

氧化铪基铁电薄膜相结构调控的研究进展

李彦^{1,2)}, 郭媛媛^{1,3)✉}, 梁海龙^{2)✉}, 张建婷¹⁾, 王兴刚¹⁾, 刘书棋¹⁾, 辛宁¹⁾

1) 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051 2) 中国航空制造技术研究院, 北京 100024 3) 安徽工业大学先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 马鞍山 243002
✉通信作者, 郭媛媛, E-mail: guoyuanyuan@ustl.edu.cn; 梁海龙, E-mail: hailongliangde@gmail.com

摘 要 随着微电子技术的发展, 氧化铪 (HfO₂) 因具有与 Si 基半导体工艺相兼容、适宜的相对介电常数、良好的热稳定性和化学稳定性以及较大的禁带宽度等优点, 成为当前新型铁电材料的研究焦点. HfO₂ 是一种典型的“相结构决定性能, 性能决定应用”的材料, 其铁电性能源于薄膜中存在空间点群为 Pca2₁ 的非中心对称的正交相. 因此, 实现 HfO₂ 薄膜铁电性能稳定与提升的前提是调控 HfO₂ 薄膜于亚稳正交相结构. 以正交相的调控机理为出发点, 综述了 HfO₂ 正交相的稳定因素, 并分别从薄膜厚度、掺杂元素、退火工艺、晶粒取向和电极材料等方面进行归纳, 例如 HfO₂ 材料的正交相含量随薄膜厚度的增加而降低; 适宜含量的元素掺杂可以稳定 HfO₂ 材料的正交相; 高的升温速率, 极短的退火时间可抑制单斜相的形成; 制备具有特定取向的正交相薄膜以及顶部电极的夹持作用都是保证 HfO₂ 材料正交相稳定的重要因素. 最后, 对 HfO₂ 薄膜未来发展做出展望.

关键词 氧化铪; 铁电薄膜; 相调控; 氧空位; 膜厚

分类号 TB43

Research progress on phase structure regulation of hafnium oxide-based ferroelectric thin films

LI Yan^{1,2)}, GUO Yuanyuan^{1,3)✉}, LIANG Hailong^{2)✉}, ZHANG Jianting¹⁾, WANG Xinggang¹⁾, LIU Shuqi¹⁾, XIN Ning¹⁾

1) School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China
2) AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China
3) Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Maanshan 243002, China
✉Corresponding authors, GUO Yuanyuan, E-mail: guoyuanyuan@ustl.edu.cn; LIANG Hailong, E-mail: hailongliangde@gmail.com

ABSTRACT With the development of microelectronics technology, hafnium oxide (HfO₂) has become the research focus of new ferroelectric materials because of its compatibility with Si-based semiconductor technology, suitable relative dielectric constant, good thermal and chemical stabilities, and a large band gap. HfO₂ is a typical material that “phase structure determines properties, and properties determine applications.” The ferroelectric property is confirmed by the fact that the phase structure of thin films is stable in a noncentrosymmetric Pca2₁ orthorhombic phase. Therefore, the prerequisite for stabilizing and improving the ferroelectric properties of HfO₂ thin films is to regulate HfO₂ in the metastable orthorhombic phase. In general, HfO₂ films can be composed of multiple phases, such as the monoclinic, orthorhombic, and tetragonal (or cubic) phases. Among these, the tetragonal phase is the parent phase of the orthogonal and monoclinic phases, and there is no possibility of phase transformation between the orthogonal and monoclinic phases. Therefore, a consensus is reached in the actual phase structure regulation of HfO₂ thin films, that is, inhibiting the monoclinic phase

收稿日期: 2023-05-10

基金项目: 辽宁省教育厅优秀人才项目 (2020LNQN09); 安工大先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室开放基金资助项目 (GFST2021KF02)

formation can also improve the ferroelectric properties of thin films. Considering the orthogonal phase regulation mechanism, the stability factors of the orthogonal phase in HfO_2 thin films are reviewed and summarized based on aspects such as film thickness, doping elements, grain orientation, annealing process, and electrode materials. For instance, the orthogonal phase content of HfO_2 thin films decreases with the increase of film thickness; appropriate content of element doping can stabilize the orthogonal phase of HfO_2 thin films. Both the high heating rate and short annealing time during the heat treatment are important factors in ensuring the orthogonal stability of HfO_2 films. Especially, strain also affects the phase structure regulation. First, top electrode clamping can stabilize thin HfO_2 films in the orthogonal phase by applying force on the films. Second, thin HfO_2 films with a single orientation can be obtained through epitaxial growth, and it can be well observed how the strain regulates the thin film phase structure; that is, applying the tensile strain to the thin film is an effective means to stabilize the orthogonal phase. Simultaneously, with successful HfO_2 film preparation with several atomic layers, it is revealed that the rhombohedral phase has out-of-plane spontaneous polarization and ferroelectric properties with compressive strain generation. Finally, the future prospects of thin HfO_2 film development are discussed in this paper.

KEY WORDS hafnium oxide; ferroelectric film; phase regulation; oxygen vacancy; film thickness

铁电体因其可切换极化, 有望应用于机电系统和记忆储能系统等, 例如基于锆钛酸铅 (PbZrO_3 - PbTiO_3 , PZT) 的铁电存储器. 然而, 传统铁电材料存在诸多弊病, 严重限制行业的发展. 以 PZT 为例, 在高温下, PZT 易与 Si 或 SiO_2 反应生成硅酸盐物质, 限制其铁电性能; 同时, PZT 中含有重金属元素 Pb, 不利于环境保护; 此外, PZT 薄膜厚度减小至 100 nm 以下时出现大漏导和疲劳失效等问题^[1-3]. 因此, 急需一种新型铁电材料来弥补上述不足, 推动行业的未来发展. HfO_2 薄膜铁电性能的出现有望突破限制, 成为铁电器件未来发展的希望^[4-5]. HfO_2 与 Si 基工艺相兼容, 有望应用于非易失性存储器、负电容场效应晶体管等. 据报道^[6-7], 掺杂 Si、Al、Zr、Y 和 Gd 等的 HfO_2 薄膜具有 $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高剩余极化强度 (Polarizability, P_r) 以及小于 10 nm 的超薄膜厚 (Film thickness, t_f), 突破了所谓的“尺寸效应”. 因此, 于超薄膜厚下, HfO_2 优异的性能表现使得纳米级场效应晶体管的制造成为可能. 根据外推保持测试, 性能优异的存储状态有望保持 10 年^[2-3].

