



Ινστιτούτο
Νανοεπιστήμης
Νανοτεχνολογίας



Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Φυσικής

Σύνθεση και μελέτη σιδηροηλεκτρικού $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}$ σε υποστρώματα Ge με εναπόθεση μοριακής δέσμης

Χριστίνα Ζαχαράκη

Επιβλέπων διατριβής: Α. Δημουλάς

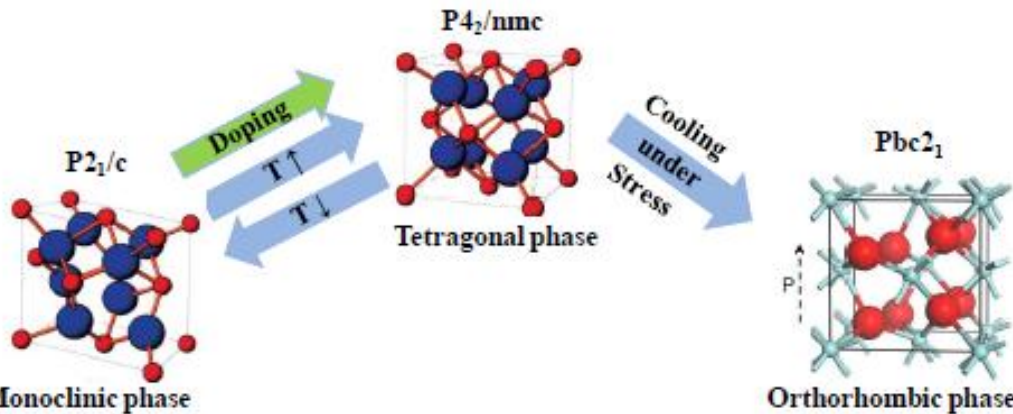
Δομή παρουσίασης

- Εισαγωγή
- Παρασκευή TiN/HZO/Ge πυκνωτών (MFS)
- Μέθοδοι χαρακτηρισμού
- Μετρήσεις πόλωσης
- Σύνοψη/μελλοντικά σχέδια

Εισαγωγή

HfO₂

- χρησιμοποιείται σαν διηλεκτρικό πύλης στα τρανζίστορ τεχνολογίας CMOS
- πρόσφατα βρέθηκε ότι είναι σιδηροηλεκτρικό υλικό όταν κρυσταλλωθεί στη μη κεντροσυμμετρική ορθορομβική δομή Pbc2₁
- η κραματοποίησή του με Zr ή η νόθευσή του με Si, Ge, Al, κ.α. σταθεροποιεί την ορθορομβική φάση (σιδηροηλεκτρική δομή) ή την τετραγωνική (αντισιδηροηλεκτρική).



- χαμηλή T: πιο σταθερή η μονοκλινική φάση
- υψηλή T με προσμίξεις: σταθεροποιείται η τετραγωνική

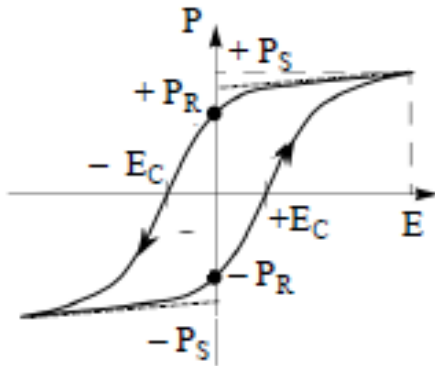
τετραγωνική $\xrightarrow{\text{επέκταση του όγκου}}$ μονοκλινική

