МАТВЕЕВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ/ДИЭЛЕКТРИК (МЕТАЛЛ=Au, Ni, Al, Fe, Gd, ДИЭЛЕКТРИК= HfO_2 , LaAlO_3, Al_2O_3)

01.04.07 - «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Автор

Москва 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор

Неволин Владимир Николаевич,

Физический институт им. П. Н. Лебедева

РАН (ФИАН), г. Москва

Научный консультант: кандидат физико-математических наук

Зенкевич Андрей Владимирович, НИЯУ

МИФИ, г. Москва

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Троян Виктор Иванович,

НИЯУ МИФИ г. Москва

доктор физико-математических наук, профессор

Уздовский Валерий Владимирович,

МИЭТ, г. Москва

Ведущая организация: Физико-технологический институт

Российской академии наук (ФТИАН) г. Москва

Repust.

Защита диссертации состоится «<u>19</u>» <u>октября</u> 2011 года в <u>16</u> час. <u>30</u> мин. на заседании диссертационного совета Д212.130.04 при НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан «<u>15</u>» сентября 2011 года

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор

И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Быстродействие, энергопотребление, долговечность и другие критические характеристики современных устройств микро- и наноэлектроники, спинтроники, определяются прежде всего свойствами сверхтонких слоев материалов, составляющих базовые элементы этих устройств, и границ раздела между слоями. Постоянно растущие требования к цифровым технологиям в настоящее время мотивируют непрерывный поиск и исследование новых материалов и их сочетаний, которые превзошли бы по перечисленным показателям существующие промышленно изготавливаемые структуры.

В частности, кремниевая микроэлектронная промышленность предъявляет несколько важных технологических требований к производимым приборам, в частности: скорость срабатывания, низкое энергопотребление и широкий диапазон выходных напряжений. Последовательное улучшение характеристик достигалось путем уменьшения линейных размеров («масштабирования») базового устройства в микросхеме – полевого транзистора. Можно утверждать, что основным фактором, который определил возможность непрерывного уменьшения («масштабирования») полевых транзисторов на структурах металлдиэлектрик-полупроводник (МДП-структурах) явились исключительно выгодные свойства материала, используемого для изоляции затвора от кремниевого канала (SiO₂), и его границ раздела с материалом канала (монокристаллический Si) и затвора (поли-Si). Однако постоянное уменьшение линейных размеров элементов микросхем привели к тому, что SiO₂, в силу фундаментальных физических причин, не может более быть использован в качестве подзатворного диэлектрика. Для решения этой проблемы было предложено использование альтернативного материала с более высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости, который при большей физической толщине мог бы обладать меньшей «электрической» толщиной.

Другой возникшей проблемой является недостаточная проводимость высоколегированного поликристаллического кремния, используемого в качестве затвора, и диффузия легирующий примеси из него в канал. Для решения это проблемы было предложено использование в качестве затвора слоя металла.

При изучении электрофизических свойств МДП-структур, сформированных на основе новых материалов, было установлено, что на границах раздела металл/диэлектрик и диэлектрик/полупроводник возникает ряд нежелательных эффектов, таких как химические реакции, образование электрических диполей, поверхностных состояний и так далее, причем теоритическое предсказание этих эффектов оказалось практически невозможным.

Таким образом, с целью выбора оптимальной структуры возникла необходимость проведения подробных исследований свойств границ раздела для каждой комбинации новых материалов в МДП-структуре и влияния термообработок, необходимых для создания микросхем, на эволюцию этих свойств.

Цель работы:

Целью диссертационной работы являлось выявление химических, электронных и электрофизических свойств границ раздела в МДП-структурах на основе HfO_2/Si , $LaAlO_3/Si$, Al_2O_3/Si , а также механизмов влияния сред и режимов обработок на их функциональные свойства для приложений в перспективных логических и запоминающих устройствах.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи.

- 1. Создана установка для измерения вольт-фарадных характеристик МДПструктур, в том числе, при повышенной (до T = 670 K) температуре.
- 2. На основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) разработана методика измерения «эффективной» работы выхода наноразмерных слоев металлов в контакте с диэлектриком.
- 3. Количественно проанализированы данные РФЭС-измерений, в том числе, с использованием синхротронного излучения, для определения взаимного расположения зон в МДП-структурах.

4. Установлена корреляция между экспериментальными данными измерений методом РФЭС и ВФХ.

Научная новизна

- 1. Впервые с использованием метода РФЭС продемонстрировано влияние кислородных вакансий в слое диэлектрика на величину диполя на границе раздела Me/HfO₂ (Me=Pt, Au, Ni).
- 2. Впервые экспериментально обнаружены рост и «растворение» сверхтонкого слоя SiO_x на границе раздела HfO_2/Si в зависимости от полярности стресса напряжением при повышенной температуре.
- 3. Впервые установлена эволюция взаимного расположения электронных зон в структуре Pt/HfO₂/Si в результате стресса напряжением при повышенной температуре.
- 4. Впервые экспериментально продемонстрирована возможность понижения «эффективной» работы выхода электрона из ферромагнитного затвора в МДП-структуре Fe/Al₂O₃/Si с помощью сверхтонкого маркера Gd на границе раздела металл/диэлектрик.
- 5. Получены новые данные об электрофизических свойствах тонких пленок LaAlO₃, выращенных методом атомного послойного осаждения (АПО) на Si, и исследована их эволюция под действием быстрого термического отжига.

