

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

HfO₂ 基铁电薄膜的结构、性能调控及典型器件应用*

袁国亮^{1)†} 王琛皓¹⁾ 唐文彬¹⁾ 张睿¹⁾ 陆旭兵^{2)‡}¹⁾ (南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)²⁾ (华南师范大学华南先进光电子研究院, 广州 510006)

(2022 年 11 月 20 日收到; 2022 年 12 月 17 日收到修改稿)

大数据、物联网和人工智能的快速发展对存储芯片、逻辑芯片和其他电子元器件的性能提出了越来越高的要求. 本文介绍了 HfO₂ 基铁电薄膜的铁电性起源, 通过掺杂元素改变晶体结构的对称性或引入适量的氧空位来降低相转变的能垒可以增强 HfO₂ 基薄膜的铁电性, 在衬底和电极之间引入应力、减小薄膜厚度、构建纳米层结构和降低退火温度等方法也可以稳定铁电相. 与钙钛矿氧化物铁电薄膜相比, HfO₂ 基铁电薄膜具有与现有半导体工艺兼容性更强和在纳米级厚度下铁电性强等优点. 铁电存储器件理论上可以达到闪存的存储密度, 读写次数超过 10¹⁰ 次, 同时具有读写速度快、低操作电压和低功耗等优点. 此外, 还总结了 HfO₂ 基薄膜在负电容晶体管、铁电隧道结、神经形态计算和反铁电储能等方面的主要研究成果. 最后, 讨论了 HfO₂ 基铁电薄膜器件当前面临的挑战和未来的机遇.

关键词: HfO₂ 基薄膜, 铁电极化, 铁电存储器**PACS:** 77.84.-s, 85.30.Tv, 77.80.Dj, 81.15.-z**DOI:** 10.7498/aps.72.20222221

1 引言

随着世界不断向信息数字化方向快速发展, 数据的存储容量、可靠性和安全性变得至关重要. 存储材料是数据的载体, 合适的存储材料对未来的信息传播至关重要. 作为存储材料之一, 铁电材料可以以两种或两种以上的极化状态存在, 在去除外加电压后, 铁电材料可以保持非零的剩余极化 (P_r) 状态. 随着微机电系统的发展以及铁电薄膜与硅制造技术的成功结合, 研究人员设计了很多新型的铁电器件, 如铁电存储器、射频识别器和压电换能器等^[1].

20 世纪 80 年代后期, 锆钛酸铅 (piezoelectric ceramic transducer, PZT) 等钙钛矿铁电薄膜^[2] 的制备取得了重要进展, 并成功地被集成到商业化的 1T1C 型铁电存储器中^[3], 其中 1T1C 代表一个

普通的场效应晶体管 (T) 和一个含铁电薄膜介质的电容器 (C). 然而, 钙钛矿铁电体材料仍然存在一些的局限性, 主要有以下四点. 第一, 常规钙钛矿铁电材料与硅基片之间存在过渡层, 当材料厚度减小到 10 nm 以下时, 钙钛矿薄膜的铁电性会减弱, 严重影响到铁电存储器的可靠性. 第二, 钙钛矿铁电体的多组分特性使得在大规模制造薄膜时需要精确地控制元素比例. 然而, 常见的钙钛矿铁电体所包含的 Pb 和 Bi 元素在高温条件下会挥发, 工艺技术的复杂性严重阻碍大规模薄膜器件的生产和制造. 第三, 尺寸不断缩小的高密度存储器技术, 如动态随机存取存储器, 需要三维集成, 但 PZT 薄膜在工业水平上难以实现优异的三维集成. 此外, 钙钛矿铁电体的带隙较窄 ($E_g \sim 3-4$ eV), 因此纳米厚度的铁电薄膜容易产生较大的漏电流, 这增加薄膜器件在使用过程中失效的风险. 第四, 钙

* 国家自然科学基金 (批准号: 92263105, 62174059) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 30921013108) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanguoliang@njust.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: luxubing@m.scnu.edu.cn

钛矿薄膜与硅基互补金属氧化物半导体 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 工艺兼容性差, 且采用 Pt, Au, Ir 等贵金属制备的电极工艺复杂且成本高^[4,5]. 因此, 相对于采用 7—28 nm 工艺的动态随机存取内存 (dynamic random access memory, DRAMs) 和闪存, 钙钛矿基铁电存储器的发展缓慢, 目前仍然采用大于 100 nm 的半导体工艺.