στρώμα κάλυψης (συνήθως TiN) εμποδίζει την επέκταση ασκώντας τάση στο πλέγμα



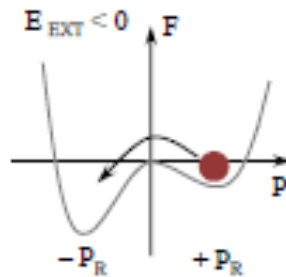
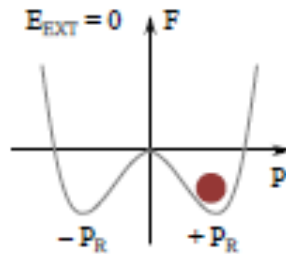
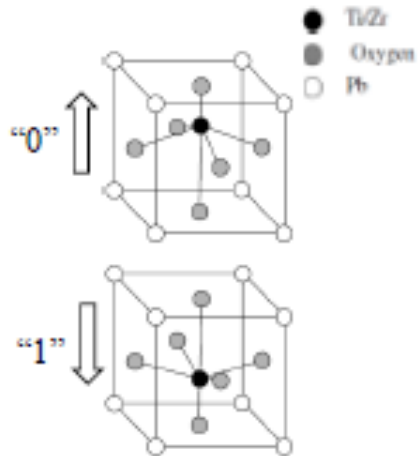
σταθεροποιείται η ορθορομβική (ενδιάμεση φάση)

Εφαρμογές



✓ αυθόρμητη πόλωση $\pm P_s$ για αποθήκευση δεδομένων (καταστάσεις «0» και «1»)

✓ κατασκευή FeFETs (Ferroelectric Field Effect Transistor) χάρη στη συμβατότητα με την τεχνολογία πυριτίου και των σταθερών σιδηροηλεκτρικών ιδιοτήτων σε μικρά πάχη (5-30nm)



✓ προοπτική για εφαρμογή σε ενσωματωμένες μη πτητικές μνήμες*, χαμηλότερης ισχύος και μεγαλύτερης ταχύτητας (άρα μικρότερης ενέργειας) και μεγαλύτερης ηλεκτρικής αντοχής

*βασικό μέρος στις αναπτυσσόμενες συσκευές IoT (Internet of Things)

Γιατί Ge;

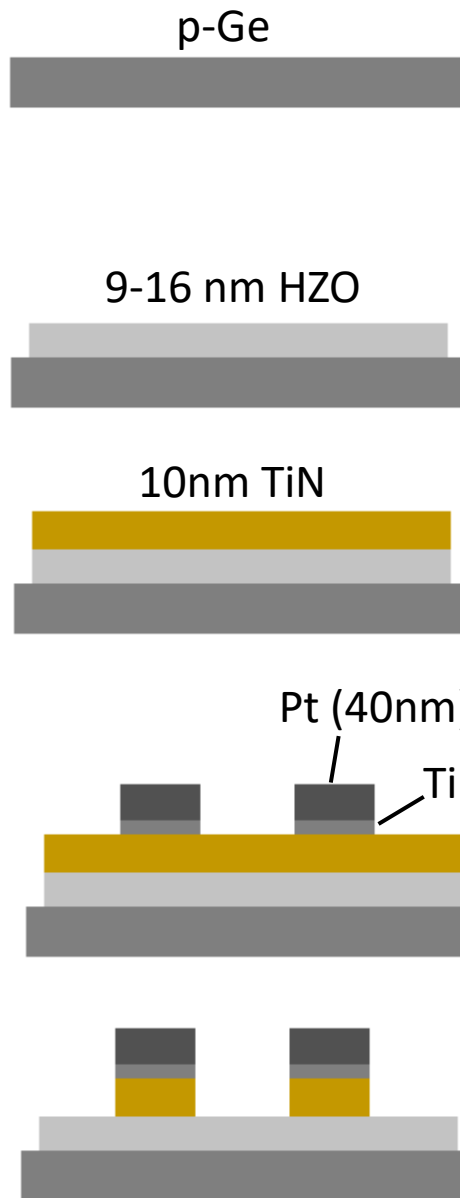
✓ μεγαλύτερη διαφορά συντελεστών θερμικής διαστολής Ge-HZO → Ge συστέλλεται γρηγορότερα καθώς ψύχεται → εφελκυστικές τάσεις σταθεροποιούν ορθορομβική φάση

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_{\text{HZO}} \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \gamma_{\text{Ge}} = 5.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{array} \right\} \delta\gamma = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$
$$\left. \begin{array}{l} \delta\gamma = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \delta T = T_{\text{ann}} - T_{\text{room}} = 725 \text{ K} \end{array} \right\} \varepsilon \approx +\delta\gamma \cdot \delta T \approx 0.3\%$$