Научная и практическая ценность

Ценность полученных экспериментальных результатов заключается в том, что они могут быть использованы для верификации существующих и построения новых теоритических моделей распределения электрического потенциала в МДП-структурах на основе новых материалов. Разработанные методики могут быть использованы для исследований других актуальных комбинаций новых материалов. Результаты исследований МДП-структур на основе Pt/HfO₂/Si и Fe/Gd/Al₂O₃/Si могут быть использованы для разработки физических основ но-

вых технологий изготовления логических и запоминающих устройств нано-электроники и спинтроники.

Часть результатов, полученных в ходе выполнения работ, была защищена патентами Российской Федерации:

- 1. Патент №2393586 (27.06.2010 г.) «Способ формирования полевого КМОП-транзистора, созданного с использованием диэлектриков на основе оксидов металлов с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости и металлических затворов (варианты)» (Ю.А. Матвеев, Зенкевич А.В., Ю.Ю. Лебединский, В.Н. Неволин)
- 2. Патент №2393587 (27.06.2010 г.) «Способ формирования полевого КМОП-транзистора, созданного с использованием диэлектриков на основе оксидов металлов с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости и металлических затворов, и структура полевого КМОП транзистора» (Ю.А. Матвеев, Зенкевич А.В., Ю.Ю. Лебединский, В.Н. Неволин)

Основные положения, выносимые на защиту.

- 1. Разработанная методика измерения «эффективной» работы выхода электрона из наноразмерных слоев металлов в контакте с диэлектриком на основе РФЭС.
- 2. Разработанная методика исследования влияния сред термообработок на величину электрического диполя на границе раздела металл/диэлектрик.
- 3. Обнаруженная зависимость величины электрического диполя на границе раздела металл/диэлектрик (металл = Au, Ni, Pt; диэлектрик = HfO₂, LaAlO₃) от условий термообработок МДП-структур на их основе.
- 4. Экспериментально установленная закономерность распределения потенциала в МДП-структурах Pt/HfO₂/Si и Au/HfO₂/Si в результате стресса напряжением при повышенной температуре.
- 5. Обнаруженные закономерности формирования («растворения») сверхтонкого слоя SiO_x на границе раздела HfO_2/Si в процессе отрицательного (положительного) стресса напряжением при повышенной температуре.

6. Установленная прямыми измерениями возможность управления величиной «эффективной» работы электрона из Fe в структурах $Fe/Gd/Al_2O_3/Si$ путем изменения толщины маркерного слоя Gd.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных экспериментальных методов и на этой базе детальным рассмотрением физических явлений и процессов, определяющих формирование свойств границ раздела в МДП-структурах. Результаты, полученные разными методами исследования, согласуются между собой, а также не противоречат данным, известными из литературы.

Личный вклад соискателя

Соискатель лично создал установку для проведения измерений электрофизических характеристик, принимал непосредственное участие в модификации методики измерения диполей на границе раздела методом РФЭС для проведения измерений на наноразмерных МДП-структурах. Соискателем лично изготовлены экспериментальные образцы МДП-структур методом ИЛО, проведены измерения электрофизических свойств методом ВФХ. Принимал участие в измерениях и обработке данных, полученных методом РФЭС, и построении моделей, описывающих механизмы образования электрических диполей и химических реакций на границах раздела.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 153 страницах, содержит 94 рисунка, 13 таблиц и список цитируемой литературы из 114 наименований.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах и конференциях: научная сессия МИФИ - 2008, 2009; научная сессия НИЯУ МИФИ - 2010, 2011; 11 Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2008) (Санкт-

Петербург, Россия, 2008); Международный форум по нанотехнологиям Роснанотех-2008 (Москва, Россия, 2008); XXVII Научные чтения имени академика Н.В. Белова (Нижний Новгород, Россия, 2008); XII Международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника" (Нижний Новгород, Россия, 2009); III Всероссийская конференция по наноматериалам "Нано-2009" (Екатеринбург, Россия, 2009); INFOS 2009 (Кембридж, Великобритания, 2009); MRS Spring Meeting 2009 (Сан-Франциско, США, 2009); 7-ая и 8-ая Курчатовская молодежная школа (Москва, Россия, 2009, 2010); WODIM 2010 (Братислава, Словакия, 2010); Баксанская молодежная школе (Эльбрус, Россия, 2010); Rusnanotech 2010 (Москва, Россия, 2010); 1-ая Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники "Мокеровские чтения" (Москва, Россия, 2011); Е-MRS Spring Meeting 2011 (Ницца, Франция, 2011); INFOS 2011 (Гренобль, Франция, 2011).

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 8 работ в научных журналах и сборниках трудов международных и российских конференций и симпозиумов, в том числе, 7 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, и получено 2 патента Российской Федерации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования электрофизических и электронных свойств границ раздела структур металл/диэлектрик для использования в КМОП-технологиях; сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор и анализ состояния исследований, проводимых в России и за рубежом, по изучению новых диэлектрических материалов и границ раздела структур металл/диэлектрик. Дано обоснование использования выбранных в работе диэлектрических материалов путем сравнения их свойств с альтернативными диэлектриками. Проанализированы

результаты исследований образования и изменения электрических диполей на границах раздела металл/диэлектрик, вызывающих изменения «эффективной» работы выхода электрона из металла. Описаны основные результаты опубликованных исследований образования кислородных вакансий в тонких диэлектрических пленках и их влияния на электрофизические параметры МДП-структур. По результатам анализа литературы обоснована актуальность темы диссертационной работы.

