Titlul proiectului de cercetare:

Dispozitive nanoelectronice avansate bazate pe heterostructuri grafena/feroelectric (GRAPHENEFERRO)

Codul proiectului: PN-III-P4-ID-PCCF-2016-0033

Contract nr. 7/2018

Etapa 1 2018 : Heterostructuri grafena/feroelectrici –rezultate preliminare

CO : Institutul National Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie

Director de Proiect : cerc. st. I dr. Mircea Dragoman

Parteneri :

P1 Univ. Bucuresti, Fac. de Fizica Responsabil de proiect: prof.dr. Daniela Dragoman

P2 Institutul National Cercetare-Dezvoltare pentru fizica materialelor (INCD-FM)

Responsabil de proiect: cerc.st.I dr. Magdalena Ciurea

P3 Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru izica laserilor plasmei si radiatiei (INFLPR)

Responsabil de proiect: cerc.st.I dr. Maria Dinescu

1. Introducere

Circuitele de inalta frecventa si neuromorfice, sau captarea termo-opto-electronica a energiei, necesita functionalitati controlabile si reconfigurabile. Grafena este potrivita pentru aceste aplicatii datorita doparii electrostatice, care permite variatia densitatii purtatorilor cu o tensiune de poarta. Substraturile oxidice, insa, limiteaza mobilitatea grafenei la cateva mii de cm^2/Vs . Pe de alta parte, mobilitatea in heterostructurile grafena/feroelectric (G/F) este cu 2-3 ordine de marime mai mare. Natura inovativa a proiectului se bazeaza pe posibilitatea de a creste semnificativ functionalitatea dispozitivelor bazate pe grafena prin folosirea substraturilor feroelectrice cristaline in locul unor substraturi de oxizi sau de SiC. Heterostructurile G/F permit: (i) obtinerea unor mobilitati foarte mari in tranzistorii cu efect de camp (FET) G/F, care deplaseaza regiunea de castig al FET-ului intre 0.3-1 THz, cu mult deasupra valorii de 70 GHz la care se atinge in prezent castigul maxim. (ii) fabricarea unor detectori in THz si IR care nu necesita racire, (iii) exploatarea comportarii histeretice a rezistentei in aplicatii neuromorfice cum ar fi sinapsele artificiale, (iv) fabricarea unor circuite de microunde reconfigurabile, si (v) a unor dispozitive termoelectronice variabile, grafena avand un efect termoelectric gigant. Proiectul va consta in proiectarea, fabricarea si testarea unor dispozitive nanoelectronice inovative bazate pe proprietatile fizice de exceptie a heterostructurilor G/F, in particular dispozitive electronice ultrarapide, circuite neuromorfice, dispozitive reconfigurabile si de captare a energiei. Tehnicile de crestere a heterostructurilor G/F in proiect trebuie sa fie scalabile la nivel de placheta. Proiectul este implementat de un consortiu din 3 institute nationale de cercetare-dezvoltare si cea mai importanta universitate din Romania, care au infrastructura moderna necesara.

Contractul de finantare a fost semnat pe data de 13.07/2018 si raportul prezent de faza are tremen de predare 5.12.2018. Pentru anul 2018 ne-am propus, conform planului de realizare cateva obiective preliminare si anume :

1.Rezultate preliminare privind cresterea heterostructurilor grafena/feroelectric (HfO2) prin metoda ALD –CO

2.Rezultate preliminare prevind cresterea heterostructurilor grafena/ferroelectric (HfO2) prin metoda magnetron sputtering-P2

3.Rezultate preliminare prevind cresterea heterostructurilor grafena/feroelectric (PZT) prin metoda PLD -P3

4. Rezultate preliminare prevind simularea atomistica a heterostructurilor grafena/feroelectric-P1.

5.Simularea si proiectarea pentru caracterizarea feroelectricilor in DC, AC si la frecventa foarte inalta P1

Desigur, partenerii proiectului au lucrat impreuna pentru realizarea acestor obictive intr-un timp foarte scurt. Obiectivele 1-4 sunt prezentate ca si capitole distincte ale raportului in timp ce obiectivul 5 este distribuit in interiorul acestor sectiuni deoarece pe baza s-au realizat structurile test si primele experimente ale feroelectricilor in DC, AC si frecvente inalte.

In aceasta etapa preliminara ne-am propus crestrea si caracterzarea feroelectriclor din proiect cu diverse metode si caracterizarea lor. Conform planului de realizare in anul urmator ,vom transfera grafena pe feroelctrici si vom caracteriza dispozitive nanoelectronice bazate pe structuri G/F.

1. Rezultate preliminare prevind cresterea heterostructurilor grafena/feroelectric (HfO2) prin metoda ALD

1.1. Cresterea HfO₂ feroelectric prin medota ALD.

 HfO_2 este cel mai raspandit dielectric in nanoelectronica fiind dielectricul de poarta al tranzistoarelor FET utlizate in calculatoare, laptopuri, telefoane mobile. Initial HfO2 s-a dopat cu diversi dopanti pentru a-i creste permitivitatea dielectrica si deci pentru a micsora dimensiunile tranzistoarelor in circuite integrate[1]-[3]. Insa odata cu doparea HfO₂ din faza

monoclinica se transforma in faza tetragonala si apoi ortorombica care confera feroelectricitatea. Fazele structurale ale HfO_2 cunoscute în mod obisnuit sunt centrosimetrice si, prin urmare, structura este una nepolara. Originea proprietatilor feroelectrice în filmele subtiri de HfO_2 dopat este considerată a fi formarea fazei ortorombică non-centrosimetrică (grup spatial Pca2₁) [4]. In Fig. 1 se prezinta schimbarea de fază de la monoclinic (grupul spatial P21/c), la ortorombic non-centrosimetric (grup spatial Pca2₁) si faza tetragonala (grup spatial P42/nmc) odata cu creterea coninutului de dopant in filmul de HfO_2 .



Fig. 1 Secventa tranziiilor de fază si a structurilor cristaline ale HfO₂

Este de notorietate faptul ca feroelectricii nu sunt compatibile cu tehnologia CMOS si deci neutilizabili in circuite integrate. Insa odata cu aparitia HfO_2 feroelectric acesta perspectiva se schimba radical [5] deoarece ,asa cum vom arata HfO_2 feroelectric poate fi crescut pe plachete de Si de 4 inch si nu este nici o restrictie in a fi crescuta panala plachet de 11 inch care reprezinta acum starea artei. In plus, datorita campului electric coerciv foarte mare 1-3 MV/cm HfO_2 feroelectric isi poate schimba semnificativ permitivitate dielectrica la tensiunide 1-5 V conferind un grad extraordinar de schimbare a proprietatilor de propagare in circuitelor de frecventa foarte inalte [6], o cerinta expresa pentru comunicatiile 5G care stau la baza internetului lucrurilor (IoT). De aceea intersul pentru HfO_2 feroelctric este extrem de ridicat si numai in ultimele 3 luni au aparut cateva articole de sinteza (review) in domeniu [7],[8],[9].

Pentru depunerea HfO2 feroelctric am un folosind un reactor ALD - OpAl / Oxford Instruments Plasma Technology.

Filmele de HfO₂ feroelectric au fost dezvoltate prin doparea HfO₂ cu Zr sau cu Al.

Precursorii ALD utilizati sunt:- **pentru Hf** - Tetrakis(dimethylamino)hafnium (TDMAH, 99.99+%-Hf, <0.2%-Zr, Puratrem, USA),- **pentru Zr** - Tetrakis(dimethylamino)zirconium(IV) (TDMAZ, 99.99%-Zr, Puratrem, USA) - **pentru Al** - Trimethylaluminum, (elec. gr., 99.999+%-Al, Puratrem, USA)

Apa ultra-pură a fost utilizata ca agent oxidant, iar azotul de puritate ultra-înaltă (Azot 6.0, 99.9999 vol.%) a fost utilizat pentru purjare si gaz purtator.