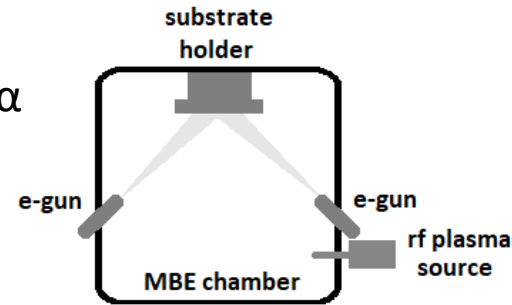
✓ HZO/Ge διεπιφάνειες καθαρές, (Hf)GeO_x δεν είναι σταθερό, διασπάται εύκολα σε χαμηλές T (σε αντίθεση με το SiO_x) → δεν παγιδεύονται φορτία → βελτίωση της ηλεκτρικής αντοχής και του παραθύρου μνήμης στα FeFETs

✓ Ge ημιαγωγός με μικρό ενεργειακό χάσμα, πολλούς ελεύθερους φορείς → θωρακίζουν τα φορτία πόλωσης → σταθεροποιούν σιδηροηλεκτρικές περιοχές

Παρασκευή MFS πυκνωτών



εξάχνωση Hf και Zr από δύο κανόνια ηλεκτρονίων παρουσία ατομικού οξυγόνου από πηγή πλάσματος (πιο δραστικό από μοριακό οξυγόνο) στους 225°C σε θάλαμο υψηλού κενού

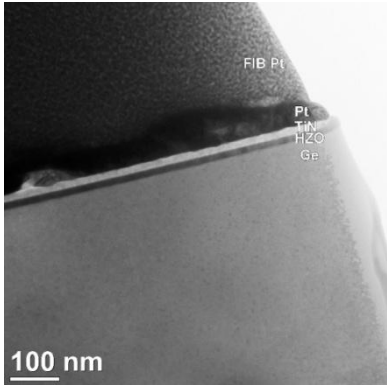


εξάχνωση Ti παρουσία ατομικού N σε RT και γρήγορη θερμική ανόπτηση (RTA) στους 750°C για 20sec

εναπόθεση Ti/Pt επαφών με μάσκα ή οπτική λιθογραφία

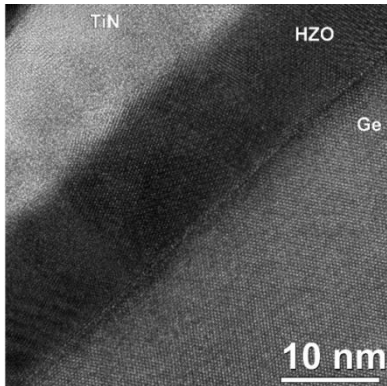
διάλυμα $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)*



HZO και TiN ομοιόμορφα και συνεχή στρώματα

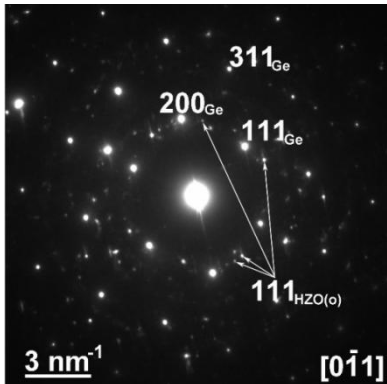
ακριβής προσδιορισμός $t_{\text{HZO}} = 13\text{nm}$



HZO πολυκρυσταλλικά με μέγεθος κόκκων 20-30nm

καθαρή, κρυσταλλική διεπιφάνεια HZO/Ge

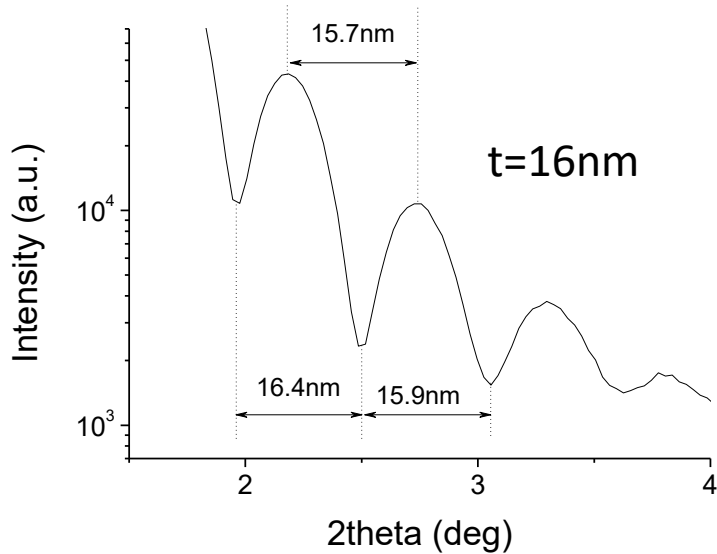
ενισχύει την
επιθυμητή
εφελκυστική τάση
κατά την ψύξη