Во второй главе приводится описание используемых методов формирования образцов тонкопленочных структур – импульсного лазерного осаждения (ИЛО) и атомного послойного осаждения (АПО). Рассмотрены основные физические и химические принципы этих методик, указаны их преимущества и недостатки, обосновано их применение для роста металлических и диэлектрических слоев. Приведены физические принципы используемых методик анализа исследуемых образцов. Дано описание методов рентгеновской фотоэлектронная спектроскопии (РФЭС), включая высокоэнергитичную рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (ВэРФЭС), измерение вольт-фарадных характеристик (ВФХ), резерфордовское обратное рассеяние (РОР). Рассмотрены экспериментальные установки, в которых реализованы используемые методы: исследовательский комплекс ИЛО-РФЭС на базе спектрометра XSAM-800, в камере препарирования которого смонтирована система импульсного лазерного осаждения, что позволило проводить анализ химических и структурных свойств создаваемых наноразмерных слоев in-situ; установка по измерению вольт-фарадных характеристик и установки по измерению выскоэнергетичной фотоэлектронной спектроскопии на станциях P09 и BW2 исследовательского центра HASYLAB, DESY, Германия.

В третьей главе приведены основные экспериментальные результаты. <u>В первой части главы</u> приведены результаты исследования электрофизических свойств тонких пленок LaAlO₃ (LAO) на Si, сформированных методом АПО.

Первоначально было изучено влияние прекурсора кислорода (озона или воды) на электрофические параметры пленок LAO. Исходные пленки LAO с использованием в качестве прекурсора озона демонстрируют большее число $(N_{ss}\sim(1-2)\cdot10^{12}~{\rm cm}^{-2})$ долгоживущих ловушек заряда на границе раздела диэлектрик/полупроводник, что более чем на порядок больше, чем у пленок, выращенных с помощью H_2O . В пленках, выращенных с использованием O_3 и H_2O , наблюдается соответственно встроенный отрицательный и положительный заряд,. Быстрый термический отжиг (БТО) при $T=900~{\rm ^{\circ}C}$, $t=60~{\rm c}$, в N_2 приводит к уменьшению как поверхностных состояний на 1 порядок, так и встроенного заряда до $N_{\rm ox} \sim (1,5-4)\cdot 10^{12}~{\rm cm}^{-2}$. В пленках, выращенных с помощью H_2O , БТО не оказывает значительного эффекта на величины встроенного заряда и плотность поверхностных состояний. При этом величина токов утечки существенно (более, чем в 10^8 раз) возрастает в области $U > 5~{\rm B}$ на обоих типах пленок, что, по-видимому, связанно с кристаллизацией пленок, которые в процессе роста формируются аморфными.

После анализа всех свойств пленок LAO для дальнейшего изучения был отобран процесс с использованием озона, так как эти пленки обладают существенно лучшими структурными свойствами.

Для данного типа пленок было получено значение коэффициента диэлектрической проницаемости $k=13,7\pm0,5$ до отжига и $k=19\pm2$ после отжига (рис. 1).

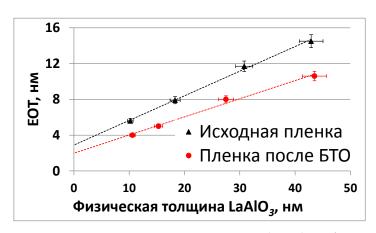


Рис. 1. Зависимости эквивалентной толщины оксида (EOT) от физической толщины пленок LAO

В целом, полученные пленки LaAlO $_3$ демонстрируют свойства, которые позволят рассматривать их для применения в качестве подзатворного диэлектрика для КМОП-технологий после оптимизации термической обработки исходных пленок.

<u>Вторая часть главы</u> посвящена описанию разработанной методики измерения «эффективной» работы выхода электрона из металла в контакте с диэлектриком. В работе была поставлена задача модифицировать известную методику измерения взаимного расположения электронных зон в многослойных структурах с помощью РФЭС.

Методика заключается в следующем: энергия связи какого-либо элемента (binding energy, BE) обычно измеряется по отношению к уровню Ферми спектрометра и, следовательно (рис. 2):

$$BE = h\nu - KE_{sp} - WF_{sp}$$

где KE_{sp} - это измеренная кинетическая энергия фотоэлектрона, $h\nu$ – энергия фотона, вызвавшего фотоэффект, WF_{sp} — работа выхода спектрометра.

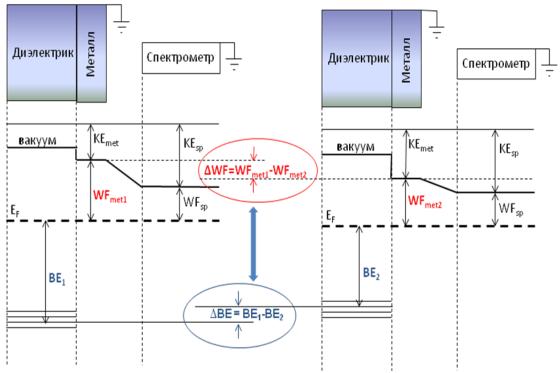


Рис.2. Принципиальная схема измерения «эффективной» работы выхода с помощью $P\Phi \ni C$.