HfO_2 在常压下具有三种热力学稳定相, 分别是单斜相 (Monoclinic, m)、立方相 (Cubic, c) 以及四方相 (Tetragonal, t)^[2]. 三者均为非极性相, 表现为反铁电或顺电性. 在高压情况下, HfO_2 存在亚稳态正交相 (Orthogonal, o)^[8]. 然而通过压力转变的 o I 相 (空间点群为 Pbcu) 和 o II 相 (空间点群为 Pbcm) 都具有反转对称性, 不可能具有极化能力. Böske 等^[4] 首次发现 HfO_2 薄膜具有铁电性能. 由于上述 HfO_2 点群皆为对称相, 不具有铁电性, 因此说明薄膜中存在一种未被观察到的、非对称性的相结构. 对比 ZrO_2 材料已发现的非对称相, 结合 HfO_2 和 ZrO_2 的相似性可知: 该相结构可能为空间点群为

Pca2_1 的 o III 相. 随后, Shimizu 等^[9] 和 Sang 等^[10] 通过透射电镜直观地观察到空间点群为 Pca2_1 非中心对称的 o III 相. 因此, HfO_2 薄膜具有铁电性能是由于存在空间点群为 Pca2_1 非中心对称的 o III 相^[2-3, 11].

为获得 HfO_2 薄膜的铁电性能, 其相结构转变以及 o III 相的稳定需引起大家的重视. 其中稳定 o III 相的因素很多, 例如元素掺杂, 顶部电极夹持和控制膜厚等. 本文综述了近年来 HfO_2 铁电薄膜的研究进展, 探讨了 HfO_2 相结构的影响机理并对 HfO_2 薄膜未来发展进行展望.

1 元素掺杂对氧化铪相结构的调控

HfO_2 铁电性能的增强总伴随着相变的发生. 元素掺杂是实现稳定 HfO_2 中铁电相, 增强极化程度的有效手段之一. 掺杂实现薄膜相结构稳定的方式主要有以下两种: 改变离子半径和引入氧空位.

1.1 离子半径稳定相结构机理

掺杂元素对相结构的影响遵循以下规律: (1) 离子半径小于 Hf^{4+} 的元素, 随掺杂量增加, 相变规律为: m 相—o III 相—t 相; (2) 离子半径大于 Hf^{4+} 的元素, 随着掺杂量增加, 相变规律为: m 相—o III 相—c 相. 这是由于半径较小的掺杂剂缩短掺杂剂—氧 (Dopant—O, D—O) 键长. 与 c 或 m 相相比, t 相存在 4 个较短的 Hf—O 键, 如图 1 所示. 因此, 小尺寸元素于 t 相中掺杂仅导致较小的晶格畸变, 有利于稳定 D—O 键, 即小尺寸掺杂有利于稳定 t 相. 而 c 相键长约为 2.37 Å, 明显高于 t 或 m 相 (2.0 ~ 2.1 Å 左右). 因此, 半径较大的掺杂剂进入 t 或 m 相晶格, 会因尺寸失配产生较大的应变, 不利于相结构稳定, 即大尺寸掺杂有助于稳定 c 相^[12].

以 Si: HfO_2 为例, 若 Si 进入 c 相中, 缩短的 Si—O 键会导致 c 相对称性降低, 四个氧原子向掺杂元

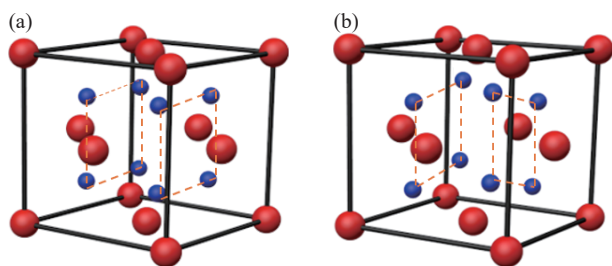


图1 HfO₂ 晶体结构示意图. (a) 立方相结构; (b) 四方相结构

Fig.1 Schematic diagram of the hafnium oxide crystal structure: (a) cubic phase structure; (b) tetragonal phase structure

素方向移动, 进行结构弛豫, 最终相结构转变为 m 相^[12]. 这表明 Si 掺杂并不能稳定 c 相结构. 若 Si 进入 m 相中, 元素掺杂导致的弛豫结构显示 5 个 Si—O 键缩短 0.3 Å, 两个 Si—O 键延长 0.2 ~ 0.7 Å, 最终薄膜稳定在 t 相. 若 Si 进入 t 相, 则结构弛豫后相未发生转变, 且晶格环境十分稳定, 类似于 SiO₂. 这也解释了 Si 的掺杂会稳定 t 相结构.

1.2 氧空位稳定相结构机理

以 Y 为代表的低价阳离子掺杂 HfO₂ 薄膜, 极化效果得到显著增强. 因为薄膜中增加的氧空位稳定了铁电相, 从而增强薄膜铁电性能. 薄膜中氧空位产生的原因为还原性电极被氧化和低价阳离子取代掺杂. 当两个 Y³⁺ 进入 HfO₂ 晶格而取代了 Hf⁴⁺, 导致两个电子缺失, 为平衡电荷, 引入一个氧空位, 如图 2 所示. Hoffmann 等^[13] 研究发现, 氧空位浓度增加会导致高对称相与 m 相之间能量差的降低, 从而达到稳定高对称相的目的. 众所周知, HfO₂ 不同相的能量由低到高为 m < t < c, 其中 m 相能量最低且 Hf 原子倾向于 7 配位. 低价阳离子掺杂产生的带电氧空位可以实现 t 或 c 相中 Hf 的配位数为 7, 达到降低 t 或 c 相能量的目的. 这是氧空位掺杂导致相稳定的主要原因.

