

外延生长的菱方相 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的铁电性

祝 祺^{1*}, 杨 浩²

¹南京航空航天大学理学院, 江苏 南京

²南京航空航天大学空天信息材料与物理工信部重点实验室, 江苏 南京

收稿日期: 2021年12月7日; 录用日期: 2022年1月5日; 发布日期: 2022年1月12日

摘 要

本文采用脉冲激光沉积技术, 在 SrTiO_3 (001)衬底上, 以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜为缓冲层和底电极, 成功制备了沿(111)取向外延生长的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO)薄膜。X射线衍射的结果表明, 外延HZO薄膜中菱方相的比例随薄膜生长温度升高而增加, 随薄膜厚度的增加而减小。原子力显微镜的结果表明, 外延HZO薄膜表面平整, 均方根粗糙度为0.228 nm。压电力显微镜的结果证明外延HZO薄膜在室温下表现出良好的铁电性, 同时确定了其室温压电系数 d_{33} 约为4.8 pm/V。这些实验结果为基于HZO薄膜电子器件的设计提供了重要实验依据。

关键词

$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜, 外延薄膜, 铁电性, 超薄铁电薄膜

Ferroelectric Properties of Rhombohedral in Epitaxially Grown $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Films

Qi Zhu^{1*}, Hao Yang²

¹College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

²Key Laboratory of Aerospace Information Materials and Physics, MIIT, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

Received: Dec. 7th, 2021; accepted: Jan. 5th, 2022; published: Jan. 12th, 2022

Abstract

In this work, ferroelectric rhombohedral $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) thin films with (111)-orientation were

*通讯作者。

epitaxially grown on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -buffered SrTiO_3 (001) substrates by pulsed laser deposition. X-ray diffraction (XRD) scans show that the ratio of rhombohedral phase increases with the increase of thin film growth temperature, and decreases with the increase of thin film thickness. Atomic force microscopy (AFM) image shows that the HZO thin film is very smooth and its root mean square roughness is 0.228 nm. Piezoresponse Force Microscopy (PFM) measurements demonstrate that the HZO thin film shows superior ferroelectricity at room temperature. Meanwhile, the piezoelectric coefficient d_{33} of HZO thin film is estimated to be around 4.8 pm/V. Our work provides an important experimental result for designing nano-electronic devices based on HZO thin films.

Keywords

$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Film, Epitaxial Thin Film, Ferroelectricity, Ultra-Thin Ferroelectric Film

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着信息技术的快速发展,为了满足人们的需求,电子器件正向微型化和集成化的方向发展,其中存储器的需求与应用也越来越广泛[1]。铁电存储器(FeRAM)作为一种新兴的非易失性存储器,本身具有良好的器件性能,例如:擦写速度快、操作电压低、器件的运行功耗低等。因此,铁电材料被认为是应用于未来存储器件的最有前途的材料之一。

关于铁电存储器的研究自20世纪60年代开始,到20世纪80年代中期薄膜制备技术发展迅速,使得人们对铁电薄膜产生巨大的研究兴趣。铁电薄膜是一种功能性薄膜材料,其中传统钙钛矿结构铁电薄膜呈现优异的铁电性能,特别是多层陶瓷电容器中的 BaTiO_3 和压电器件中的锆钛酸铅(PZT)[2]。目前基于PZT的铁电随机存取存储器(FeRAM)在市场上已有大约30年的历史,但受到尺寸的限制且无法与CMOS工艺兼容[3][4]导致存储器密度很低。在2011年,Böscke等人首次报道了萤石结构氧化物 HfO_2 的铁电性后[5][6][7],由于其高介电常数且与CMOS工艺兼容, HfO_2 材料很快引起人们的巨大研究兴趣[8]。在室温下, HfO_2 (和 ZrO_2)稳定为单斜晶系空间群的非极性相,在高温高压下其它常见的多晶型分别为四方相(P42/nmc)或立方相(Fm3m)[9],通过密度泛函理论计算证实一定压力(3~4 GPa)下可形成稳定的极性正交相[4][10]。随后Johannes Muller等人发现 HfO_2 薄膜在Si, Y, Al, Zr等不同元素掺杂的情况下,极性相可以在室温下稳定存在[5][11]。最近实验证明掺杂的 HfO_2 薄膜在1 nm厚度下仍然存在很强的铁电性,这与钙钛矿型铁电材料相比存在很大差异[8]。由此可见,掺杂的 HfO_2 铁电薄膜有望解决传统铁电钙钛矿结构材料在器件应用中厚度方面的限制和CMOS兼容性差等问题[1][12][13]。