Таким образом, значение ВЕ определяется положением уровня Ферми E_F . Для структуры металл/диэлектрик в случае, когда металлический слой заземлен, E_F металла и спектрометра выравниваются. В результате потенциал диэлектрика по отношению к спектрометру определяется разницей работ выхода металлического электрода и спектрометра. В предположении, что химические реакции на границе раздела металл/диэлектрик отсутствуют, сдвиги линий РФЭС элементов диэлектрика (и металла, и кислорода) могут быть вызваны изменением работы выхода электрона из металла на поверхности. Таким образом, суть предлагаемой методики заключается в том, что, регистрируя сдвиги в положении линий (ВЕ) диэлектрика (например, остовного уровня Hf 4f в HfO_2) относительно металла, можно определять относительные изменения в «эффективной» работе выхода электрона. При этом, используя заранее известную ВЕ этого диэлектрика в контакте с металлом с известной работой выхода электрона, можно вычислить абсолютные значения работы выхода электрона для исследуемой системы.

Однако сплошная металлическая пленка на поверхности диэлектрика образуется при толщинах ≥ 7–10 нм, при которых нерассеянные фотоэлектроны из диэлектрика (с энергией ~1 кэВ) не достигают поверхности образца, а при меньших толщинах слоев металлическая пленка представляет собой изолированные наноразмерные кластеры, между которыми может отсутствовать электрический контакт.

В работе было проведено теоретическое моделирование величины флуктуации потенциала в диэлектрике, создаваемого ансамблем металлических кластеров наноразмерных масштабов, соответствующим реальному распределению кластеров по размеру и взаимному расположению. Полученные результаты показали, что флуктуации наведенного от кластеров потенциала в диэлектрике меньше приборной погрешности измерений (< 0,1 эВ). В связи с этим потенциал во всем объеме диэлектрика можно считать «эффективно» одинако-

вым, и это позволяет использовать методику измерения «эффективной» работы выхода металлического затвора для МДП-структур с наноразмерными несплошными металлическими слоями. При этом появляется возможность исследовать влияние различных сред на величину электрического диполя, формируемого на границе раздела металл/диэлектрик.

<u>В третьей части главы</u> описано исследование образования кислородных вакансий в МДП-структурах Me/HfO₂/Si. Изначально, для изучения образования вакансий в HfO₂ была выбрана система Au/HfO₂/Si ввиду того, что золото химически не взаимодействует с оксидом гафния и не окисляется в атмосфере, так что спектральная линия Au 4f не меняет своей формы в результате обработок. Были измерены РФЭ-спектры структуры Au (1,5 нм)/HfO₂(3 нм)/n-Si после термообработок в различных средах. По данным РФЭС была рассчитана зависимость «эффективной» работы выхода электрона из Au в контакте с HfO₂, приведенная на рис. 3.

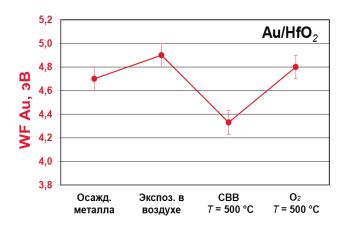


Рис. 3. «Эффективная» работа выхода электрона из Au в контакте с HfO_2 в зависимости от обработок структуры Au/HfO_2 (СВВ – сверхвысокий вакуум, $p<10^{-6}$ Па; O_2 – молекулярный кислород p=1 Па).

Данная зависимость может быть объяснена исходя из модели «пиннинга» уровня Ферми на границе раздела металл/диэлектрик, вызванного кислородными вакансиями. Поскольку осаждение золота производилось на предварительно отожженную в вакууме поверхность HfO_2 , то на поверхности оксида было сформировано некоторое изначальное количество кислородных вакансий, что

привело к образованию изначального диполя (рис. 4, a), и «эффективная» работа выхода электрона из Au равнялась WF_{Au} eff = 4,7±0,1 эВ. Затем образец был проэкспонирован в атмосфере воздуха, что позволило уничтожить кислородные вакансии, и вызвало уменьшение электрического диполя на границе раздела. При этом уровень Ферми металла сместился к валентной зоне диэлектрика (рис. 4, δ), увеличивая «эффективную» работу выхода до WF_{Au} eff = 4,9±0,1 эВ. Последующий отжиг в сверхвысоком вакууме (p<10⁻⁶ Па) привел к повторному образованию относительно большого числа кислородных вакансий, которые вновь формируют диполь на верхней границе раздела и уменьшают «эффективную» работу выхода до WF_{Au} eff = 4,3±0,1 эВ, а отжиг образца в атмосфере кислорода вновь уничтожает вакансии кислорода и «эффективная» работа выхода возрастает до WF_{Au} eff = 4,8±0,1 эВ.