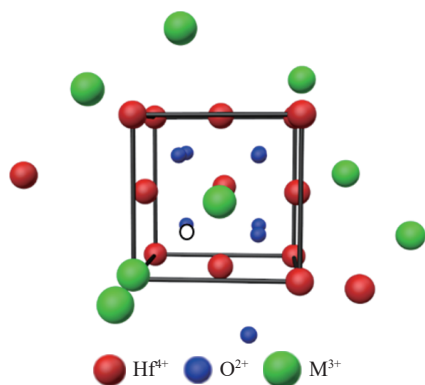


图2 三价元素取代 HfO₂ 立方相晶体结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of the cubic crystal structure of a trivalent element-substituted hafnium oxide

近期研究更多聚焦于镧系元素掺杂. 其中 Gd: HfO₂ 薄膜的 P_r 可达 $30 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La 的掺杂可降低氧空位的形成能, 从而降低氧空位掺杂浓度, 提高薄膜抗疲劳性能^[14]. 需要注意的是, 氧空位的引入是一把双刃剑. 一方面, 氧空位起到了稳定 t 或 c 相的效果; 另一方面, 氧空位会降低薄膜的耐久性, 如: 当氧空位大量聚集时, 薄膜中会形成电子通道, 导致漏电流增加; 氧空位作为电荷俘获中心, 会对铁电畴壁进行钉扎, 限制铁电畴的反转, 从而降低薄膜极化程度, 易产生疲劳现象. 因此氧空位浓度越高, 薄膜的耐疲劳性越差^[11].

此外, 研究表明: 阴离子的取代同样引入氧空位. Xu 等^[15] 研究发现, 原子百分比为 0.34% 的 N 掺杂可以触发 HfO₂ 薄膜的铁电性能, P_r 达到最大. 这是由于 N³⁻ 取代 O²⁻, 为保持电荷平衡, 引入一个氧空位. 与阳离子掺杂相比, 在高掺杂量时, N 掺杂仍存在 m 相与高对称相共存的情况, 极化程度较低. 因为 N—O 键的存在抑制了 O 原子扩散, 故仍会存在 m 相. 因此, N 掺杂稳定相结构受到氧空位以及 Hf—N 键和 N—O 键的共同作用. N 掺杂所引入的氧空位活性遵循以下公式:

$$a_{v_o} \propto \gamma_{v_o} c_{v_o} \quad (1)$$

其中, a_{v_o} 表示氧空位活性; γ_{v_o} 表示氧空位活性系数; c_{v_o} 表示氧空位浓度. 在少量 N 掺杂的情况下, a_{v_o} 随着 c_{v_o} 增加而增加, 且增加速度较阳离子掺杂快, 因此, 少量掺杂 N 离子可以有效地提高材料铁电性能. 大量掺杂 N 离子之后 ($c_{v_o} > 1\%$), 由于 N 键的存在, γ_{v_o} 快速下降. 这说明大量 N 的掺杂会抑制铁电性能的发展. 与之相对应, 阳离子掺杂: $a_{v_o} = c_{v_o}$. 这也对高掺杂量时, N 离子掺杂的铁电性能较阳离子掺杂下降的情况作出解释.

2 薄膜厚度对氧化铪相结构的调控

薄膜厚度是调控 HfO₂ 相结构的重要因素之一. 大量研究表明^[16-18], 随着 t_f 增加, HfO₂ 薄膜的铁电性能降低. 此外, 针对外延薄膜的研究发现, t_f 减小同样会降低薄膜的铁电性能. 综上, HfO₂ 薄膜厚度维持在 10 nm 左右可以实现最佳铁电性能. 然而, 这限制了薄膜在压电器件领域的应用. 因此, 研究者展开了针对极化程度良好的超厚铁电薄膜的研究.

2.1 薄膜厚度增加对相结构的影响

Yurchuk 等^[16] 首次报道 HfO₂ 铁电薄膜的 P_r 随 t_f 增加而降低. 在沉积过程中, 随着 t_f 的增加, 薄膜

的晶化温度逐渐降低^[13]. 当晶化温度等于或小于沉积温度时, m 相作为热力学稳定相将不断地形成并稳定. m 相作为一种顺电相将严重降低薄膜铁电性能.

此外, 从表面能的角度考虑, 根据公式:

$$G_m + \gamma_m A_m = G_t + \gamma_t A_t \quad (2)$$

其中, G 为吉布斯自由能; γ 为表面能; A 为比表面积. 与 m 相相比, t 相的表面能更低. 因此, 薄膜中存在较大的比表面积有利于稳定 t 相^[19]. 随着 t_f 增加, 比表面积逐渐减小. 因此, 更有利于 m 相的稳定. 众所周知, t 相为 HfO_2 薄膜相结构转变的母相. 若相结构由 t 相转变为 m 相, 薄膜将永远稳定在 m 相结构^[17]. 因此, 膜厚的增加促进 HfO_2 薄膜中 m 相的形成, 如图 3(a) 所示, 进而降低了薄膜的铁电性能. 图 3(b) 为不同元素掺杂 HfO_2 薄膜剩余极化强度随膜厚的变化, 由图可知 HfO_2 和 HZO 的 P_r 皆随 t_f 增加而降低^[18, 20]. 然而, Gd:HfO_2 中 P_r 却呈现增加趋势^[13]. 这可能是由于在测量电滞回线时, 对较厚样品施加了稍高电场, 增加了薄膜的极化程度. 同时, Gd:HfO_2 铁电薄膜在保证较高 P_r 的情况下, 厚度跨度最大.

