

УДК 538.956

СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИХ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТИМУЛЯЦИИ

© 2025 г. Л. Л. Лев^{a,*}, А. С. Конашук^b, Р. Р. Хакимов^a, А. Г. Черникова^a, А. М. Маркеев^a,
А. М. Лебедев^c, В. Г. Назин^c, Р. Г. Чумаков^c, А. В. Зенкевич^a

^aМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*e-mail: lev.ll@mipt.ru

Поступила в редакцию 18.11.2024 г.

После доработки 27.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

Несмотря на очень большое число уже опубликованных статей на тему сегнетоэлектрических слоев $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO), этот материал продолжает привлекать к себе повышенное внимание исследователей благодаря перспективам создания на его основе совместимых с современной кремниевой технологией конкурентоспособных устройств энергонезависимой памяти. Среди трудностей на пути создания промышленной технологии таких устройств — нестабильность остаточной поляризации сегнетоэлектрика в процессе многократных переключений внешним электрическим полем. В частности, на начальных этапах такого “циклирования”, как правило, наблюдается значительный рост остаточной поляризации (эффект “пробуждения”), а затем после достижения некоторого количества циклов — ее снижение (эффект “усталости”). Вопрос о том, какие процессы приводят к такой нестабильности, остается дискуссионным. При использовании ранее разработанной методологии анализа фазового состава сверхтонких слоев HZO синхротронным методом NEXAFS показано, что в конденсаторах на основе структур $\text{TiN}/\text{HZO}/\text{TiN}$ “пробуждение”, наблюдающееся в течение первых 10^5 циклов переключений, объясняется увеличением относительного содержания полярной ромбической фазы в HZO за счет уменьшения содержания “паразитной” тетрагональной фазы. Полученные результаты подтверждают стимулированный электрическим полем структурный фазовый переход в пленках как один из механизмов, объясняющих эволюцию функциональных свойств сегнетоэлектрических элементов памяти на основе HZO на протяжении их срока эксплуатации.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, сегнетоэлектричество, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, электрофизические свойства, энергонезависимая память, тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей.

DOI: 10.31857/S1028096025040011, **EDN:** FBOYZB

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько десятилетий тонкопленочный HfO_2 стал очень важным материалом в микроэлектронике, и на сегодняшний день едва ли не наиболее изученным в плане фундаментальных физических и прикладных свойств. HfO_2 оказался лучшим кандидатом в качестве материала подзатворного диэлектрика с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью

к (high-κ) для замены SiO_2 в полевых транзисторах, выполненных по технологии комплементарных структур металл–оксид–полупроводник (КМОП), на основе которых работают современные логические устройства в кремниевой микроэлектронике [1, 2]. Кроме того, сравнительно недавно в поликристаллических пленках HfO_2 , легированных различными элементами (Al, Si, La, Gd и другими элементами), было обнару-

жено сегнетоэлектричество, которое связывают с образованием метастабильной ромбической фазы (*o*-фаза, $Pca2_1$) [3–8]. Также сегнетоэлектрические свойства были обнаружены в тонких пленках твердого раствора $Hf_xZr_{1-x}O_2$ при различных соотношениях концентраций Hf и Zr [9–13]. Преимущество пленок $Hf_xZr_{1-x}O_2$ и, в частности, $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (HZO) заключается в том, что они характеризуются относительно низкой температурой кристаллизации $T = 400^\circ\text{C}$, что, с одной стороны, открывает возможность изготовления конденсаторных структур, являющихся функциональной основой энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (FeRAM) в верхних слоях металлизации (back-end-of-line, BEOL). С другой стороны, легированный ZrO_2 как диэлектрик с высоким k также полностью совместим с технологией КМОП и в настоящее время используется в трехслойных изолирующих структурах $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ для (трехмерных) конденсаторов в оперативной памяти с произвольным доступом (DRAM) [14, 15].

