УДК 538.935

О ТРАНСПОРТЕ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ОКСИДОВ ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ*

Д. Р. Исламов^{1,2}, В. А. Гриценко^{1,2}, А. Чин³

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13 ²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2 ³National Chiao Tung University, University Road 1001, Hsinchu, 300, Taiwan ROC E-mail: damir@isp.nsc.ru

Исследован механизм транспорта заряда в МДП-структурах на основе тонких плёнок оксидов гафния и циркония. Показано, что в изучаемых материалах транспорт лимитируется фонон-облегчённым туннелированием между ловушками. Из сравнения экспериментальных вольт-амперных характеристик МДП-структур *n*-Si/HfO₂/Ni и *n*-Si/ZrO₂/Ni с рассчитанными определены термическая и оптическая энергии ловушек. Продемонстрировано, что вакансии кислорода являются центрами локализации (ловушками) носителей заряда в HfO₂ и ZrO₂.

Ключевые слова: аморфные плёнки, диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, оксид гафния, оксид циркония, транспорт.

DOI: 10.15372/AUT20170212

Введение. Масштабирование проектной нормы технологического процесса полупроводникового производства в сторону уменьшения привело к резкому повышению туннельной прозрачности оксида кремния SiO₂ — классического диэлектрика кремниевой технологии. В качестве альтернативы SiO₂ несколько лет назад были предложены диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (high- κ диэлектрики) [1]. Так, твёрдые растворы на основе оксида гафния HfO₂ уже внедрены в производство современных микропроцессоров в качестве подзатворного диэлектрика КМОП-транзисторов [2–6] и блокирующего диэлектрического слоя в элементах флеш-памяти на структурах кремний—оксиднитрид—оксид—кремний [7, 8]. High- κ оксид циркония ZrO₂ наряду с HfO₂ является одним из перспективных материалов для активной среды элемента энергонезависимой резистивной памяти [9–12]. Резистивная память в перспективе может стать универсальной в электронных приборах, заменив собой современные виды запоминающих устройств: оперативную память, жёсткие диски, энергонезависимую флеш-память на базе транзисторов с плавающим затвором [13–17]. Другой претендент на роль универсальной памяти — сегнетоэлектрическая память. Внедрение классических сегнетоэлектриков (например, цирконататитаната свинца $Pb(Zr_xTi_{1-x}O_3))$ в кремниевую технологию является трудноразрешимой задачей даже на современном уровне полупроводникового производства. В 2011 году у оксида гафния, который на протяжении более ста лет считался параэлектрическим материалом, был впервые обнаружен сегнетоэлектрический эффект [18, 19], который наблюдался

^{*}Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.575.21.0027, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57514X0027) и Российского научного фонда (грант № 16-19-00002).

в тонких плёнках толщиной \sim (6–10) нм при условии их легирования различными элементами (Si, Al, Y, Gd, La и др.) и последующего высокотемпературного отжига (\sim 1000 °C).

Несмотря на активное изучение электронных свойств HfO₂ и ZrO₂ и растворов на их основе, природа дефектов, ответственных за локализацию носителей заряда (а значит, и за перенос заряда), и физические механизмы транспорта в этих материалах являются дискуссионными вопросами. В работах [20, 21] показано, что общепринятая модель ионизации заряженного кулоновского центра в диэлектриках по Френкелю не описывает экспериментальные вольт-амперные характеристики (BAX) структур металл—диэлектрик полупроводник (МДП) и металл—диэлектрик—металл с тонкими слоями HfO₂. Предложенные модели транспорта в HfO₂ [21] сложны и требуют ресурсоёмких численных квантово-химических расчётов, за которыми скрывается физический смысл протекающих процессов.

Цель данной работы — выявление механизмов переноса заряда в тонких плёнках HfO₂ и ZrO₂, а также определение параметров ловушек, ответственных за транспорт.