实验研究证明 HfO_2 基薄膜的铁电性是源于具有非中心对称的正交相,并且与第一性原理理论计算结果一致[14]。而铁电极性相在室温条件下很难稳定,只有在一定的高压(或各向异性应变)下才是稳定的[4][15][16][17]。目前关于 HfO_2 基薄膜材料的研究大多还都集中在多晶薄膜。大部分是通过ALD技术生长,再对多晶薄膜进行快速热退火处理,在冷却过程中会出现非铁电相向铁电相转变,形成铁电性能优异的薄膜。与多晶薄膜相比,外延薄膜结构有序,具有更少的缺陷和更多的可控微结构,但对于掺杂 HfO_2 外延薄膜一直未能有重大突破,直到2015年研究人员才首次研究报道了掺杂 HfO_2 铁电薄膜的外延生长[16][17][18]。随后,人们开始对掺杂后的 HfO_2 基薄膜展开研究,主要集中在单一铁电相外延薄膜的工

艺探究以及结构性质表征。目前研究证明随着晶粒尺寸的增大, 薄膜中会更容易生成单斜相, 伴随着非铁电相的出现, 薄膜性质也会变差[19]。在 HfO_2 基薄膜的众多掺杂研究中, Zr 的掺杂研究最为广泛, 被认为是最有前景的掺杂材料。Johannes Müller 团队在 2012 年通过对比实验证明在 HfO_2 摩尔比 ZrO_2 为 1:1 时铁电性最好[11]。本文通过脉冲激光沉积(PLD)技术, 在 SrTiO_3 (STO) (001)衬底上生长 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜作为底电极, 优化了单一铁电相 HZO 薄膜的生长工艺。通过 X 射线衍射测试和透射电子显微镜确定了 HZO, LSMO 和 STO 之间的外延关系。PFM 测试证实 HZO 薄膜在具有很强的铁电性能。这些结果说明了 HfO_2 基薄膜有望成为传统铁电材料的无铅替代材料, 为推动铁电薄膜器件应用的小型化、商业化提供了重要实验依据。

2. 实验

2.1. HZO 薄膜的制备

采用脉冲激光沉积技术(PLD), 选取(001)取向的 SrTiO_3 (STO)为衬底, 在衬底温度为 600°C , 氧压为 20 Pa, 激光能量和频率分别为 120 mJ 和 2 Hz 的条件下, 沉积一层厚度为 25 nm 的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜。进一步调节衬底温度为 750°C , 氧压为 10 Pa, 激光能量和频率分别为 110 mJ 和 1 Hz 的条件下, 生长 HZO 外延薄膜。薄膜沉积结束后在 10 Pa 氧分压下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温冷却至室温。

2.2. HZO 薄膜结构和性质表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, 型号为 Panalytical Empyrean)对薄膜结构进行表征, 分析薄膜的取向。采用型号为 MFP-3D-SA 的原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)来测试薄膜的表面形貌和薄膜厚度。采用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, FEI Tecnai F20)表征薄膜微区结构特征。采用压电力显微镜(Piezoresponse Force Microscopy, PFM)对 HZO 进行微区铁电和压电性质表征。

3. 结果与讨论

为了在 STO(001)衬底上成功制备出外延的 HZO 薄膜, 首先我们进行了实验工艺的探索, 通过调整实验参数, 得到 HZO 外延薄膜的最佳生长条件。图 1 为不同衬底温度下沉积的 HZO 薄膜的 θ - 2θ 扫描结果, 从 X 射线衍射仪(XRD)的测试结果可以明显看出, 随着衬底温度的升高, HZO 薄膜在 28.5° 的 $m(-111)$ 单斜相衍射峰逐渐减弱, 30° 左右的 $r(111)$ 菱方相衍射峰逐渐增强。这说明随着衬底温度的升高, 能有效抑制 HZO 薄膜中单斜相的生成, 并且在衬底温度足够高时, 有利于 HZO 薄膜中铁电相的稳定。在确定沉积温度为 750°C 后, 在激光能量为 110 mJ, 沉积频率为 1 Hz, 制备了厚度为 10 nm 的 HZO 薄膜。