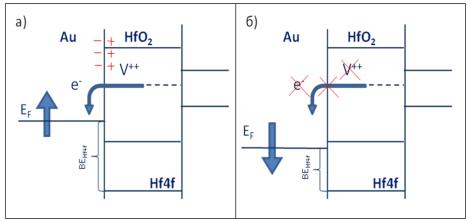


Рис. 4. Механизм влияния диполя на границе раздела Au/HfO_2 на величину энергии связи уровня Hf 4f(a); снятие диполя в результате уничтожения вакансий кислорода и соответствующее изменение энергии связи $Hf 4f(\delta)$.

Поскольку золото не является перспективным материалом для КМОПтехнологий, оно использовалось в качестве модельной системы, а для дальнейшего исследования была выбрана система Ni/HfO₂/Si. Изменения значений энергии связи линий Hf 4f и O 1s и рассчитанная зависимость «эффективной» работы выхода Ni в контакте с HfO₂ качественно повторяют результаты для системы Au/HfO₂/Si.

Для верификации данных, полученных методом РФЭС, были измерены ВФХ на образцах Ni/HfO₂/Si с аналогичными термообработками. Вычисленные

по ВФХ изменения «эффективной» работы выхода затвора и их сравнение с аналогичными данными, полученными методом РФЭС, представлены в таб. 1. В пределах погрешностей измерений полученные данные совпадают, что может служить доказательством достоверности результатов, получаемых с помощью разработанной методики РФЭС.

Таблица 1 Сравнение данных об изменении «эффективной» работы выхода структуры Ni/HfO $_2$ /p-Si по сравнению с исходным образцом в зависимости от различных термообработок.

	ΔWF РФЭС, эВ	ΔWF BΦX, _Э B
Отжиг в вакууме	-0.3 ± 0.1	-0.3 ± 0.05
Экспонирование в воздухе	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.05

Аналогичный эффект образования электрического диполя на верхней границе раздела за счет кислородных вакансий также ожидался для структур с $LaAlO_3$, поскольку энергетические уровни кислородных вакансий находятся в верхней части запрещенной зоны $LaAlO_3$. Результаты исследования системы $Au/LaAlO_3$ (рис. 5) качественно повторяют результаты, полученные для структур Au/HfO_2 и Ni/HfO_2 , что позволяет сделать вывод о том, что в пленках $LaAlO_3$ существует аналогичный механизм образования электрического диполя путем формирования заряженных кислородных вакансий.

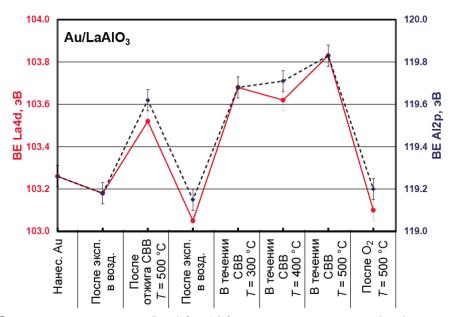


Рис. 5. Эволюция положения La 4d и Al 2p в зависимости от обработок структуры Au/LaAlO₃ (сплошная линия – La 4d, пунктир – Al 2p).

<u>Четвертая часть главы</u> посвящена исследованию влияния приложения напряжения при повышенной температуре (стресса напряжением и температурой – СНТ) на электрофизические и химические свойства структур Au/HfO₂/Si и Pt/HfO₂/Si. По результатам измерений ВФХ было установлено, что последовательные стрессы с противоположными значениями напряжений приводят к циклическим сдвигам напряжений плоских зон для структур Au/HfO₂/Si и Pt/HfO₂/Si. При этом на структурах Al/HfO₂/Si сдвиги отсутствовали, что указывает на то, что сдвиги действительно вызваны перераспределением вакансий кислорода, так как вакансии образуются только при приведении HfO₂ в контакт с металлом с большой работой выхода.

По данным ВФХ была построена зависимость сдвига напряжения плоских зон от температуры и напряжений стресса, приведенная на рис. 6. Так как для технологий энергонезависимой памяти необходим сдвиг напряжения плоских зон не менее 1 В, то для измерений методом ВэРФЭС были выбраны параметры стресса $U=\pm 2.5$ В, T=350 °C.

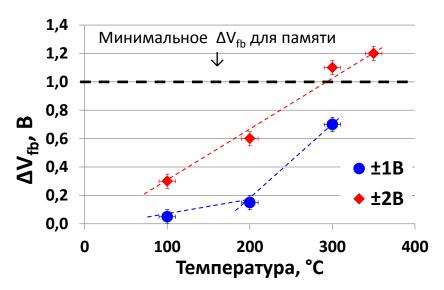


Рис. 6. Зависимость смещения напряжения плоских зон от температуры для двух значений напряжения стресса структуры Pt/HfO₂/Si.

На рис. 7 показана эволюция линии остовного пика Hf 4f после проведения различных обработок. В исходном образце наблюдается единичный дублет с $BE_{Hf4f} = 17,2$ эВ. Отжиг при T=350 °C без приложения напряжения приводит к

появлению второго дублета с $BE_{Hf4f} = 17,9$ эВ. Интенсивность этой линии уменьшается в спектрах, снятых под более скользящим углом, что свидетельствует о том, что данный пик относится к оксиду гафния, находящемуся ближе к нижней границе раздела. После стресса напряжением U = -2,5 В при T = 350 °C, наблюдается одиночный дублет Hf 4f, который смещен в сторону меньших энергий связи до $BE_{Hf4f} = 16,3$ эВ. В спектрах образца после стресса напряжением U = +2,5 В при T = 350 °C в спектрах линии Hf 4f снова наблюдается 2 дублета с $BE_{Hf4f} = 16,9$ и 17,9 эВ. При этом оксид гафния, отвечающий линии с большей энергией связи, находится ближе к нижней границе раздела.