Методика эксперимента. Исследуемые образцы представляли собой МДП-структуры n-Si/HfO₂/Ni и n-Si/ZrO₂/Ni. Для изготовления тестовых структур плёнки HfO₂ и ZrO₂ толщиной 20 нм выращивались методом физического перепыления/осаждения на кремниевых подложках с ориентацией (100) n-типа. Суть метода заключается в нагреве мишени чистого HfO₂ или ZrO₂ электронным пучком с последующим распылением оксида на подложку. Толщина и однородность распределения диэлектрических плёнок по площади подложки контролировались кварцевыми микровесами. Для предотвращения роста подслоя SiO₂ выращенные плёнки не отжигались. Структурный анализ методом дифракции рентгеновских лучей при скользящем падении показал, что синтезированные плёнки HfO₂ и ZrO₂ имеют аморфную структуру. Для транспортных измерений на осаждённые плёнки HfO₂ и ZrO₂ методом электронно-лучевого испарения через теневую маску напылялся электрод Ni толщиной 50 нм круглой формы с радиусом 70 мкм.

Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики синтезированных МДП-структур измерялись при различных температурах в диапазоне -40...200 °C с помощью универсального измерителя характеристик полупроводниковых приборов 4155В (фирмы "Hewlett Packard").

Результаты и обсуждение. На рис. 1, *а* символами представлены экспериментальные ВАХ структуры *n*-Si/HfO₂/Ni при различных температурах *T* в полулогарифмическом масштабе $\log(J) - U$ (J — плотность тока), а на рис. 1, b — ВАХ структуры *n*-Si/ZrO₂/Ni при различных температурах. Видно, что для обеих структур ток экспоненциально зависит от приложенного напряжения и температуры. Для описания транспортных характеристик в изучаемых плёнках используется монополярная система уравнений Шокли — Рида — Холла [22]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla(n\mathbf{v}) + n_{\rm t}P_{\rm ion} - \sigma nv(N - n_{\rm t}),\tag{1}$$

$$\frac{\partial n_{\rm t}}{\partial t} = \sigma n v (N - n_{\rm t}) - n_{\rm t} P_{\rm ion} + \left(\frac{\partial n_{\rm t}}{\partial t}\right)_{\rm tun} \tag{2}$$

и уравнение Пуассона с граничными условиями

$$\Delta \varphi = -e \frac{n + n_{\rm t}}{\kappa \varepsilon_0}; \quad \mathbf{F} = -\nabla \varphi; \quad \varphi \Big|_{z=0} = 0; \quad \varphi \Big|_{z=d} = U, \tag{3}$$

где *n* — концентрация электронов в зоне проводимости; *t* — время; **v**, *v* — дрейфовая скорость электронов (векторная и скалярная); *n*_t — концентрация заполненных ловушек;



Puc. 1. Вольт-амперные характеристики МДП-структур при различных температурах: *a* — n-Si/HfO₂/Ni (тонкая пунктирная линия соответствует расчётному вкладу свободных электронов при T = -40 °C); *b* — n-Si/ZrO₂/Ni

 $P_{\rm ion}$ — частота ионизации ловушки (переход электрона с ловушки в зону проводимости); σ — сечения захвата электрона на ловушку; N — концентрация ловушек; φ — электростатический потенциал; e — заряд электрона (по модулю); κ — статическая диэлектрическая проницаемость плёнки; ε_0 — электрическая постоянная; **F** — электрическое поле; d толщина диэлектрической плёнки; U — приложенное к структуре напряжение. Последнее слагаемое уравнения (2) описывает переходы электронов между ловушками без ионизации в зону проводимости. В явном виде это слагаемое можно получить, рассмотрев переходы между соседними ловушками в одномерной цепочке:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = n_{i-1}(1 - n_i/N)P_{i-1}^i - n_i(1 - n_{i-1}/N)P_i^{i-1} + n_{i+1}(1 - n_i/N)P_{i+1}^i - n_i(1 - n_{i+1}/N)P_i^{i+1}.$$
(4)