К настоящему времени установлено, что сегнетоэлектрический отклик структур на основе HZO изменяется в процессе многократных переключений поляризации [16]. На первоначальных этапах циклирования, до достижения определенного количества импульсов ($\sim 10^5$), наблюдается рост остаточной поляризации P_r (так называемое “пробуждение”), а затем величина P_r может постепенно падать (так называемый эффект “усталости”). Такая нестабильность величины P_r является существенной проблемой для реализации на основе сегнетоэлектрического HZO устройств энергонезависимой памяти. В литературе предложены различные физические и химические механизмы, которые могут приводить к эффектам “пробуждения” и “усталости”. В частности, явление “усталости” часто объясняют возможностью образования промежуточных слоев на границе раздела электродов и HZO в процессе электрического циклирования [17]. В результате эффективная величина напряжения, прикладываемого непосредственно к HZO, снижается и становится недостаточной для переключения всех сегнетоэлектрических доменов. Второе возможное объяснение эффекта “усталости” заключается в индуцированном полем “пиннинге” доменных стенок вследствие инжекции электронов на дефекты (вакансии кислорода) [18–20], существующие и/или генерируемые в HZO под действием электрического поля при циклировании, и последующем дрейфе, и диффузии этих заряженных дефектов (так называемый “импринт”). Важно отметить, что в HZO возможно сосуществование нескольких фаз,

в том числе полярной (сегнетоэлектрической) ромбической (*o*-фаза, $Pca2_1$) и неполярной тетрагональной (*t*-фаза, $P4_2/nmc$). Эти фазы разделены низким энергетическим барьером на фазовой диаграмме, а в тонких пленках могут быть реализованы условия, при которых этот барьер может вовсе отсутствовать. Поэтому еще одним возможным объяснением наблюдаемых явлений “пробуждения” и “усталости” является изменение относительного содержания ромбической фазы при циклировании [16]. Также следует отметить, что относительная стабильность *o*- и *t*-фаз зависит от концентрации дефектов (кислородных вакансий) в HZO, и изменение их количества лежит в основе большинства предлагаемых подходов к объяснению явлений “усталости” и “пробуждения” в структурах на основе HZO. Однако достоверного подтверждения той или иной гипотезы до сих пор представлено не было.

Важно отметить, что при исследовании фазового состава тонких (~ 10 нм) поликристаллических пленок HZO или легированных слоев HfO_2 методами рентгеновского или электронного дифракционного анализа трудно различить *o*- и *t*-фазы, поскольку они демонстрируют очень близкие дифракционные картины. Ввиду малой длины когерентности, заведомо ограниченной сверху толщиной пленки (обычно порядка 10 нм), близкие по положению дифракционные пики *o*- и *t*-фаз сливаются друг с другом, что препятствует разделению вкладов фаз часто даже на качественном уровне. Поэтому требуется более точная методика однозначного идентифицирования, а также при возможности количественного определения содержания различных фаз в легированном HZO. Интерес представляет анализ околопороговой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure — NEXAFS) [21, 22], ввиду того что каждый атом поглощает рентгеновское излучение независимо, а детали тонкой структуры спектров NEXAFS формируются в основном в первой координационной сфере поглощающего атома за счет переходов на незанятые молекулярные орбитали, образующиеся под влиянием кристаллического поля атомов лигандов. Таким образом, околопороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения очень чувствительна к симметрии ближайшего окружения поглощающего атома, и для ее формирования не требуется большое число параллельных атомных плоскостей, как в дифракционных методах. Метод NEXAFS способен достоверно идентифицировать [23] различные кристаллические фазы HfO_2 , ZrO_2 и HZO и ранее успешно использовался для определения

локального атомного окружения в сложных оксидах и, в частности, в (сверх)тонких пленках HZO [24, 25].

В настоящей работе исследовали структурные характеристики тонких пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, выращенных методом атомно-слоевого осаждения. Анализ NEXAFS был использован для систематического исследования влияния электрического циклирования на фазовый состав этих поликристаллических сложных оксидов. Были также сопоставлены структурные и электрические свойства материалов при интеграции в конденсаторные устройства и показано, что электроциклирование, которое вызывает изменение электрического отклика, также приводит к значительным количественным изменениям фазового состава. Таким образом, продемонстрировано, что NEXAFS является более мощным инструментом по сравнению с традиционными методами структурного анализа в случае сложных тонких пленок оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои HZO толщиной 10 нм были выращены методом термического атомно-слоевого осаждения при температуре подложки $T = 280^\circ\text{C}$ с использованием прекурсоров тетраakis(этилметиламино)

гафния (ТЕМАН), тетраakis(этилметиламино) циркония (ТЕМАЗ) и H_2O (подробности описаны в [26]). В качестве подложек брали предварительно окисленные пластины Si. На них в качестве нижнего электрода осаждали слой вольфрама толщиной 50 нм методом магнетронного распыления (использовали в качестве подслоя для снижения электрического сопротивления нижнего электрода), а также TiN толщиной 20 нм. В качестве верхнего электрода выступал слой TiN толщиной 20 нм. Как верхний, так и нижний электроды TiN были сформированы методом термического атомно-слоевого осаждения при температуре подложки $T = 400^\circ\text{C}$ с использованием TiCl_4 и NH_3 (рис. 1а). Кристаллизация HZO происходила в результате “автоматического” отжига при $T = 400^\circ\text{C}$ во время роста верхнего электрода TiN.