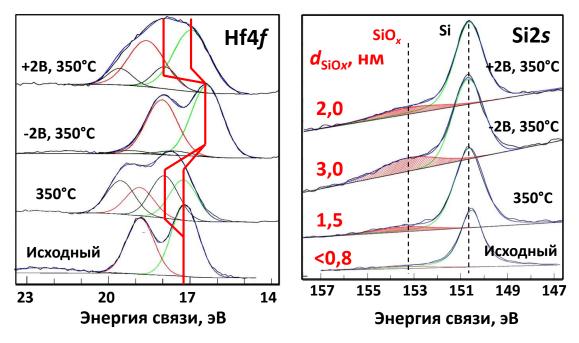


Рис. 7. Эволюции спектральных линии Hf 4f и Si 2s в структуре Pt (7 нм)/HfO₂ (10 нм)/Si после различных стрессов напряжением при повышенной температуре.

В спектрах линии Si 2s (см рис. 7) после отжига T = 350°C без напряжения оксидная компонента увеличивается в 2 раза – с 7,5 до 10% по отношению к основной линии, что указывает на увеличение толщины SiO_x с d_{SiOx} =0,5-1 нм до $d_{\text{SiOx}} = 1,5$ нм. После стресса U = +2.5 В, T = 350 °C толщина SiO_x составляет d_{SiOx} =2,5 нм, а после последующего стресса U = -2.5 В, T = 350 °C, d_{SiOx} =2 нм.

Изменения спектров аналогичны как для образцов после единичной обработки, так и для образцов после циклических обработок, что дает основание утверждать о цикличности происходящих изменений.

По полученным данным были восстановлены электронные зонные диаграммы МДП-структур после каждого шага стресса, и построена модель, описывающая наблюдаемые эффекты. Изначально в образцах наблюдается сильный «пиннинг» (1 эВ) Рt на верхней и на нижней границах раздела (рис. 8, *а*). «Эффективная» работа выхода электрона из Pt составляет WF_{Pt} eff = 4,6 эВ. Данный диполь вызван положительно заряженными кислородными вакансиями, равномерно распределенными в HfO₂.

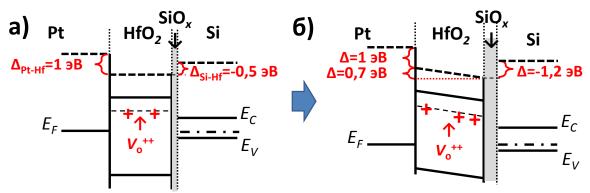


Рис. 8. Схема расположения электронных зон в структуре Pt/HfO₂/p-Si: a) исходная структура; δ) после нагрева до T=350 °C

Нагрев до T=350 °C приводит к образованию кислородных вакансий на нижней границе раздела в результате реакции HfO_2 с Si с образованием SiO_x . Эти вакансии обладают положительным зарядом, что приводит к изменению потенциала в объеме диэлектрика (рис. 8, δ).

При нагреве с приложением отрицательного потенциала на затвор происходит миграция положительно заряженных кислородных вакансий к верхней границе раздела (рис. 9), в результате чего их концентрация на нижней границе раздела уменьшается, что повторно активизирует реакцию HfO_2 -Si и приводит к увеличению толщины SiO_x . При этом на верхней границе раздела вакансии нейтрализуются электронами из затвора, что приводит к уменьшению диполя

на верхней границе раздела. Диполь, наблюдаемый на нижней границе раздела, вызван зарядом в ${
m SiO}_x$.

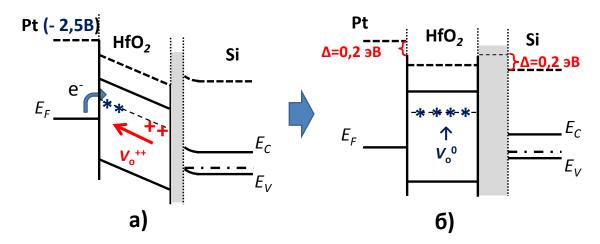


Рис. 9. Схема движения вакансий в МДП-структуре Pt/HfO₂/p-Si под действием стресса U = -2.5 B, T = 350 °C (*a*) и схема расположения зон после стресса (б).

При стрессе положительным напряжением электроны из вакансий переходят в затвор, и вакансии снова приобретают положительный заряд, после чего мигрируют на нижнюю границу раздела (рис. 10), где они взаимодействуют с SiO_x и восстанавливают его до Si.

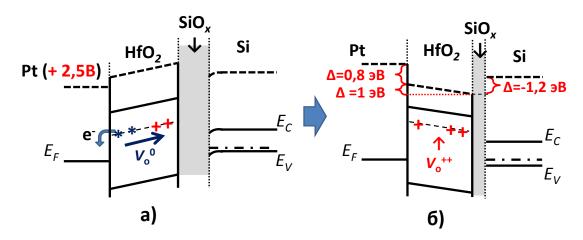


Рис. 10. Схема движения вакансий в МДП-структуре Pt/HfO₂/p-Si под действием стресса U = +2.5 B, T = 350 °C (a) и схема расположения зон после стресса (δ).