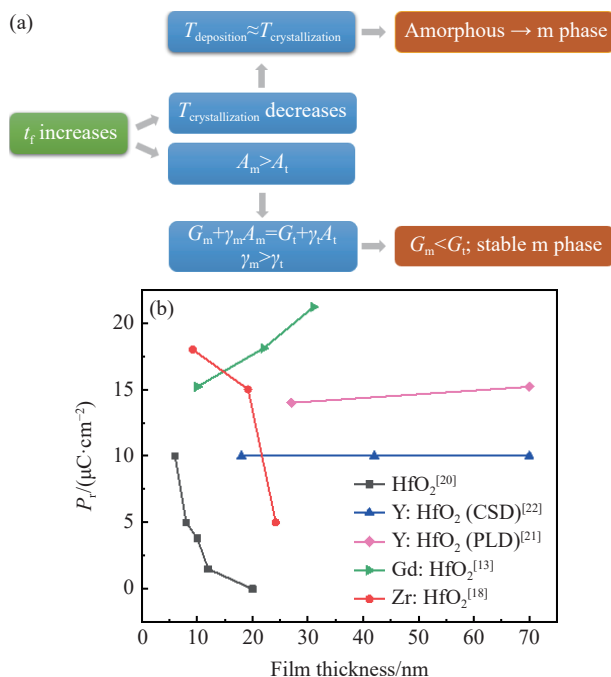


图3 薄膜厚度对相结构及其铁电性能的影响. (a) 厚度调控 HfO_2 薄膜相结构演变示意图; (b) 不同元素掺杂的 HfO_2 薄膜剩余极化强度随膜厚的变化^[13, 18, 20-22]

Fig.3 Influence of the film thickness on the phase structure and ferroelectric properties: (a) diagram of phase structure evolution regulated by film thickness; (b) variation in residual polarization intensity of HfO_2 thin films doped with different elements with film thickness^[13, 18, 20-22]

2.2 薄膜厚度减小对相结构的影响

Park 等^[23] 的另一项研究表明: 随着膜厚减小, HZO 薄膜由 oIII 向 t 相转变, 也会导致铁电性能降低. 这是由于薄膜厚度减小导致表面能增加, t 相和 oIII 相间的自由能之差减小, 使 oIII 到 t 相的相变温度 (Curie temperature, T_c) 降低, 稳定高温 t 相, 从而导致铁电性能下降^[24]. Mimura 等^[25] 通过脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD) 技术外延生长 58、14 以及 4.6 nm 的 Y: HfO_2 薄膜, 并对其进行原位高温 X 射线衍射 (X-ray diffractometry, XRD) 检测, 测得 T_c 分别为 550、450 及 350 $^{\circ}\text{C}$ (一般情况下, T_c 为 450 $^{\circ}\text{C}$), 验证了薄膜厚度减小导致 T_c 降低的结论.

2.3 超厚薄膜

通常, HfO_2 膜厚维持在 10 nm 左右可获得良好的铁电性能^[6]. 然而, 作为压电材料, 10 nm 的厚度不足以满足薄膜在压电器件中的应用. 近来, Mimura 等^[21] 研究发现, 通过 PLD 技术制备的 HfO_2 薄膜在保持良好铁电性能的同时, 厚度可达 1 μm . 厚度在 10 ~ 930 nm 的 (111) Y: HfO_2 / (111)Pt 薄膜的 P_r 和 E_c 分别为 14 ~ 17 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 1.3 ~ 1.6 $\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 如图 3(b) 所示. 这也侧面验证取向对薄膜铁电性能存在积极影响. 考虑到工业应用, Shimura 等^[26] 通过射频磁控溅射沉积技术成功生长出 1 μm 厚的 (100) Y: HfO_2 薄膜且铁电性能良好, 其 P_r 和 E_c 分别为 12 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 1.2 $\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$. 这表明具有特定取向的 Y: HfO_2 薄膜的铁电性并不强烈依赖于薄膜厚度, 且薄膜的矫顽场也几乎与薄膜厚度无关^[26-27].

此外, 随薄膜厚度增加, 铁电性能也可能不发生改变. Starschich 等^[22] 采用化学溶液沉积法 (Chemical solution deposition, CSD) 制备不同厚度的 Y: HfO_2 薄膜, 发现三者 P_r 非常接近. 这可能与其逐步结晶有关. 当薄膜厚度达到 70 nm 时, 获得 P_r 约为 10 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 如图 3(b) 所示, 该值几乎与先前以原子层沉积技术 (Atomic layer deposition, ALD) 制备的薄膜相当.

3 应力对氧化钬相结构的调控

众所周知, HfO_2 中的铁电相为高压亚稳相, 且只存在于薄膜状态. 块状 HfO_2 材料并不具有极性. 这是由于薄膜态 HfO_2 具有小尺寸晶粒, 由公式 (3) 可知其存在极大的内压可以稳定铁电相.

$$P = 2\sigma/r \quad (3)$$

其中, r 为粒子半径; P 为压强; σ 为表面能. 因此, 在纳米晶粒中, 薄膜内压可达数千兆帕, 即纳米晶有助于稳定薄膜中的 oⅢ 相. 此外, 顶部电极 (Top electrode, TE) 的夹持起到稳定 oⅢ 相的作用. 这是由于 t 相比 m 相具有更高的致密度, 当发生 t→m 相转变时, 晶格体积膨胀 5%~6%, 产生大的剪切应变. TE 所施加的应力可以避免结晶过程中晶胞剪切和体积膨胀, 这将减少 m 相的形成并诱导 oⅢ 相的形成, 从而提高铁电性能^[28]. 需要注意的是, 覆盖 TE 只是薄膜存在铁电性能的辅助因素之一. 对于大多数 HfO₂ 薄膜而言, 无顶部电极夹持的薄膜结晶后仍表现为铁电性能, 但 P_r 相对较小.

