наших зразках не утворюється. Зазвичай про присутність моноклінної фази свідчить наявність двох смуг коливань у діапазоні $880\text{--}550\text{ см}^{-1}$ з максимумами поблизу 780 см^{-1} і 660 см^{-1} . Водночас аморфні і тетрагональні шари HfO_2 показують тільки одну широку смугу з максимумом поблизу 680 см^{-1} . Таким чином, можна зробити висновок, що в результаті розділу фаз у шарах Ge-HfO₂ може утворюватися тетрагональна фаза HfO_2 , якщо кристалізація цієї фази відбувається.

Збільшення температури відпалу до $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до появи смуги при 780 см^{-1} як у спектрах чистого HfO_2 , так і шарів Ge-HfO₂ (рис. 2). Ця смуга пов'язана з появою моноклінної фази. Проте для випадку HfGeO плівок наявність смуги поблизу $770\text{--}780\text{ см}^{-1}$ може бути пов'язана з внеском як моноклінної фази HfO_2 , так і фази GeO_2 [25]. Щодо останнього, присутність коливальної моди при 770 см^{-1} була продемонстрована для GeO_2 , збагачених киснем. Більше того, відпал при $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ зсуває цю інтенсивну смугу до 770 см^{-1} подібно до результатів, описаних у роботі [25], що призводить до її перекриття зі смугою при $770\text{--}780\text{ см}^{-1}$, яка відповідає коливанням Hf-O (рис. 2).

Інформація про процес поділу фаз у плівках Ge-HfO₂ може бути отримана при аналізі термодинамічних властивостей окремих фаз. Відомо, що зміна вільної енергії Гіббса для фаз GeO_2 і HfO_2 фаз становить $\Delta G_{\text{GeO}_2} = -111,8$ ккал/моль і $\Delta G_{\text{HfO}_2} = -260,1$ ккал/моль при 300 K , відповідно. Тому утворення фази HfO_2 в легованих шарах є термодинамічно вигідним. Було встановлено також, що реакція $\text{GeO}_2 + \text{Hf} \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{Ge}$ має негативну різницю в енергії, і, отже, суміш чистого Ge і HfO_2 має меншу вільну енергію Гіббса. У зв'язку з цим відпал шарів Ge-HfO₂ призводить до окислення Hf, утворення HfO_2 і видалення фази Ge. Це припущення було підтверджено вимірюванням спектрів КРС для зразків, описаних вище.

Спектри комбінаційного розсіювання

Спектри КРС невідпалених та відпалених плівок представлено на рис. 3. Асиметрична і широка смуга фононів першого порядку невідпалених зразків спостерігається при $293,9\text{ см}^{-1}$. Її напівширина дорівнює $\Delta\nu = 18\text{ см}^{-1}$. Обробка при $T_A = 600\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до зсуву цієї смуги в «блакитний» бік до $298,4\text{ см}^{-1}$, що супроводжується збільшенням інтенсивності сигналу і зменшенням напівширини $\Delta\nu$ (рис. 3, а). Подальше збільшення температури відпалу спричиняє додатковий «блакитний» зсув положення максимуму до $303,4\text{ см}^{-1}$, його розширення, а також зменшення інтенсивності сигналу (рис. 3, б). При цьому відбувається суттєве перекриття цієї смуги КРС зі смугою акустичного фонону Si, що спостерігається переважно поблизу 300 см^{-1} .

Оскільки прозорість шару зростає після відпалу при високих температурах, внесок кремнієвої підкладки в спектр КРС може бути значним. Це ускладнює ідентифікацію сигналу КРС

від Ge нанокристалітів із великими розмірами. Відомо, що напівширина смуг КРС об'ємного Ge (ТО фонон) і об'ємного Si (2ТА фонон) становить $\Delta\nu_{\text{TO-Ge}} = 3,6 \text{ см}^{-1}$ і $\Delta\nu_{\text{2TA-Si}} = 20 \text{ см}^{-1}$, відповідно [29; 30]. Проте в наших зразках, відпалених при $T_A = 700 \text{ °C}$ і 800 °C , напівширина сигналу становить $\Delta\nu = 28\text{--}30 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, б). Це означає, що внесок сигналу від нанорозмірного Ge до сигналу КРС залишається вагомим. Крім того, положення максимуму КРС зсувається в бік більших хвильових чисел (до $303,4 \text{ см}^{-1}$) на відміну від фононів об'ємного германію або кремнію (рис. 3, б). Таким чином, можна зробити висновок, що Ge нанокристаліти присутні в зразках, відпалених при $T_A \geq 700 \text{ °C}$, але вони перебувають під напругою стискування з боку матриці HfO_2 .