氧化铪 (HfO_2) 基铁电薄膜最为突出的特点是能够打破传统钙钛矿铁电材料与 CMOS 不兼容性和纳米厚度下铁电性受限等问题, 因此 HfO_2 基铁电材料成为当前的研究热点^[6–8]. HfO_2 具有高介电常数 ($\epsilon_r \sim 25$) 和宽带隙 ($E_g \sim 5–6$ eV) 等优点, 最初作为高介电常数栅介质绝缘材料, 用来取代金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFETs) 中的 SiO_2 绝缘层^[9–11]. 自 2011 年 Böschke 等^[8] 在 10 nm 厚的 $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x = 0.026–0.04$) 薄膜中发现铁电性以来, 学者们提出了许多方法调控 HfO_2 基薄膜的铁电性, 包括元素掺杂、应变、界面、缺陷调控和改变薄膜生长方法等^[12–18].

如图 1 所示, 基于其优异的介电、铁电、反铁电和压电性能, HfO_2 基铁电材料可以广泛应用到

多种功能器件中. 纳米级厚度的 HfO_2 基铁电薄膜仍具有较强铁电性和非易失性特征, 可以应用于铁电存储器件、射频器件、仿生神经电子器件和铁电场效应管等领域^[6,18]. $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 薄膜在富 Zr 条件下具有反铁电性^[19], $\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-\delta}$ ^[20] 和 $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ^[8] 也具有类似的反铁电性, 这些材料的剩余极化几乎为 0, 可以提高储能效率. 因此, 基于反铁电性, HfO_2 基铁电材料可以应用于能量存储和固态冷却等方面^[21,22]. 此外, HfO_2 基铁电材料在压电领域也具有应用前景. 例如 20 nm 厚的 $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ 薄膜在外电场作用下显示较大应变, 从而驱动微纳米级器件, 可以应用于高度集成的纳米机电系统和传感器件^[23].

2 HfO_2 基薄膜的制备与晶相结构

如图 2 所示, HfO_2 的相结构主要有单斜相 (m 相)、四方相 (t 相)、立方相 (c 相)、正交相 (o 相) 和菱方相 (r 相), 其中 oIII 相和 r 是铁电相^[8,24–26]. HfO_2 的基态为 m 相 (图 2(a)), 其空间群为 $P2_1/c$, 自由能较低因而相对稳定. m 相在 1770 °C 时转变为空间群为 $P4_2/nmc$ 的 t 相 (图 2(b)), t 相容许 HfO_2 基薄膜中存在反铁电性^[19]. t 相在 2550 °C 以上转变为 c 相 (图 2(c)), 其空间群为 $Fm\bar{3}m$ ^[24,25]. 正交 oI 相 (图 2(d), $Pbca$) 和正交 oII 相 ($Pnma$) 是中心对称的非极性相, 它们分别在压力为 4 GPa 和 14.5 GPa 的条件下稳定存在^[25].

在 HfO_2 基薄膜所有可能的晶体结构中, oIII 相 (图 2(e) 和图 2(f)) 是最常见的非中心对称极性相. oIII 相由四方晶顶角的 Hf^{4+} 阳离子和四面体间隙位的 O^{2-} 阴离子组成, O^{2-} 阴离子沿 c 轴上下运动, 导致 O^{2-} 和 Hf^{4+} 离子沿 c 轴方向的正负电荷中心不重合, 从而 HfO_2 在 c 轴方向具有极性. 与 t 相比, oIII 相的 a 和 b 方向受到约束, c 方向由于其热膨胀系数的变化而被拉长^[27]. oIII 相是亚稳相, 必须施加外部应力或利用其他策略来获得亚稳态 oIII 相. 铁电相可以通过多种方法来诱导, 如元素掺杂、应力调控和表面能效应^[28,29]. 此外, Wei 等^[26] 还报道了在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 基底上用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 制备的外延应变的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电薄膜中, $2\theta = 27.13^\circ$ 的 X 射线衍射峰来源于菱方相 (r 相, $R3m$) 的铁电相. Nukala 等^[30] 发现 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜中共同存在 r 相与 oIII 相两种铁电相.