Для МДП-структур $Pt/HfO_2/p$ -Si были также измерены вольт-амперные характеристики. После приложения отрицательного напряжения их сопротивление в 2 раза меньше по сравнению с образцом после приложения положительного напряжения.

Полученные данные подтверждают модель распределения кислородных вакансий: после стресса отрицательным напряжением по равномерно распределенным по всему объему кислородным вакансиям реализуется механизм прыжковой проводимости по механизму Пула-Френкеля, вследстивие чего уменьшается сопротивление диэлектрика. После стресса положительным напряжением из-за обеднения вакансиями приповерхностного слоя диэлектрика растет сопротивление диэлектрика.

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что путем стресса напряжением при повышенной температуре в структуре $Pt/HfO_2/Si$ возможно перераспределение кислородных вакансий. Полученные результаты объясняют литературные данные об увеличении числа поверхностных состояний на границе раздела HfO_2/Si через формирование/«растворение» слоя SiO_x , а также эффект обратимого резистивного переключения в HfO_2 через перераспределение вакансий кислорода.

В пятой части главы приведены результаты исследования влияния сверхтонкой прослойки Gd на «эффективную» работу выхода электрона из Fe в контакте с Al_2O_3 . Взаимное расположение зон в структуре Fe/Gd/ Al_2O_3 /Si представляет значительный интерес для спинтроники, одной из актуальных задач которой является инжектирование спин-поляризованных электронов в Si. Для исследования влияния толщины прослойки Gd были изготовлена серия образцов с градиентом толщины Gd: 0,2–0,6,1,1–3 и 1,3–3,5 нм для измерении методом ВэРФЭС. При этом, Gd в образце с толщинами 1,3–3,5 нм был принудительно окислен, в то время как в остальных образцах для получения металлического Gd рост образцов осуществлялся в условиях сверхвысокого вакуума. По данным ВэРФЭС была построена зависимость «эффективной» работы выхода электрона из Fe в контакте с Al_2O_3 от толщины Gd (рис. 11). Приведенная зависимость для металлического Gd имеет излом при толщинах $d \sim 0,6$ –0,8 нм, что, по-видимому, связано с формированием сплошной пленки Gd. При этом для

принудительно окисленного Gd величины «эффективной» работы выхода оказываются больше на ~1 эВ.

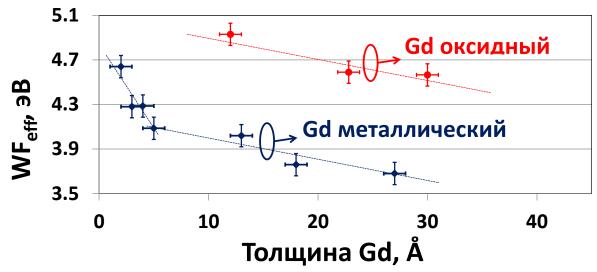


Рис. 11. Изменения «эффективной» работы выхода WF_{eff} Fe в зависимости от толщины прослойки Gd в структурах $Fe/Gd/Al_2O_3/Si$

Поскольку методом ВэРФЭС оказалось невозможным достоверно установить химическое состояние Gd, то была дополнительна сделана аналогичная серия образцов для ВФХ. В результате измерений ВФХ оказалось, что максимальная емкость образца с Gd, выращенного в СВВ не изменилась по отношению к образцу без Gd, что дает основание утверждать, что слой Gd в образце находится в металлическом состоянии. В то же время, емкость структуры, где рост пленки Gd производился в атмосфере кислорода, снизилась на 17%, что можно объяснить появлением дополнительного оксидного слоя.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе проводилось изучение электронных и электрофизических свойств границ раздела систем металл/диэлектрик с высоким показателем диэлектрической проницаемости, представляющих интерес для современной твердотельной наноэлектроники. В качестве материалов диэлектриков в данной работе рассмотрены HfO_2 , который уже используется в технологических процессах изготовления современных логических микропроцессоров, Al_2O_3 - как перспективный материал для приложений в спинтронике и энергонезависимой памяти, и $LaAlO_3$, который может рассматриваться как один из кандидатов на

роль high-k технологии второго поколения. В качестве металлических затворов были выбраны Al, Au, Pt, Ni, Fe.

На основе проведенных экспериментальных исследований избранных МДП-структур можно сделать следующие выводы:

- 1. В результате исследования электрофизических параметров пленок LaAlO₃, выращенных с помощью различных прекурсоров кислорода, установлено, что пленки LaAlO₃, выращенные с помощью O₃, обладают лучшими характеристиками, и они могут быть существенно улучшены при быстром термическом отжиге. Несмотря на сильное увеличение токов утечек после БТО, полученные пленки LaAlO₃ демонстрируют электрофизические параметры, которые позволяют заключить о возможности применения в качестве подзатворного диэлектрика для КМОП-технологий.
- 2. Разработана методика исследования влияния сред термообработок на величину электрического диполя на границе раздела наноразмерных слоев металлов в контакте с диэлектриком на основе РФЭС и осуществлена ее проверка с помощью традиционного метода измерения ВФХ. Одним из основных преимуществ разработанной методики является возможность изучения влияния образование различных сред на диполя на границе раздела металл/диэлектрик из-за возможности диффузии атомов различных газов сквозь слой диэлектрика.
- 3. С использованием разработанной методики изучено влияние термических обработок в различных средах на величину электрического диполя на границах разделов металл/диэлектрик (металл = Au, Ni, Pt; диэлектрик = HfO_2 , LaAlO₃), и было продемонстрировано, что отжиг в условия CBB приводит к появлению электрического диполя, а последующий отжиг в кислороде к его разрядке. Суммарные изменения «эффективной» работы выхода электрона из затвора составляют $\Delta WF_{eff} \sim 0.7$ эВ. Полученные результаты объяснены в рамках модели заряженных кислородных вакансий, формирующихся в HfO_2 .