为了得到 HZO 薄膜与衬底 STO(001)之间的外延关系, 首先利用 X 射线衍射仪(XRD)测量薄膜的结晶取向, 图 2(a)是在 STO(001)基片上, 以 LSMO 为缓冲层(底电极)生长的厚度为 10 nm 的 HZO 薄膜的 θ - 2θ 扫描结果, 结果显示除了衬底和缓冲层 LSMO 的[001]衍射峰, HZO 在 30° 附近(111)的衍射峰外, 在 34.4° 附近有微弱的单斜相(001)衍射峰, 这与 Yingfen Wei 等人的研究结果一致[20]。所以通过面外 θ - 2θ 衍射图表明我们利用 PLD 技术, 在 STO(001)基底上制备了沿(001)单一取向的 LSMO 薄膜, 再在(001)取向的 LSMO 薄膜上制备了沿(111)取向生长的 HZO 薄膜。为了进一步确定 HZO 薄膜与基底的面内关系, 对 STO 和 LSMO(111)面以及 HZO(-111)面进行 Φ 扫描, 结果如图 2(b)所示, 四组三重的 o -HZO(-111)峰表明它呈现四个晶体畴[21]。 Φ -scan 的扫描结果说明 HZO 薄膜是外延生长的, 且 HZO/LSMO/STO 的面外外延关系为 $\text{HZO}[111]/\text{LSMO}[001]/\text{STO}[001]$, 面内外延关系为 $\text{HZO}(-111)/\text{LSMO}(111)/\text{STO}(111)$ 。

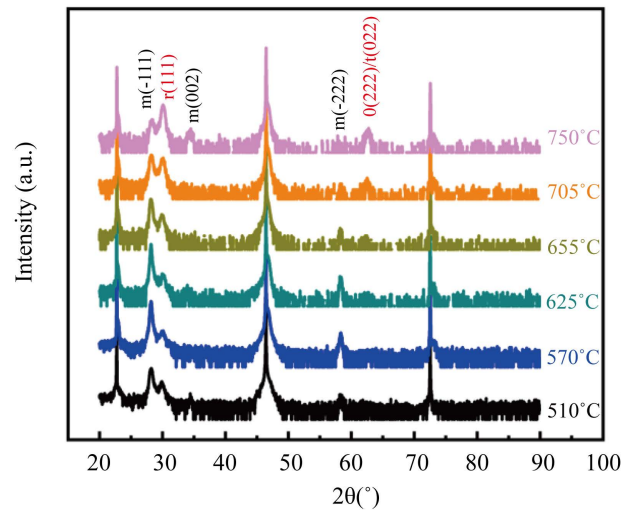


Figure 1. XRD diagrams of HZO thin films deposited at different substrate temperatures