Filmele de HfO₂ feroelectric au fost crescute prin tehnica ALD, pe plachete de Si(100) de 4 inch, dopate *p* sau *n* - avand rezistivitatea de 1-10 Ω cm precum si pe plachete de Si de inalta rezistivitate (HRSi, cu grosimea de 525 µm).Înaintea fiecarui proces ALD, plachetele de siliciu au fost supuse unui tratament de curatare prin expunere la UV-ozon timp de 15 minute la 75° C, folosind un dispozitiv de curatiare cu UV-ozon (Novascan Technologies, SUA).

Cresterea filmelor de HfO2 feroelectric a fost facută în două moduri :

- In primul mod, cei doi precursori au fost mixati secvential pe suprafata intr-o proportie variabila (1:1, 2:1, 20:1) si apoi oxidati, pentru a produce un oxid binar omogen in volum, cu un continut scazut de Zr sau Al. Filmele de oxid binar crescut in acest mod a fost indexate: $HfZrO_2$ (mixat); Al:HfO₂ (mixat).

- In al doilea mod, oxidul binar a fost crescut intr-un mod laminar, prin alternarea intr-o secventialitate de 4:1 a ciclurilor ALD de HfO_2 si ZrO_2 sau Al_2O_3 . Acest al doilea mod a permis cresterea unui oxid binar cu un continut mai ridicat de Zr sau Al, fiind indexate: $HfZrO_2$ (laminat); Al:HfO₂ (laminat).Rata de crestere pentru filmele simple, la temperatura de 200 ^oC, este de ~1.1 Å pentru HfO_2 , ~0.9 Å pentru ZrO_2 si ~1 Å pentru Al_2O_3 .

Pentru teste si masuratori au fost fabricate o serie de structuri ce sunt sumarizate in tabelul de mai jos, alaturi de parametri de proces:

Dopant	Structura	Metoda	Temperatura (⁰ C)	Cicluri ALD	Indexare
-	HfO2 SiO2 substrat Si		200	60	m1
	HfZrO ₂ (laminat) SiO ₂ substrat Si	laminat 12x(4+1)	200	60	m2
	Al ₂ O ₃ HfZrO ₂ (laminat) SiO ₂ substrat Si	laminat 12x(4+1)	200	60	m3
Zr	HfZrO ₂ (mixat) SiO ₂ substrat Si	mixat 1:1	200	60	m4
	HfZrO ₂ (mixat) SiO ₂ Substrat HR Si	mixat 1:1	200	60	m4-HRSi *
	HfZrO ₂ (mixat) SiO ₂ substrat Si	mixat 2:1	200	60	m5
	Al ₂ O ₃ HfZrO ₂ (mixat) SiO ₂ substrat Si	mixat 2:1	200	60	m6
-	HfO2 substrat Si		200	60	M1
	HfZrO ₂ (laminat) substrat Si	laminat 12x(4+1)	200	60	M2
	HfZrO ₂ (<i>mixat</i>) substrat Si	mixat 1:1	200	60	M4
Zr	HfZrO ₂ (mixat) Substrat HR Si	mixat 1:1	200	60	M4-HRSi *
	HfZrO ₂ (<i>mixat</i>) substrat Si	mixat 1:1	300	60	p3-m4(300)
	HfZrO ₂ (<i>mixat</i>) substrat Si	mixat 1:1	150	60	p3-m4(150)
	HfZrO ₂ (<i>laminat</i>) substrat Si	laminat 12x(4+1)	150□C	60	p4-m2(150)
	Al:HfO ₂ (laminat) substrat Si	laminat 12x(4+1)	200□C	60	p1
Al	Al:HfO ₂ (mixat) substrat Si	mixat 20:1	200 🗆 C	60	p2
	Al:HfO ₂ (laminat) substrat Si	laminat 12x(4+1)	150 🗆 C	60	p1(150)
	Al:HfO2 (mixat) substrat Si	mixat 20:1	150 C	60	p2(150)

* - in urma masuratorilor in DC (*I-V*, *C-V*) pe structurile m4 si M4 s-a observat ca filmele $HfZrO_2$ (*mixat in raport de 1:1*), corespunde cu un feroelectric cu o tensiune corespunzatoare campului critic de 2-3 V. Pentru a confirma feroelctricitatea si prin masuratori in microunde, mai departe s-au realizat cresterei de $HfZrO_2$ (*mixat in raport de 1:1*) pe HR Si. S-a constatat ca permitivitatea efectiva creste cu circa 30% la aplicare unei tensiuni de 5 V, pentru frecvente cuprinse intre 1-14 GHz. (*detalii in sectiunea de masuratori in microunde*).

Pentru filmele obtinute s-au facut investigatii asupra proprietatilor morfologice, structurale si sau proiectat si simulat structuri pentru a fi evaluate proprietatile feroelectrice prin masuratori PFM, I-V, C-V si masuratori in microunde.

1.2 Evaluarea rugozitatii si morfologiei filmelor de HfO2 feroelectric prin AFM

Topografia si rugozitatea suprafetei filmelor ultra-subțiri de HfO_2 dopate cu Zr [HfZrO₂ (laminat) ; HfZrO₂ (mixat)] si HfO_2 dopate cu Al [Al:HfO₂ (laminat) ; Al:HfO₂ (mixat)] au fost analizate folosind microscopia de forță atomică, cu un echipament AFM model NTEGRA Aura. Aria de scanare investigata a fost 2×2 microni, iar rugozitatea a fost masurata pe aceasta arie. Pentru obtinerea unor rezultate cat mai exacte ale rugozitatii suprafetei, imaginile AFM au fost obținute prin scanare în modul contact.

Imaginile AFM 2D ale suprafetei filmelor ultra-subtiri de $HfZrO_2$ (laminat) ; $HfZrO_2$ (mixat) ; $Al:HfO_2$ (laminat) ; $Al:HfO_2$ (mixat) prezinta o suprafață continuă și omogenă, fără cavități. Pe baza rezultatelor analizei AFM, rugozitate medie (*Average Roughness*) masurata pe aria de 2×2 microni este sub 0.3 nm pentru toate cele patru tipuri de filme dezvoltate.

Cele mai mari rugozitati medii masurate sunt prezente la filmele HfO_2 dopate cu Al: Al: HfO_2 (laminat) – 0.205nm ; Al: HfO_2 (mixat) – 0.208nm. Rugozitati medii masurate sub 0.2nm se regasesc la filmele HfO_2 dopate cu Zr: $HfZrO_2$ (laminat) – 0.177nm ; $HfZrO_2$ (mixat) – 0.172nm. Rugozitate medie (*Average Roughness*) masurata pentru toate cele patru tipuri de filme este sumarizata in tabelul **1**.

0		······································		r ···· · · · · · · · · · · · · · · · ·
Film	HfZrO ₂	HfZrO ₂ (mixat)	Al:HfO ₂	Al:HfO ₂
	(laminat)		(laminat)	(mixat)
Rugozitate medie				
(Average	0.177 nm	0.172 nm	0.205 nm	0.208 nm
Roughness)				

Tabel 1 Rugozitate medie (Average Roughness) pentru filmele de HfO₂ dopate cu Zr sau cu Al

Topografia foarte uniformă si rugozitatea foarte mica a suprafetei oferă primele informatii despre compozitia si structura filmului, care pot fi relativ constante în volum [10].

1.3 Analiza proprietatilor structurale ale filmelor de HfO₂ feroelectric

Datorită naturii policristaline a filmelor de HfO_2 crescute prin ALD, a grosimilor foarte micigrosimi de pana la ~ 10 nm, precum si orientarea mixtă si compozitia de faze, analiza structurala a filmelor subtiri de HfO_2 dopat, nu este o sarcina usoara. In plus, datorita asemănărilor structurale ale fazei ortorombice si tetragonale (parametrii laturii lor sunt aproape identici), chiar si măsuratorile GI-XRD nu pot distinge în mod clar structurile ortorombice de structurile tetragonale ale HfO₂ [11] Structura cristalografica, grosimea si densitatea filmelor dezvoltate au fost investigate cu un difractometru de inalta rezolutie Rigaku Smartlab.

