

稀土掺杂下外延HfO₂薄膜的铁电性研究

刘 洋*, 李伟伟

南京航空航天大学物理学院, 江苏 南京

收稿日期: 2024年7月5日; 录用日期: 2024年8月5日; 发布日期: 2024年8月13日

摘 要

本研究专注于稀土金属Y和La掺杂HfO₂薄膜的铁电性。采用脉冲激光沉积技术, 在(001)取向SrTiO₃衬底上利用La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃薄膜作为底电极, 成功实现了沿(111)取向生长的外延薄膜。研究发现, 掺杂下的HfO₂薄膜呈现出较好的结晶性, 在室温下压电系数d₃₃约为6 pm/V, 畴翻转可达180°, 剩余极化强度可达到12.91 μC/cm², 表现出良好的铁电性。这些实验成果为基于HfO₂薄膜的电子器件设计提供了重要的实验基础。

关键词

HfO₂薄膜, 稀土掺杂, 铁电薄膜

Ferroelectric Properties of Rare Earth-Doped Epitaxial HfO₂ Thin Films

Yang Liu*, Weiwei Li

College of Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

Received: Jul. 5th, 2024; accepted: Aug. 5th, 2024; published: Aug. 13th, 2024

Abstract

This study focuses on the ferroelectric properties of Y and La doped HfO₂ thin films. The epitaxial films grown along the (111) orientation were successfully prepared on (001)-oriented SrTiO₃ substrate using La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ film as the substrate electrode by Pulsed laser deposition technique. The results show that the doped HfO₂ films exhibit good crystallinity, the piezoelectric coefficient d₃₃ is about 6 pm/V at room temperature, the domain inversion can reach 180°, and the residual polarization strength can reach 12.91 μC/cm², exhibit good ferroelectric properties. These experimental results provide an important experimental basis for the design of electronic devices based on HfO₂ thin films.

*通讯作者。

Keywords

HfO₂ Film, Rare Earth-Doped, Ferroelectric Film

Copyright © 2024 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

随着大数据、互联网、人工智能的快速发展,世界不断向数字化快速发展,信息数据的存储密度大、高速运行以及安全性变得至关重要[1]。现如今的计算机系统,一般采用信息处理和信息存储位置不在一体的冯诺依曼构造,但存在的问题是,运行速度快的动态随机存取存储器(DRAM)以及静态随机存取存储器(SRAM)易失,即断电不能保留原数据,而非易失的闪存(Flash),在处理 and 存储数据的速度慢,使得存储器的速度远远低于 CPU 的速度,且由于在使用计算机时,需要数据的频繁交换,带来了一些问题,像反应时间长以及功耗大等,这使得存储器的发展停滞不前[2]。铁电存储器利用铁电材料在两个稳定的状态之间快速转换实现存储,由于其非易失性、运行功耗低、安全性高等优势成为目前备受关注的存储器之一[3]。现如今钙钛矿铁电体性能较好,但与互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)工艺兼容性较差,而且只有在几百纳米时才能维持较好的铁电性,无法满足现代电子器件小型化发展的需求[4],因此,寻找与 CMOS 工艺兼容同时在超薄条件下依然保持良好铁电性的铁电材料对铁电存储器的发展至关重要。

自 20 世纪中叶起,制备薄膜的技术得到迅猛发展,铁电薄膜的研究受到高度关注。特别是传统的钙钛矿结构铁电薄膜,在 BaTiO₃ 多层陶瓷电容器和锆钛酸铅压电器件中展现出卓越的性能[5] [6]。目前,虽然基于锆钛酸铅的铁电随机存取存储器(FeRAM)已成功实现且进入市场。但铁电存储器的发展仍受到一定的限制,如尺寸效应以及与 CMOS 工艺的兼容性等。自 2011 年发现,在几纳米的 HfO₂ 薄膜中仍然具有较好的铁电性,Hf 基铁电材料便得到了发展,现已将其用作高介电常数栅介质绝缘材料,以及取代了场效应晶体管中绝缘层的 SiO₂ [7]。HfO₂ 基铁电薄膜在 FeRAM 等电子器件中的成功应用,使其一直保持在新型铁电材料研究的前沿位置。

