

Rezumat pentru raport anual Program Nucleu

Titlu Faza: (a) Depunere și caracterizare a filmelor subțiri pe bază de oxid de hafniu dopat sau nedopat pentru aplicații/

(b) Investigare proprietăți fizice, inclusiv feroelectrice, a filmelor subțiri pe bază de oxid de hafniu dopat sau nedopat pentru aplicații electronice.

Obiective: Această fază a avut ca obiectiv principal optimizarea parametrilor de depunere în vederea obținerii de filme subțiri pe bază de oxid de hafniu de calitate ridicată, utilizând metode de depunere fizică din plasmă – PVD (pulverizare asistată de magnetron și ablație cu fascicul laser pulsant). Direcția către care sunt îndreptate aceste materiale se dorește a fi industria aplicațiilor electronice, cu accent pe memoriile nevolatile.

Rezultate estimate initial: A fost vizată obținerea de straturi subțiri de $Zr_xHf_{1-x}O_2$ (HZO) și $Al_xHf_{1-x}O_2$ (AHO) prin pulverizare asistată de magnetron și depunere laser pulsantă, caracterizarea filmelor subțiri de HZO și AHO prin măsurători structurale (XRD, SEM), morfologice (AFM) și optice (elipsometrie spectroscopică), integrarea straturilor subțiri de $Zr:HfO_2$ și $Al:HfO_2$ în structuri de tip capacitor și investigarea proprietăților dielectrice/feroelectrice ale acestora, integrarea straturilor subțiri de HZO și AHO în heterostructuri complexe de tip MFS sau MOS și caracterizarea electrică a acestora.

Rezultate obtinute:

Structurile pe bază de HfO_2 prezintă un potențial ridicat pentru integrarea în dispozitive de tip tranzistori cu efect de câmp cu proprietăți feroelectrice, deopotrivă datorită compatibilității cu tehnologia CMOS, dar și a caracterului feroelectric al oxidului de hafniu dopat ce poate fi indus în condiții speciale. Originea feroelectricității HfO_2 se pare că rezidă în structurarea în fază cristalină ortorombică, non-centrosimetrică (grup spațial $Pca2_1$), structură metastabilă.

Filmele subțiri de HZO depuse prin pulverizare asistată prin magnetron au fost crescute la temperatura ambiantă, pe substraturi de siliciu și integrate între electrozi de TiN. Straturile de HZO prezintă suprafețe uniforme, netede, structura cristalină dorită a fost obținută în urma tratamentului termic aplicat post-depunere. Materialele obținute prin această metodă prezintă pierderi dielectrice prin conducție, motiv pentru care caracterul feroelectric s-a putut pune în evidență doar prin măsurători capacitate-tensiune (prin forma tip „fluture” a caracteristicii). Detecția histerezisului feroelectric nu s-a putut realiza din cauza curenților de scurge importanți.

O posibilitate de îmbunătățire a performanțelor dielectrice/feroelectrice ale straturilor subțiri pe baza de oxid de hafniu constă în scăderea concentrației de defecte, și acest lucru s-a realizat prin creșterea epitaxială a structurilor pe substraturi monocristaline de $SrTiO_3$ (STO), prin depunere laser pulsantă. Stresul intern impus de substrat poate favoriza, în anumite condiții, formarea fazei ortorombice $Pca2_1$ necesară pentru apariția efectului feroelectric în acest tip de material. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) a fost utilizat ca electrod inferior și strat buffer, filme subțiri de HZO fiind crescute pe structurile LSMO//STO (001). Ca electrod superior au fost folosite o serie de materiale: $SrRuO_3$, LSMO, TiN și Au. Au fost fabricate și structuri LSMO/HZO/LSMO//STO (001) compacte și continue, electrodul superior de LSMO fiind ulterior patternat prin corodare chimică. Analog cu aceste structuri fabricate prin ablație, au fost obținute unele care integrează straturi subțiri de $Al_{0.06}Hf_{0.96}O_2$ (AHO) pentru a observa influența dopantului. În același timp, pentru a evalua posibilitatea integrării în dispozitive de tip FeFET, au fost fabricate configurații de tip MOS sau MFS în care filme de HZO, respectiv de AHO au rol de dielectric/feroelectric.