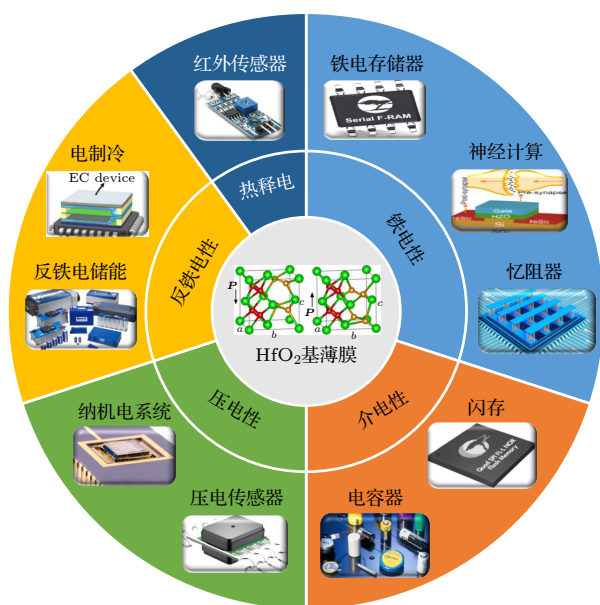


图 1 HfO_2 基薄膜可以具有优异的铁电、压电、介电、反铁电和热释电性, 在很多领域具有广泛的应用前景

Fig. 1. HfO_2 based films exhibit excellent ferroelectric, piezoelectric, dielectric, antiferroelectric and pyroelectric properties, so they have wide application prospects in many fields.

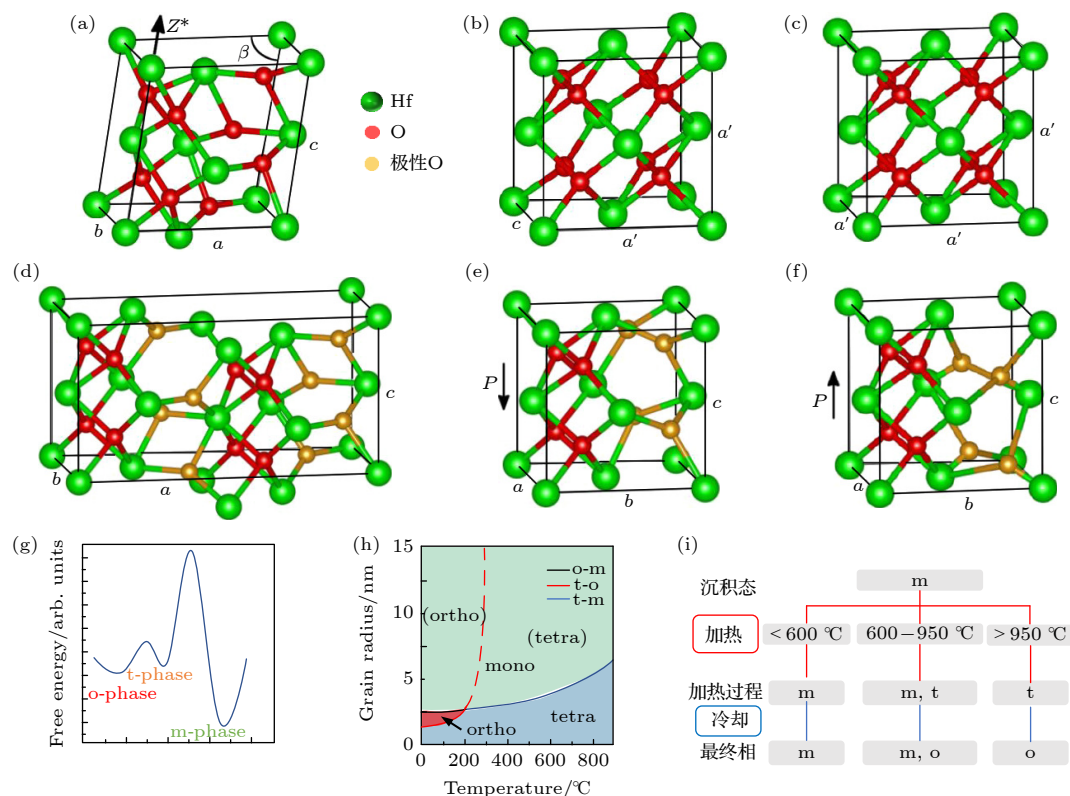


图 2 (a)–(f) HfO_2 晶体结构示意图, 其中 (a) m 相, (b) t 相, (c) c 相, (d) oI 相^[24] 以及 (e) 极化向下和 (f) 极化向上的 oIII 相; (g) $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的自由能曲线; (h) 不同晶粒尺寸的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜在不同温度下的相图^[33]; (i) $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$ 热处理过程中的相变流程图^[36]