2011 年, Böscke 等首次报道了 HfO₂ 的铁电行为,迅速引起了广泛的研究兴趣[7]。HfO₂ 是一种存在多种晶格的结构,包括单斜相(m-phase)、四方相(t-phase)和立方相(c-phase),但是这些都是中心对称的结构,因而不具备铁电性[8]。目前广泛认可的是, HfO₂ 的铁电性质主要来自非中心对称的正交相(o-phase),即 oIII 相,这一观点得到了大量实验研究和第一性原理理论计算的支持[9] [10]。oIII 相是由四方晶顶角的 Hf⁴⁺阳离子和四面体间隙位的 O²⁻阴离子组成, O²⁻阴离子沿 c 轴上下运动,导致 O²⁻和 Hf⁴⁺离子的正负电荷中心不重合[11],从而产生自发极化。而铁电极性相在室温条件下很难稳定,只有在一定的条件下才是稳定的[12] [13]。通过不同的手段调控来稳定铁电相,例如掺杂,通过掺杂不同元素以及不同的掺杂比例,如 Sr [14], Y [15], La [16], Al [17], Zr [18]等,都可以很好地稳定 HfO₂ 薄膜的铁电相。这有望解决钙钛矿铁电材料在尺寸方面所存在的问题[19]。本研究使用脉冲激光沉积(PLD)技术,以 SrTiO₃ (STO)为衬底,取向选择为(001),生长 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO)薄膜作为缓冲层,针对 Y 和 La 两种元素单一与共同掺杂的 HfO₂ 薄膜的制备及其铁电性的研究。利用 X 射线衍射对生长的掺杂下 HfO₂ 进行的结构测试。压电原子力显微镜测试和铁电测试证实了共掺下的 HfO₂ 薄膜具有较好的铁电性,这些结果充分证明了 HfO₂ 基薄膜的可行性,为后续的研究奠定了关键性的基础[20]。

2. 实验

2.1. HfO₂ 薄膜的制备

通过脉冲激光沉积技术(PLD), 选择(001)取向的 STO 衬底, 进行实验优化。LSMO 薄膜的沉积条件为衬底温度为 800°C, 氧压设置为 10 Pa, 激光能量选取 300 mJ, 激光频率为 3 Hz, 生长厚度为 25 nm。接着, 调整沉积条件生长 HfO₂ 薄膜, 衬底温度设为 780°C, 氧压控制到 25 Pa, 激光能量为 300 mJ, 频率 5 Hz, 分别沉积了 5 nm、10 nm、15 nm、20 nm 厚的超薄的 5%Y (HYO)薄膜[21]、3%La (HLO)薄膜[22], 以及混合掺杂(3.6%Y + 3%La) (HYLO)薄膜。沉积结束后, 在 500 Pa 的氧压下进行补氧处理, 并以 10°C/min 的速率冷却至室温。

2.2. HfO₂ 薄膜结构和性质表征

选择最优的薄膜样品进行测试, 首先利用 X 射线衍射仪(XRD)对掺杂 HfO₂ 薄膜的结构和取向进行了测试分析。使用原子力显微镜(AFM)分析 HfO₂ 薄膜的表面是否平整以及薄膜厚度。采用压电力显微镜(PFM)对掺杂 HfO₂ 薄膜的微区铁电和压电性质进行了测试。最后, 使用铁电测试仪测试了薄膜的宏观铁电性能[20]。

3. 结果与讨论

首先, 探索实验的最优工艺, 通过不断调整实验参数, 得到掺杂 HfO₂ 外延薄膜的最佳生长条件, 成功在 STO (001)衬底上制备出外延的掺杂 HfO₂ 薄膜。如图 1(a)所示, XRD 的 θ - 2θ 扫描结果显示随着 HLO 薄膜厚度的增加, 薄膜在 30°的 o (111)正交相衍射峰逐渐减弱, 35°左右的 m (002)单斜相衍射峰逐渐增强, 正交相占比逐渐减少。如图 1(b)所示, 随着 HYO 薄膜厚度的增加, 薄膜在 30°的 o (111)正交相衍射峰逐渐增强, 但同时 35°左右的 m (002)单斜相衍射峰也逐渐增强, 通过在 XRD 衍射图中, 对 m 相和 o 相的衍射峰进行积分计算, 通过 o 相/m 相可知, 当厚度超过 15 nm 时, 由于 m (002)单斜相衍射峰迅速增强, 使得其比值变小, 即正交相的占比呈现减小趋势。而在 HYLO 薄膜中, 如图 1(c)所示, 通过 Y 和 La 元素共同掺杂时, HYLO 薄膜在 30°的 o (111)正交相衍射峰逐渐增强, 35°左右的 m (002)单斜相衍射峰并没有明显的增强。这说明稀土元素共掺可以有效抑制薄膜中单斜相的生成, 有利于稳定薄膜中铁电相。由于 5 nm 和 10 nm 薄膜厚度相对较薄, 样品的漏电流较大, 从而无法获得较好的铁电性。此外, 在 20 nm 时, 薄膜非铁电相相对较强, 所以在接下来的测试中, 我们主要围绕 15 nm 的 HYLO 薄膜进行系统的铁电性研究。

