文章编号:1007 - 4252(2022)06 - 0006 - 549　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0064

La 掺杂 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜铁电性能研究

徐华义[1,2],邬海龙[1],何业法[1],赖云锋[1,2,*]

(1. 福州大学 物理与信息工程学院,福州 350108;2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室,福州 350108)

摘要:铪基氧化物薄膜在超薄膜厚下仍具有优良的铁电性能,非常适用于高密度集成的铁电存储。La 掺杂铪基薄膜拥有极为优异的循环写擦特性,但其剩余极化强度($2Pr \leqslant 35\ \mu C/cm^2$)还有待进一步提高。本研究采用原子层沉积(ALD)制备 La 掺杂的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜(HZLO),通过快速热退火(RTA)对样品进行 500 ℃、550 ℃和 600 ℃的热处理,研究 La 掺杂及退火温度对 TiN/HZLO/TiN/W 结构铁电性能的影响。研究表明,La 掺杂促进薄膜四方相转变为正交相,剩余极化强度($49.8\ \mu C/cm^2$)获得极大提高。此外,La 掺杂还降低了器件矫顽场(~1.25 MV/cm)并改善矫顽电场对称性。随着退火温度升高至 550 ℃,正交相占比升高至~77%,剩余极化强度高达 $49.8\ \mu C/cm^2$,而进一步升高退火温度至 600 ℃,正交相、四方相和立方相朝着单斜相转变,器件剩余极化强度降低。

关键词:La 掺杂 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$;铁电;薄膜

中图分类号:TP333.5; O484.8　　**文献标志码**:A

Study on Ferroelectric Properties of La-doped $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Thin Films

XU Hua-yi[1,2], WU Hai-long[1], HE Ye-fa[1], LAI Yun-feng[1,2,*]

(1. College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. China Fujian Optoelectronics Information Science and Technology Innovation Laboratory, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Hafnium oxide based thin film has excellent ferroelectric properties even with ultra-thin thickness, which favors high-density integration of ferroelectric storage. La-doped hafnium oxide based films exhibit excellent cycling endurance, but their remnant polarization ($2Pr \leqslant 35\ \mu C/cm^2$) needs further improvements. In this study, the La-doped $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (HZLO) thin films were deposited by atomic layer deposition (ALD) and then annealed at 500 °C, 550 °C and 600 °C by rapid thermal annealing (RTA) to investigate the influence of La doping and annealing temperature on the ferroelectric properties of the TiN/HZLO/TiN/W structure. La doping facilitates the transformation of the $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films from a

收稿日期:2022-11-27;　**修订日期**:2022-12-16

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2019J01218);福建光电信息科学与技术创新实验室资助项目(2021ZR145).

作者简介:徐华义(1997-),男,硕士在读,主要研究方向为铪基氧化物铁电存储器(E-mail:201120050@fzu.edu.cn).

通信作者:赖云锋(1978-),男,博士,教授,主要研究方向为阻变存储器材料与器件(E-mail:Yunfeng.Lai@fzu.edu.cn).

tetragonal phase into an orthorhombic phase with an improvement in remnant polarization (49.8 μC/cm^2). In addition, La doping reduces the device coercive field (~1.25 MV/cm) and improves the symmetry of coercive field under the positive bias and the negative one. As the annealing temperature increases to 550 °C, the proportion of orthorhombic phase of the HZLO thin films increases to ~77%, resulting in a much larger remanent polarization (49.8 μC/cm^2). While if the annealing temperature is up to 600 ℃, the orthorhombic phase, the tetragonal phase and the cubic phase of the HZLO thin films transform to the monoclinic phase with a degraded remnant polarization.