Здесь n_i — концентрация заполненных ловушек в *i*-м узле расчётной сетки; P_i^j — частота электронных переходов из *i*-го узла в *j*-й. Заменяя в уравнении (4) линейно-разностное представление функции дифференциальным

$$f(x \pm a) = f(x) \pm af'(x),$$

в общем виде будем иметь

$$\left(\frac{\partial n_{\rm t}}{\partial t}\right)_{\rm tun} = -a\nabla \left(n_{\rm t}(N-n_{\rm t})P_{\rm tun}\frac{\mathbf{F}}{F}\right),\tag{5}$$

где $a = N^{-1/3}$ — среднее расстояние между ловушками; P_{tun} — частота туннелирования носителей заряда между ловушками; \mathbf{F}/F — единичный вектор, направленный вдоль электрического поля. Сравнивая выражения (1), (2) и (5) с уравнением непрерывности

$$\frac{\partial(n+n_{\rm t})}{\partial t} = -\frac{1}{e} \,\nabla \mathbf{J},$$

получаем выражение для ВАХ

$$J = env + \frac{e}{a^2} \frac{n_{\rm t}}{N} \left(1 - \frac{n_{\rm t}}{N}\right) P_{\rm tun}.$$
(6)

Первое слагаемое в (6) отвечает за ток свободных электронов в зоне проводимости, второе — за ток туннелирующих между ловушками электронов. В случае большого количества ловушек в диэлектрике $N > 10^{19}$ см⁻³ ток свободных носителей оказывается мал по сравнению с вкладом туннелирующих между ловушками электронов в силу малого значения $n \sim 10^{5}$ – 10^{12} см⁻³ [23]. В этом случае основной вклад в транспорт вносит механизм туннелирования носителей заряда между ловушками.

Многофононная модель туннелирования заряда между ловушками в диэлектриках (модель фонон-облегчённого туннелирования между ловушками) описана в работе [24]. На рис. 2 приведена конфигурационная диаграмма туннелирования электрона из одной фонон-связанной ловушки в другую на расстоянии *a* в присутствии внешнего электрического поля. Жирные линии соответствуют начальному состоянию системы (до туннелирования), тонкие — конечному (после туннелирования). Законы дисперсии системы локализованный электрон—фононы изображены сплошными параболами $U_{\rm b}(Q)$ с минимумом $Q_0 = \sqrt{2(W_{\rm opt} - W_{\rm t})}$, штрихпунктирные параболы $U_{\rm f}(Q)$ с минимумом Q = 0 соответствуют законам дисперсии электронов в зоне проводимости (Q — конфигурационная координата, $W_{\rm t}$ — термическая энергия ловушки, $W_{\rm opt}$ — оптическая энергия ловушки). Во внешнем поле уровни электронов (наклонные линии $\varepsilon(Q)$) в соседних ловушках не совпадают, поэтому туннельный переход (горизонтальная штриховая стрелка на рис. 2) должен сопровождаться неупругими процессами — испусканием или поглощением фононов, для того чтобы скомпенсировать разность энергий. Модель фонон-связанной ловушки учитывает это обстоятельство. Частота туннелирования между фонон-связанными ловушками



Рис. 2. Конфигурационная диаграмма туннелирования электрона из одной фонон-связанной ловушки в другую на расстоянии *a* в присутствии внешнего электрического поля *F* (сплошные термы соответствуют основному состоянию ловушки (с локализованным электроном); штрихпунктирные — возбуждённому без электрона; пунктирные наклонные линии описывают зависимость уровня энергии локализованного электрона от значения конфигурационной координаты *Q*; горизонтальная штриховая стрелка отображает туннельный переход электрона из одной ловушки в другую)

имеет экспоненциальную зависимость от электрического поля и температуры:

$$P_{\rm tun} = \frac{2\sqrt{\pi}\hbar W_{\rm t}}{m^* a^2 Q_0 \sqrt{kT}} \exp\left(-\frac{W_{\rm opt} - W_{\rm t}}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m^*W_{\rm t}}}{\hbar}\right) \cdot \sinh\left(\frac{eFa}{2kT}\right),\tag{7}$$

где \hbar — постоянная Планка;
 m^* — эффективная масса носителя заряда;
 k — постоянная Больцмана.