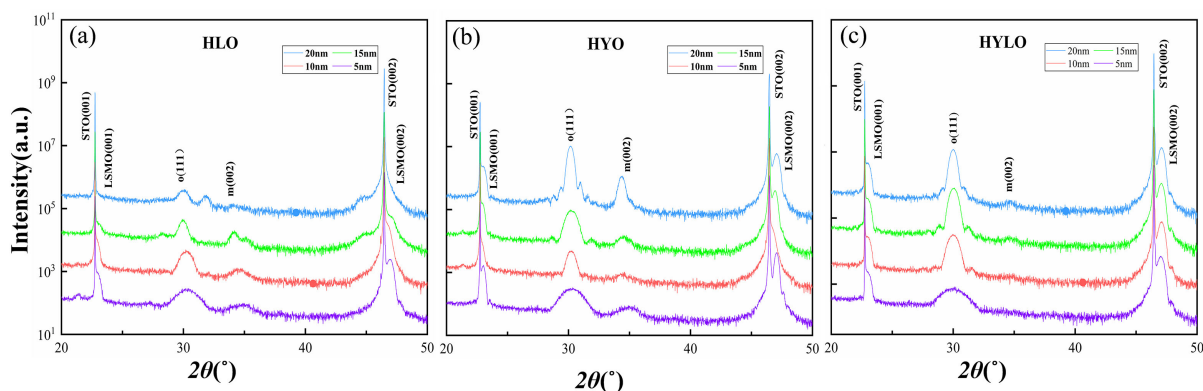


Figure 1. (a) θ - 2θ diffraction pattern of HYO; (b) θ - 2θ diffraction pattern of HLO; (c) θ - 2θ diffraction pattern of HYLO
图 1. (a) HYO 的 θ - 2θ 衍射图; (b) HLO 的 θ - 2θ 衍射图; (c) HYLO 的 θ - 2θ 衍射图

测试厚度为 15 nm 的 HYLO 薄膜表面的粗糙程度。确定扫描范围为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, 利用 AFM 的轻敲模式, 测量 HYLO 薄膜表面颗粒大小。其中亮的位置表示颗粒所在位置, 表现为凸起, 从图 2 可观察到, 样品表面亮度均匀, 表面颗粒的大小尺寸相近, 没有明显的大颗粒存在, 微观区域内的形貌良好, 同时测得均方根粗糙度(RMS)为 0.524 nm, 为后续铁电测试创造了良好条件。