Key words: La-doped $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$; Ferroelectric; Thin Films

0 引言

铪基氧化物具有良好的绝缘特性并与 CMOS 工艺良好兼容,它于 2008 年被 Intel 公司用于商用 CPU 中。2011 年 Böscke 等人发现掺杂 HfO_2 薄膜还具有铁电性[1]。相比于传统的钙钛矿结构铁电材料,铪基氧化物在超薄膜厚(~1 nm)下仍然具有良好的铁电性能[2],这为高密度集成的铁电存储提供了很好的前提。

HfO_2 具有四方相(t 相)、立方相(c 相)、单斜相(m 相)和正交相(o 相)等多种晶相结构,但只有正交相极性空间群 $Pca2_1$ 具有铁电性[3-5]。多种因素(如:掺杂元素[6-7]、薄膜厚度及晶粒尺寸[8]、缺陷[9-10]、制备工艺[11]等)都会影响 $Pca2_1$ 相。其中,掺杂是非常有效的调控手段,La 元素相比于 Hf 元素具有大的原子半径,是一种可行的掺杂剂,可通过增加 o 相形成的趋势在 HfO_2 中诱导铁电性[12-13],通过第一性原理计算研究也验证了这一点[14]。Kozodaev 等人在 HfO_2 中掺入 1 mol% La,在 2.5 MV/cm 的电场作用下,循环写擦次数提高至 10^{10} 次,证明 La 掺杂能够极大程度地提高铪基氧化物的循环写擦特性,但其剩余极化强度不高于 30 μC/cm^2[15]。Li 等人研究不同浓度 ZrO_2 掺杂 HfO_2,发现 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$(HZO)的铁电性能最为优异,剩余极化强度最高可达 52 μC/cm^2,证明 Zr 掺杂能够提高铪基氧化物剩余极化强度,但循环写擦次数为 10^5 次[16]。因此,在 HZO 薄膜中掺杂 La 是否能结合二者优势,兼顾较高极化强度和高循环写擦次数是非常值得研究的。但目前为止,HZLO 铁电存储器存在唤醒次数过高(10^6 次)、剩余极化强度较低(≤ 35 μC/cm^2)的问题[17-18],仍有进一步提升空间。

针对上述情况,本研究采用原子层沉积法(ALD)制备 La 掺杂的 HZO 薄膜,研究退火温度对其铁电性能的影响并分析可能的原因。通过优化退火温度获得了 2Pr 高达 49.8 μC/cm^2、矫顽场~1.25 MV/cm 且循环写擦次数高于 10^9 次的铁电存储器,器件综合性能优异。

1 实验部分——器件制备

图 1 是器件制备流程示意图。如图 1(a)所示,对 SiO_2/Si 衬底采用标准清洗工艺进行清洗;随后,采用光刻和溅射制备宽度为 100 μm 厚度为 40 nm 的长条状 TiN 底电极;接着,采用 ALD 工艺,在 250 ℃下制备铁电薄膜(HZO 或 HZLO),制备参数详见表 1,其中沉积时铪锆源与 La 源的注入周期数之比为 28:1。然后,采用类似制备下电极的方式,制备垂直于下电极的条状复合上电极(40 nm TiN/13 nm W),形成 100 μm×100 μm 的交叉阵列结构,器件单元结构如图 1(b)所示。最后,器件在 N_2 氛围中,在 500 ℃、550 ℃、600 ℃温度下进行 60 s 的快速热退火处理。

图 1 器件制备过程介绍:(a)制备流程示意图;(b)器件结构示意图

Fig. 1 Introduction to the devicefabrication process: (a) schematic diagram of the fabrication process; (b) schematic diagram of the device structure

表 1　前驱源及其反应参数

Table1 Precursor sources andits reaction parameters

元素名称	前驱源	加热温度(℃)	腔室温度(℃)
Hf	$Hf[N(CH_3)_2]_4$	90	250
Zr	$Zr[N(CH_3)_2]_4$	80	
La	$La(C_8H_{17}N_2)_3$	145	
O	H_2O	室温	