Toate probele fabricate prin ablație laser pulsată prezintă suprafețe uniforme și netede, rugozitatea cea mai ridicată fiind observată pe structurile de tip MFS care includ semiconductorul amorf (InGaZnO_4). Calitatea structurală a fost pusă în evidență prin XRD de înaltă rezoluție, precum și prin microscopie electronică prin transmisie. Analizele imaginilor TEM evidențiază modul de creștere a filmelor subțiri relativ la substrat (fig. (a)), spoturile de difracție de electroni ale planurilor care au difractat oferă informații despre structurile cristaline corespunzătoare: cubică pentru STO, ortorombică pentru LSMO, ortorombică pentru HZO. Imaginile HRTEM de la cele trei interfețe confirmă creșterea epitaxială a LSMO-ului pe STO și a HZO-ului pe LSMO, la respectivele interfețe observându-se un anumit stres (constrângere de creștere epitaxială). Toate probele ce includ straturi de HZO prezintă maxime de difracție de raze X asociate fazei ortorombice dorite – fig. (b). De asemenea, se observă oscilații în jurul liniilor de difracție a STO care apar pe toate probele cu LSMO inferior subțire, sunt franje cauzate de acest strat, indicând interfețe netede la nivel atomic și o structură foarte ordonată, fenomen prezent în cazul structurilor epitaxiale.

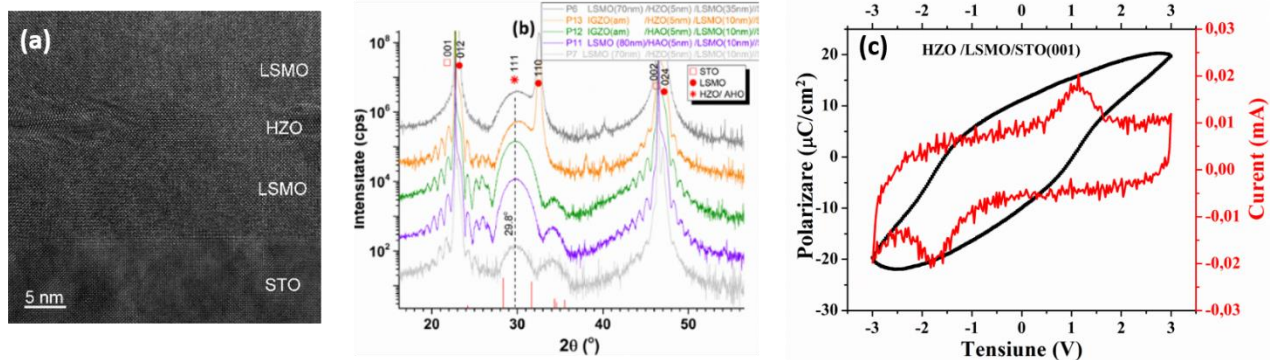


Fig. (a) Imagine TEM înregistrată pe o structură LSMO/HZO/LSMO/STO; fig. (b) difactograme de raze X ale structurilor capacitor epitaxial cu straturi HZO, respectiv AHO și ale configurațiilor tip MOS/MFS; fig. (c) ciclul de histerezis în polarizare și curent înregistrat pe o structură Au/HZO/LSMO/STO.

Capacitorii epitaxiali cu HZO și AHO prezintă pierderi dielectrice ridicate, dar spre deosebire de configurațiile fabricate prin pulverizare, permit înregistrarea ciclurilor de histerezis (fig. (c)), atât în polarizare, cât și în curent, obținându-se o polarizare remanentă $>10\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Aceste caracteristici pledează pentru caracterul feroelectric al straturilor de HZO crescute epitaxial și recomandă materialul pentru aplicații în domeniul memoriilor nevolatile. Valorile pierderilor dielectrice și ale curenților de scurgere scad drastic atunci când deasupra straturilor de HfO_2 dopat se depune un strat de IGZO, iar forma curbilor I-V sugerează prezența fenomenului de comutare rezistivă unipolară.

Concluzii și perspective: Activitățile propuse în faza de Nucleu au fost derulate, iar obiectivul principal al fazei a fost atins. Au fost fabricate configurații variate pe bază de HfO_2 , iar caracterul feroelectric al filmelor subțiri de oxid de hafniu dopat a fost pus în evidență, în cele din urmă prin măsurători de histerezis feroelectric și capacitate. În majoritatea cazurilor studiate, structura cristalină necesară inducerii feroelectricității a fost obținută (în special în filmele epitaxiale), ceea ce a favorizat înregistrarea parametrilor electrici doriți. Pe configurațiile MFS a fost observat fenomenul de comutare rezistivă unipolară care depinde puternic de dopajul din HfO_2 .

Proiectul ar putea continua prin modificarea rețetelor de fabricare în direcția obținerii caracteristicilor dorite sau amplificarea parametrilor de interes. De asemenea, cercetarea pe acest subiect se poate continua cu un studiu mai amplu al fenomenului de comutare rezistivă unipolară a structurilor MOS/MFS cu HfO_2 dopat ca material dielectric și IGZO ca semiconductor.