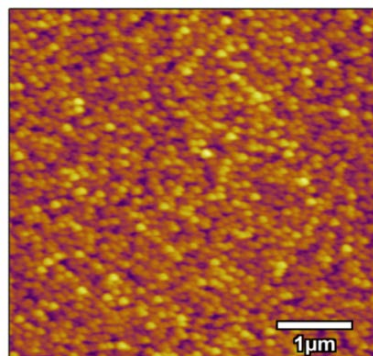


Figure 2. Topographic AFM image of HYLO thin film with a thickness of 15 nm

图 2. 厚度为 15 nm HYLO 薄膜的 AFM 形貌

在确定样品的生长结构后, 对 HYLO 薄膜进行了微区压电和铁电性质的表征。我们选用了型号为 ARROW-EFM 的压电力显微镜, 在 PFM 下利用导电探针, 对薄膜施加电场来测量样品在微小区域的压电性以及铁电性。使用 Litho 模式, 在 HYLO 薄膜表面选择了两个区域: 一个较为平整的 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 正方形区域, 一个在此区域的中间尺寸约为 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 的正方形区域。进行测试, 将样品的在内部区域和外部区域施加 +10 V 偏压和 -10 V 偏压使其极化且方向相反。随后通过样品表面的亮暗程度来读取样品表面的畴翻转情况, 结果如图 3(a)所示。可以清晰的看出两个区域的明暗对比, 浅色区域和深色区域分别表示极化向上和极化向下, 表明 HYLO 薄膜在外加电压下畴翻转显著。同时如图 3(b)显示, 在正负偏压下相位翻转接近 180° 充分证明了 HYLO 薄膜的微区铁电性[23]。同时, 展示了 15 nm 厚的 HYLO 薄膜在外加电压下的压电行为, 压电系数大约为(d_{33})约为 6 pm/V。通过 PFM 微区表征, 说明我们制备的 HYLO 外延薄膜具有良好的铁电性以及压电性[20]。

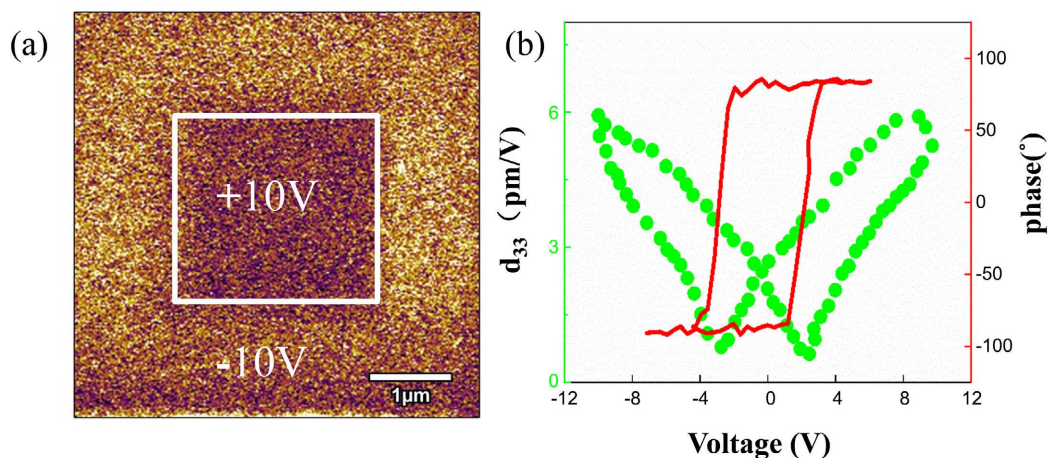


Figure 3. (a) Local polarization flipping; (b) Local amplitude and phase curves of HYLO

图 3. (a) HYLO 薄膜的局部极化翻转; (b) HYLO 薄膜局部振幅和相位曲线

我们进一步使用铁电测试仪在室温下对厚度为 15 nm 的 HYLO 薄膜样品进行宏观铁电测试。首先利用磁控溅射法在薄膜表面制备了面积为 $1.125 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 的圆形 Pt 电极。如图 4(a)所示, 在施加 4 MV/cm 电场时, 薄膜表现出较低的漏电流约为 $1 \times 10^{-7} \text{ mA}$, 这有利于后续铁电测试的准确性。电滞回线测试显示, 如图 4(b)所示, 15 nm 厚的样品在 $\pm 8 \text{ MV/cm}$ 的电场下仅达到 $12.91 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ 的剩余极化强度, 这可能由于薄膜较薄, 漏电流较大, 导致测试结果未能完全饱和, 这与文献报道的 Hf 基薄膜实验的数值相近[24][25], 证明了实验的可靠性。此外, 如图 4(c)所示, 我们还测量了薄膜在外加电场下的极化电流, 结果显示 HYLO 薄膜表现出显著的极化电流。这些结果表明, 我们成功地通过脉冲激光沉积技术制备了性能较为优异的 HYLO 薄膜。