为了更好地评估器件制备质量及膜层情况，我们采用扫描电子显微镜(SEM)观察其横截面(图 2)。从图中，我们看到 HZLO 薄膜均匀致密，各个膜层平整，器件制备质量总体较好。HZLO 厚度约为 10 nm，TiN 底电极约为 39 nm，TiN 顶电极约为 45 nm，W 电极约为 13 nm。

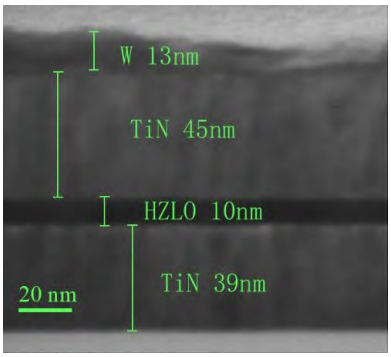

图 2　HZLO 器件截面的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of HZLO device cross-section

2　实验结果与讨论

2.1　La 掺杂 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 器件的铁电特性

图 3 是不同铁电薄膜器件性能图，两种不同铁电薄膜器件均在 550 ℃下退火。经 10^5 次循环写擦后，我们从其电滞回线(图 3(a))可见，La 掺杂明显增大了器件的剩余极化强度(~15 μC/cm^2[17-18])，降低了矫顽电场并提升矫顽电场的对称性(数值详见表 2)，这非常有利于存储器应用。剩余极化强度及矫顽电场随循环写擦次数的变化也是值得关注的，因此我们进行了图 3(b)和图 3(c)的测试。我们看到，HZO 器件循环至 10^7 次后，正负向矫顽电场强度的平均值为 1.44 MV/cm，其 2Pr 为 15.5 μC/cm^2，循环至 10^8 次时器件发生击穿；而 HZLO 器件循环至 10^9 次时，正负矫顽电场强度的平均值为 1.29 MV/cm，2Pr 为 47.0 μC/cm^2。这进一步表明，La 掺杂能够很好地提高 HZO 器件的循环写擦次数(≥ 10^9 次)，提升剩余极化强度并降低矫顽电场。

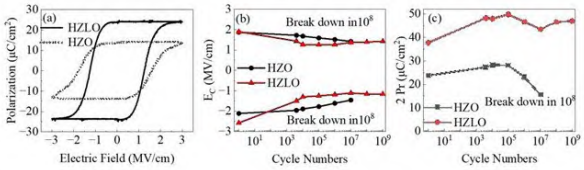

图 3　不同铁电薄膜器件性能测试：(a) 10^5 次循环写擦后的电滞回线；(b) E_C 与循环写擦次数的关系；(c) 2Pr 与循环写擦次数的关系

Fig. 3 Performance test of different ferroelectric thin film devices: (a) hysteresis loop after 10^5 cycles; (b) relationship between E_C and number of cycles; (c) relationship between 2Pr and number of cycles

表 2　经 10^5 次循环写擦后器件的 2Pr 与 E_C

Table 2 2Pr and E_C of the device after 10^5 cycles

器件性能	HZO	HZLO
2Pr(μC/cm^2)	28.1	49.8
E_C(MV/cm)	1.59/−1.48	1.25/−1.25

由于铪基材料正交相占比是决定其铁电性能的重要影响因素，因此我们从晶相角度分析 La 掺杂对 HZO 器件铁电性能改善的原因并采用 X 射线多晶衍射仪(XRD)对铁电薄膜进行晶体结构分析(图 4)。从图 4(a)的 XRD 衍射谱图可以看出，无论是 HZO 还是 HZLO 都呈现出多个明显的衍射峰，这表明薄膜结晶性良好。此外，HZLO 位于~30°的衍射峰强度更高，半峰宽更小。这表明，HZLO 的正交相可能更多，这与器件测试结果基本一致。正交相(~30.37°)与器件铁电性能息息相关，但是在处于~30°衍射峰位置通常还含有四方相(~30.55°)、立方相(~30.79°)、(−111)的单斜相(~28.50°)和(111)的单斜相(~31.60°)[18]，这些衍射峰都会影响我们对于正交相衍射峰的判断，因此我们需要对 27°~33°的曲线进行分峰拟合。从图 4(b)和图 4(c)的衍射谱分峰图可知，HZLO 与 HZO 位于 27°~33°的 XRD 衍射峰都可视作 o/t/c/m 相衍射峰的叠加(组成百分比详见表 3)，La 掺杂明显升高了正交相占比但却降低了四方相和立方相占比。这与器件性能结果