为具体研究应力对 HfO₂ 相结构调控的机制, 须制备出具有单取向的 HfO₂ 薄膜, 避免多取向所受应力的差异性. Park 等^[18] 通过 ALD 技术, 在 (111)Pt 电极上制备具有 (111) 取向的 HfO₂. 该研究发现, 沿 t 相 c 轴的拉伸应变是亚稳态 oⅢ 相的来源. 同时, 他们还通过计算提出 HZO 薄膜中诱导 oⅢ 相的最佳取向为 (110), 因其沿 c 轴可以产生大拉伸应变且沿 a 轴和 b 轴的应变可忽略不计; 且 (111) 取向不适合诱导 oⅢ 相形成, 因沿 a 、 b 和 c 三轴的拉伸应变几乎相等. 然而, (111) 取向在能量上存在优势, 因此被用作识别 HfO₂ 中诱导 o 相形成的因素. Estandía 等^[29] 也发现, 拉伸应变有利于 oⅢ 相的外延稳定和铁电性能增强. Wei 等^[30] 通过 PLD 技术在 (001) 取向的 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 的基体上制备 (111)HZO 薄膜, P_r 可达 34 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 远高于 HZO 多晶薄膜. 这是由于外延生长可以通过控制不同轴向的应变来制备薄膜, 使薄膜相结构趋于单一化, 实现“全 oⅢ 相”的制备, 从而达到铁电性能提高的目的.

通常, HfO₂ 薄膜存在铁电性能是源于空间点群为 Pca2₁ 的非中心对称的 oⅢ 相的存在. 近来, 薄膜中空间点群为 R3m 的菱方相 (Rhombic phase, r) 的发现挑战了这一观点. r 与 t 相都是萤石结构 (c 相) 的变形, 其体积低于单斜相. 据报道上述相

都不是极性相. 然而, 研究发现 r 相在受到 (111) 取向的压缩应变时, 会表现出面外 [111] 方向较大的自发极化. 当 r 相处于 [111] 方向为面外方向的薄膜状态时, 其总自由能相对于 m 相和 oⅢ 相开始降低. 当薄膜厚度小于或等于 3 个 HfO₂ 原子层时, r 相能量将低于 oⅢ 相能量, 相稳定性进一步提升.

Wei 等^[30] 发现 HZO 膜厚在 1.5~4 nm 时表现出铁电性能. 其 XRD 结果与一般认知的 oⅢ 相 (111) 衍射峰的对应的 30° 有一定偏差, 且随着膜厚的降低, 该衍射峰的角度大幅度减小. 这表明 HfO₂ 晶面间距增大, 对应膜内存在巨大的压缩应变. 同时, 该研究通过透射以 XRD 扫描极图等检测手段来探究膜内具体的相结构. 结果表明薄膜内存在的铁电相为 r 相. 在薄膜生长初期, 形成完全一致原子级的界面层之后, 由于小尺寸晶粒所产生的内部压力有利于 c 相的形成, 同时 HfO₂ 的 (111) 取向在能量上存在优势. 因此, c 微晶可能会以 (111) 取向生长. 在生长过程中, 微晶受到大的压缩应变, 该应变会沿着面外 [111] 方向拉长 c 晶胞, 从而引起极性晶胞的菱形对称. 因此, 薄膜存在 r 相结构.

4 其他影响因素对氧化铪相结构的调控

4.1 晶体取向的影响

图 4(a) 给出了 t 相向 oⅢ 相转变时各轴的演变. 由于薄膜中 oⅢ 相是从 t 相转变而来, 因此可以合理假设: 选用合适取向的衬底制备合理取向的 t 相变体, 可诱导产生具有极性的 oⅢ 相. Shimizu 等^[9] 发现, 于 (220) 钇稳定氧化锆衬底上制备的 Y:HfO₂ 薄膜存在 (110) 和 (101) 取向的铁电畴. 其中, (110) 取向畴面外包含 a 轴和 b 轴; (101) 取向畴面外包含 a 轴和 c 轴, 如图 4(b) 所示. 由于 (110) 取向面外并不含有极性轴 c 轴, 因此, 当施加面外电场时, (110) 取向并不像 (101) 取向具有极化能力. 因此, 尽可能提高 (101) 活性畴的比例, 可以达到提高薄膜铁电性能的目的^[31-32].

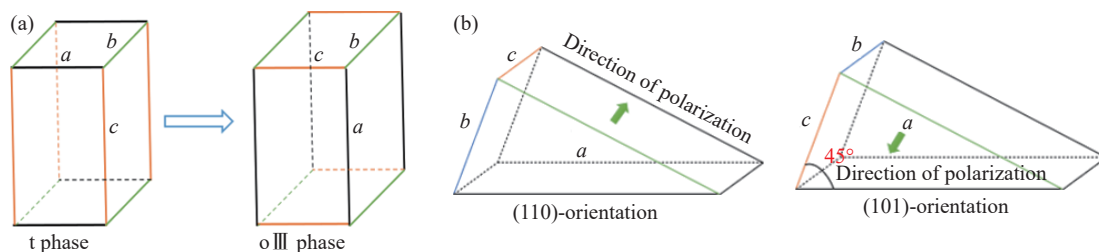


图 4 HfO₂ 薄膜 t 相与 oⅢ 相简单格子. (a) t 相向 oⅢ 相转变示意图; (b) (110) 和 (101) 取向结构示意图

Fig.4 Simple lattice of the t and oⅢ phases in an HfO₂ thin film: (a) schematic diagram of transition from the t phase to the oⅢ phase; (b) schematic diagrams of the (110)- and (101)-orientation structures

由图 4(b) 可以看出 (101) 取向中 c 轴相对于表面法线方向倾斜约 45° . 当施加面外电场时, (101) 取向呈现 $\sim P/\sqrt{2}$ 的极化. (110) 取向畴的极化方向与面外电场垂直, 故该取向对薄膜的极化没有贡献. 由于薄膜中同时存在 (110) 和 (101) 取向畴, 且 b 轴和 c 轴在室温下具有非常相似的晶格常数, 可以认为薄膜中 (110) 和 (101) 畴占据相同的体积分数. 综上, 整个薄膜的宏观极化应为 $\sim P/2\sqrt{2}$ ^[9]. 据此, 若薄膜具有 $45\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的理论极化强度, 则实际测量到薄膜的极化强度应仅为 $16\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 这就解释了大多数铁电薄膜 P_r 实验值低于理论值.