Structura filmelor ultra-subtiri de HfO₂ si HfO₂ dopate cu Zr [HfZrO₂ (laminat) ; HfZrO₂ (mixat)] a fost elucidata folosindu-se metoda de difractie de raze X la incidenta razanta (GI-XRD) la un unghi de incidență de 0.35°, utilizând un fascicul de raze X CuK_{α} (λ =1.54Å) în configuratie de fascicul paralel.

Grosimea si densitatea filmelor ultra-subtiri dezvoltate au fost calculate din masuratorile de reflectivitate de raze X (XRR). Grosimea filmelor a fost calculata folosind perioada franjelor (Kiessing fringes), iar densitatea a fost dedusa din valoarea unghiul critic.

Structura cristalografica, grosimea si densitatea filmelor dezvoltate au fost investigate cu un difractometru de inalta rezolutie Rigaku Smartlab.

Structura filmelor ultra-subtiri de HfO2 si HfO2 dopate cu Zr [HfZrO2 (laminat) ; HfZrO2 (mixat)] a fost elucidata folosindu-se metoda de difractie de raze X la incidenta razanta (GI-XRD) la un unghi de incidenta de 0.35°, utilizând un fascicul de raze X CuK_a (λ =1.54Å) în configuratie de fascicul paralel. Grosimea si densitatea filmelor ultra-subtiri dezvoltate au fost calculate din masuratorile de reflectivitate de raze X (XRR). Grosimea filmelor a fost calculata folosind perioada franjelor (Kiessing fringes), iar densitatea a fost dedusa din valoarea unghiul critic.Din difractogramele GI-XRD – Fig.2, as cum era de asteptat, filmul nedopat de HfO_2 prezinta o structura relativ incipienta de policristal (datorata in special grosimii foarte mici a *filmului* ~ 7nm), cu faza predominant monoclinică cu simetrie $P2_1/c$, cu cele mai intense reflexii la (-111)_m si (111)_m. De asemenea sunt prezente, intr-o masura mai mica, si alte reflexii, caracteristice fazei monoclinică, de la (200)_m, (202)_m, precum si reflexiile (-211)_m si (211)_m. In ceea ce priveste filmele de HfO₂ dopate cu Zr, difractogramele GI-XR în intervalul 2θ : 20-70°, sunt relativ similare si indică coexistenta mai multor faze (Fig.2 b,c,d). Formarea fazei ortorombice non-centrosimmetrice (grup spatial Pca2₁) în filme subtiri HfO₂ dopate cu zirconiu, este confirmată de prezenta liniei de difractie intense de la $2\theta \sim 30.5^{\circ}$, secondata de linia de difractie mai putin intensa de la $2\theta \sim 55^{\circ}$. Cel mai bine structurat film obtinut, luind in calcul informatiile din masuratorile de reflectivitate de raze X (XRR) si difractograma GI-XRD, este $HfZrO_2$ (mixat 1:1). Aici cea mai intensa si definita linie de difractie este formata prin prezenta reflexiilor suprapuse asociate fazei tetragonale (grup spatial P42/nmc) si a fazei ortorombice non-centrosimmetrice (grup spatial Pca2₁). Dupa cum s-a discutat mai sus, parametrii fazei tetragonale si a fazei ortorombice non-centrosimmetrice sunt aproape identici pentru structurile de HfO2, concluzia fiind ca măsuratorile GI-XRD nu pot distinge în mod foarte clar structurile ortorombice si tetragonale ale HfO₂. Printr-o combinatie adecvata de stres si / sau câmp electric, faza tetragonală P42 / nmc poate trece în faza Pbc21 ortorombică polară. Din punct de vedere structural, se poate spune ca structura noului material dezvoltat prin inserarea in faza m-HfO₂ a unor zone t-ZrO₂ poate fi vazuta ca o mixare a simetriei grupului spatial P21/c cu grup spatial P42/nmc, ceea ce conduce catre o tranzitie de faza tetragonala la o faza ortorombica, indusa de o deplasare a ionilor Zr in opozitie fata de O2, formand astfel o faza non-centrosimetrica, faza ce induce aparitia fenomenului de feroelectricitate [cf. Referinta [5]].



Fig. 2 Difractogramele GI-XRD pentru HfO₂ (**a.**), HfZrO₂ (laminat) (**b.**), HfZrO₂ (mixat 1:1) (**c.**), HfZrO₂ (mixat 2:1) (**d.**)

Din punctul de vedere al structurii electronice, pentru structura HfO_2 dopat cu Zr, razele ionice (0.83 Å pentru Hf^{4+} si 0.84 Å pentru Zr^{4+}) sunt aproape aceleasi. Diferenta principala dintre cei doi atomi vine din structura electronică, $Hf (-4f^{14})$ si Zr $(-4p^6)$. Datorita acestui aspect se poate spune ca distributia electronică a legaturii Hf-O este perturbată de atomii dopanti de Zr care nu au "electronii f". Această modificare a distributiei electronice conduce la stabilizarea fazei polare ortorombice ce conduce la aparitia feroelectricității în structurile de HfO_2 dopat cu Zr [13].In Tabelul **2** sunt sumarizate valorile masurate/calculate din XRR pentru grosimea si densitatea filmelor.

Film	HfO ₂	HfZrO ₂	HfZrO ₂	HfZrO ₂
dezvoltat		(laminat)	(mixat 1:1)	(mixat 2:1)
	m1	m2	m4	m5
grosime [nm]	7.31±0.26 nm	6.71±0.32 nm	6.2±0.23 nm	6.25± 0.23 nm
densitate [g/cm ³]	8.8	8.71	9.15	8.32

Tabel 2 Grosimea si densitatea pentru filmele de HfO₂ dopate cu Zr

O prima observatie este faptul ca densitatile calculate din masuratorile XRR pentru filmele de HfO_2 dopate cu Zr, sunt apropiate de densitatatea standard a HfO_2 care este $9.68g/cm^3$ – concluzia fiind ca prin tehnica ALD au fost crescute filme de o buna calitate, dense, fara un procent mare de vacante de oxigen. De remarcat faptul ca la filmul $HfZrO_2$ (mixat 1:1) diferenta fata de densitatea standard este una foarte mica. Cu toate acestea, din aceasta diferenta a densitatii fata de valoarea standard se mai poate deduce si faptul ca filmele nu sunt crescute stoechiometric. Acest aspect se poate optimiza printr-un riguros control al raportului dintre sistemele precursoare, timpii de purjare, temperatura de crestere. De asemenea tratamente termice ulterioare pot imbunatati mult acest aspect al stoechiometriei.

1.4 Evaluarea răspunsului piezoelectric pentru filmele de HfO₂ feroelectric prin microscopie de răspuns piezo (PFM)

Au fost efectuate determinări prin microscopie de fortă atomică pentru identificarea unui eventual răspuns piezoelectric local al materialului. Pentru aceasta s-a lucrat în modul contact, cu vârfuri din siliciu metalizat (NSC36 TiPt, Mikromasch – cantileverul A, având constanta elastică $\sim 1 N/m$ declarată de producător). Probele au fost fixate pe suporturi metalice prin lipire cu pastă de argint. Astfel, se poate considera că substratul de siliciu, puternic dopat (dopaj de tip n – electronii sunt purtători majoritari), are rol de electrod inferior. Electrodul superior este vârful AFM, metalizat. Prin intermediul unui lock-in extern (SR830, Stanford Research Systems) a fost aplicată tensiune AC pe vârful AFM si a fost demodulat semnalul oscilant indus în semnalul de deflexie al fotodetectorului.Pentru manipularea locala a eventualelor domenii ("scriere"), în timpul scanării vârful a fost mentinut la 0V, iar pe electrodul inferior s-au aplicat diferite tensiuni DC, între -10V si +10V. Pentru determinarea răspunsului local al materialului ("citire"), în timpul scanării electrodul inferior a fost menținut la 0V, iar pe vârful AFM a fost aplicată o tensiune AC de 3V la frecventa de 17kHz. Forta de apăsare dintre vârf si suprafata a fost mentinută constantă, la 10 nN – valoare necalibrată.S-au facut PFM la probele M2 [HfZrO₂ (laminat)], M4 [HfZrO₂ (mixat 1:1)], P1 [Al:HfO₂ (laminat)] si P2 [Al:HfO₂ (mixat)]. La fiecare probă au fost efectuate seturi de scanări pentru "scriere" si "citire" după cum urmează: Initial a fost scanată o arie de 5 μ m × 5 μ m, pentru "scriere", cu o tensiune pozitivă pe electrodul inferior. Ulterior a fost scanată o arie de 2 μ m × 2 μ m, în mijlocul ariei anterioare, tot pentru "scriere", cu o tensiune negativă pe electrodul inferior. La final a fost scanată o arie de 10 μ m \times 10 μ m centrată pe primele, pentru "citire". Observatiile asupra evaluarii răspunsului piezoelectric pentru filmele de HfO2 feroelectric prin microscopie de răspuns piezo (PFM) sunt :