Fig. 2. Crystal structures of HfO_2 with (a) m phase, (b) t phase, (c) c phase, (d) oI phase^[24], oIII phase with (e) downward polarization and (f) upward polarization; (g) free energy curve of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films; (h) phase diagrams of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films with different grain sizes at different temperatures^[33]; (i) phase evolution during $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$ heat treatment^[36].

如图 2(g) 的自由能曲线所示, oIII 相在常温常压下自由能不是最低, 它属于亚稳相, 如何诱导和调控该亚稳相是当前研究的热点. Materlik 等^[24] 根据密度泛函计算, 发现通过调控 HfO_2 薄膜的表面能可以让 oIII 铁电相的热力学稳定. 在没有应变的情况下, 10 nm 的 HfO_2 薄膜具有良好的铁电性, 当薄膜厚度增加到 14 nm 以上时, 铁电性减弱. Park 等^[31] 的实验也具有类似的结果. 他们采用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 法在 TiN/Si 基底上制备 $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 薄膜, 薄膜厚度为 9.2—29.2 nm, 实验结果表明, $\text{Hf}_{0.57}\text{Zr}_{0.43}\text{O}_2$ 组分的 $2P_r$ 值较大, 当薄膜厚度大于 24.2 nm 时, 剩余极化强度 P_r 迅速减小. Batra 等^[32] 通过计算发现应变可以稳定 oIII 相.

随后, 研究人员提出了描述相变和晶相间势垒的动力学模型, 这可以解释 HfO_2 薄膜的相变规律. Park 等^[33] 通过研究 9.2 nm 厚的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜, 发现在薄膜的结晶和冷却的相变过程中, 不同

的相具有不同的势垒. 图 2(h) 是不同晶粒尺寸的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜在不同温度下的相图, 其中 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜沉积膜为非晶态. 当温度升高到 600 °C 时, t 相的自由能减小, 这是因为 t 相的熵比 m 相和 oIII 相低. 在 600 °C 退火 1 min 后, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜晶粒呈柱状生长, 此时 m 相成为热力学稳定相. Park 等^[34] 通过相变理论计算发现, t 相和 m 相的势垒为 223—262 meV/晶胞, 它们之间难以发生相变; t 相和 oIII 相的势垒为 22—31 meV/晶胞, 因此 t 相有可能转变为 oIII 相. 由于 t 相向 m 相转变的势垒较大, 抑制了相变, 只有退火温度和保温时间足够高和足够长时, 有足够的热能来补偿相变的大驱动力, t 相才能顺利形成 m 相. 因此较短的热处理时间, 能够抑制 t 相到 m 相的转变, 促进 oIII 相的形成^[35].

Mimura 等^[36] 用 PLD 技术在 (111)ITO/(111)YSZ (掺钇氧化锆) 单晶上高温生长了厚度为 15 nm 的 $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$ 薄膜. 如图 2(i) 所示, 当薄

膜热处理温度低于 600 °C 时, 沉积的薄膜一直为 m 相. 而当热处理温度在 600—950 °C 时, 部分的 m 相转变为 t 相, 而在冷却至室温时形成 m 相和 oIII 相的混合物, 当热处理温度大于 950 °C 时, 初始存在的 m 相完全转变为 t 相, 然后转变为 oIII 相. 因此, 控制热处理过程的动力学路径可以促进 t 相转变为 oIII 相, 能够帮助获得更加理想的 HfO₂ 基薄膜. 这些结果表明, 高温和快速的热处理过程, 都能够促进 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜中 oIII 相产生.