На основі даних КРС можна оцінити розміри германієвих нанокристалів за допомогою моделей, наведених у роботах [29; 30]. Для зразків, відпалених при $T_A = 610 \text{ °C}$, середній їх розмір становить $d_{\text{Ge-нк}} = 5 \text{ нм}$ ($\Delta\nu = 14 \text{ см}^{-1}$). Проте положення піка комбінаційного розсіювання спостерігається при $298,4 \text{ см}^{-1}$, що відповідає розміру $d_{\text{Ge-нк}} = 18 \text{ нм}$.

Ця невідповідність підтверджує, що кристаліти германію перебувають під напругами стискування з боку матриці HfO_2 . Цей результат узгоджується також із даними роботи [30], де було показано, що, на відміну від Si-нк, формування Ge-нк у шарах оксиду кремнію супроводжується

виникненням пружних напруг, що іноді перешкоджає правильному визначенню розмірів утворених Ge-нк.

Електричні властивості структур

На підставі результатів, наведених вище, було визначено технологічні умови та виготовлено метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) структури з шаром Ge-HfO_2 , який передбачено використовувати як шар, що зберігає заряд. У таблиці наведено типи структур, які було вивчено для застосування їх у комірках пам'яті. Кожна зі структур містить шар Ge-HfO_2 із вмістом германію 22 ат.%, розташований між шарами чистого оксиду гафнію (тип А, рис. 4) або силікату гафнію (тип Б, рис. 5).

Було виявлено, що МДН структури, які містять тільки один шар (або чистого HfO_2 , або HfSiO), не показували жодного ефекту пам'яті [12]. Більше того, ефекти пам'яті не спостерігалися також і для МДН структур на основі невідпалених зразків. Гістерезис залежності ємності від напруги (C-V гістерезис) з'являється для зразків тільки після відпалу. Це означає, що будь-яке накопичення заряду зумовлено еволюцією структури шару Ge-HfO_2 .

Схематичне зображення структури типу А ($\text{Al/HfO}_2/\text{Ge-HfO}_2/\text{HfO}_2/\text{p-Si/Al}$) наведено на рис. 4. Ці зразки проявляють гістерезисну поведінку C-V характеристики, хід петлі якої відбувається проти годинникової стрілки.

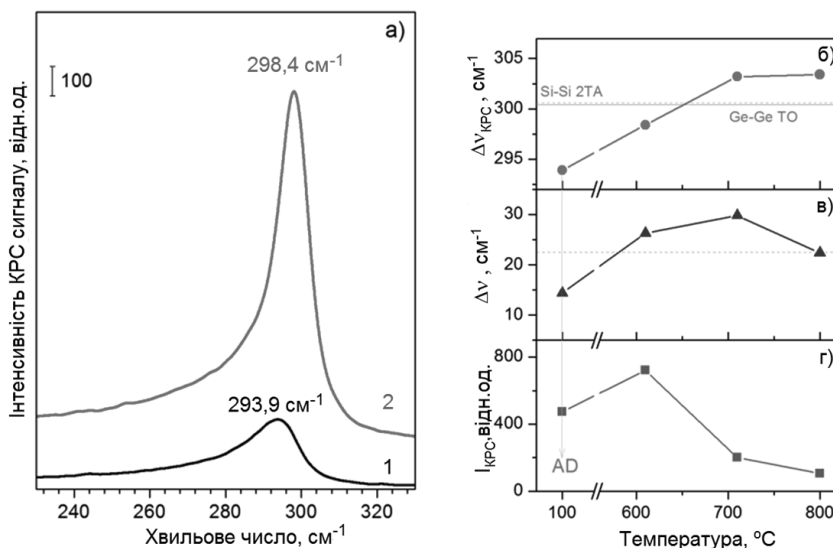


Рис. 3. Еволюція оптичних властивостей плівок Ge-HfO_2 із вмістом германію 22 ат.% при відпалах: а) спектри КРС невідпаленого (1) та відпаленого при $T_A = 610 \text{ °C}$ протягом 15 хв (2); зміна положення піка КРС (б), напівширини (в) та інтенсивності (г) при збільшенні T_A . Дані для $T_A = 100 \text{ °C}$ відповідають невідпаленому зразку, напиленому при 100 °C , спектр КРС якого показаний на рис. (а). Пунктирна лінія в рис. (б) показує положення фононів об'ємного германію та кремнію.