4.2 退火处理的影响

一般情况下, 非晶态的 HfO_2 薄膜被制备出来以后, 需进行快速热处理使其晶化. 该过程可以通过 HfO_2 相变的动力学模型进行解释, 如图 5 所示.

在薄膜沉积过程中, 纳米级晶粒尺寸和低制备温度的条件下, oⅢ相自由能最低, 薄膜易产生 oⅢ相结构. 随着退火温度升高, m 相向 t 相转变的势垒减小, 且 t 相的自由能低于 oⅢ相, 发生 oⅢ向 t 相的转变. 退火后期, 晶核长大, 即使势垒图中 m 相的自由能最低, 但 t 相向 m 相转变的势垒极高, 这抑制了 t 相向 m 相的转变. 因此薄膜中并不存在热力学最稳定的单斜相或该相含量较低. 随着热处理温度的降低, oⅢ相的自由能又再一次回到最低点, 且 t 相向 oⅢ相转变势垒低, 相变易发生, 此时 oⅢ被稳定. 因此, 薄膜最终稳定在 oⅢ相而非 m 相. 若退火温度足够高或者退火时间足够长可克服 t 相向 m 相转变势垒, 则易生成 m 相. 若发生向 m 相的转变即马氏体相变, 那薄膜最终稳

定相即为 m 相^[17].

综上, 升温过程中, 薄膜中相结构为高温亚稳相 (t 相或 c 相), 随之冷却, HfO_2 薄膜会的相变如图 6 所示. 高温 t 相会同时向 m 相或 oⅢ相发生转变, 因此 m 相和 oⅢ相是此消彼长的关系. 大量实验表明^[17, 21, 26, 32], 退火温度约为 $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间约为 $5\sim 10\text{ s}$ 时, 薄膜相结构稳定在亚稳 oⅢ相.

5 相结构调控对薄膜性能的影响

HfO_2 是一种典型的“相结构决定性质”的材料. 因此, 稳定薄膜中 oⅢ相是提高 HfO_2 薄膜的铁电性能的根本. 图 7 为 Si:HfO_2 的 (200) 取向 oⅢ相积分峰强度和 P_r 随退火温度的变化情况. P_r 的温度依赖性可以通过薄膜的结晶度来分析. 其中衍射峰的积分强度与膜的结晶度成比例. 由图可知, oⅢ相积分峰强度和 P_r 均随退火温度升高而增加. 但当温度升至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, oⅢ相积分峰强度下降. 这里的 oⅢ相积分峰仅选取了 (200) 取向, 并未包含所有取向的 oⅢ相, oⅢ相的总含量仍是增加的. 因此, 随着薄膜中 oⅢ相的含量的增加, 薄膜的极化程度必然增加, 铁电性能提高.

此外, 薄膜的耐久性能也一直备受关注, 而疲劳现象是反映其耐久性能的重要指标. 与传统铁电薄膜相比, HfO_2 薄膜在小尺寸膜厚时仍存在高达 10^5 的耐久性能, 且 P_r 没有下降. 图 8 为不同薄膜厚度及退火温度下, HfO_2 薄膜疲劳测试对比. 由图 8(a) 可知, 随着膜厚增加, 膜中 m 相比比例增加, 疲劳加剧. 因为 m 相的相对介电常数低, 会造成严重的电场损耗. 薄膜需要更高的电压来极化, 会造

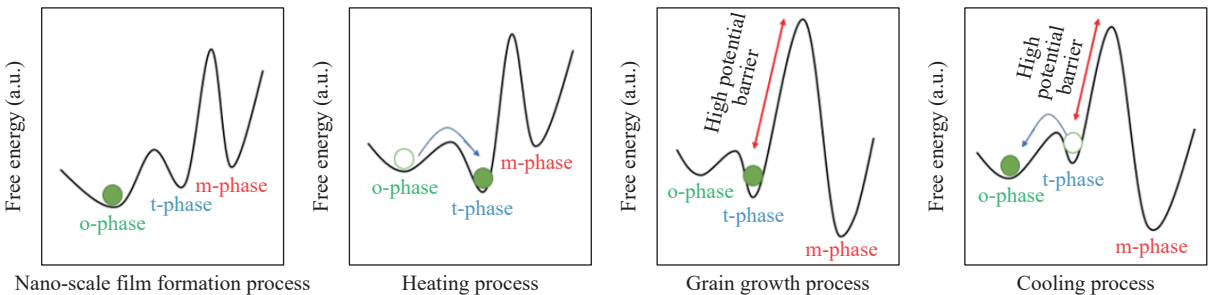


图 5 薄膜制备以及退火过程中 o、t 和 m 相的势垒变化示意图^[17]

Fig.5 Schematic diagram of the barrier changes of o, t, and m phases during thin film preparation and annealing^[17]

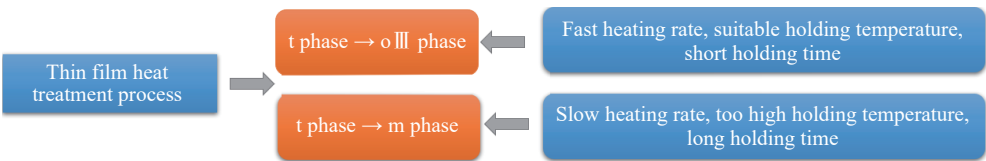


图 6 薄膜相转变于不同热处理条件下的变化示意图

Fig.6 Schematic diagram of thin film phase transition under different heat treatment conditions