- 4. С помощью ВэРФЭС экспериментально установлена эволюция распределения потенциала в МДП-структурах $Pt/HfO_2/Si$ и $Au/HfO_2/Si$ в результате стресса напряжением при повышенной температуре. Для структуры $Pt/HfO_2/Si$ впервые экспериментально продемонстрировано формирование сверхтонкого слоя SiO_x на границе раздела HfO_2/Si толщиной d=3,8 нм в процессе стресса U=-2.5 В, T=350°С, и последующее его «растворение» до толщины d=2,0 нм при стрессе U=+2.5 В, T=350°С. Продемонстрировано, что после отрицательного CHT увеличивается проводимость HfO_2 и уменьшаются диполи на обеих границах раздела. Полученные результаты объяснены моделью заряженных вакансий кислорода, образующихся на границе раздела HfO_2/Si и дрейфующих под действием электрического поля в объём HfO_2 .
- 5. Впервые прямыми измерениями с помощью ВэРФЭС установлена зависимость «эффективной» работы выхода электрона из Fe в зависимости от толщины сверхтонкого (толщиной d~0.2-3.0 нм) маркерного слоя металлического Gd в МДП-структурах Fe/Gd/Al₂O₃/Si. Полученные методом ВэРФЭС данные коррелируют с данными ВФХ, и позволяют объяснить известные из литературы зависимости величин туннельных токов сквозь Al₂O₃ в таких МДП-структурах.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. Применение метода РФЭС для исследования электронных свойств границ раздела металл/диэлектрик [Текст] // Ю.А. Матвеев, А.В. Зенкевич, Ю.Ю. Лебединский, [и др.]// Сборник научных трудов научной сессии МИФИ-2009. -Том 3. -С 60-63.
- 2. Effect of heat treatments on electric dipole at metal/high-k dielectric interfaces measured by in situ XPS [Text]/ A. Zenkevich, Y. Lebedinskii, Y. Matveyev, [et al.]// Microel. Eng.. -2009. –vol. 86. -p. 1777-1779.

- 3. Effect of high-temperature annealing on lanthanum aluminate thin films grown by ALD on Si(100) [Text]/ G. Congedo, S. Spiga, L. Lamanga, [et al.]// Microel. Eng.. -2009. –vol. 86. -p. 1696-1699.
- 4. Пат. №2393586 РФ «Способ формирования полевого КМОП-транзистора, созданного с использованием диэлектриков на основе оксидов металлов с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости и металлических затворов (варианты)»// Ю.А. Матвеев, Зенкевич А.В., Ю.Ю. Лебединский, В.Н. Неволин от 27.06.2010 г.
- 5. Пат. №2393587 РФ «Способ формирования полевого КМОП-транзистора, созданного с использованием диэлектриков на основе оксидов металлов с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости и металлических затворов, и структура полевого КМОП транзистора» (Ю.А. Матвеев, Зенкевич А.В., Ю.Ю. Лебединский, В.Н. Неволин от 27.06.2010 г.
- 6. Исследование МОП-структур на основе HfO₂/SiO₂/n-Si(100) методом баллистической электронной эмиссионной спектроскопии [Текст]/ М.А. Лапшина, М.А. Исаков, Д.О. Филатов, [и др.] // Поверхность. -2010. -№ 5. -с. 57-68.
- 7. Исследование нанокомпозитных структур SiO₂:Ме, сформированных путем сегрегации металла фронтом окисления кремния в слоях Si:Ме [Текст]/ К. Ю. Максимова, Ю. А. Матвеев, А. В. Зенкевич, [и др.]// Перспективные материалы. -2010. -№2. –с. 33-38.
- 8. Синтез и исследование новых материалов в МДП-структурах для разработки физических основ КМОП-технологий наноэлектроники [Текст]/ А. В. Зенкевич, Ю. Ю. Лебединский, Ю. А. Матвеев, [и др.] // Микроэлектроника. -2010. -том 39. -с. 1–11.
- 9. Structural and electrical properties of Ti_xAl_{1-x}O_y thin films grown by atomic layer deposition [Text]/ A. P. Alekhin, A. A. Chouprik, S. A. Gudkova, [et al.]// J. Vac. Sci. Technol. B.. -2011. –V. 29, P. 01A302-1 01A302-6.
- 10. Effect of biasing at elevated temperature on the electronic structure of Pt/HfO₂/Si stacks [Text]/ Yu. Matveyev, A. Zenkevich, Yu. Lebedinskii, [et al.]// Microel. Eng. -2011. –vol. 88. -pp. 1353-1356.