Таблиця. Склад синтезованих наноконкомпозитів

Тип	Тунельний шар	Шар, що зберігає заряд	Контрольний шар
А	HfO_2 (8 нм)	Ge-HfO_2 (5 нм)	HfO_2 (12 нм)
Б	HfSiO (4 нм)	Ge-HfO_2 (5 нм)	HfSiO (6 нм)

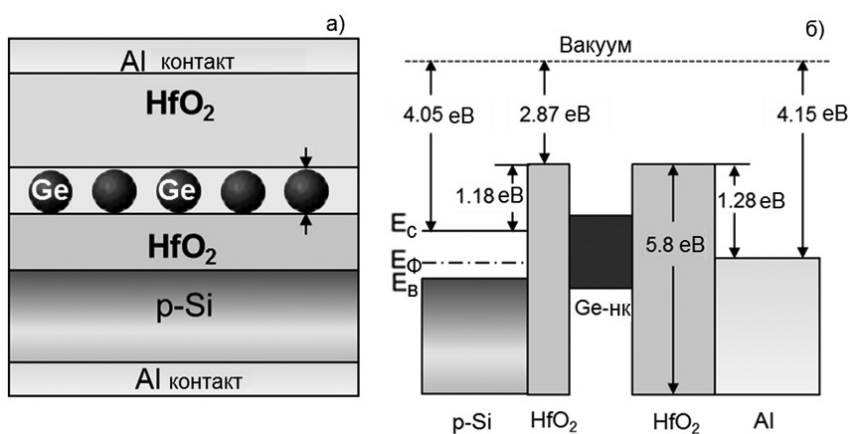


Рис. 4. Схематичне зображення структури типу А (а) та відповідна енергетична діаграма прямих зон (б)

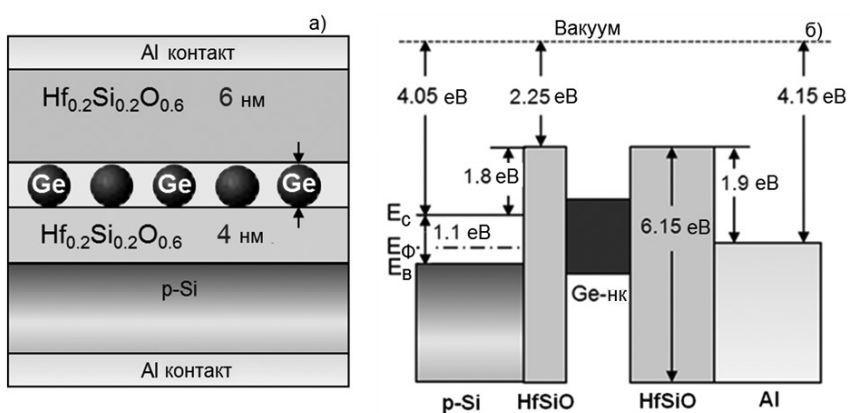


Рис. 5. Схематичне зображення структури типу Б (а) та відповідна енергетична діаграма прямих зон (б)

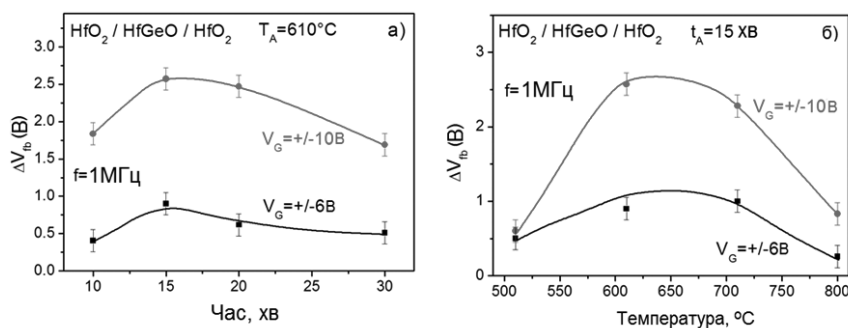


Рис. 6. Еволюція $\Delta V_{fb}(V_G)$ залежно від часу відпалу (а) і температури (б) представлена для $V_G = \pm 6$ і ± 10 В