- în toate cazurile s-au realizat imagini baza semnalelor de amplitudine si faza de la lock-in. Acestea din urmă arată intensitatea raspunsului mecanic local la excitatia electrică, respectiv defazajul dintre raspunsul mecanic si excitatia electrica. Profilele prezentate sub imaginile de amplitudine si fază rezultă din medierea profilelor orizontale cuprinse în banda rosie si este evidentiată în fiecare imagine. Imaginile de amplitudine si fază nu au fost manipulate răspunsului local pe ariile scrise în raport cu cele nescrise. Astfel:

- există răspuns mecanic nenul chiar si în afara ariilor scrise, similar ca defazaj cu cel al ariei 2 μ m × 2 μ m, la care a fost aplicată tensiunea negativă pe electrodul inferior

- pentru valori suficient de mari ale tensiunilor electrice aplicate la scriere, diferenta de defazaj între zonele scrise succesiv se saturează la o valoare apropiată de 180° -care este semnatura histerezisului si a feroelctrictatii. In Fig. 3, se reprezinta PFM pentru M4 mixat, care in urma masuratorilor electrice a fost declarat ca feroelctricul cu proprietatile cele mai bune si folosing M4 mixat s-a proiectat simulat si realizat o structura ghidata minituarizata pentru doemniul microundelor pentrua verifica schimbarea permitivitatii dilectrice cu tensiunea aplicataproprietate unica a feroelectriclor.



(a.) amplitudine (b.) faza **Fig. 3** PFM pentru M4 [HfZrO₂ (mixat 1:1)] scriere pe 5 μ m × 5 μ m, 5V; scriere pe 2 μ m × 2 μ m, -10V; citire pe 10 μ m × 10 μ m, 3VAC

1.4 Caracterizarea electrică

S-au proiectat si s-au realizat structuri capacitive de tip MFS (metal-feroelectric – semiconductor) pentru a masura proprietatile electrice si AC ale acestor structuri (Fig.4). Similar arata si structuraile capacitive pentru HfO₂ dopata cu Al. Electrozii peste HfZrO sau HfO₂ dopati cu Al sunt Cr (5 nm)/Au (100 nm) depusi prin evaporare e-beam cu dimensiunile 150 μ m ×150 μ m fiind configurati fotolitografic folosing procedura lift-off . Electrodul de sub Si dopat este din Al cu grosimea de 100 nm.

S-a realizat un cip cu cate 100 de capacitoare MFS pentru fiecare structura din Tabelul 1. S-au masurat capacitatile la cel putin jumatate din aceste structuri de pe fiecare placheta.



Fig.4 (a) Structuri MFS (imagine microscop optica) si reprezntarea ei schematica.

Caracterizarea electrică a tuturor filmelor dezvoltate a fost efectuata între electrodul superior si electrodul inferior, folosind o statie de masură Keithley SCS 4200, dupa ce în prealabil aceasta a fost calibrata. Toate canalele de achizitie au fost echipate cu amplificatoare cu zgomot redus si conectate la o statie de sonde de mare precizie (EP6/ Suss MicroTec). Au fost efectuate numeroase măsurători la temperatura camerei, în interiorul unei custi Faraday, pentru diferite intervale de tensiune cuprinse între ±1V si ±20V. Nu s-au utilizat algoritmi de fitare în timpul măsurătorilor sau la prelucrarea datelor pentru reprezentarea acestora. Toate caracteristicile C-V arată curbele de histerezis în sensul acelor de ceasornic.Curbele C-V arată clar regiunile de acumulare, golire si inversiune pentru fiecare probă în parte. Insa semnatura histerezisului in curbe C-V nu certifica in totalitate feroelectricitatea. Fereastra de memorie (MW-memory window) este definita ca largimea maxima a histrezisului capacitatii la aproximativ C/2. Daca avem de a face cu un dielectric atunci MW se mareste odata cu largirea intervalului in care se masoara capacitatea , insa in cazul feroelectriclor MW se satureaza cand se atinge campul electric critic (coerciv). In Fig.5 se prezinta curva C-V pentru proba M4 mixata



Fig.5 C-V M4 mixat pe diferite intervale de tensiune la frecventa de 100 kHz.

S-a masurat MW (V) pentru mai multe structuri M4 provente din doparea HfO2 mixat cu Zr depuse pe placheta de 4 inch de Si dopat sau depuse pe placheta de Si cu un stract SiO₂ de 90 nm depus termic. Rezultatul este prezentat in Fig. 6. Se contatata ca MW se satureaza pentru M4 in timp ce la probe cu HfO₂ nedopat acest fapt nu se intampla. Saturatia apare de la tensiunea critica de intre 3 si 6V.

Aceleasi teste au fost facute si pentru HfO₂ dopat cu Al.



Fig. 6 MW pentru HfZrO probele M4.

Am aplicat aceiasi procedura si la plachetele de HfO_2 dopate cu Al.Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 3.

Tabel 3 MW (V) HfO₂ dopat cu Al

Proba	Palier tensiune pentru 100 kHz	Fereastra de memorie (V) pentru 100 kHz
p1-Al:HfO ₂ (laminat)	±10V	1,7
p2-Al:HfO ₂ (mixat)	±8V	0,3

De asemenea am studiat dependenta MW in frecventa , stiind ca pentru un feroelectric acesta dependenta trebuie sa fie mica, altfel alte mecanisme fizice pot produce MW. Un exemplu pentru p2-Al: HfO_2 (mixat) este dat in Fig.7



Fig. 7 MW functie de frecventa pentru p2-Al:HfO₂ (mixat)

Se observa o abatere mica de ± 0.05 V pe domeniul de frecventa 50 kHz -1 MHz .

Se constata insa ca desi fereastra de memorie creste fata de HfO_2 dopat cu Zr creste fata de probele HfO_2 dopat cu Al, creste si tensiunea unde campul se satureaza deci creste si campul critic.De aceea pentru testul final in domeniul microundelor s-a ales metoda de crestere ALD pentru probele M4 mixat ,adica $HfZrO_2$.

De data acesta insa HfZrO a fost depus pe HR Si, pentru a nu avea pierderi in domeniul microundelor. S-a proiectat si simulat o linie coplanara (Fig.8) care mai intai s-a proiectat si s-a simulat tinand cont ca grosimea HfZrO₂ este 6 nm, motiv pentru care dimensiunile liniei sunt critice pentru a evidentia experimental modificare permitivitatii efective cu tensiunea aplicata in banda 1-14 GHz, banda care cuprinde principalele aplicatii in domeniul microundelor si anume comunicatii wireleess, radare, IoT.



Fig. 8 Linia coplanara HfZrO / HR Si.

Am realizat zeci de astfel de linii coplanare (CPW) pe HfZrO / HR Si cu doua lunigimi diferite L_A =6.671mm, si L_B =2.393mm . CPW este format din trei electrozi metalici, cei exteriori sunt conectati la masa iar cel din mijloc are latimea de 25 µm si este separat la distanta de 10 µ m de electrozii de masa. Liniile CPW au fost realizate prin litografie optica urmata de depunerea prin evaporare e-beam a electrozilor de Ti/Au -50nm/500nm. S-au realizat linii coplanare direct pe HR Si fara HfZrO perntru comparatie. S-au masurat parametrii S folosind un analizor vectorial Anritsu-37397D conectat la o statie de Karl-Suss PM5 care permite masuratori in microunde direct pe placheta pana la 65 GHz. CPW au fost polarizate la diverse tensiuni DC prin intermediul VNA.. S-au masurat parametrii S- adica reflexia si transmisia la ambele porti , si permitivitatea efectiva a fost extrasa folosing metoda Bianco- Parodi [14]. In Fig. 9 se prezinta permitivitatea efectiva functie de tensiunea aplicata in banda 1-14 GHz.