3 HfO₂ 基薄膜的铁电性调控

3.1 元素掺杂和缺陷调控

金属掺杂和非金属杂质掺杂都可以在 HfO₂ 基薄膜中诱导产生 oIII 铁电相, 表 1 汇总了不同金属和非金属掺杂的 HfO₂ 基薄膜及其铁电性能 (表 1 中 physical vapor deposition, PVD 即物理气相沉积; plasma enhanced atomic layer deposition system, PEALD 即等离子增强原子层沉积; chemical solution deposition, CSD 即化学溶液沉积). 金属掺杂元素包括原子半径小于或大于 Hf 原子半径的元素. 原子半径较小的掺杂剂可以减小 HfO₂ 基薄膜中金属-氧键长, 增加结构的不对称性, 诱导铁电性和反铁电性. 当 HfO₂ 基薄膜中掺杂原子半径越大, 金属-氧键长越长, 导致结构的非对称性增强, 使得 HfO₂ 基薄膜中产生铁电相. Mueller 等 [20]

通过 ALD 技术制备了 M/Hf_{1-x}Al_xO_{2-δ} (16 nm)/TiN(12 nm)/Si 结构的铁电电容器, 其中 M 代表上电极 Pt 或 Pt/TiN, 并研究了掺杂浓度对薄膜结构和电学性能的影响. X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和相对介电常数 (ϵ_r) 测量的结果表明, 随着 Al 含量的增加, Hf_xAl_{1-x}O₂ 薄膜发生了从 m 相到 oIII 相, 最后到 t 相的相变. 当 Hf_{1-x}Al_xO_{2-δ} 中 Al 掺杂浓度在 3.1 mol%—11.4 mol% 范围内时, 获得了较高的 P_r 值.

与 Hf_{1-x}Al_xO_{2-δ} 薄膜类似, Hf_{1-x}Zr_xO₂ 薄膜也有相似的结构和性能演变规律 [19,47]. 因为 Zr 具有与 Hf 的无限固溶性并且 Hf_{1-x}Zr_xO₂ 有较低的晶化温度, 所以 Zr 是一种很有吸引力的掺杂元素. Müller 等 [19] 利用 ALD 方法制备了 W/TiN(10 nm)/Hf_{1-x}Zr_xO₂(9 nm)/TiN(10 nm)/Si 结构的电容器, 并通过测量电滞回线 (P - E) 详细研究了不同 Zr 元素掺杂量对 Hf_{1-x}Zr_xO₂ 薄膜中铁电性和反铁电性的影响. 如图 3(a) 所示, 随着 Zr 含量的增加, Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜呈现出良好的铁电性, 其 P_r 值达到 17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 当 Zr 含量进一步增加, 在 Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂ 薄膜中表现出反铁电性. Hf_{1-x}Zr_xO₂ 薄膜在 10 kHz 下的相对介电常数 ϵ_r 随 Zr 含量的增加而增加, m 相的 $\epsilon_r \sim 25$, oIII 铁电相的 $\epsilon_r \sim 30$, t 相的 $\epsilon_r \sim 35$ [19,20]. Park 等 [47] 详细研究了 Hf_{1-x}Zr_xO₂ 固溶体的相图, 通过控制 Hf_{1-x}Zr_xO₂ 薄膜中 Hf/Zr 的比以及薄膜厚度, 最终得到了稳定的 oIII 铁电相. 另外,

表 1 常见 HfO₂ 基铁电薄膜的制备条件和铁电性能汇总

Table 1. Summary of preparation conditions and ferroelectric properties of common HfO₂-based ferroelectric films.