图 1. 不同衬底温度下制备的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜 XRD 图

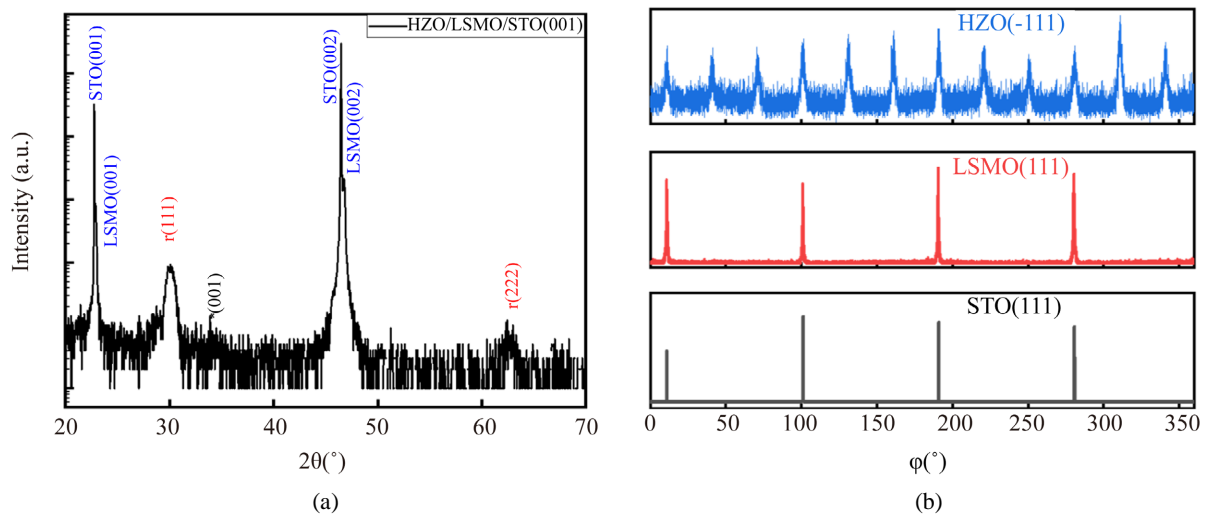


Figure 2. (a) θ - 2θ scan and; (b) Φ -scans of HZO/LSMO/STO thinfilms

图 2. (a) HZO/LSMO/STO 薄膜 θ - 2θ 扫描图; (b) HZO/LSMO/STO 薄膜 Φ 扫描图

利用 AFM 的接触模式, 测量出样品的厚度为 10 nm。为了确定 HZO 薄膜的表面是否平整, 利用 AFM 的轻敲模式对薄膜表面形貌进行表征, 如图 3 所示, 扫描范围为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, 图片水平标记线显示了样品表面颗粒大小即表面高度起伏, 测得样品均方根粗糙度(RMS)为 0.228 nm。由此可见薄膜表面非常平整, 颗粒均匀。

利用 AFM 可以得到薄膜的表面信息, 利用 XRD 可以得到薄膜的结晶取向以及晶体结构等信息, 而 TEM 测试则可以得到最直观的薄膜微结构信息以及样品的厚度。如图 4(a)是 HZO/LSMO/STO 异质结的 TEM 测试结果, 其中单位尺度为 10 nm, 界面用黄色虚线标记, HZO、LSMO 层的厚度分别为 10.5 nm、12 nm, HZO 薄膜厚度与 AFM 的测试结果一致。HZO/LSMO/STO 异质结界面处于干净清晰, HZO 薄膜层厚度均匀一致, 表面平整, 没有明显的缺陷, 说明在此实验条件下生长的 HZO 薄膜成膜质量高。我们对样品界面处进行了选区电子衍射(SADE)测试分析, 测试结果如图 4(a)右上角。明显看出 HZO/LSMO/STO

薄膜的电子衍射斑点明亮清晰且呈周期性点阵分布,说明 HZO/LSMO/STO 薄膜实现了良好的外延生长,其面外外延关系为 HZO[111]/LSMO[001]/STO[001],这与我们 XRD 的 Φ 扫描结果一致,说明我们制备的 HZO 薄膜是外延生长的。为了进一步确定 HZO 薄膜的内部结构,利用扫描透射电子显微镜(STEM)测试了 HZO 薄膜截面图如图 4(b),其中单位尺度为 5 nm。HZO 与 LSMO 层的界面用白色虚线标出,可以看到 HZO 与 LSMO 界面处存在规律性的周期匹配,但在我们的测试结果中无法得到其原子级别的匹配机制,将在后续的工作中尝试更多的微观结构测试来进行分析。