Конденсаторные устройства были изготовлены путем формирования в слое верхнего электрода TiN круглых контактных площадок площадью $\approx 2 \times 10^{-5} \text{ см}^2$ (рис. 1б) с помощью фотолитографии и сухого плазменного травления в SF_6/Ar . Контакт с нижним сплошным электродом TiN был изготовлен путем травления слоя HZO. Для обеспечения стабильного контакта с верхним и нижним электродами во время электрических измерений были сформированы алюминиевые площадки

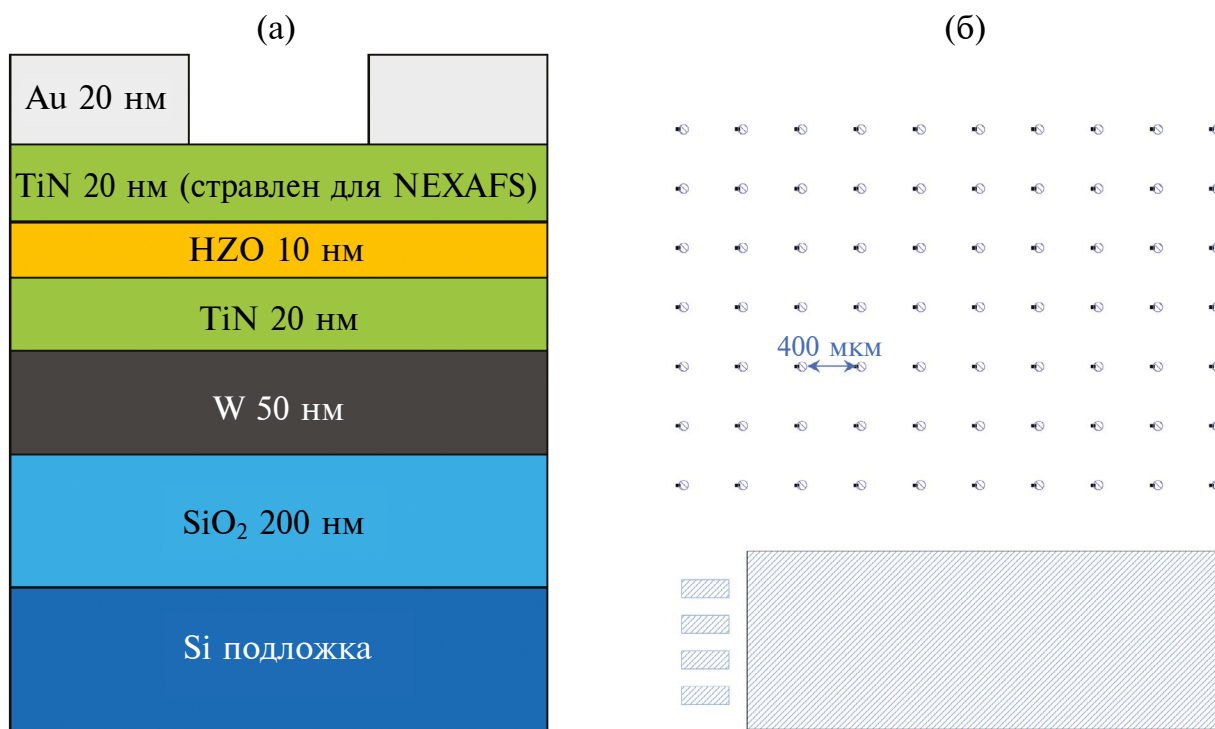


Рис. 1. Схема слоев в образцах, подвергнутых исследованию методом NEXAFS (а); шаблон для изготовления сегнетоэлектрических конденсаторов (б).

толщиной 100 нм. Для электрических измерений использовали зондовую станцию Cascade Summit 1100, соединенную с анализатором полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства HZO исследовали путем измерения зависимостей поляризации и емкости от напряжения — кривых $P-V$ и $C-V$. Во время электрических испытаний напряжение подавали на верхний электрод, нижний электрод был заземлен. Кривые $P-V$ были получены путем интегрирования токового отклика в ответ на треугольные развертки напряжения с частотой 2.5 кГц.