Результаты моделирования в рамках описанной в данной работе модели представлены на рис. 1. Расчётные параметры ловушек: $W_{\rm t} = 1,25 \pm 0,005$ эВ, $W_{\rm opt} = 2,5 \pm 0,05$ эВ, $m^* = (0.25 \pm 0.05)m_0, N = (4 \pm 0.6) \cdot 10^{19}$ см⁻³ для структуры n-Si/HfO₂/Ni и $W_{\rm t} =$ $= 1.25 \pm 0.005 \text{ sB}, W_{\text{opt}} = 2.5 \pm 0.05 \text{ sB}, m^* = (0.14 \pm 0.005)m_0, N = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ для n-Si/ZrO₂/Ni. Значения n_t измерялись по сдвигу напряжения плоских зон изучае-мых МДП-структур и составили $4 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $6 \cdot 10^{18}$ см⁻³ для HfO₂ и ZrO₂ соответственно. Количественное согласие экспериментальных и рассчитанных ВАХ наблюдается при одинаковых для HfO₂ и ZrO₂ величинах термической и оптической энергий ловушек $W_{\rm t} = 1,25$ эВ и $W_{\rm opt} = 2,5$ эВ. Равенства энергетических параметров ловушек в разных материалах можно обосновать изоэлектронным строением внешних оболочек Hf и Zr, с одной стороны, одинаковой структурой ловушек — с другой. Эти два объяснения дополняют друг друга, поскольку электронное строение дефектов в оксидных диэлектриках зависит только от ближайшего атомного окружения (первой координационной сферы). Принимая во внимание близость электронной структуры вакансий кислорода V_{O} в HfO₂ и ZrO₂ и равенство поляронной энергии вакансий кислорода в изучаемых оксидах 1,25 эВ (половина стоксовского сдвига фотолюминесценции 2,7 эВ с возбуждением 5,2 эВ) [25–29], мы делаем вывод, что вакансии кислорода являются центрами локализации (ловушками) носителей заряда в HfO_2 и ZrO_2 . В твёрдом растворе $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ транспорт также описывается моделью фонон-облегчённого туннелирования между ловушками (7) с термической и оптической энергиями ловушки $W_t = 1,25$ эВ и $W_{opt} = 2,5$ эВ соответственно [30, 31].

Можно заметить расхождение экспериментально измеренных ВАХ для структуры n-Si/HfO₂/Ni с рассчитанными для T = -40 °C на рис. 1, a. Такое несовпадение объясняется простотой использованной модели. При понижении температуры число фононов в атомной решётке уменьшается и вероятность многофононного процесса понижается экспоненциально согласно выражению (7). На этом фоне дрейф свободных электронов в электрическом поле может дать существенный вклад в ток (6). Для демонстрации рассматриваемого эффекта был оценён вклад свободных электронов в транспорт. Результат расчёта показан тонкой пунктирной линией на рис. 1, a. Оценка сделана при следующих значениях параметров: $n \sim 10^5$ см⁻³, $v = \min(\mu F, V_{\rm T})$, где $\mu \sim 0.1$ см²/В · с — подвижность свободных электронов в диэлектрике, $V_{\rm T}$ — тепловая скорость электронов. Можно отметить удовлетворительное согласие расчёта с экспериментальными данными, учитывая принятые упрощения (например, отсутствие зависимости n от времени и электрического поля) и значения параметров.