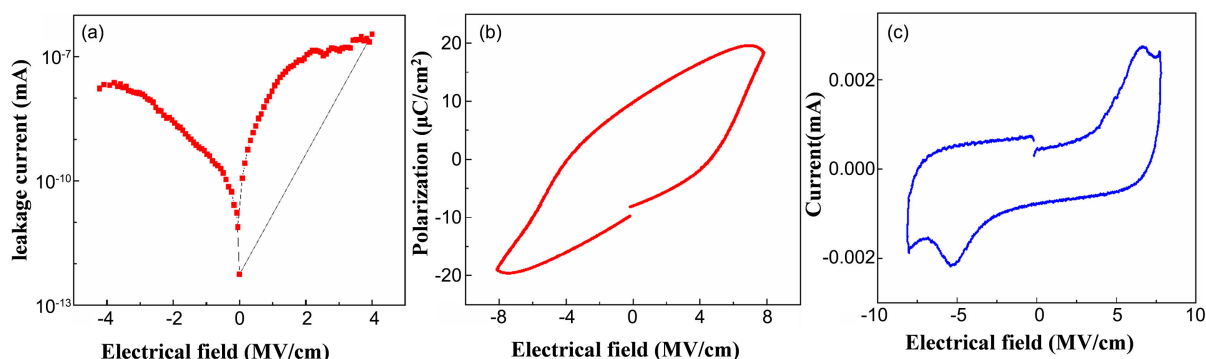


Figure 4. (a) Leakage current of HYLO; (b) PE loop of HYLO; (c) Polarization current of HYLO

图 4. (a) HYLO 的漏电流; (b) 电滞回线; (c) 极化电流

4. 小结

综合上述实验, 通过脉冲激光沉积技术, 优化了沉积工艺, 成功稳定制备了 HYLO/LSMO/STO (001) 异质结, 并获得了高质量的 HYLO 外延薄膜。AFM 表征显示, 外延 HYLO 薄膜表面平整, 均方根粗糙度约为 0.524 nm。XRD 确认了 HYLO 薄膜的成相结构, 并证明稀土元素共掺可以有效抑制薄膜中 m 相的生成, 有利于稳定薄膜中铁电 o 相。PFM 测试则证实了 HYLO 薄膜具备良好的微观铁电性能。在偏压作用下, 其 d_{33} 约为 6 pm/V, 畴翻转可达 180° 。铁电测试仪进一步验证了薄膜在宏观尺度上的铁电性能。在 $\pm 8 \text{ MV/cm}$ 的电场下可达到 $12.91 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ 的剩余极化强度, 表现出较为明显的极化电流。通过上述的实验结果表明, 采用 PLD 技术可以成功制备出超薄外延薄膜、结晶度高以及铁电性能优异的 HYLO 外延薄膜生长, 即使在厚度几纳米的情况下, 薄膜仍然展现出良好的铁电特性。这为 HfO_2 薄膜的进一步发展提供了重要的实验依据。

参考文献

- [1] Xue, S. (2021) Overview of Computer Architecture Development Direction Breaking through Von Neumann Architecture. *International Core Journal of Engineering*, **7**, 330-334.
- [2] Troiler-McKinstry, S. (2020) Impact of Ferroelectricity. *American Ceramic Society Bulletin*, **99**, 22-23.
- [3] Chen, H., Zhou, X., Tang, L., Chen, Y., Luo, H., Yuan, X., *et al.* (2022) HfO_2 -Based Ferroelectrics: From Enhancing Performance, Material Design, to Applications. *Applied Physics Reviews*, **9**, Article 011307. <https://doi.org/10.1063/5.0066607>
- [4] Sharma, D.K., Khosla, R. and Sharma, S.K. (2015) Multilevel Metal/Pb($\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$) $\text{O}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ for Next Generation Feram Technology Node. *Solid-State Electronics*, **111**, 42-46. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2015.04.006>
- [5] Kohlstedt, H., Mustafa, Y., Gerber, A., Petraru, A., Fitsilis, M., Meyer, R., *et al.* (2005) Current Status and Challenges of Ferroelectric Memory Devices. *Microelectronic Engineering*, **80**, 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.04.084>