Fig. 9 Permitivitatea efectiva a CPW HfZrO /HR Si functie de tensiunea aplicata.

Se contata ca permitivitatea efectiva creste ctu 30 % cand pe CPW se aplica 5V si cu 15% la tensiunea de 2V. Feroelectricii sunt singurele materiale in mocrounde unde ε_{eff} variaza cu tensiunea aplicata [15]. Particularitea HfZrO este tensiunea mica care produce variatii mari cu 30% a ε_{eff} . Aceste variatii se traduc in shimbarea radicala a conditiilor de propagare producand schimbare controlata a functionarii circuitelor de microunde prin control DC. In fine, am calculat si tan $\delta \cong \alpha / [0.91 \sqrt{\varepsilon_{eff}} f(GHz)]$ si acesta are valorile 0.006 la 2.45 GHz, 0.003 la 5.8 GHz, and 0.02 la 10 GHz, indicand pierderi foarte mici si deci perspectiva utilitazarii HfZrO la frecvente inalte.

2. Rezultate preliminare prevind cresterea heterostructurilor grafena/ferroelectric (HfO2) prin metoda magnetron sputtering

In aceasta etapa ne-am propus 2 abordari: (i) am preparat filme de HfO_2 in configuratie de structura cu 3 straturi si (ii) structuri multistrat cu 5 perechi (ZrO_2/HfO_2) [5,],[8].

Am preparat (i) structura cu 3 straturi HfO_2 poarta/Ge-HfO₂ intermediar/HfO₂ tunel/ (100)Si – p, prin depunerea magnetron sputtering (MS), secventiala a fiecarui strat, in echipamentul Gamma 1000 C, Surrey NanoSystems (de vid inalt – 10^{-8} torr), in atmosfera de Ar 6N la presiunea de lucru de 4 mtorr. Astfel, dupa spalarea in camera alba (in conditii standard RCA urmata de indepartarea oxidului nativ in solutie apoasa de HF), plachetele de Si au fost introduse in camera de depunere a echipamentului prin transfer din incinta de incarcare a probelor. Au fost depuse structuri cu grosimi diferite ale straturilor, in continuare prezentam structura HfO₂ [60 nm]/ Ge-HfO₂ [7 nm] / HfO₂ [10 nm] / (100)Si. Probele proaspat depuse sunt amorfe, ca urmare acestea au fost supuse unui tratament termic RTA la temperature de 620 °C pentru nanostructurare [16]-[18]. In Fig. 10 este data o imagine TEM in inalta rezolutie (HRTEM), in care se evidentiaza stratul de Ge-HfO₂ intermediar (zona II) intre cele 2 straturi adiacente de HfO₂ tunel (zona I) si respectiv de HfO₂ poarta (zona III). In imaginea HRTEM se observa franjele fazelor monoclinic, si ortorombic / tetragonal ale HfO₂. Zonele delimitate de cercuri in stratul intermediar de Ge-HfO₂ (zona II) corespund nanoparticulelor (NP) amorfe de Ge. Franjele care se observa in interiorul acestor cercuri reprezinta extensiile nanocristalelor (NC) vecine de HfO₂. NP de Ge au diametre de 2-3 nm si sunt dispuse in 2 linii (plane) in imediata vecinatate a interfetelor dintre stratul Ge-HfO₂ si stratul HfO₂ tunel si respectiv dintre stratul Ge-HfO₂ si stratul HfO₂ poarta. Matricea de HfO₂ dintre NP Ge (in stratul intermediar Ge-HfO₂) are structura ortorombica / tetragonala. HfO₂ tunel (Zona II) este in intregime cristalizata in structura ortorombica / tetragonala. Zona I (HfO₂ poarta) are structura monoclinica, cu exceptia unei zone de 10 nm de la interfata cu stratul de Ge-HfO₂ (zona II) in care HfO₂ are de asemenea structura ortorombica / tetragonala.

Putem concluziona ca faza ortorombica/tetragonala este produsa si mentinuta de prezenta Ge in HfO_2 . Pe masura ce ne apropiem de suprafata libera a structurii, in stratul de HfO_2 de poarta, reteaua de HfO_2 se relaxeaza (de la structura ortorhombica / tetragonala) trecand in structura monoclinica stabila, iar NC HfO_2 devin mai mari. In vecinatatea interfetei cu stratul intermediar (zona II), structura HfO_2 este stabilizata in faza ortorombica/tetragonala prin difuzia Ge.



Fig 10. Imagine HRTEM a stratului intermediar de Ge-HfO₂ (zona II) si a straturilor adiacente HfO₂ poarta (zona I) si respectiv de HfO₂ tunel (zona III). In literatura nu s-a raportat faptul ca prezenta Ge in filme de HfO₂ creaza conditiile de formare a fazei ortorombice. In acest process este importanta si grosimea stratului de HfO₂ de poarta.

Pe structurile astfel preparate au fost depusi electrozi de Al prin evaporate termica (pe fata structurii si pe spatele plachetei de Si, obtinandu-se astfel un capacitor MOS).

Pe aceste structuri au fost efectuate masurari de capacitate – tensiune (C-V) - Fig 11.



Fig.11 Caracteristici *C-V*: curba neagra – ciclu de histerezis (fara incarcare); curba rosie – polarizare (incarcare) la +5V si -3V, timp de 600 s.

A 2-a abordare consta in prepararea de (ii) structuri multistrat cu 5 perechi (ZrO_2 / HfO_2) si anume (ZrO_2 / HfO_2)₅ / SiO₂ [2nm]/(100) Si-p.

Structurile multistrat au fost depuse pe plachete de (100) Si-p, curatate in camera alba. Depunerea structurilor multistrat s-a realizat, de asemenea, prin MS in regim RF folosind tinte de HfO_2 si respectiv de ZrO_2 . Ambele filme de HfO_2 si ZrO_2 depuse au grosimi de 5 nm. Structurile multistrat proaspat depuse (amorfe), au fost tratate termic RTA la 600 si respectiv la 700 °C, pentru nanostructurare.

Pe aceste structuri multistrat, am efectuat masurari de difractie de raze X, XRD (Fig.12) si microscopie electronica de inalta rezolutie HRTEM pe probe in sectiunea filmului. (Fig.13, Fig.14).



Fig.12 Difractogramele XRD masurate pe structurile multistrat tratate RTA la 600 si 700 °C. Curbele de jos: maximele XRD detaliate impreuna cu liniile HfO₂ corespunzatoare fazelor cubica, monoclinica, ortorombica si tetragonala si liniile ZrO₂ pentru cubic si tetragonal.

Dupa cum se vede din difractograme, nu exista nici o diferenta privind pozitiile maximelor de difractie (P1-P4) corespunzatoare probelor tratate RTA la 600 si respectiv la 700°C. Din analiza XRD rezulta ca maximele masurate sunt pozitionate intre liniile corespunzatoare HfO₂ cubic si ZrO₂ cubic. Dat fiind structura nanometrica a cristalitelor de oxid, largimea maximelor de difractie integreaza pozitiile structurilor cubice, tetragonale sau ortorombice, care sunt de altfel destul de apropiate. Trebuie sa tinem seama insa si de amestecul de atomi de Hf si Zr din structura cristalina si de tensiunile interne care apar din cristalizare, care produc la rindul lor deplasari si largimi de linie de difractie.

In imaginea XTEM a structurii multistrat $(HfO_2/ZrO_2)_5$ tratata termic RTA la 600 °C (Fig.13-Insert) se disting inca straturile de HfO_2 si de ZrO_2 . Separarea lor este mai bine definita la baza structurii si mai putin in straturile de la suprafata.