Заключение. Представлены результаты экспериментального изучения механизма транспорта заряда в МДП-структурах на основе аморфных тонких плёнок HfO₂ и ZrO₂. Показано, что перенос заряда описывается фонон-облегчённым туннелированием между ловушками. Установлено, что энергетические параметры ловушек одинаковы для изучаемых материалов и составляют $W_t = 1,25$ эВ и $W_{opt} = 2,5$ эВ для термической и оптической энергий соответственно. Выявлено, что V_O-центры являются ловушками носителей заряда в HfO₂ и ZrO₂. Следует отметить, что рассмотренная модель многофононного туннелирования между ловушками значительно проце, чем в [21]. В предлагаемой работе модель транспорта основана на ловушке с одним уровнем для электрона, тогда как в модели [21] ловушка имеет спектр электронных состояний $W_t = 1,4-2,4$ эВ. Однако за сложной численной схемой скрыт физический смысл многофононного процесса при переносе заряда между ловушками. В [21] описано туннелирование с последующей релаксацией атомного окружения ловушки — вакансии кислорода. Модель [24] основана на представлениях о квазичастицах и не зависит от атомной структуры ловушки. Также можно отметить, что спектр электронных состояний ловушки [21] может быть интерпретирован в рамках модели фонон-связанной ловушки с моноуровнем как разрешённые положения уровня энергии электрона при сильном электрон-фононном взаимодействии в электрическом поле без ионизации электрона в зону проводимости (линия $\varepsilon(Q)$ на рис. 2). В [32] была предпринята попытка учесть эффект локализации электронов в диэлектрической плёнке. Однако в этой работе не отражена экспоненциальная зависимость вероятности ионизации от электрического поля, которая наблюдается в эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kar S. High Permittivity Gate Dielectric Materials. Berlin Heidelberg: Springer, 2013. 489 p.
- Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors // Rep. Prog. Phys. 2006. 69, N 2. P. 327–396.
- Tsormpatzoglou A., Tassis D. H., Dimitriadis C. A. et al. Electrical characterization and design optimization of FinFETs with a TiN/HfO₂ gate stack // Semicond. Sci. Technol. 2009. 24, N 12. 125001.
- 4. Lee H.-I., Park G. S., Oh S. K. et al. Band alignment of atomic layer deposited $(HfZrO_4)_{1-x}(SiO_2)_x$ gate dielectrics on Si(100) // Appl. Phys. Lett. 2015. 107, Is. 18. 182101.
- Ma T. P., Bu H. M., Wang X. W. et al. Special reliability features for Hf-based high-κ gate dielectrics // IEEE Trans. Device and Mater. Reliability. 2005. 5, N 1. P. 36–44.
- Pavanello M. A., Martino J. A., Simoen E. et al. Evaluation of triple-gate FinFETs with SiO₂-HfO₂-TiN gate stack under analog operation // Solid-State Electron. 2007. 51, Is. 2. P. 285– 291.
- Chen L.-J., Wu Y.-C., Chiang J.-H. et al. Comprehensive study of Pi-gate nanowires poly-Si TFT nonvolatile memory with an HfO₂ charge trapping layer // IEEE Trans. Nanotechnology. 2011. 10, Is. 2. P. 260–265.
- 8. Tsai P.-H., Chang-Liao K.-S., Liu T.-C. et al. Charge-trapping-type flash memory device with stacked high-k charge-trapping layer // IEEE Electron Dev. Lett. 2009. **30**, Is. 7. P. 775–777.
- Lin C.-Y., Wu C.-Y., Wu C.-Y. et al. Effect of top electrode material on resistive switching properties of ZrO₂ film memory devices // IEEE Electron Dev. Lett. 2007. 28, N 5. P. 366–368.
- Zhang H., Gao B., Sun B. et al. Ionic doping effect in ZrO₂ resistive switching memory // Appl. Phys. Lett. 2010. 96, Is. 12. 123502.
- Goux L., Czarnecki P., Chen Y. Y. et al. Evidences of oxygen-mediated resistive switching mechanism in TiN\HfO₂\Pt cells // Appl. Phys. Lett. 2010. 97, Is. 24. 243509.
- Hou T.-H., Lin K.-L., Shieh J. et al. Evolution of RESET current and filament morphology in low-power HfO₂ unipolar resistive switching memory // Appl. Phys. Lett. 2011. 98, Is. 10. 103511.
- Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S. The missing memristor found // Nature. 2008. 453, N 7191. P. 80–83.
- Yang J. J., Pickett M. D., Li X. et al. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices // Nature Nanotechnol. 2008. 3, N 7. P. 429–433.
- Lee M.-J., Han S., Jeon S. H. et al. Electrical manipulation of nanofilaments in transitionmetal oxides for resistance-based memory // Nano Letters. 2009. 9, N 4. P. 1476–1481.