- [6] Le, H.V., Takahashi, M. and Sakai, S. (2011) Downsizing of Ferroelectric-Gate Field-Effect-Transistors for Ferroelectric-NAND Flash Memory Cells. *Proceedings of 2011 3rd IEEE International Memory Workshop (IMW)*, Monterey, CA, USA, 22-25 May 2011, 1-4.
- [7] Böske, T.S., Müller, J., Bräuhaus, D., Schröder, U. and Böttger, U. (2011) Ferroelectricity in Hafnium Oxide Thin Films. *Applied Physics Letters*, **99**, Article 102903. <https://doi.org/10.1063/1.3634052>
- [8] Bousquet, E., Spaldin, N.A. and Ghosez, P. (2010) Strain-Induced Ferroelectricity in Simple Rocksalt Binary Oxides. *Physical Review Letters*, **104**, Article 037601. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.104.037601>
- [9] Park, M.H., Schenk, T. and Schroeder, U. (2019) Dopants in Atomic Layer Deposited HfO₂ Thin Films. In: Schroeder, U., Hwang, C.S. and Funakubo, H., Eds., *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, Elsevier, 49-74. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102430-0.00005-x>
- [10] Batra, R., Huan, T.D., Jones, J.L., Rossetti, G. and Ramprasad, R. (2017) Factors Favoring Ferroelectricity in Hafnia: A First-Principles Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 4139-4145. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11972>
- [11] 袁国亮, 王琛皓, 唐文彬, 等, HfO₂ 基铁电薄膜的结构、性能调控及典型器件应用[J]. 物理学报, 2023, 72(9): 241-262.
- [12] 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>
- [13] Fina, I. and Sánchez, F. (2021) Epitaxial Ferroelectric HfO₂ Films: Growth, Properties, and Devices. *ACS Applied Electronic Materials*, **3**, 1530-1549. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00110>
- [14] Muller, J., Polakowski, P., Riedel, S., Mueller, S., Yurchuk, E. and Mikolajick, T. (2014) Ferroelectric Hafnium Oxide a Game Changer to FRAM? 2014 14th Annual Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS), Jeju, 27-29 October 2014, 1-7. <https://doi.org/10.1109/nvmts.2014.7060838>
- [15] Katayama, K., Shimizu, T., Sakata, O., Shiraishi, T., Nakamura, S., Kiguchi, T., *et al.* (2016) Growth of (111)-Oriented Epitaxial and Textured Ferroelectric Y-Doped HfO₂ Films for Downscaled Devices. *Applied Physics Letters*, **109**, Article No. 112901. <https://doi.org/10.1063/1.4962431>
- [16] Oh, I., Kim, M., Lee, J., Lee, C., Lansalot-Matras, C., Noh, W., *et al.* (2013) The Effect of La₂O₃-Incorporation in HfO₂ Dielectrics on Ge Substrate by Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science*, **287**, 349-354. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.153>
- [17] Mueller, S., Mueller, J., Singh, A., Riedel, S., Sundqvist, J., Schroeder, U., *et al.* (2012) Incipient Ferroelectricity in Al-Doped HfO₂ Thin Films. *Advanced Functional Materials*, **22**, 2412-2417. <https://doi.org/10.1002/adfm.201103119>
- [18] Zhang, Y., Fan, Z., Wang, D., Wang, J., Zou, Z., Li, Y., *et al.* (2020) Enhanced Ferroelectric Properties and Insulator—Metal Transition-Induced Shift of Polarization-Voltage Hysteresis Loop in VO_x-Capped Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 40510-40517. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c10964>
- [19] Cheema, S.S., Kwon, D., Shanker, N., dos Reis, R., Hsu, S., 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>
- [20] 祝祺, 杨浩. 外延生长的菱方相 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜的铁电性[J]. 应用物理, 2022, 12(1): 1-7.
- [21] Yun, Y., Buragohain, P., Li, M., Ahmadi, Z., Zhang, Y., Li, X., *et al.* (2022) Intrinsic Ferroelectricity in Y-Doped HfO₂ Thin Films. *Nature Materials*, **21**, 903-909. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01282-6>
- [22] Song, T., Tan, H., Bachelet, R., Saint-Girons, G., Fina, I. and Sánchez, F. (2021) Impact of La Concentration on Ferroelectricity of La-Doped HfO₂ Epitaxial Thin Films. *ACS Applied Electronic Materials*, **3**, 4809-4816. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00672>
- [23] 李敏, 时鑫娜, 张泽霖, 吉彦达, 樊济宇, 杨浩. 柔性 Pb(Zr_{0.55}Ti_{0.47})O₃ 薄膜的高温铁电特性[J]. 物理学报, 2019, 68(8): 223-228.
- [24] 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>
- [25] Chernikova, A., Kozodaev, M., Markeev, A., Negrov, D., Spiridonov, M., Zarubin, S., *et al.* (2016) Ultrathin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Ferroelectric Films on Si. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 7232-7237. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5b11653>