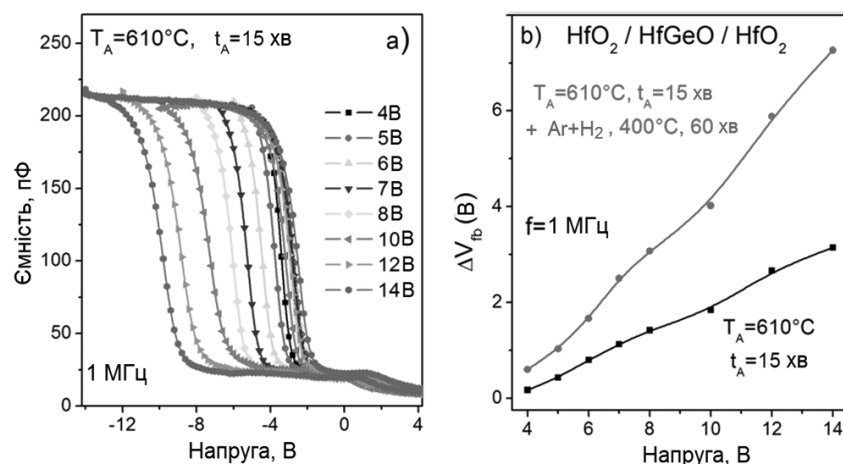


Рис. 7. Електричні властивості структури типу А, відпалених при $T_A = 610$ °С протягом 15 хв із подальшим додатковим відпалом у суміші азоту та водню при температурі 400 °С протягом 60 хв: а – C-V характеристики, одержані при різних напругах розгортки, виміряні на частоті 1 МГц; б – еволюція $\Delta V_{fb}(V_G)$ при різних типах термічних обробок

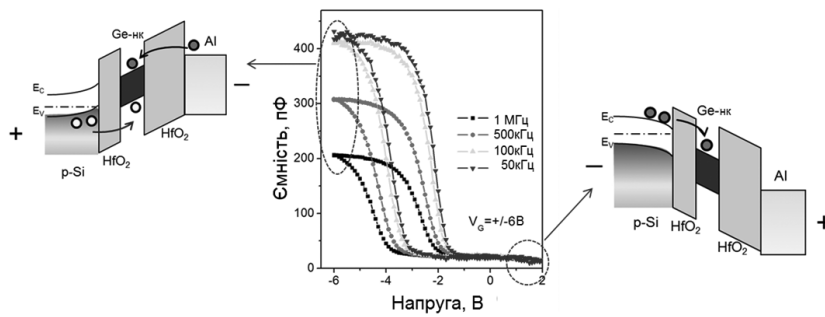


Рис. 8. Схематичне зображення процесів, що відповідають за режим накопичення заряду (ліва схема) та його збіднення (права схема)

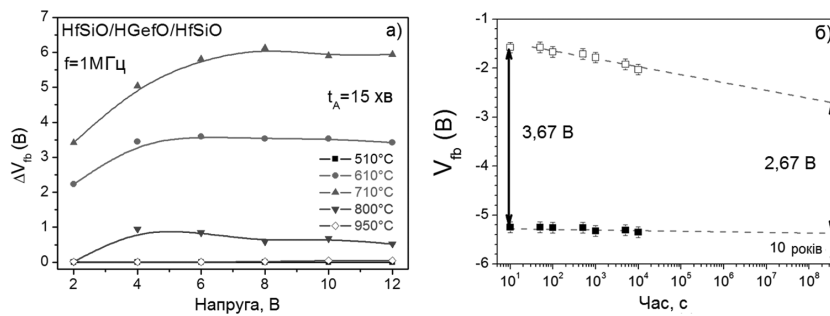


Рис. 9. Залежність $\Delta V_{fb}(V_G)$ від напруги розгортки і температури відпалу та часу роботи (ліворуч) та часу роботи (праворуч)

Величина «вікна пам'яті» (ΔV_{fb}) має найбільше значення для зразків, відпалених при $T_A = 610^\circ\text{C}$ при часі відпалу 15 хв (рис. 6, а). Для фіксованого часу відпалу (15 хв) максимальне значення ΔV_{fb} спостерігається для МДН структур, відпалених при $T_A = 610\text{--}700^\circ\text{C}$ (рис. 7). Додатковий відпал зразків в атмосфері суміші азоту та водню (вміст водню – 5 %) при 400°C дозволяє суттєво збільшити ефект пам'яті (рис. 7).