In imagine HRTEM (Fig.13) se observa franje de retea cristalina, care se continua de la un strat la altul, adica exista o structura cristalina rezultata ca urmare a tratamentului RTA. Aceasta structura este mixta, adica contine atomi de Hf si de Zr in aceleasi pozitii cristaline, (Hf,Zr)O₂. Distanta interplanara de 0.297 nm este specifica structurii de HfO₂ tetragonal. In zona de mijloc se observa un cristalit de (Hf,Zr)O₂ cu structura tetragonala : (astm 08-0342) a= 0514 nm , 0.525 nm [marcat prin distantele interplanare 0.297 nm si 0.263 nm].Distanta 0.297 nm corespunde planului (111) a structurii tetragonale (Hf,Zr)O2iar distanta de 0.263 nm este corespunzatoare planului (002), cristalitul fiind orientat in axul de zona <010>.



Fig.13 Imagine HRTEM a structurii multistrat tratat termic RTA la 600 °C ; Insert : Imagine XTEM in care este visibila structura cu 5 perechi, (HfO₂/ZrO₂)₅.

In alte imagini se observa distante interplanare ceva mai mici (0.294 nm), care corespund distantei interplanare (101) a structurii ortogonale HfO₂ (astm 87-2106), dar si altor retele tetragonale HfO₂.Spectrele EDX pe toata sectiunea structurii multistrat (Fig.5a) arata ca avem un surplus de Hf fata de Zr, si in acelasi timp exista o usoara variatie a raportului Hf / Zr ,daca analiza EDX este facuta cu un spot electronic de 5 nm sau mai mic (Fig.5b). Acest spectru este masurat pe o zona care cuprinde un singur cristalit de (Hf,Zr)O₂ale carui dimensiuni sunt de peste 15 nm, similar cu cel din figura 14.



Se poate considera ca structura multistrat este de fapt o structura mixta in care Zr intra in HfO_2 substituind Hf si astfel stabilizand structura tetragonala / ortorombica a HfO_2 . Pe de alta parte, distantele interplanare ale structuri mixte (Hf,Zr)O2 sunt foarte apropiate de structura HfO2, hafniul fiind preponderent in procente atomice fata de zirconiu .

Revenind la rezultatele XRD (Fig.12), pozitia maximelor corespunzatoare structurilor tetragonala, ortorombica si cubica (din ASTM), marcate pe spectrele XRD, sunt orientative. Deoarece structura multistrat este formata din NC de (Hf,Zr)O₂, maximile de difractie sunt foarte largi si se obtine o suprapunere de reflexii, care nu permite diferentiarea dintre cele trei structuri in spectrele de difractie de raze X.

Caracteristicile *C*-*V* masurate pe structurile multistrat tratate RTA la 600 si respectiv la 700 °C, cu si fara polarizare (Fig.15), arata ca acestea prezinta bucle de histerezis cu fereastra de memorie de $\Delta V = 0.3 - 0.5V$. Aceasta comportare demonstreaza caracterul feroelectric al structurilor multistrat obtinute in aceasta etapa, in bun acord cu rezultatele obtinute la HRTEM.



Fig.15 Caracteristici *C-V* masurate pe structurile multistrat tratate RTA la 600 si respectiv 700 °C cu si fara polarizare la +5 si -5V timp de 300 s.

Dependenta de frecventa a capacitatii si rezistentei masurata la -2V pe probele tratate RTA 700 $^{\circ}$ C este prezentata in Fig.16. Din curbele de fit C-f si R-f, folosind modelul [19], am determinat constantele de dielectrice ale straturilor de ZrO₂ si HfO₂ din structura multistrat. Conform modelului nostru, structura multistrat este modelata cu un circuit echivalent in care fiecare strat este modelat cu un circuit RLC.



Fig.16 Dependenta de frecventa a capacitatii (stanga) si rezistentei (dreapta) masurate pe probele tratate RTA 700 °C si curbele de fit.

Astfel, constantele dielectrice obtinute pentru HfO₂ si ZrO_2 sunt $\varepsilon_{HfO_2} = 28$ si $\varepsilon_{ZrO_2} = 24$, iar rezistentele corespunzatoare sunt $R_{HfO2} = 2 \times 10^4$ Ohm; $R_{ZrO2} = 12.5 \times 10^3$ Ohm; $R_{SiO2} = 52$ Ohm; $R_{Si} = 20$ Ohm; iar rezistenta serie a circuitului RLC echivalent este $R_s = 22$ Ohm.

3. Rezultate preliminare prevind cresterea heterostructurilor grafena/feroelectric (PZT) prin metoda PLD

Filmele subtiri de PZT au fost crescute pe substrat de siliciu prin depunere laser pulsata folosind un laser cu ArF (lungimea de unda de 193 nm, lungimea pulsului cca 20 nanosecunde, frecventa de repetitie 5 Hz): tabelul 4 prezinta cu consitiile experimentale folosite. Pentru caracterizare am folosit spectroelipsometria, microscopia de forta atomica pentru morfologie (AFM) si raspuns piezoelectric (PFM).

Tabelul 4

	Probe	Poxygen (mbar) during deposition	d _{t-c} (cm)	T _{substr} (⁰ C)	N_{Pulse}	Putere RF(W)	OBS.
		acposition					
1	564	1	4,2	650	20.000	-	110 SCCM O ₂
2	565	5	4,2	650	20.000	-	135 SCCM O ₂
3	566	5	4,2	650	20.000	-	50 SCCM O ₂
4	567	1	4,2	650	20.000	150W	30 SCCM O ₂
5	568	5	4,2	650	20.000	150W	60 SCCM O ₂
6	569	5	4,2	650	20.000	150W	67 SCCM O ₂
7	570	1	4,2	650	20.000	150W	30 SCCM O ₂
8	573	0.15	3,8	600	3000	-	15 SCCM O ₂
9	574	0.05	3,8	600	3000	-	5 SCCM O ₂

Sunt prezentate in continuare rezultatele obtinute pentru probele cele mai subtiri, 573 si 574, cu grosimi de odinul zecilor de nm (30-40).

Spectro-elipsometrie

Masuratorile optice au fost facute pe un interval cuprins intre 250-1700 nm (pas 2 nm), la un unghi de incidenta de 70° . Modelul optic este compus dintr-o succesiune de 4 materiale, si anume: siliciu substrat, stratul natix de oxid (3 nm), stratul de PZT si stratul rugos. Pentru PZT fitarea datelor a fost facuta folosind un singur oscilator Gauss. Stratul rugos a fost aproximat ca fiind compus din 50% PZT si 50% aer (voids). Parametriii oscilatorului Gauss si valorile grosimilor sunt prezentate in tabelul de mai jos.

proba	Grosime	Rugozitate	Amp	En (eV)	Br (eV)	Non-	MSE
	(nm)	(nm)				Uniformity	
						(%)	
573	43.212±0.251	0.000±0.398	13.012±0.186	6.1793±0.0358	2.4286±0.0337	9.0174±2.25	22.57
PZT/Si							
574	32.826±0.242	0.000±0.369	14.353±0.226	6.0465±0.0244	2.2584±0.0247	18.37±0.904	12.72
PZT/Si							

Nota: errorile prezentate in tabel sunt rezultate din calcul software. In cazul grosimii si a rugozitatii o eroare de o zecimala este mult mai corecta.

Valorile grosimilor filmelor de PZT au fost calcutate ca fiind 43 nm in cazul probei depusa la presiune de 0.05 mbar O_2 si 32 nm in cazul folosirii unei presiuni de 0.15 mbar O_2 . Pentru ambele probe stratul rugos are o grosime de ordinul nanometrului. Diferenta intre valorile rugozitatii intre AFM si SE poate fi explicata prin aproximarea compozitiei acestui strat (50 aer : 50 PZT) si prin marimea ariei masurata (aprox 10 mm² in cazul SE).

Din curbele de dispersie ale constantelor optice, reprezentate in Fig.17, se observa ca valorile indicelui de refractie sunt asemanatoare: la lungimea de unda de 600 nm, n=2.31 pentru

proba 574 si n=2.26 pentru proba 573. Valoarea usor crescuta a indicelui de refractie pe intreg intervalul spectral masurat indica o densitate mai mare a filmului depus la presiune mai mica (0.05 mbar O_2) .