一致,La 掺杂确实有利于提高 HZO 介质层正交相比例,从而提高剩余极化强度。

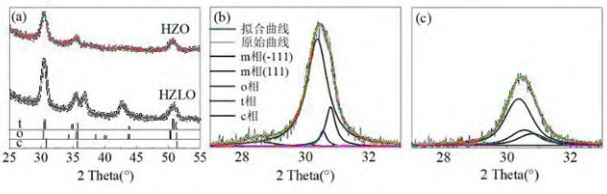

图 4 不同铁电薄膜 GIXRD 图谱及其 27°~33°图谱分峰:(a)HZO 和 HZLO 的 XRD 衍射谱图(标准卡片[18]);(b)HZLO 分峰图;(c)HZO 分峰图

Fig. 4 GIXRD spectra of different ferroelectric thin films and its 27°~33° spectrum peak division: (a) XRD diffraction spectra of HZO and HZLO (standard card[18]); (b) peaks of HZLO; (c) peaks of HZO

表 3 不同铁电薄膜 27°~33°衍射谱图分峰的各相百分比

Table 3 Percentage of peaks in 27°~33° diffraction spectra of different ferroelectric thin films

铁电薄膜	o 相	t 相	c 相	m 相
HZLO(%)	77.2	4.0	13.7	5.1
HZO(%)	63.5	20.7	15.8	0

2.2 退火温度对 HZLO 器件铁电性能的影响

La 掺杂极大改善了 HZO 薄膜的铁电性能,为了进一步优化薄膜铁电性能,我们研究退火温度对 HZLO 器件铁电性能的影响。

图 5 是不同退火温度器件性能测试图。器件循环写擦 10^5次后的电滞回线如图 5(a)所示,500 ℃退火器件的剩余极化强度为 18.8 μC/cm^2,正负向矫顽电场分别为 1.73 MV/cm 和-1.80 MV/cm;550 ℃退火器件的剩余极化强度提升至 49.8 μC/cm^2,而正负向矫顽电场分别降低至 1.25 MV/cm 和-1.25 MV/cm,且其对称性也得到提高;600 ℃退火器件的剩余极化强度则为 36.4 μC/cm^2,正负向矫顽电场分别为 1.32 MV/cm 和-1.33 MV/cm。这些说明,550 ℃退火条件较优。为了进一步评估剩余极化强度和矫顽场的稳定性,我们跟踪不同循环写擦次数时候的剩余极化强度和矫顽电场(如图 5(b)和图 5(c))。经三个温度处理的器件都能循环写擦至少 10^9次,表现出很好的循环写擦特性。从表 4 中可以看出,退火温度确实对剩余极化强度和矫顽场有影响。550 ℃退火温度器件的 2Pr 最高但平均|E_C|最小,在多次循环写擦后仍然保持高存储窗口以及低的矫顽电场,保持特性也是最好的。

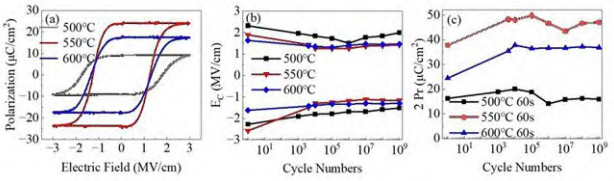

图 5 不同退火温度 HZLO 器件铁电性能测试:(a)10^5次循环写擦后的电滞回线;(b)E_C与循环写擦次数的关系;(c)2Pr 与循环写擦次数的关系

Fig. 5 Measurement of ferroelectric properties of HZLO devices at different annealing temperatures: (a) hysteresis loop after 10^5 cycles; (b) relationship between E_C and number of cycles; (c) relationship between 2Pr and number of cycles