- Borghetti J., Snider G. S., Kuekes P. J. et al. 'Memristive' switches enable 'stateful' logic operations via material implication // Nature. 2010. 464, N 7290. P. 873–876.
- Lee M.-J., Lee C. B., Lee D. et al. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures // Nature Mater. 2011. 10, N 8. P. 625–630.
- Böscke T. S., Müller J., Bräuhaus D. et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films // Appl. Phys. Lett. 2011. 99, Is. 10. 102903.
- Mueller S., Mueller J., Singh A. et al. Incipient ferroelectricity in Al-doped HfO₂ thin films // Adv. Functional Mater. 2012. 22, N 11. P. 2412–2417.
- Yu S., Guan X., Wong H.-S. P. Conduction mechanism of TiN/HfO_x/Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model // Appl. Phys. Lett. 2011. 99, Is. 6. 063507.
- Vandelli L., Padovani A., Larcher L. et al. A physical model of the temperature dependence of the current through SiO₂/HfO₂ stacks // IEEE Trans. Electron Devices. 2011. 58, N 9. P. 2878– 2887.
- 22. Насыров К. А., Гриценко В. А. Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических плёнках // УФН. 2013. 183, № 10. С. 1099–1114.
- 23. Новиков Ю. Н., Гриценко В. А. Релаксация тока в Si₃N₄: эксперимент и численное моделирование // ФТТ. 2017. **59**, вып. 1. С. 49–53.
- 24. Насыров К. А., Гриценко В. А. Перенос заряда в диэлектриках туннелированием между ловушками // ЖЭТФ. 2011. 139, вып. 6. С. 1172–1181.
- 25. Perevalov T. V., Aliev V. S., Gritsenko V. A. et al. The origin of 2,7 eV luminescence and 5,2 eV excitation band in hafnium oxide // Appl. Phys. Lett. 2014. 104, Is. 7. 071904.
- 26. Gritsenko V. A., Perevalov T. V., Islamov D. R. Electronic properties of hafnium oxide: A contribution from defects and traps // Phys. Reports. 2016. 613. P. 1–20.
- Gritsenko V. A., Islamov D. R., Perevalov T. V. et al. The oxygen vacancy in hafnia as a blue luminescence center and a trap of charge carriers // The Journ. Phys. Chem. C. 2016. 120. P. 19980–19986.
- Perevalov T. V., Gulyaev D. V., Aliev V. S. et al. The origin of 2,7 eV blue luminescence band in zirconium oxide // Journ. Appl. Phys. 2014. 116, Is. 24. 244109.
- 29. Исламов Д. Р., Гриценко В. А., Ченг Ч. Х., Чин А. Механизм переноса носителей заряда в диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью и основанных на них элементах резистивной памяти // Автометрия. 2014. 50, № 3. С. 115–120.
- 30. Islamov D. R., Perevalov T. V., Gritsenko V. A. et al. Charge transport in amorphous Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ // Appl. Phys. Lett. 2015. 106, Is. 10. 102906.
- Исламов Д. Р., Черникова А. Г., Козодаев М. Г. и др. Механизм транспорта заряда в тонких плёнках аморфного и сегнетоэлектрического Hf_{0,5}Zr_{0,5}O₂ // Письма в ЖЭТФ. 2015. 102, вып. 8. С. 610–614.
- Косцов Э. Г. Переходные токи в диэлектрике, содержащем центры захвата электронов // Автометрия. 1978. № 1. С. 85–91.

Поступила в редакцию 18 января 2017 г.