Метод NEXAFS был использован для детального исследования влияния электроциклирования на особенности кристаллической структуры в слоях HZO. Измерения проводили на первоначальных структурах и после 10^5 циклов переключения на станции НАНОФЭС на синхротроне “КИСИ-Курчатов” [27]. Чтобы “прицелиться” в площадки размером 50 мкм, последовательно измеряли фотоэмиссионные спектры $\text{Hf}4f$, двигаясь по образцу с шагом 20 мкм. Оптимальное положение для измерений выбирали по максимуму интенсивности спектра. Спектры поглощения вблизи края ОК (1s) были измерены путем мониторинга полного квантового выхода электронов из образцов по току утечки. В качестве опорного сигнала для нормировки использовали спектр тока со слоя золота, предварительно нанесенного на образец, который был измерен *in situ* сразу после записи спектра тока с образца. Предварительно спектр тока со слоя золота нормировали на спектральную зависимость коэффициента поглощения золота, рассчитанную на основе атомных факторов рассеяния, затабулированных

в [28]. После нормировки из результирующих спектров поглощения вычитали фон, линейно экстраполированный из предкраевой области. Глубина зондирования определяется глубиной выхода медленных вторичных электронов и обычно оценивается сверху примерно в 10 нм. Достигнутое энергетическое разрешение было лучше, чем $E/\Delta E = 1000$. Размер пучка фотонов составлял 400×100 мкм. Для проведения анализа NEXAFS верхний электрод TiN удаляли с контактных площадок устройств, подвергнутых многократному переключению, путем травления в 1% растворе HF в течение 90 с при комнатной температуре с последующим воздействием 30%-го H_2O_2 в течение 10 мин при $T = 60^\circ\text{C}$. Затем, чтобы подавить сигнал поглощения излучения не подвергнутого циклированию слоя HZO, образец сверху был покрыт слоем золота толщиной 20 нм, в котором методом взрывной литографии были изготовлены окна над конденсаторными площадками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные гистерезисы исходного образца и после 10^5 циклов переключений с использованием импульсов длительностью/амплитудой 3 мкс/3.0 В, показаны на рис. 2а. Из рисунка видно, что после 10^5 циклов переключения удвоенная величина остаточной поляризации ($2P_r$) значительно вырастает, что является проявлением эффекта “пробуждения”. На рис. 2б показана зависимость остаточной поляризации ($2P_r$) от количества импульсов переключения. Необходимо отметить, что эффект “усталости” проявлялся уже после 10^7 циклов переключений. Для его достижения и с целью минимизации суммарного времени

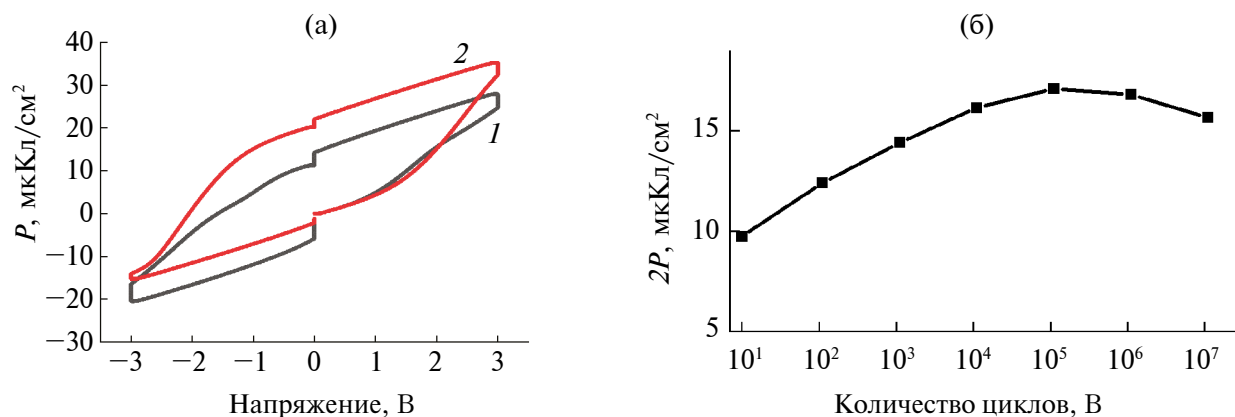


Рис. 2. Кривые $P-V$, измеренные интеграцией токовых откликов в ответ на треугольную развертку напряжения с частотой 2.5 кГц для исходной конденсаторной структуры TiN/HZO/TiN (1) и после ее “пробуждения” (2) путем подачи 10^5 биполярных трапецевидных импульсов с длительностью/амплитудой 3 мкс/3.0 В (а); зависимость остаточной поляризации $2P_r$ от числа импульсов переключения (б).