表 4 10^9次循环写擦后器件的平均|E_C|与 2Pr

Table 4 The average |E_C| and 2Pr of the device after 10^9 cycles

退火温度(℃)	平均|E_C|(MV/cm)	2Pr(μC/cm^2)
500	1.76	16.0
550	1.29	47.0
600	1.38	36.8

为了分析退火温度对器件铁电性能影响的可能原因,再次从材料的晶相入手。图 6 为不同退火温度 HZLO 的 GIXRD 图谱及其在 27°~33°的分峰图。从图 6(a)中可以看到所有退火温度下的 HZLO 薄膜均有明显衍射峰,三种薄膜均具有良好结晶特性,同样呈现出正交、四方和立方相的衍射峰。但在 600 ℃退火的样品中,还隐约发现了位于~28°的单斜相衍射峰,这说明升高退火温度可能会促使单斜相形成。我们在分峰图 6(b-d)中看到,正交、单斜、四方和立方相均有存在的可能,其百分比含量也列于表 5 中。研究表明,在 500 ℃退火温度条件中,o 相占比最低,c 相占比高达 50%左右;随着退火温度升高至 550 ℃,薄膜中 c 相会转化为 o 相,o 相占比达到最高(~77%);进一步升高温度至 600 ℃,会导致薄膜中 o、t、c 相开始向 m 相转变,m 相占比则高达~30%。因此,550 ℃退火的 HZLO 具有最高的铁电 o 相比例,这与图 5 器件性能结果也是一致的。

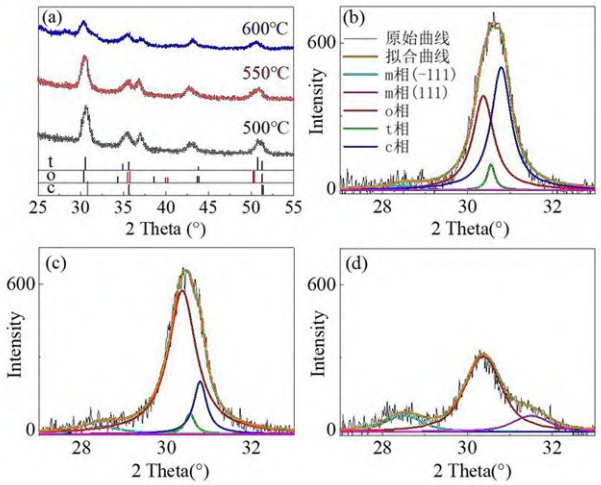

图 6　不同退火温度 HZLO 薄膜 GIXRD 图谱及其 27°～33°图谱分峰：(a) GIXRD 谱图；(b) 500 ℃退火 HZLO 的分峰图；(c) 550 ℃ 退火 HZLO 的分峰图；(d) 600 ℃退火 HZLO 的分峰图

Fig. 6 GIXRD spectra of HZLO thin films at different annealing temperatures and its peaks at 27°～33°: (a) GIXRD spectra; (b) peaks of HZLO annealed at 500°C; (c) peaks of HZLO annealed at 550°C; (d) peaks of HZLO annealed at 600 ℃

表 5　不同退火温度 HZLO 薄膜 27°～33°衍射谱图分峰的各相百分比

Table 5 Percentage of peaks in 27°～33° diffraction spectra of HZLO thin films annealed at different temperatures

退火温度(℃)	o 相(%)	t 相(%)	c 相(%)	m 相(%)
500	41.4	4.2	51.7	2.7
550	77.2	4.0	13.7	5.1
600	70.3	0.0	0.0	29.7