Зазначена вище поведінка петлі C-V гістерезису вказує на захоплення електронів у конденсаторі через механізм інжекції носіїв з підкладки кремнію. Вплив послідовного опору і зміна діелектричної проникності зі зміною частоти вимірювань є дуже низькою. Проте спостерігається зсув C-V кривих у бік позитивних значень напруг зі зниженням частоти (рис. 8). Це може бути пов'язане з наявністю швидких пасток у матеріалі поблизу міжфазних границь, які мають достатньо швидкий обмін носіями з підкладкою. Цікаво відзначити, що збільшення значення напруги розгортки до $V_G = \pm 14\text{ В}$ призводить до збільшення значення вікна пам'яті до $\Delta V_{fb} = 7\text{ В}$, яке практично не змінюється при подальшому зростанні V_G і показує деяку тенденцію до насичення.

Зразки типу Б (Al/HfSiO/Ge-HfO₂/HfSiO/p-Si/Al) показують електричні властивості, які є подібними до властивостей зразків типу А. Як видно з рис. 9, найбільше значення ΔV_{fb} може бути одержано після відпалу структур при $T_A = 710^\circ\text{C}$. Більш високу температуру відпалу, яка є необхідною для одержання максимального значення ΔV_{fb} , можна пояснити тим, що Ge нанокристалів у структурах із HfSiO замість HfO₂ відчують

менший вплив матриці на них унаслідок кращої релаксації структури.

Це зумовлено тим, що оксид гафнію, легований кремнієм, має більш високу температуру кристалізації (850°C), ніж оксид гафнію, а також зберігає аморфну структуру при відпалах при 610°C .

Таким чином, можна зробити висновок, що оптимальною температурою відпалу для структур типу А є $T_A = 610^\circ\text{C}$, а для структур типу Б – значення $T_A = 710^\circ\text{C}$. Ці структури демонструють достатньо стабільний ефект пам'яті, величина якого зменшується на 25 % при інтерполяції часу роботи до 10 років.

Висновки

У результаті роботи було продемонстровано застосування методу магнетронного напилення для виготовлення легованих шарів на основі оксиду гафнію. Показано, що легування германієм стимулює утворення аморфних шарів, що узгоджується з теоретичними розрахунками. Показано, що леговані шари зберігають аморфну природу при термічній обробці до $T \leq 600^\circ\text{C}$. Відпал при більш високій температурі стимулює розділ фаз, утворення кластерів Ge і HfO₂ та їх подальшу кристалізацію. Визначено технологічні умови для виготовлення структур з архітектурою типу HfO₂/Ge-HfO₂/HfO₂ та продемонстровано ефекти пам'яті. Одержані результати показують, що метод магнетронного розпилення може бути використаний для виготовлення різних нанокристалічних структур на основі матеріалів, сумісних із сучасною КМОП-технологією.