эксперимента циклирование образцов после 10^5 циклов проводили с использованием импульсов уменьшенной длительности 600 нс. Согласно рис. 2б, до 10^5 циклов происходит рост $2P_r$ от ~ 10 до ~ 17 мкКл/см². Далее при увеличении количества циклов до 10^7 $2P_r$ падает до ~ 16 мкКл/см². Таким образом, рис. 2б наглядно демонстрирует проявление “пробуждения” и “усталости”.

Чтобы ответить на вопрос, является ли это явление следствием изменения фазового состава, связанного с увеличением содержания полярной *o*-фазы и уменьшением содержания неполярной *t*-фазы, были проведены структурные исследования методом NEXAFS. На рис. 3 показаны измеренные ОК-спектры поглощения пленок HZO в исходном состоянии и после “пробуждения”. Все спектры характеризуются наличием основных деталей тонкой структуры *a*–*a'* и *b*, образовавшихся в результате переходов на незаполненные молекулярные орбитали, сформированные состояниями *O2p*, смешанными с *Hf5d/Zr4d*-состояниями, расщепленными кристаллическим полем на состояния *e* и *t₂* соответственно. Также присутствуют дополнительные детали *c₁* и *c₂*, соответствующие переходам на молекулярные орбитали *a₁* (*Hf6s/Zr5s* + *O2p*) и *t₁* (*Hf6p/Zr5p* + *O2p*) [23, 25, 29]. Согласно структурным данным [30] для *t*- и *o*-фаз, ближайшее окружение атомов Zr (Hf) в *t*-фазе представляет собой два вложенных друг в друга тетраэдра, развернутых относительно друг друга на 90° вдоль оси *c* и лишь слегка вытянутых и сжатых, соответственно, вдоль той же оси. В случае *o*-фазы эти тетраэдры сильнее искажены, вследствие чего для *o*-фазы должно наблюдаться расщепление двукратно вырожденного состояния *e*, которому соответствует плечо *a'* в измеренных спектрах поглощения ОК (1s). Следует отме-

тить, что для *t*-фазы теоретически расщепление *a*–*a'* тоже должно наблюдаться, но на практике в экспериментальных спектрах оно практически незаметно по сравнению с *o*-фазой. Таким образом, форма полосы *a*–*a'* более острая в случае первоначального образца (кривая 1), но в случае “пробужденных” образцов вырастает интенсивность плеча *a'* относительно *a* (кривые 2, 3), что позволяет предположить повышение содержания ромбической фазы после “пробуждения” сегнетоэлектрического HZO.

Кроме того, можно предположить, что до циклирования и после него содержание *o*-фазы преобладает над содержанием *t*-фазы — деталь *c₂* едва различима в виде пологого плеча рядом с деталью *c₁*, тогда как в случае чистой тетрагональной фазы деталь *c₂* должна быть сопоставима по интенсивности с деталью *c₁* [31].

Полученные экспериментальные результаты анализа фазового состава слоев HZO в исходных и циклированных конденсаторных структурах указывают на то, что именно циклическое приложение внешних электрических полей к слою HZO может приводить к структурным фазовым переходам. Ранее подобные эффекты уже неоднократно наблюдались при исследовании эволюции структуры тонкопленочных сегнетоэлектрических слоев на основе легированного *HfO₂* под действием внешних электрических полей [32–38]. В частности, в [32] наблюдали при анализе методом просвечивающей электронной микроскопии (в плане) стимулированный электрическим полем переход зерен легированного кремнием *HfO₂* из моноклинной фазы в тетрагональную/кубическую/ромбическую. В [33] кристаллизации изначально аморфных пленок