3　结论

采用 ALD 工艺沉积了 La 掺杂 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜并成功制备了矫顽电场～1.25 MV/cm、循环写擦次数高于 10^9 次且剩余极化强度高达 49.8 μC/cm² 的铁电存储器。研究表明，La 掺杂不仅有助于提高剩余正交相占比，获得更高的剩余极化强度，还有助于降低矫顽电场，提高正负向矫顽电场的对称性。此外，退火温度对器件性能也有显著影响。550 ℃退火条件可提高铁电相占比，提升剩余极化强度。但过高退火温度(600 ℃)虽有助于促使正交相向单斜相转变，剩余极化强度强度反而降低。

参考文献：

[1] Boescke T S, Muller J, Brauhaus D, et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(10): 3.

[2] Cheema S S, Kwon D, Shanker N, et al. Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon [J]. Nature, 2020, 580(7804): 478-482.

[3] Huan T D, Sharma V, Rossetti Jr G A, et al. Pathways towards ferroelectricity in hafnia [J]. Physical Review B, 2014, 90(6): 064111.

[4] Batra R, Huan T D, Rossetti G A, et al. Dopantspromoting ferroelectricity in hafnia: insights from a comprehensive chemical space exploration [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(21): 9102-9109.

[5] 许亦琳，辛天骄，郑赟喆，et al. 热处理温度对 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜结构和性能的影响 [J]. 功能材料与器件学报，2022, 28(02): 109-114.

[6] Muller J, Boscke T S, Schroder U, et al. Ferroelectricity in simple binary ZrO_2 and HfO_2 [J]. Nano Letters, 2012, 12(8): 4318-4323.

[7] Materano M, Lomenzo P D, Kersch A, et al. Interplay between oxygen defects and dopants: effect on structure and performance of HfO_2-based ferroelectrics [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(10): 2650-2672.

[8] Kim H J, Park M H, Kim Y J, et al. Grain size engineering for ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films by an insertion of Al_2O_3 interlayer [J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(19): 192903.

[9] Goh Y, Cho S H, Park S-H K, et al. Oxygen vacancy control as a strategy to achieve highly reliable hafnia ferroelectrics using oxide electrode [J]. Nanoscale, 2020, 12(16): 9024-9031.

[10] Kang S, Jang W S, Morozovska A N, et al. Highly enhanced ferroelectricity in HfO_2-based ferroelectric thin film by light ion bombardment [J]. Science, 2022, 376(6594): 731-738.

[11] 罗远东. 氧化铪基铁电薄膜的极化稳定性研究 [D]. 湘潭大学, 2020.

[12] Chernikova A, Kuzmichev D, Negrov D, et al. Ferroelectric properties of full plasma-enhanced ALD TiN/La: HfO_2/TiN stacks [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(24): 242905.

[13] Müller J, Böscke T, Müller S, et al. Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach

to future ferroelectric memories [C]. //Proceedings of the 2013 IEEE International Electron Devices Meeting, 2013.

[14] Batra R, Huan T D, Jones J L, et al. Factors favoring ferroelectricity in hafnia: A first-principles computational study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(8): 4139-4145.

[15] Kozodaev M, Chernikova A, Korostylev E, et al. Ferroelectric properties of lightly dopedLa:HfO_2 thin films grown by plasma-assisted atomic layer deposition [J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(13): 132903.

[16] Li Y, Li J, Liang R, et al. Switching dynamics of ferroelectric HfO_2-ZrO_2 with various ZrO_2 contents [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(14): 142902.

[17] Kozodaev M G, Chernikova A G, Korostylev E V, et al. Mitigating wakeup effect and improving endurance of ferroelectric HfO_2-ZrO_2 thin films by careful La-doping [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125(3): 034101.

[18] Chernikova A G, Kozodaev M G, Negrov D V, et al. Improvedferroelectric switching endurance of La-Doped $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3): 2701-2708.