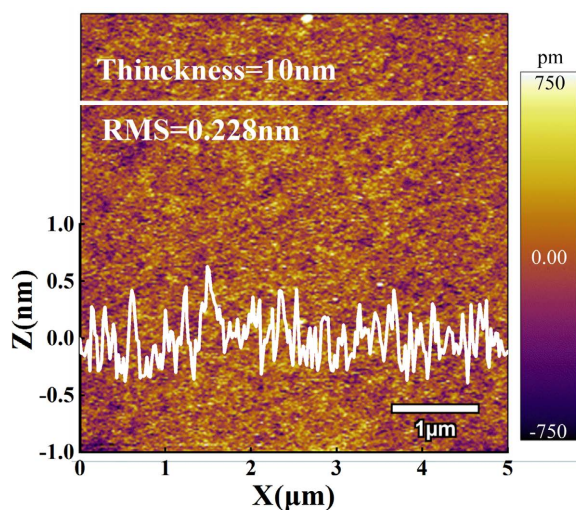


Figure 3. Topographic AFM image of HZO thin film with a thickness of 10 nm

图 3. 厚度为 10 nm HZO 薄膜的 AFM 形貌

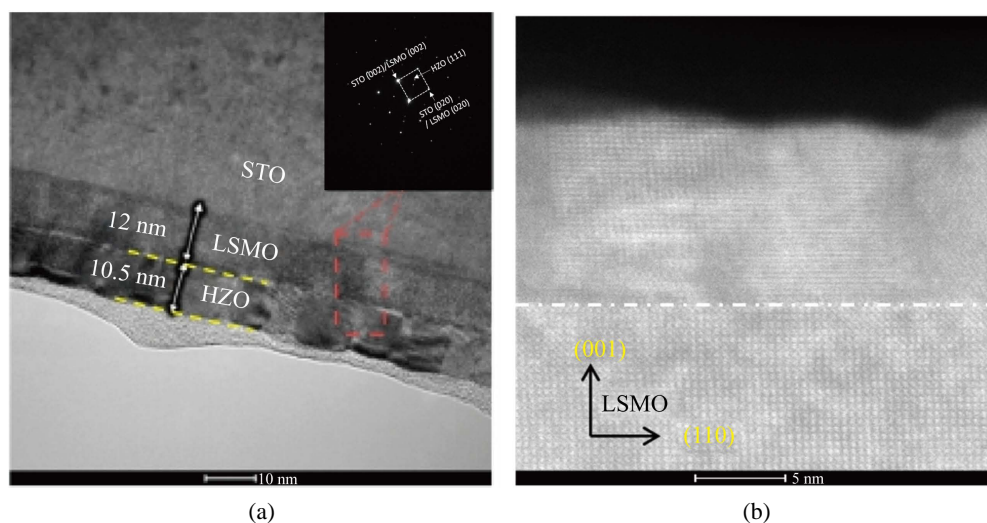


Figure 4. (a)TEM characterization; (b) STEM section diagram of HZO/LSMO/STO films

图 4. HZO/LSMO/STO 薄膜 (a)TEM 表征结果; (b) STEM 截面示意图

在确定样品生长结构之后,通过压电力显微镜(PFM)测试对 HZO 薄膜进行微区压电和铁电性质表征。我们使用的是 NanoWorld 公司制造的型号为 ARROW-EFM 的导电探针,针尖直径为 33 ± 10 nm。通过探针施加电场测量样品微区压电、铁电性质。利用 PFM 的 Litho 模式在 HZO 表面 $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ 的正方形区

域分别选取左右两半尺寸均为 $3\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ 的长方形区域, 在左边区域施加 $-10\ \text{V}$ 的偏压, 右边区域施加 $+10\ \text{V}$ 的偏压使之极化, 写过电压以后再读取样品表面电畴极化翻转结果如图 5(a) 所示。可以清楚的看到施加正负偏压的两个区域显示出边界清晰的明暗对比, 黄色区域表示极化向上, 紫色区域表示极化向下, 表明 HZO 薄膜的电极化在正电压的作用下向下翻转, 在负电压的作用下向上翻转。对比图中相位的标尺条可知, 在正负偏压的作用下, 相位翻转接近 180° , 说明了 HZO 薄膜在微区的铁电性。图 5(b) 中的相位振幅图中的相位翻转曲线也存在约为 180° 的相位翻转, 进一步证明了 HZO 薄膜具有铁电性。图 5(b) 中展示了 $10\ \text{nm}$ 的 HZO 薄膜在外加 $\pm 10\ \text{V}$ 电压下的压电蝴蝶曲线, 可以估算出压电系数 (d_{33}) 大概在 $4.8\ \text{pm/V}$ 左右。通过 PFM 微区表征, 说明我们制备的 HZO 外延薄膜具有良好的铁电性。