SAED (Selected Area Electron Diffraction) pattern:

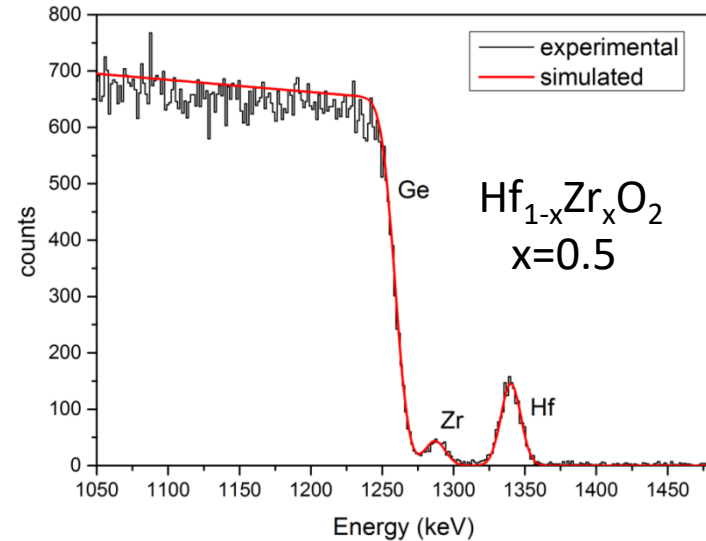
ανιχνεύονται κορυφές περίθλασης ορθορομβικής φάσης HZO (111),
ενώ μονοκλινικής όχι

Προσδιορισμός πάχους HZO



X-ray Reflectivity
 $d=\lambda/(2\cdot\Delta\theta)$

Προσδιορισμός συγκέντρωσης Zr/Hf



Rutherford Backscattering Spectrometry*

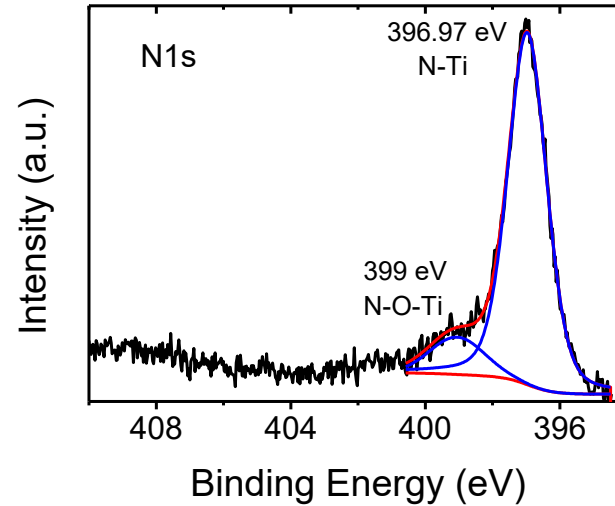
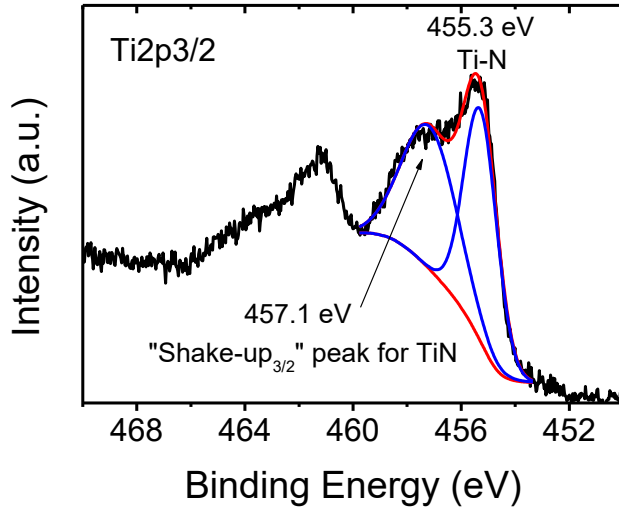