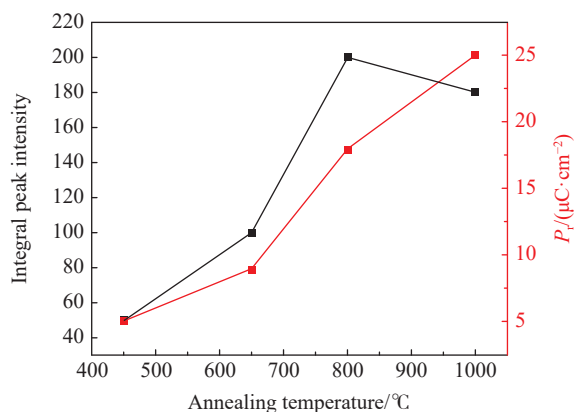


图7 不同退火温度下, Si:HfO₂ 薄膜 (200) 取向 o/m 相含量和剩余极化强度的变化图^[16]

Fig.7 Variation of orthogonal orientation content and residual polarization intensity of Si:HfO₂ thin film (200) at different annealing temperatures^[16]

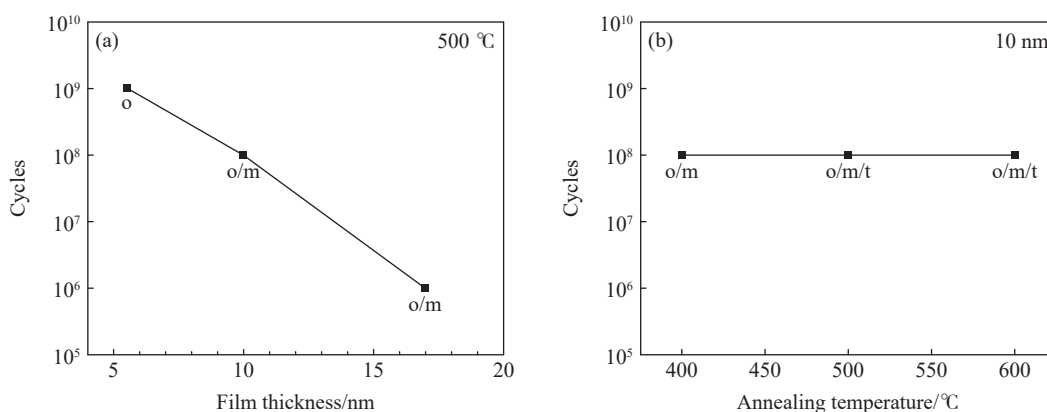


图8 HfO₂ 薄膜疲劳测试对比图. (a) 薄膜厚度; (b) 退火温度^[33]

Fig.8 Comparison of hafnium oxide thin film fatigue tests: (a) different film thicknesses; (b) annealing temperatures^[33]

6 结论与展望

自 2011 年以来, HfO₂ 基铁电材料因其与现代半导体工艺的兼容性以及低厚度下 (小于 10 nm) 稳定的铁电性吸引了广泛的关注. 然而, HfO₂ 的铁电相 (o/m 相) 是亚稳相, 这使得如何稳定 HfO₂ 的铁电相成为一个挑战. 因此, 本文综述了 HfO₂ 薄膜相结构调控的影响因素: (1) 掺杂不同尺寸和不同化合价的元素, 可稳定薄膜中的 o/m 相, 增加铁电性能; (2) 随着膜厚的增加或减少, 薄膜中 o/m 相的比例减少, 铁电性能下降; (3) 拉伸应力对稳定 o/m 相有促进作用, 在几个原子层级别的 HfO₂ 薄膜中, 压缩应变有助于形成存在面外极化的 r 相; (4) 快的升温速率、高的退火温度以及短的退火时间都有利于薄膜中的 o/m 相的形成与稳定; (5) (101) 是 o/m 相具有极化特性的重要取向, 增加 o/m 相中 (101) 取向的比例可以达到提高铁电性能的目的; (6) 增加顶部电极的夹持, 可以抑制 m 相的形成,

成 m 相区域的电场集中, 更易发生击穿. 由图 8(b) 可知, 随退火温度升高, 薄膜中 t 相的比例增加, 但所达到最高循环次数大致相同. 这表明 t 相作为非极性相, 并不影响薄膜的耐久性能. 这可能与其高的相对介电常数有关.

耐久性能不仅与相结构有关, 还跟晶粒尺寸相关. 纳米晶粒也是耐久性低的原因之一. 这是由于晶粒尺寸小, 氧空位扩散距离短, 易于到达晶界并在晶界聚集, 从而降低耐久性能. 因此, 可以考虑增大晶粒尺寸来提高 HfO₂ 铁电薄膜的耐久性. 然而, 增大晶粒尺寸势必会导致晶界能效应的减弱, 从而使 m 相含量增加. 因此, 优化 m 相比比例和耐久性之间的关系是 HfO₂ 薄膜的未来研究的一个新方向.

从而增加铁电性能.

经过近十年的研究发展, HfO₂ 铁电材料的性能已然达到、甚至超过传统铁电体的标准. 但该材料仍存在大量亟待解决的问题. 其中 r 相的发现挑战了 HfO₂ 薄膜中铁电性能的起源. 因此, 探讨是否可以在薄膜中实现 r 相和 o/m 相的共同稳定可以成为接下来的研究内容. 同时, 本文仅针对 HfO₂ 薄膜中应力影响相结构转变部分进行简要探讨. 行业内针对该方面的研究仍未存在成型的研究体系. 这也将成为 HfO₂ 材料未来发展亟需详细探讨的关键问题.