掺杂元素	掺杂浓度	结构	沉积方法	薄膜厚度/nm	沉积温度/°C	退火	电场/(MV·cm ⁻¹)	2P _r /($\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$)	2E _c / (MV·cm ⁻¹)	极化翻转次数/cycle
Si ^[37]	4.4 mol%	TiN/Si:HfO ₂ /TiN	ALD	9	N/A	800 °C, N ₂	4.5	48	1.74	N/A
Zr ^[38]	50 at%	W/Zr:HfO ₂ /W	ALD	10	250	700 °C, N ₂ , 5 s	3.5	65	2.4	10 ⁴ at 3.0 MV cm ⁻¹
Y ^[28]	5.2 mol%	TiN/Y:HfO ₂ /TiN	ALD	10	N/A	600 °C, N ₂ , 20 s	4.5	48	2.4	N/A
Gd ^[39]	3.4 cat%	TaN/Gd:HfO ₂ /TaN	ALD	10	300	800 °C, N ₂ , 20 s	—	70	N/A	10 ⁵ at 4.0 MV cm ⁻¹
Al ^[40]	6.4 mol%	W/TiN/Al:HfO ₂ /Si	ALD	10	280	700 °C, N ₂ , 10 s	8	100	9.5	10 ⁶ at 8.0 MV cm ⁻¹
La ^[41]	10.0 cat%	TiN/La:HfO ₂ /TiN	ALD	12	280	800 °C, N ₂ , 20 s	4.5	55	2.8	5×10 ⁵ at 4 MV cm ⁻¹
Sr ^[42]	9.9 mol%	TiN/Sr:HfO ₂ /TiN	ALD	10	300	800 °C, N ₂ , 20 s	3.5	46	~3.2	10 ⁶ at 3.0 MV cm ⁻¹
Ta ^[43]	16 at%	Pt/Ta:HfO ₂ /Pt/Ti	PVD	60	500	No anneal	1.25	106	1.6	10 ⁷ at 0.8 MV cm ⁻¹
非掺杂 ^[44]	N/A	TiN/HfO ₂ /TiN	PEALD	8	N/A	600 °C, Ar, 30 s	3.125	26	2.4	>10 ⁸ at 2.5 MV cm ⁻¹
对照 ^[45]		Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃	PLD	500	650	650 °C, O ₂ , 15 min	N/A	151	0.14	1×10 ¹⁰
对照 ^[46]		BiFeO ₃	CSD	525	N/A	650 °C, N ₂	N/A	142	1.0	10 ⁶ at 0.4 MV cm ⁻¹

$\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ [48–51] 和 $\text{Hf}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 薄膜体系中 [52–54] 也存在与 $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 薄膜相似的相变过程. HfO_2 基反铁电薄膜具有接近零的 P_r 和较大的饱和极化 P_s , 其中 2.0 mol% La 掺杂的 $\text{W}/\text{TiN}(20\text{ nm})/\text{Hf}_{0.49}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.49}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{TiN}(20\text{ nm})/\text{SiO}_2(100\text{ nm})/\text{Si}$ 薄膜具有 $49\text{ J}/\text{cm}^3$ 的高储能密度和 70% 的储能效率, 可望应用于超级电容器 [54,55].

Müller 等 [28] 通过 ALD 制备 $\text{M}/\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}(10\text{ nm})/\text{TiN}(18\text{ nm})/\text{Si}$ 薄膜并研究了 Y 掺杂浓度对 $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜性能的影响, 其中 Y 掺杂量范围为 2.3 mol%—12.3 mol%, M 分别为 Pt 和 Pt/TiN(4 nm). 如图 3(b) 所示, $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜经过沉积后退火 (post-deposition anneal, PDA) 热处理之后, 其铁电性能的变化趋势与 $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 类似, 随着掺杂浓度的增加 P_r 先增大后减小, 但 Y 掺杂的 P_r 值更低, 这与热处理过程中 TiN 上电极的应力有关 [56]. 当 Y 的掺杂量为 5.2 mol% 时, $\text{Hf}_{0.948}\text{Y}_{0.052}\text{O}_2$ 薄膜的 P_r 值提高到 $24\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 当 Y 的

掺杂量为 12.3 mol% 时, $\text{Hf}_{0.877}\text{Y}_{0.123}\text{O}_2$ 薄膜的 P_r 下降到接近零. 尽管如此, 在这个体系中没有出现铁电-反铁电相变.

HfO_2 基薄膜铁电性与掺杂剂的原子半径和掺杂剂含量之间有着密切的关系. 由于掺杂剂与 Hf 的离子半径不同, 以及掺杂薄膜中金属原子与氧原子之间的键长不同, 导致掺杂后的 HfO_2 基薄膜的晶体结构对称性发生改变 [57,58]. 如图 3(c) 所示, 在大多数情况下, $\text{Hf}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ 或 Sr) 铁电薄膜适合的元素掺杂量为 3 mol%—6 mol%, 其 P_r 值范围一般在 $15\text{--}25\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 对于半径小于 Hf 的掺杂物通常具有较宽的掺杂范围 (如: Al, 0—10 mol%; Si, 2 mol%—5 mol%). 在高掺杂情况下, HfO_2 基薄膜中可出现稳定的 t 相甚至出现反铁电性 [18]. 而对于半径大于 Hf 的掺杂物 (如 Y, La, Sr, Gd), 掺杂量范围通常较窄, 且随着掺杂浓度的增加, 可以观察到从 m 相到 oIII 相, 再到 c 相的相变过程. 例如, $\text{Hf}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 在低 La 掺