σιδηροηλεκτρικά χαρακτηριστικά για $x=0.5-0.7$
(σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία)

βέλτιστα για $x=0.6$

*Μ. Αξιώτης, και Α. Λαγογιάννης, Tandem, Δημόκριτος

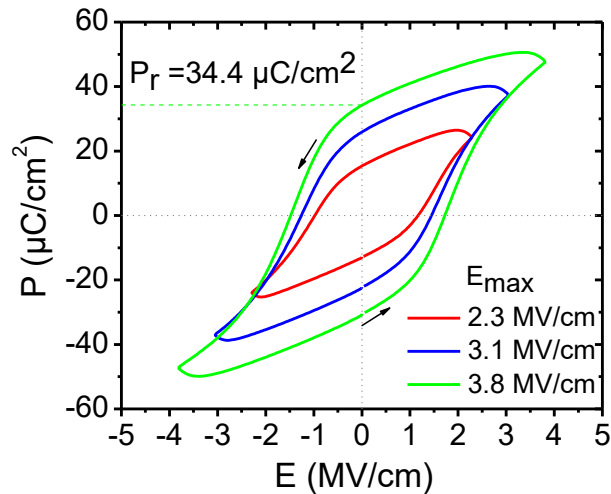
X-ray Photoelectron Spectroscopy για τον έλεγχο του TiN top electrode



➤ σχεδόν στοιχειομετρικό ($N/Ti \approx 1.1-1.2$)

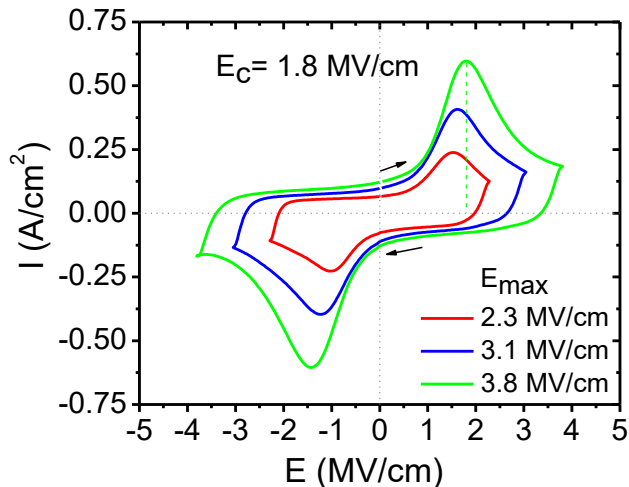
➤ μικρή κορυφή N-O-Ti → θεωρείται ότι έλλειψη οξυγόνου (V_o) στο HZO οφείλει την ορθορομβική φάση

Μετρήσεις πόλωσης



$$I = A \cdot \frac{dP}{dV} \cdot \frac{dV}{dt}$$

↓
 reak στο E_c
 όπου γίνεται
 η στρέψη
 της
 πόλωσης



Δεν παρατηρούμε
 κορεσμό λόγω
 παρασιτικών
 φορτίων

✓ βρόχος υστέρησης: πλατύς και
 συμμετρικός

✓ μεγάλα P_r λόγω της επικράτησης της
 ορθορομβικής φάσης

✓ μεγάλο E_c λόγω των μειωμένων
 ατελειών στη διεπιφάνεια (οι ατέλειες
 ευνοούν τη δημιουργία και στρέψη των
 σιδηροηλεκτρικών περιοχών)

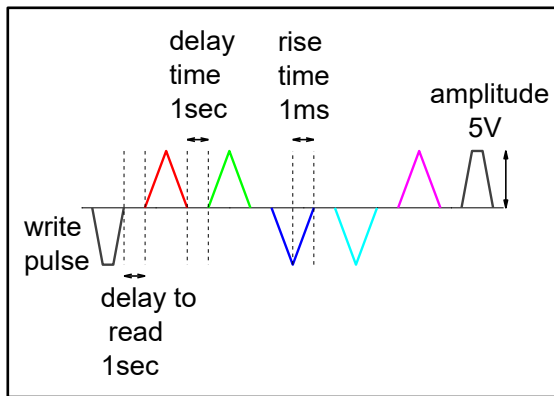


(+) αυξημένο παράθυρο μνήμης

$$MW = 2d_{\text{HZO}} E_c = 4.7\text{V}$$

(-) πιο κοντά στο πεδίο κατάρρευσης
 (4-5 MV/cm στα HZO)