In ceea ce priveste comportarea coeficientului de exctinctie, pentru aceleasi probe, se constata ca acesta incepe sa creasca la lungimi de unda mai mici de 500 nm. Valoarea benzii interzise a fost calculata, din plotarea Tauc, ca fiind Eg~3.9 eV, valoare comparabila cu cea raportata in literatura de specialitate. [Hosun Lee, et al. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **98**, 094108 _2005].



Fig.17 Indicii de refractie si coeficientii de extinctie

Determinarile AFM (Fig.18 si Fig.19) topografice au fost realizate in modul non-contact, cu varfuri din siliciu (AC240TS, Olympus).

A fost pusa in evidenta prezenta unor particule/granule la suprafata probelor. In functie de dimensiuni, sunt doua tipuri de particule: unele relativ mici, avand dimensiuni laterale de la cativa nanometri pana la ~50nm (se observa in imaginile de 1 μ m × 1 μ m), iar altele mai mari, cu dimensiuni laterale de pana la ~300nm si inaltimi de pana la ~150nm (se observa in imaginile de 5 μ m × 5 μ m).



Fig.18 Imagini AFM topografice pe proba 573, 5 μ m × 5 μ m si 1 μ m × 1 μ m



Fig. 19 Imagini AFM topografice pe proba 574, 5 μ m × 5 μ m si 1 μ m × 1 μ m

Determinarile de raspuns piezoelectric local (PFM) au fost efectuate in contact, cu varfuri conductoare (NSC36 TiPt, Mikromasch)-Fig.20 si Fig.21. Au fost scanate arii de 2 μ m × 2 μ m, cu varful la 0V si substratul la -5V pe jumatatea inferioara si +5V pe jumatatea superioara a zonei scanate. Ulterior a fost scanata o arie de 5 μ m × 5 μ m care o cuprindea pe cea initiala, cu substratul la 0V si varful la 2V AC, pentru a verifica daca materialul si-a schimbat starea de polarizare electrica locala. Sunt prezentate imaginile topografice alaturi de imaginile semnalelor de amplitudine si faza PFM. Contrastul care se observa in acestea din urma indica faptul ca materialul si-a modificat starea de polarizare locala, demonstrand starea de feroelectricitate.



Fig. 20 Imagini AFM si PFM inregistrate pe proba 573



Fig. 21 Imagini AFM si PFM inregistrate pe proba 574

4. Rezultate preliminare prevind simularea atomistica a heterostructurilor grafena/feroelectric.

Grafena este un material cu proprietati de conductie electrica remarcabila, ceea ce a suscitat mult interes in ultimii ani in vederea realizarii unor dispozitive electronice de ultima generatie. Totusi, pentru a realiza dispozitive (digitale) care functioneaza pe baza de efect de camp, este necesara o buna tunabilitate a gap-ului electronic in camp extern. Din acest punct de vedere, utilizarea grafenei standard este problematica, intrucat nu se poate induce un gap utilizand un camp electric perpendicular omogen. Pentru inlaturarea acestei probleme au fost indicate diferite metode: gapul apare cand dimensiunea laterala este finita (nanopanglici), prin inserarea impuritatilor dopante sau utilizarea unui substrat adecvat. Toate aceste metode introduc pertubatii in stratul de grafena, care, de cele mai multe ori, au drept urmare o alterare semnificativa a proprietatilor de conductie a grafenei. Problema utilizarii unui substrat potrivit este deosebit de importanta si din perspectiva rugozitatii suprafetei. Spre exemplu, o rugozitate mare tipica pentru SiO₂, poate induce o degradare substantiala a proprietatilor de conductie electronica. Nitrura de bor hexagonala, care este un izomorf al grafenei cu banda interzisa mare, are o structura practic identica cu cea a grafenei, cu un lattice mismatch mai mic de 2%, reprezinta o optiune. Din punct de vedere tehnologic, materiale precum HfO2, cu constanta dielectrica mare si rugozitate mica (< 2nm) prezinta un interes deosebit pentru realizarea circuitelor electronice pe arii mari. Indeosebi, cel de al doilea aspect (rugozitatea mica) face posibila mentinerea mobilitatii electronice la cote ridicate. In plus, HfO₂ prezinta proprietati ferroelectrice, ceea ce constituie o premiza importanta in realizarea unor dispozitive de memorie non-volatila. Alaturi de acesta, HfZrO2 prezinta, de asemenea, proprietati feroelectrice.Studiile teoretice cu privire la interfata grafena - HfO₂ sunt relativ putine [20],[21],[22], interfata este analizata utilizand calcule atomistice in cadrul teoriei functionalei de densitate (DFT). Structurile investigate includ stratul de HfO₂ in faza cubica, fara proprietati feroelectrice. Sunt analizate hibridizarile orbitalilor la interfata si efecte generate de defecte (e.g. vacante de

oxygen), ceea ce conduce la aparitia unor gap-uri energetice mici in densitatea de stari a stratului de grafena.

In cadrul prime faze sunt investigate interfete grafena - HfO_2 in care stratul de oxid este ferroelectric, cu structura cristalografica corespunzatoare grupului spatial $Pca2_1$, utilizand calculele atomistice de tip DFT implementate in pachetul SIESTA. Avantajul major al metodei SIESTA consta in utilizarea unui set de elemente de baza strict localizate, ceea ce permite scalarea liniara a timpului de calcul cu dimensiunea sistemului. Astfel pot fi analizate sisteme relativ mari, utilizand conditii periodice. De asemenea, sunt utilizate pseudopotentiale pentru reduce numarul de electroni implicati in calculele DFT selfconsistente. Prin relaxari structurale de tip *conjugate-gradient* (CG) se obtin pozitiile de echilibru. Rezultate sunt analizate prin prisma densitatilor partiale de stari.

Pentru o buna calibrare a parametrilor de calcul, sunt investigate mai intai structurile de tip *bulk* pentru HfO₂ si HfZrO₂. In calculele DFT este utilizata baza standard *double-zeta polarized* (DZP), aproximatia densitatii locale (LDA), un grid in spatiul real dat de lungimea de unda corespunzatoare energiei de 300 Ry, o deplasare maximala in fiecare pas de relaxare de 0.2 Å, iar fortele la echilibru sunt mai mici de 0.2 eV/ Å. In cazul sistemului HfZrO₂, structura se obtine substituind 2 atomi de Hf cu 2 atomi de Zr in celula unitate. Structurile de benzi electronice sunt prezentate in Fig. 22.



Fig. 22. Structuri de benzi energetice pentru: (a) HfO2 si (b) HfZrO2. Prin substitutii cu Zr, gap-ul electronic scade.

Se observa structuri de benzi similare, cu unele diferente. Comparativ cu HfO2, prin substitutiile de Zr gap-ul electronic este redus de la 5.03 eV (HfO₂) la 4.8 eV (HfZrO₂). Prin utilizarea LDA, gap-ul electronic este usor subestimat. In ambele cazuri se obtin gap-uri

indirecte: $\cdot -R$ (HfO₂) si $\cdot -U$ (HfZrO₂). Pentru HfZrO₂ se observa ridicarea unor degenerari. Densitatile de stari corespunzatoare structurilor de benzi din Fig. 22 sunt reprezentate in Fig. 23. Se obtine o buna concordanta cu datele indicate in Ref. [20].



Fig. 23. Densitatea de stari corespunzatoare HfO₂ (negru) si HfZrO₂ (rosu).

In continuare sunt prezentate rezultate ce privesc structura electronica a straturilor de HfO₂. Sistemul analizat cuprinde 5 celule unitate pe directia z (perpendiculara pe strat). Supercelula este aleasa in asa fel incat, in abordarea cu conditii periodice, doua straturi consecutive sa nu interactioneze. Sistemul este indicat in Fig. 24, avand terminatia superiora stratul de Hf si cea inferioara stratul de O.



Fig.24. Stratul de HfO₂ cu grosime 5 celule unitate. Atomii de Hf sunt reprezentati cu sfere gri, iar atomii de oxigen cu sfere rosii.



Fig. 25. Densitate partiala de stari pentru un strat de HfO₂ cu 5 celule unitate in grosime.