Список літератури

- Alivisatos A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum dots / A. P. Alivisatos // Science. – 1996. – Vol. 271. – P. 933–937.
- Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices / Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 59. – P. 3168–3170.
- Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 57. – P. 1046–1048.
- Defect-related luminescence of Si/SiO₂ layers / L. Khomenkova, N. Korsunskaya, T. Torchynska [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 14. – P. 13217–13221.
- Maeda Y. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism / Y. Maeda // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, no. 3. – P. 1658–1670.
- Size-dependent optical properties of silicon nanocrystals / R. K. Soni, L. F. Fonseca, O. Resto [et al.] // J. Lumin. – 1999. – Vol. 83–84. – P. 187–191.
- Si and Ge nanocrystals for future memory devices / C. Bonafos, M. Carrada, G. Benassayag [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2012. – Vol. 15. – P. 615–626.
- Integrations and challenges of novel high-k gate stacks in advanced CMOS technology / G. He, L. Q. Zhu, Z. Q. Sun [et al.] // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56. – P. 475–572.
- Ciurea M. L. Tuning the properties of Ge and Si nanocrystals based structures by tailoring the preparation conditions / M. L. Ciurea, A. M. Lepadatu // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2015. – Vol. 10. – P. 59–87.
- Structural and optical properties of germanium nanostructures on Si(100) and embedded in high-k oxide / S. K. Ray, S. Das, R. K. Singha [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – Vol. 6. – P. 224.
- Ge-Doped Hafnia-Based Dielectrics for Non-Volatile Memory Applications / L. Khomenkova, X. Portier, M. Carrada [et al.] // ECS Trans. – 2012. – Vol. 45. – P. 331–341.
- Khomenkova L. Hf-based high-k materials for Si nanocrystal floating gate memories / L. Khomenkova, B. S. Sahu, A. Slaoui, F. Gourbilleau // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – Vol. 6. – P. 172.
- Nature of visible luminescence and its excitation in Si-SiO₂ systems / L. Khomenkova, N. Korsunskaya, V. Yukhimchuk [et al.] // J. Lumin. – 2003. – Vol. 102–103. – P. 705–711.
- Rinnert H. Influence of the temperature on the photoluminescence of silicon clusters embedded in a silicon oxide matrix / H. Rinnert, M. Vergnat // Physica E. – 2003. – Vol. 16. – P. 382–387.
- Light-emitting and structural properties of Si-rich HfO₂ thin films fabricated by RF magnetron sputtering / D. Khomenkov, Y.-T. An, C. Labbé [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2013. – Vol. 1617. – P. 85–91.
- Er³⁺-doped silica-hafnia films for optical waveguides and spherical resonators / G. C. Righini, S. Berneschi, G. Nunzi Conti [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2009. – Vol. 355. – P. 1853–1860.
- Thermal response of MOCVD hafnium silicate / P. Lysaght, B. Forana, S. Stemmer [et al.] // Microel. Eng. – 2003. – Vol. 69. – P. 182–189.
- Si and Ge nanocrystals for future memory devices / C. Bonafos, M. Carrada, G. Benassayag [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2012. – Vol. 15. – P. 615–626.
- Nucleation kinetics of Si quantum dots on SiO₂ / G. Nicotra, R. Puglisi, S. Lombardo [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 95. – P. 2049–2055.
- Wilk G. D. High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations / G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 5243–5251.
- Fischer D. The effect of dopants on the dielectric constant of HfO₂ and ZrO₂ from first principles / D. Fischer, A. Kersch // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 012908.
- Lambert P. M. Hafnium Germanate from a Hydrous Hafnium Germanium Oxide Gel / P. M. Lambert // Inorg. Chem. – 1998. – Vol. 37. – P. 1352–1357.
- Rao P. High pressure behavior of ZrGeO₄: A Raman spectroscopic and photoluminescence study / P. Rao, T. Sakuntala, S. N. Achary, A. K. Tyagi // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 123517.
- Hofmeister A. M. Infrared spectra of GeO₂ with the rutile structure and prediction of inactive modes for isostructural compounds / A. M. Hofmeister, J. Horigan, J. M. Campbell // Am. Mineralogist. – 1990. – Vol. 75. – P. 1238–1248.
- Singh A. An infrared study of the structure of GeO₂-CeO₂ thin films / A. Singh, C. A. Hogarth // J. Mat. Sci. – 1989. – Vol. 24. – P. 307–312.
- Ardyanian M. Influence of hydrogenation on the structure and visible photoluminescence of germanium oxide thin films / M. Ardyanian, H. Rinnet, M. Vergnat // J. Lumin. – 2009. – Vol. 129. – P. 729–733.
- Chemical bonding of hydrogen and oxygen in glow-discharge-deposited thin films of a-Ge:H and a-Ge:(H,O) / G. Lucovsky, S. S. Chao, J. Yang [et al.] // Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 31. – P. 2190–2197.
- Khomenkova L. Thermal stability of high-k Si-rich HfO₂ layers grown by RF magnetron sputtering / L. Khomenkova, X. Portier, J. Cardin, F. Gourbilleau // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 285707.
- Richter H. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon / H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley // Solid State Comm. – 1981. – Vol. 39. – P. 625–629.
- Fujii M. Growth of Ge microcrystals in SiO₂ thin film matrices: A Raman and electron microscopic study / M. Fujii, Sh. Hayashi, K. Yamamoto // Jap. J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 30. – P. 687–694.

L. Khomenkova

MEMORY EFFECTS IN STRUCTURES BASED ON HAFNIUM OXIDE DOPED WITH GERMANIUM

The paper addresses the effect of thermal treatment on the transformation of optical and structural properties of thin films of hafnium oxide doped with germanium. The films were grown by magnetron sputtering and investigated with infrared absorption and Raman scattering methods. It was proven that the thermal treatment causes a phase separation process and the formation of germanium nanocrystallites. The presence of germanium nanocrystallites leads to memory effects. The study has determined the optimal technological conditions allowed to achieve the widest memory window.

Keywords: dielectrics, doping, phase separation, clusters, memory effect.

Матеріал надійшов 29.09.2017