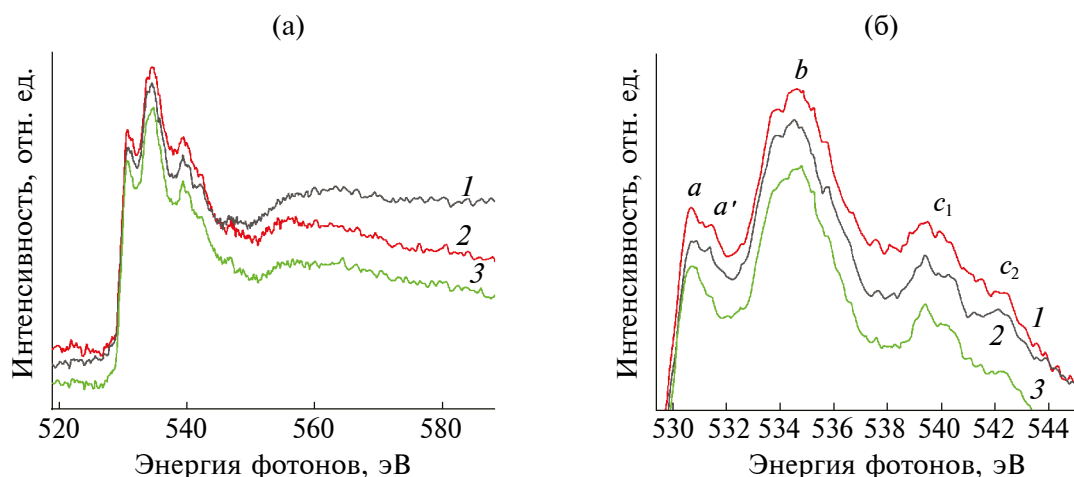


Рис. 3. Спектры поглощения ОК (1s) в слое HZO в исходном состоянии (1) и после “пробуждения” (10^5 импульсов переключения), снятые в двух разных точках (2) и (3) (а). Те же спектры в увеличенном масштабе (б).

HZO с различным соотношением Hf:Zr в сегнетоэлектрическую (ромбическую) фазу достигали путем приложения внешнего электрического поля. Авторы не только предложили физический механизм такого процесса, но и построили фазовую диаграмму HZO в зависимости от соотношения Hf:Zr и числа циклов переполяризации пленки. Более того, электрическую стимуляцию кристаллизации HZO предлагали в качестве надежного и контролируемого способа управления фазовым составом в таких слоях. В [38] в результате комбинированного анализа методами микроскопии пьезоотклика и просвечивающей электронной микроскопии (в плане) конденсаторных структур TiN/HZO/TiN было установлено, что при циклическом переключении поляризации электрическими импульсами в ходе процедуры “пробуждения” сегнетоэлектрического слоя HZO в нем наблюдается структурный фазовый переход зерен из моноклинной фазы в ромбическую.

В заключение отметим, что в настоящее время готовятся *operando*-эксперименты по исследованию методом NEXAFS эффекта переключения поляризации в конденсаторных устройствах на основе сегнетоэлектрического HZO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные исследования методом NEXAFS показали, что в результате электрического циклирования (переключения поляризации электрическими импульсами) конденсаторных структур TiN/HZO/TiN изменяется фазовый состав HZO, а именно, относительное содержание *o*- и *t*-фаз. Вместе с тем следует отметить, что, так как в работе не контролировали наличие кислородных вакансий, нельзя полностью исключить их вклад в эволюцию сегнетоэлектрических свойств при подаче электрических импульсов так же, как и другие факторы, такие как “пиннинг” доменных стенок, образование слоев на границе раздела из-за стимулированных электрическими полями реакций и другие факторы. В дальнейшем предполагаются исследования на образцах с измененной топологией, где будет увеличен полезный сигнал, а также исследования на синхротронных источниках нового поколения, где размер зондирующего рентгеновского пучка будет меньше размера конденсаторного устройства. В этих условиях будут измерены также спектры края поглощения Zr M_3 ($3p_{3/2}$), которые дадут дополнительную информацию об относительных изменениях содержания не только *o*- и *t*-фаз, но и равновесной неполярной *m*-фазы.

ФИНИАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

NEXAFS-исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2023-448). Изготовление образцов конденсаторных устройств, исследование сегнетоэлектрического отклика на разных этапах их срока службы выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00227, <https://rscf.ru/project/23-19-00227/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson J. // Rep. Progress Phys. 2005. V. 69. P. 327. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R02>
2. Kim S. K., Lee S. W., Han J. H., Lee B., Han S., Hwang C. S. // Adv. Funct. Mater. 2010. V 20. P. 2989. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000599>
3. Böске T.S., Müller J., Bräuhaus D., Schröder U., Böttger U. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 102903. <https://doi.org/10.1063/1.3634052>
4. Mueller S., Mueller J., Singh A., Riedel S., Sundqvist J., Schroeder U., Mikolajick T. // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 2412. <https://doi.org/10.1002/adfm.201103119>
5. Chernikova A.G., Kuzmichev D.S., Negrov D.V., Kozodaev M.G., Polyakov S.N., Markeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 242905. <https://doi.org/10.1063/1.4953787>
6. Hoffmann M., Schroeder U., Schenk T., Shimizu T., Funakubo H., Sakata O., Pohl D., Drescher M., Adelmann C., Materlik R., Kersch A., Mikolajick T. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 072006. <https://doi.org/10.1063/1.4927805>
7. Müller J., Schröder U., Böске T. S., Müller I., Böttger U., Wilde L., Sundqvist J., Lemberger M., Kücher P., Mikolajick T., Frey L. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 114113. <https://doi.org/10.1063/1.3667205>
8. Schroeder U., Yurchuk E., Müller J., Martin D., Schenk T., Polakowski P., Adelmann C., Popovici M.I., Kalinin S.V., Mikolajick T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. P. 08LE02. <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.08LE02>
9. Müller J., Böске T.S., Schröder U., Mueller S., Bräuhaus D., Böttger U., Frey L., Mikolajick T. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 4318. <https://doi.org/10.1021/nl302049k>
10. Hyuk Park M., Joon Kim H., Jin Kim Y., Lee W., Moon T., Seong Hwang C. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 242905. <https://doi.org/10.1063/1.4811483>

11. Chernikova A., Kozodaev M., Markeev A., Negrov D., Spiridonov M., Zarubin S., Bak O., Buragohain P., Lu H., Suvorova E., Gruverman A., Zenkevich A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 11. P. 7232. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11653>
12. Chouprik A., Zakharchenko S., Spiridonov M., Zarubin S., Chernikova A., Kirtaev R., Buragohain P., Gruverman A., Zenkevich A., Negrov D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 8818. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17482>
13. Zarubin S., Suvorova E., Spiridonov M., Negrov D., Chernikova A., Markeev A., Zenkevich A. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 192903. <https://doi.org/10.1063/1.4966219>
14. Hwang C.S. // Adv. Electron. Mater. 2015. V. one. P. 1400056. <https://doi.org/10.1002/aelm.201400056>
15. Kim S. K., Popovici M. // MRS Bull. 2018. V. 43. P. 334. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.95>
16. Pešić M., Fengler F.P.G., Larcher L., Padovani A., Schenk T., Grimley E.D., Sang X., LeBeau J.M., Slesazek S., Schroeder U. and Mikolajick T. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 4601. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600590>
17. Hamouda W., Pancotti A., Lubin C., Tortech L., Richter C., Mikolajick T., Schroeder U., Barrett N. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 064105. <https://doi.org/10.1063/1.5128502>
18. Chouprik A., Negrov D., Tsymbal E., Zenkevich A. // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 11635. <https://doi.org/10.1039/D1NR01260F>
19. Koroleva A.A., Chernikova A.G., Zarubin S.S., Korostylev E.V., Khakimov R.R., Zhuk M.Yu., Markeev A.M. // ACS Omega. 2022. V. seven. № 50. P. 47084. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06237>
20. Colla E.L., Taylor D.V., Tagantsev A.K., Setter N. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 19. P. 2478. <https://doi.org/10.1063/1.121386>
21. Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. Vol. 25. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
22. Filatova E.O., Sokolov A.A. // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25. P. 232. <https://doi.org/10.1107/S1600577517016253>
23. Filatova E.O., Sokolov A.A., Kozhevnikov I.V., Taracheva E.Y., Grunsky O.S., Schaefer F., Braun W. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 185012. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/18/185012>
24. Dmitriyeva A.V., Zarubin S.S., Konashuk A.S., Kasatnikov S.A., Popov V.V., Zenkevich A.V. // J. Appl. Phys. 2023. V. 133. P. 054103. <https://doi.org/10.1063/5.0131893>
25. Cheema S.S., Kwon D., Shanker N., dos Reis R., Hsu S.-L., Xiao J., Zhang H., Wagner R., Datar A., McCarter M.R., Serrao C.R., Yadav A.K., Karbasian G., Hsu C.-H., Tan A.J., Wang L.-C., Thakare V., Zhang X., Mehta A., Karapetrova E., Chopdekar R.V., Shafer P., Arenholz E., Hu C., Proksch R., Ramesh R., Ciston J., Salahuddin S. // Nature. 2020. V. 580. P. 478. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2208-x>
26. Kozodaev M.G., Chernikova A.G., Korostylev E.V., Park M.H., Khakimov R.R., Hwang C.S., Markeev A.M. // 2019. J. Appl. Phys. V. 125. P. 034101. <https://doi.org/10.1063/1.5050700>
27. Lebedev A.M., Menshikov K.A., Nazin V.G., Stankevich V.G., Tsetlin M.B., Chumakov R.G. // J. Surf. Invest.: X-Ray Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 1039. <https://doi.org/10.1134/S1027451021050335>
28. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1993. V. 54. № 2. P. 181. <https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>
29. Vasić R., Consiglio S., Clark R. D., Tapily K., Sallis S., Chen B., Newby, Jr. D., Medikonda M., Muthinti G.R., Bersch E., Jordan-Sweet J., Lavoie C., Leusink G.J., Diebold A.C. // J. Appl. Phys. V. 2013. 113. P. 234101. <https://doi.org/10.1063/1.4811446>
30. Jain A., Ong S. P., Hautier G., Chen W., Davidson Richards W., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A. // APL Mater. 2013. V. 1. P. 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
31. Cho D.-Y., Jung H.-S., Hwang C. S. // 2010. Phys. Rev. B. V. 82. P. 094104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.094104>
32. Martin D., Müller J., Schenk T., Arruda T.M., Kumar A., Strelcov E., Yurchuk E., Müller S., Pohl D., Schröder U., Kalinin S.V., Mikolajick T. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 8198. <https://doi.org/10.1002/adma.201403115>
33. Lederer M., Abdulazhanov S., Olivo R., Lehninger D., Kämpfe T., Seidel K., Eng L. M. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 22266. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01724-2>
34. Lomenzo P.D., Takmeel Q., Zhou C., Fancher C.M., Lambers E., Rudawski N.G., Jones J.L., Moghaddam S., Nishida T. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 134105. <https://doi.org/10.1063/1.4916715>
35. Kim H.J., Park M.H., Kim Y.J., Lee Y.H., Moon T., Kim K.D., Hyun S.D., Hwang C.S. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 1383. <https://doi.org/10.1039/C5NR05339K>
36. Grimley E.D., Schenk T., Sang X., Pešić M., Schroeder U., Mikolajick T., LeBeau J.M. // Adv. Electron. Mater. 2016. V. 2. P. 1600173. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600173>
37. Pešić M., Fengler F.P.G., Larcher L., Padovani A., Schenk T., Grimley E.D., Sang X., LeBeau J.M., Slesazek S., Schroeder U., Mikolajick T. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 4601. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600590>
38. Chouprik A., Zakharchenko S., Spiridonov M., Zarubin S., Chernikova A., Kirtaev R., Buragohain P., Gruverman A., Zenkevich A., Negrov D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 8818. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17482>