In continuare este analizat sistemul de tip interfata grafena - HfO_2 . Structura este reprezentata in Fig. 26, in care grafena este asezata pe stratul de Hf. Similar, se poate considera terminatia superioara corespunzatoare atomilor de oxigen.



Fig. 26 . Stratul de HfO₂ cu grafena pe terminatia de Hf.

Este calculata densitatea partiala de stari pentru sistemul compus, grafena/HfO₂, rezultatele fiind indicate in Fig. 27.



Fig. 27. PDOS pentru sistemul compus grafena@ HfO_2 . Contributia grafenei este indicata cu rosu, alaturi de stratul HfO_2 la interfata. Terminatia stratului de HfO_2 este alcatuita din atomi de Hf.

Se observa aparitia unui gap ($\sim 0.1 \text{ eV}$) in contributia provenind de la atomii de carbon ai grafenei, care se suprapune cu gap-ul HfO₂ al stratului de interfata, marcat prin sageata dubla. Aceasta observatie se pastreaza si in cazul in care, la interfata, terminatia stratului de HfO₂ este oxigen, dupa cum se vede in Fig. 28. In comparatie cu terminatia "Hf", terminatia "O" induce un gap mai mare ($\sim 0.25 \text{ eV}$) in grafena.



Fig. 28. PDOS pentru sistemul compus grafena@HfO₂, corespunzator terminatiei oxigen la interfata.

In concluzie, rezultatele preliminare indica aparitia un gap (0.1-0.3 eV) in densitatea partiala de stari corespunzatoare grafenei, care poate avea implicatii importante in transportul paralel cu interfata. Investigatiile vor fi continuate pentru a detalia aceste observatii si, de asemenea, vor fi extinse la sisteme similare in care substratul este HfZrO₂.

5. Concluzii

In cele aproximativ 5 luni de desfasurare efectiva a proiectului cu predare 5 decc. 2018 s-au obtinut rezultate remarcabile. Pracatic acest raport contine numai rezultate noi, ce urmeaza sa fie publicate.

Ce anume am obtinut?

1. am reusit sa obtinem HfO_2 dopat cu Zr in stare feroelectrica prin metoda ALD si MS ; caracterizari structurale (XRD, PFM, HR-TEM) au dovedit acest lucru, precum si masuratori C-V sau in mocrounde efectuate pe zeci de structuri.

2. am reusit sa obtinem PZT feroelctric film foarte subtiure (50 nm) prin meoda PLD.

3. am reusit sa initiem studii atomistice grafena/feroelectric descoperind ca interfata HfO2/grafena produce o banda interzisa, pe care grafena nu o are, rezultat extrem de util in cercetarile ce urmeaza.

Ce urmeaza sa facem in 2019?

1. sa extindem realizarile de acum pe plachte de Si de mica si inalta rezistivitate de 4 inch pentru toate metodele de depunere ALD, MS si PLD si sa avem un proticol validat de depunere si caracterizare coun pentru toate metodele de depunere.

2. sa transferam grafena pe plachetele de 4 inch cu feroelectrici depusi pe ele si sa avem primele masuratori de mobilitate

3. sa continuam simularile atomistice si sa proiectam primele dispozitive nanoelectronice folosind rezultatele din proiect.

Referinte bibliografice

[1] K. Kyuno, and A. Toriumi, Permittivity increase of yttrium-doped Hf O 2 through structural phase transformation, Appl.Phys. Lett 86, 102906 (2005).

[2]M. Modreanu, J. Sancho-Parramon, O. Durand, B. Servet, M. Stchakovsky, C. Eypert, C. Naudin, A. Knowles, F. Bridou, M.-F. Ravet, Investigation of thermal annealing effects on microstructural and optical properties of HfO2 thin films, Applied Surface Science 253 328(2006).

[3]R. Chalker, M. Werner, S. Romani, R. J. Potter, K. Black, H. C. Aspinall, A. C. Jones, C. Z. Zhao, S. Taylor, and P. N. Heys, Permittivity enhancement of hafnium dioxide high-films by cerium doping, Appl. Phys. Lett. **93**, 182911 (2008).

[4] T. S. Böscke, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schroeder and U. Böttger, Appl. Phys. Lett., , 99, 102903 (2011).

[5] J. Müller, T.S. Böscke, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhaus, U. Böttger, L. Frey, and T. Mikolajick, Ferroelectricity in simple binary ZrO_2 and HfO_2 , Nano Lett. 12, 4318–4323 (2012). [6] M. Dragoman, M. Aldrigo, M. Modreanu, D. Dragoman, Extraordinary tunability of high-frequency devices using $Hf_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ ferroelectric at very low applied voltages, Appl. Phys. Lett. **110**, 103104 (2017)

[7] S. J. Kim, J. Mohan, S. R. Summerfelt, ,3 and J. Kim, Ferroelectric $Hf_{0.5} Zr_{0.5}O_2$ Thin Films: A Review of Recent Advances, JOM (2018). <u>https://doi.org/10.1007/s11837-018-3140-5</u>. [8] T. Shimizu, Ferroelectricity in HfO2 and related ferroelectrics, Journal of the Ceramic Society of Japan 126, 667 (2018).

[9]<u>M. H. Park</u>, <u>Y. H. Lee</u>, <u>T. Mikolajick</u>, <u>U. Schroeder</u>, Review and perspective on ferroelectric HfO2-based thin films for memory applications, MRS Communications 8,795 (2018).

[10] D. M. Hausmann, and R. G. Gordon, J. Cryst Growth, vol. 249, no. 1–2, pp. 251–261, Feb. 2003.

[11] M.H. Park, H.J. Kim, Y.J. Kim, Y.H. Lee, T. Moon, K.D. Kim, S.D. Hyun, F. Fengler, U. Schroeder, and C.S. Hwang, Appl. Mater. Interfaces, 8 (24), 2016.

[12] T. D. Huan, V. Sharma, G. A. Rossetti Jr., and R. Ramprasad, "Pathways towards ferroelectricity in hafnia," Phys. Rev. B, vol. 90, vol. 06, p. 064111, Jul. 2014.

[13] A. Onodera, M. Takesada, Ferroelectricity in Simple Binary Crystals, Crystals 7(8), 232, (2017).

[14] B. Bianco, and M. Parodi, "Determination of the propagation constant of uniform microstrip lines," *Alta Freq.*, vol. 45, no. 2, pp. 107–110, Jan. 1976

[15] A. Ahmed, I.A. Goldhorpe, and A. K. Khandani, Electrically tunable materials for microwave applications, Appl. Physics Rev. 2, 011302 (2015).

[16] A.M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, A.V. Maraloiu, S. Lazanu, T. Stoica, C. Logofatu, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, *Single layer of Ge quantum dots in HfO*₂ *for floating gate memory capacitors*, Nanotechnology **28**, 175707 (2017)

[17] A. Slav, C. Palade, A.M. Lepadatu, M. L. Ciurea, V.S. Teodorescu, S. Lazanu, A.V. Maraloiu, C. Logofatu, M. Braic, A. Kiss, *How morphology determines the charge storage properties of Ge nanocrystals in HfO*₂ Scripta Mater. **113**, 135-138 (2016)

[18] D. Vasilache, A. Cismaru, M. Dragoman, I. Stavarache, C. Palade, A.M. Lepadatu, M. L. Ciurea, *Non-volatile memory devices based on Ge nanocrystals*, Phys. Status Solidi (a) **213**(2), 255–259 (2016).

[19] C. Palade, A.M. Lepadatu, A. Slav, S. Lazanu, V.S. Teodorescu, T. Stoica, M.L. Ciurea, *Material parameters from frequency dispersion simulation of floating gate memory with Ge nanocrystals in HfO*₂, Appl. Surf. Sci. **428**, 698-702 (2018).

[20] T. V. Perevalov, D. R. Islamov, V. A. Gritsenko and I. P. Prosvirin, Nanotechnology 29, 194001 (2018)

[21] K. Kamiya, N. Umezawa and S. Okada, Phys Rev. B 83, 153413 (2011)

[22] I-Hsuan Chiu and Chin-Lung Kuo, Procedia Engineering 79, 583 (2014)