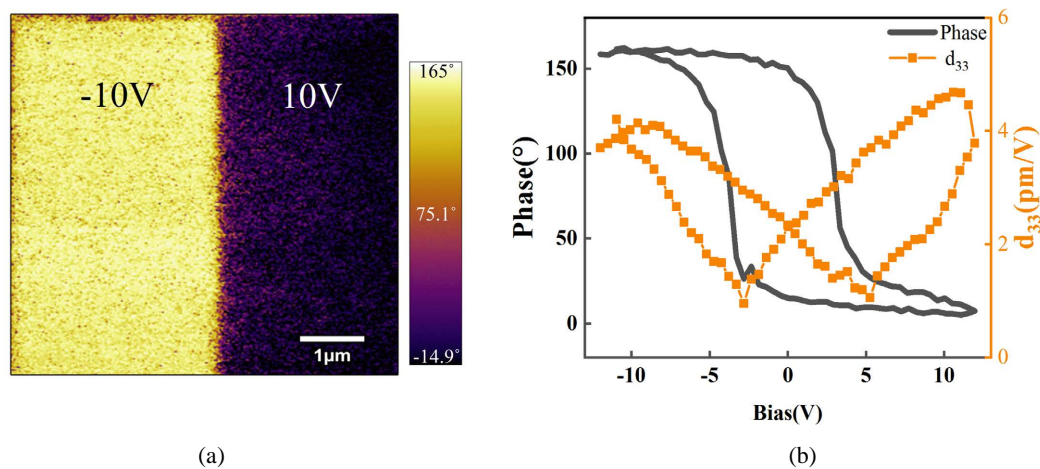


Figure 5. (a) Local polarization flipping; (b) Representation local PFM amplitude and phase hysteresis loops of HZO thin films

图 5. HZO 薄膜的(a) 局部极化翻转; (b) 振幅和相位曲线

4. 结论

采用脉冲激光沉积技术, 通过优化沉积工艺实现 HZO/LSMO/(001)STO 异质结的稳定制备, 最终成功制备了高质量的 HZO 外延薄膜。AFM 对表面形貌进行表征说明外延 HZO 薄膜表面平整, 利用 XRD 表征薄膜成相结构并揭示了薄膜与衬底之间的外延关系, 同时利用 TEM 测试了薄膜的微观结构, 进一步佐证了薄膜与衬底之间的外延关系, 再通过 PFM 测试证明了薄膜的微观铁电性能。我们实验结果表明通过 PLD 制备技术, 可以实现高结晶度, 性能优异的 HZO 外延薄膜的生长, 并且 HZO 薄膜在低至 $10\ \text{nm}$ 的情况下仍能够保持良好的铁电性。这为设计基于 HZO 薄膜电子器件的微型化和集成化提供了重要的实验依据。

参考文献

- [1] Park, M.H., Lee, Y.H., Mikolajick, T., Schroeder, U. and Hwang, C.S. (2018) Review and Perspective on Ferroelectric HfO₂-Based Thin Films for Memory Applications. *MRS Communications*, **8**, 795-808. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.175>
- [2] Troiler-McKinstry, S. (2020) Impact of Ferroelectricity. *American Ceramic Society Bulletin*, **99**, 22-23.
- [3] Yoong, H.Y., Wu, H., Zhao, J., Wang, H., Guo, R., Xiao, J., et al. (2018) Epitaxial Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films and Their Implementations in Memristors for Brain-Inspired Computing. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1806037. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806037>
- [4] Lowther, J.E., Dewhurst, J.K., Leger, J.M. and Haines, J. (1999) Relative Stability of ZrO₂ and HfO₂ Structural Phases.