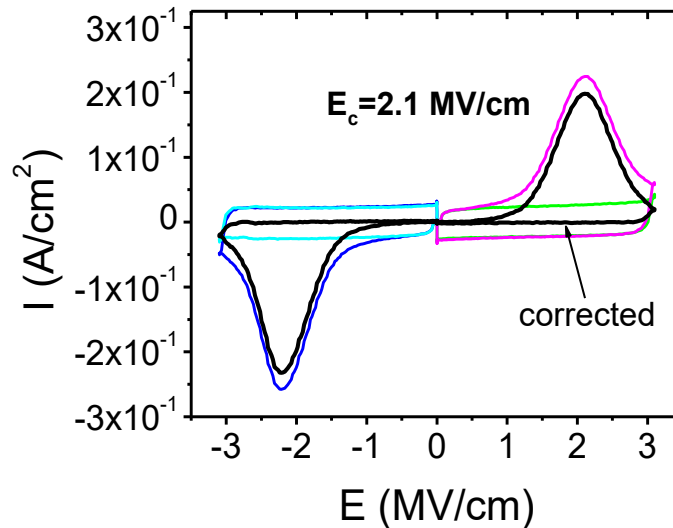
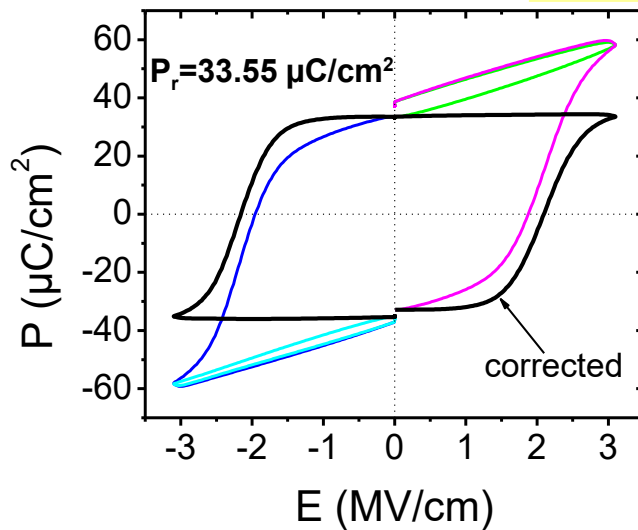
Μέθοδος Positive Up Negative Down



Switching παλμός → ολική πόλωση

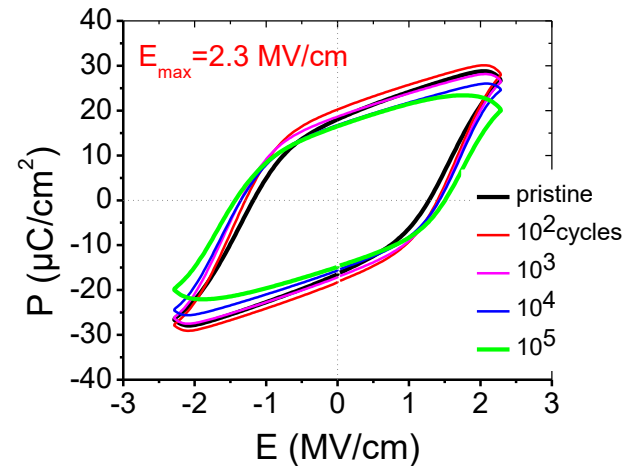
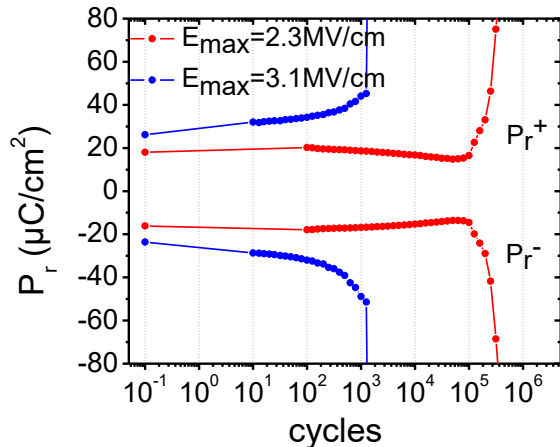
Non-switching → επιπλέον πόλωση από το $+P_r$ λόγω παρασιτικών φαινομένων (ρεύματα διαρροής και φορτία χώρου παγιδευμένα σε ατέλειες/επιφάνειες)