参考文献

- [1] Walters G, Shekhawat A, Moghaddam S, et al. Effect of *in situ* hydrogen plasma on the ferroelectricity of hafnium zirconium oxide films. *Appl Phys Lett*, 2020, 116(3): 032901
- [2] Zhao D, Chen Z B, Liao X Z. Microstructural evolution and ferroelectricity in HfO₂ films. *Microstructures*, 2022, 2(2): 1

- [3] Samanta S, Anoop G, Seol W, et al. Large electrocaloric effect with high thermal and electric field cycling stability in solution-processed Y: HfO₂ thin films. *J Mater Chem A*, 2022, 10(18): 9960
- [4] Böske T S, Müller J, Bräuhäus D, et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(10): 5397
- [5] Liang H L, Zhang B, Guo Y Y, et al. New approach for fabrication of annealing-free ferroelectric HfO₂-based films at room temperature. *Ceram Int*, 2021, 47(19): 27843
- [6] Jung Y C, Mohan J, Hwang S M, et al. A novel combinatorial approach to the ferroelectric properties in Hf_xZr_{1-x}O₂ deposited by atomic layer deposition. *Physica Rapid Research Ltrs*, 2021, 15(5): 2100053
- [7] Yun Y, Buragohain P, Li M, et al. Intrinsic ferroelectricity in Y-doped HfO₂ thin films. *Nat Mater*, 2022, 21(8): 903
- [8] Mimura T, Shimizu T, Uchida H, et al. Room-temperature deposition of ferroelectric HfO₂-based films by the sputtering method. *Appl Phys Lett*, 2020, 116(6): 062901
- [9] Shimizu T, Katayama K, Kiguchi T, et al. Growth of epitaxial orthorhombic YO_{1.5}-substituted HfO₂ thin film. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(3): 032910
- [10] Sang X H, Grimley E D, Schenk T, et al. On the structural origins of ferroelectricity in HfO₂ thin films. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(16): 162905
- [11] Starschich S, Menzel S, Böttger U. Pulse wake-up and breakdown investigation of ferroelectric yttrium doped HfO₂. *J Appl Phys*, 2017, 121(15): 154102
- [12] Lee C K, Cho E, Lee H S, et al. First-principles study on doping and phase stability of HfO₂. *Phys Rev B*, 2008, 78(1): 012102
- [13] Hoffmann M, Schroeder U, Schenk T, et al. Stabilizing the ferroelectric phase in doped hafnium oxide. *J Appl Phys*, 2015, 118(7): 072006
- [14] Chernikova A G, Kozodaev M G, Negrov D V, et al. Improved ferroelectric switching endurance of La-doped Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(3): 2701
- [15] Xu L, Nishimura T, Shibayama S, et al. Ferroelectric phase stabilization of HfO₂ by nitrogen doping. *Appl Phys Express*, 2016, 9(9): 091501
- [16] Yurchuk E, Müller J, Knebel S, et al. Impact of layer thickness on the ferroelectric behaviour of silicon doped hafnium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2013, 533: 88
- [17] Park M H, Lee Y H, Mikolajick T, et al. Thermodynamic and kinetic origins of ferroelectricity in fluorite structure oxides. *Adv Elect Mater*, 2019, 5(3): 1800522
- [18] Park M H, Kim H J, Kim Y J, et al. The effects of crystallographic orientation and strain of thin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ film on its ferroelectricity. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(7): 1400
- [19] Hu W Q. *Preparation and Properties of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Ferroelectric Thin Films Based on Oxygen Vacancy Control* [Dissertation]. Hunan: Xiangtan University, 2021
(胡万清. 基于氧空位调控的 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 铁电薄膜的制备与性能研究[学位论文]. 湖南: 湘潭大学, 2021)
- [20] Polakowski P, Müller J. Ferroelectricity in undoped hafnium oxide. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(23): 232905
- [21] Mimura T, Shimizu T, Funakubo H. Ferroelectricity in YO_{1.5}-HfO₂ films around 1 μm in thickness. *Appl Phys Lett*, 2019, 115(3): 032901
- [22] Starschich S, Griesche D, Schneller T, et al. Chemical solution deposition of ferroelectric yttrium-doped hafnium oxide films on platinum electrodes. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(20): 202903
- [23] Park M H, Lee Y H, Kim H J, et al. Ferroelectricity and antiferroelectricity of doped thin HfO₂-based films. *Adv Mater*, 2015, 27(11): 1811
- [24] Batra R, Tran H D, Ramprasad R. Stabilization of metastable phases in hafnia owing to surface energy effects. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(17): 172902
- [25] Mimura T, Shimizu T, Katsuya Y, et al. Thickness- and orientation- dependences of Curie temperature in ferroelectric epitaxial Y doped HfO₂ films. *Jpn J Appl Phys*, 2020, 59(SG): SGGB04
- [26] Shimura R, Mimura T, Tateyama A, et al. Preparation of 1 μm thick Y-doped HfO₂ ferroelectric films on (111) Pt/TiOx/SiO₂/(001) Si substrates by a sputtering method and their ferroelectric and piezoelectric properties. *Jpn J Appl Phys*, 2021, 60(3): 031009
- [27] Shimura R, Mimura T, Shimizu T, et al. Preparation of near-1-μm-thick-oriented epitaxial Y-doped HfO₂ ferroelectric films on (100) Si substrates by a radio-frequency magnetron sputtering method. *J Ceram Soc Japan*, 2020, 128(8): 539
- [28] Park M H, Lee Y H, Mikolajick T, et al. Review and perspective on ferroelectric HfO₂-based thin films for memory applications. *MRS Commun*, 2018, 8(3): 795
- [29] Estandia S, Dix N, Gazquez J, et al. Engineering ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films by epitaxial stress. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1(8): 1449
- [30] Wei Y F, Nukala P, Salverda M, et al. A rhombohedral ferroelectric phase in epitaxially strained Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films. *Nat Mater*, 2018, 17(12): 1095
- [31] Suzuki T, Shimizu T, Mimura T, et al. Epitaxial ferroelectric Y-doped HfO₂ film grown by the RF magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57(11S): 11UF15
- [32] Kondo S, Shimura R, Teranishi T, et al. Influence of orientation on the electro-optic effect in epitaxial Y-doped HfO₂ ferroelectric thin films. *Jpn J Appl Phys*, 2021, 60(SF): SFFB13
- [33] Park M H, Kim H J, Kim Y J, et al. Ferroelectric properties and switching endurance of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films on TiN bottom and TiN or RuO₂ top electrodes. *Phys Status Solidi (RRL) Rapid Res Lett*, 2014, 8(6): 532