Structural Evolution of Nanoscale Ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Layers as a Result of Their Cyclic Electrical Stimulation

L. L. Lev^{1,*}, A. S. Konashuk², R. R. Khakimov¹, A. G. Chernikova¹, A. M. Markeev¹,
A. M. Lebedev³, V. G. Nazin³, R. G. Chumakov³, A. V. Zenkevich¹

¹*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia*

²*Institute of Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia*

³*Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations, National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

*e-mail: lev.ll@mipt.ru

Despite the large number of already published articles on the topic of ferroelectric properties of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO), this material still attracts enormous attention of the scientific community due to the prospects for creating competitive non-volatile HZO-based memory devices compatible with modern silicon technology. Among the difficulties on the way to creating industrial technology for such devices is the instability of the residual polarization of the ferroelectric during multiple switching by an external electric field. In particular, at the initial stages of such “cycling”, as a rule, a significant increase in residual polarization is observed (the so-called “wake-up” effect), and then, after a certain number of cycles, its decrease (the so-called “fatigue” effect). The question of what processes lead to such instability remains debatable. Using the previously developed methodology for analyzing the phase composition of ultrathin HZO layers by the NEXAFS synchrotron radiation method, it is shown that in capacitors based on TiN/HZO/TiN structures, the “wake-up” effect observed during the first 10^5 switching cycles is explained by an increase in the relative content of the polar orthorhombic phase in HZO due to a decrease in the content of the “parasitic” tetragonal phase. The obtained results confirm the electric field-stimulated structural phase transition in films as one of the mechanisms explaining the evolution of the functional properties of ferroelectric memory elements based on HZO throughout their service life.

Keywords: atomic layer deposition, ferroelectricity, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, electrophysical properties, non-volatile memory, near-edge X-ray absorption fine structure.