(switching)-(non-switching)=αμιγώς σιδηροηλεκτρική συνεισφορά



- διορθωμένες καμπύλες: ιδανική μορφή, φαίνεται ο κορεσμός
- μικρή διόρθωση του P_r ($38.5 \rightarrow 33.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), άρα μικρό ποσοστό παρασιτικών φαινομένων

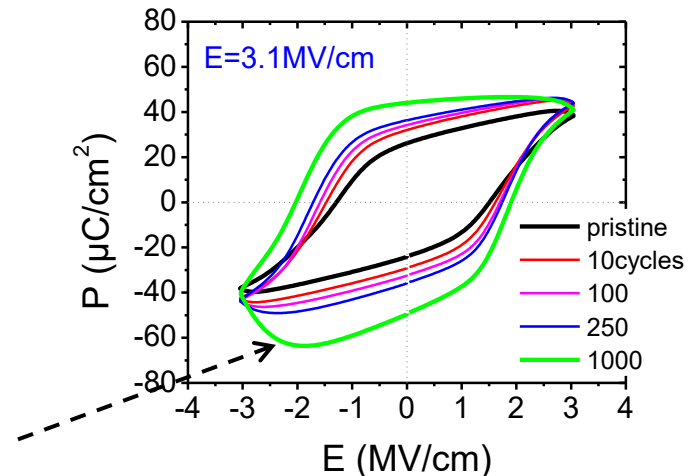
Μετρήσεις fatigue cycling



✓ Μικρό ή καθόλου wake-up

✓ Fatigue μετά από 10^3 κύκλους και breakdown 10^5 στα $2.3 \text{ MV}/\text{cm}$ (καλό συγκριτικά με βιβλιογραφία)

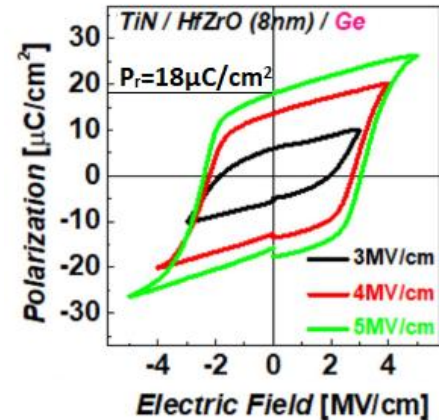
✓ Για μεγαλύτερα πεδία ($3.1 \text{ MV}/\text{cm}$) σπάει μετά από 1000 κύκλους και η καμπύλη υστέρησης «ανοίγει» στα αρνητικά V λόγω ρεύματος διαρροής



Σύνοψη

Σύνθεση MFS πυκνωτών σε υποστρώματα Ge με καλή σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά:

- συμμετρικός βρόχος υστέρησης και μεγάλη παραμένουσα πόλωση P_r → διευκολύνει την “ανάγνωση” της κατάστασης πόλωσης
- μεγάλο συνεκτικό πεδίο → μεγάλο παράθυρο μνήμης
- δεν χρειάζεται wake-up
- καθαρές διεπιφάνειες HZO/Ge → αποφεύγεται η παγίδευση φορτίων → βελτίωση της ηλεκτρικής αντοχής



Y. Goh, and S. Jeon,
Nanotechnology **29**,
335201 (2018)

Μελλοντικά σχέδια

- Εμβάθυνση στην κατανόηση των μηχανισμών στα σιδηροηλεκτρικά HZO
- Δοκιμή σε υποστρώματα Ge μικρότερης νόθευσης
- Κατασκευή FeFET

Ευχαριστίες

Συμβουλευτική επιτροπή: A. Δημουλάς
B. Λυκοδήμος
K. Σιμσερίδης

Ομάδα στο Εργαστήριο Μοριακής Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών:

Π. Τσίπας
Δ. Τσούτσου
Σ. Χαΐτογλου
Σ. Φράγκος
Ε. Ξενογιαννοπούλου
I. Hauge



Η εργασία χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα
Horizon 2020-3eFERRO