- Physical Review B*, **60**, 83077-14488. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14485>
- [5] Bscke, T.S., Müller, J., Brauhaus, D., Schröder, U. and Böttger, U. (2011) Ferroelectricity in Hafnium Oxide Thin Films. *American Institute of Physics*, **99**, Article ID: 102903. <https://doi.org/10.1063/1.3634052>
- [6] Robertson, J. (2006) High Dielectric Constant Gate Oxides for Metal Oxide Si Transistors. *Reports on Progress in Physics*, **69**, 327-396. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R02>
- [7] Müller, J., Böske, T.S., Müller, S., Yurchuk, E., Polakowski, P., Paul, J., *et al.* (2013) Ferroelectric Hafnium Oxide: A CMOS-Compatible and Highly Scalable Approach to Future Ferroelectric Memories. 2013 *IEEE International Electron Devices Meeting*, Washington DC, 9-11 December 2013, 10.8.1-10.8.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2013.6724605>
- [8] Kim, S.J., Mohan, J., Summerfelt, S.R. and Kim, J. (2019) Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films: A Review of Recent Advances. *JOM*, **71**, 246-255. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3140-5>
- [9] Johnson, B. and Jones, J.L. (2019) Structures, Phase Equilibria, and Properties of HfO₂. In: Schroeder, U., Hwang, C. and Funakubo, H., Eds., *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, Woodhead Publishing, Sawston, 25-45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00002-4>
- [10] Min, H., Schenk, T. and Schroeder, U. (2019) Dopants in Atomic Layer Deposited HfO₂ Thin Films. In: Schroeder, U., Hwang, C. and Funakubo, H., Eds., *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, Woodhead Publishing, Sawston, 49-74. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00005-X>
- [11] Müller, J., Böske, T.S., Schröder, U., Mueller, S., Bräuhaus, D., Böttger, U., *et al.* (2012) Ferroelectricity in Simple Binary ZrO₂ and HfO₂. *Nano Letters*, **12**, 4318-4323. <https://doi.org/10.1021/nl302049k>
- [12] Cheema, S.S., Kwon, D., Shanker, N., dos Reis, R., Hsu, S.-L., Xiao, J., *et al.* (2020) Enhanced Ferroelectricity in Ultrathin Films Grown Directly on Silicon. *Nature*, **580**, 478-482. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2208-x>
- [13] Mikolajick, T., Slesazek, S., Park, M.H. and Schroeder, U. (2018) Ferroelectric Hafnium Oxide for Ferroelectric Random-Access Memories and Ferroelectric Field-Effect Transistors. *MRS Bulletin*, **43**, 340-346. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.92>
- [14] Batra, R., Huan, T.D., Jones, J.L., Rossetti Jr., G. and Ramprasad, R. (2017) Factors Favoring Ferroelectricity in Hafnia: A First-Principles Computational Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 4139-4145. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11972>
- [15] Kisi, E.H. (2010) Influence of Hydrostatic Pressure on the *t*→*o* Transformation in Mg-PSZ Studied by *in Situ* Neutron Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 741-745. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02402.x>
- [16] Howard, C.J., Kisi, E.H., Roberts, R.B. and Hill, R.J. (1990) Neutron Diffraction Studies of Phase Transformations between Tetragonal and Orthorhombic Zirconia in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 2828-2833. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06682.x>
- [17] Fina, I. and Sanchez, F. (2021) Epitaxial Ferroelectric HfO₂ Films: Growth, Properties, and Devices. *ACS Applied Electronic Materials*, **3**, 1530-1549. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00110>
- [18] Shimizu, T., Katayama, K., Kiguchi, T., Akama, A., Konno, T.J. and Funakubo, H. (2015) Growth of Epitaxial Orthorhombic y_{0.5}-Substituted HfO₂ Thin Film. *Applied Physics Letters*, **23**, Article ID: 102903. <https://doi.org/10.1063/1.4927450>
- [19] Park, M.H., Kim, H.J., Kim, Y.J., Lee, W., Moon T. and Hwang, C.S. (2013) Evolution of Phases and Ferroelectric Properties of Thin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Films According to the Thickness and Annealing Temperature. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 242905. <https://doi.org/10.1063/1.4811483>
- [20] Wei, Y., Nukala, P., Salverda, M., Matzen, S., Zhao, H.J., Momand, J., *et al.* (2018) A Rhombohedral Ferroelectric Phase in Epitaxially Strained Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films. *Nature Materials*, **17**, 1095-1100. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0196-0>
- [21] Lyu, J., Fina, I., Solanas, R., Fontcuberta, J. and Sánchez, F. (2019) Growth Window of Ferroelectric Epitaxial Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films. *ACS Applied Electronic Materials*, **1**, 220-228. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00065>