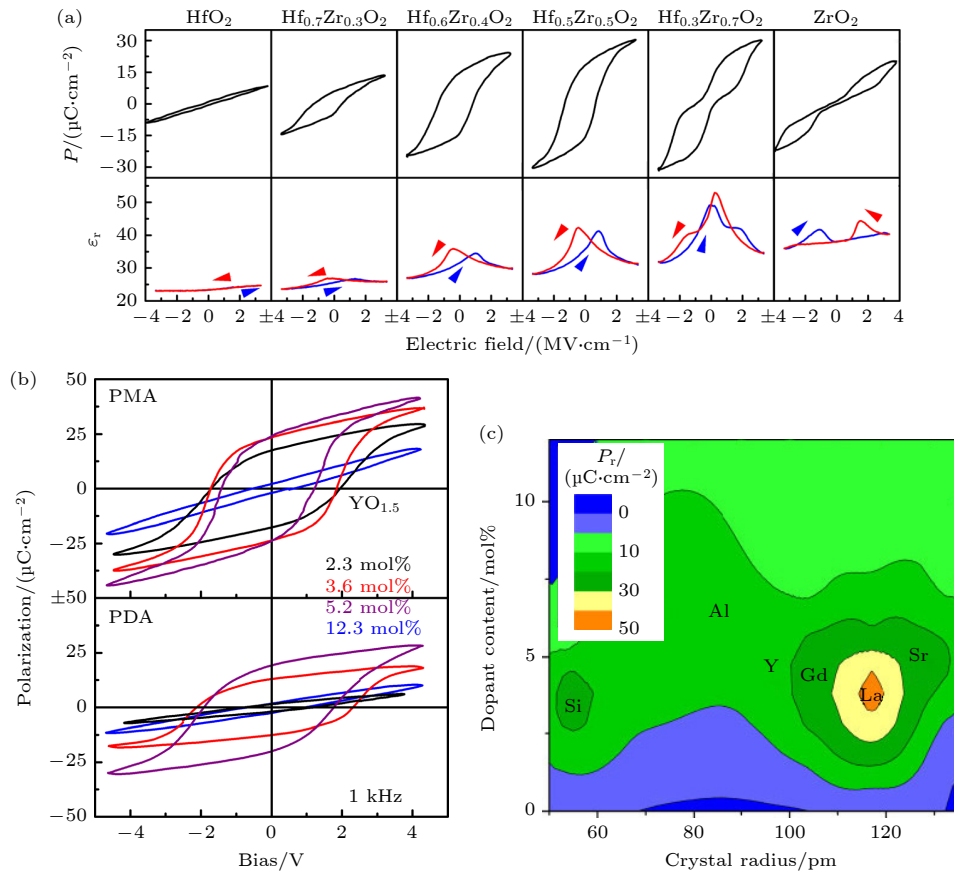


图 3 (a) $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 薄膜的 P - E 和 ϵ_r - E 曲线 [19]; (b) $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜的 P - V 曲线 [28]; (c) $\text{Hf}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ 或 Sr) 薄膜的 P_r 值随晶体半径和 A 掺杂量变化的等值线图 [18]

Fig. 3. (a) P - E and ϵ_r - E curve of $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ films [19]; (b) P - V curves of $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ films [28]; (c) contour plot of the P_r of $\text{Hf}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ and Sr) as a function of crystal radius and dopant content [18].

杂浓度下主要为 *m* 相,但随着 La 掺杂浓度的增加, *m* 相会向 *o*III 相和 *c* 相转变. Schenk 等^[42] 首先用 ALD 法制备了 Pt(50 nm)/TiN(12 nm)/Hf_{1-x}Sr_xO₂ (10 nm)/TiN(10 nm)/Si 薄膜, SrO 掺杂浓度范围为 0—22 mol%, 在 SrO 掺杂浓度为 9.9 mol% 时得到较大的 *P_r* 值 (23 μC/cm²). 由于 Sr 的半径较大 (200 pm), 导致 Hf_{1-x}Sr_xO₂ 薄膜的矫顽场要比其他 HfO₂ 基体系大得多. 另外, Ba^[59]、Ca^[60]、Gd^[61,62] 以及 Lu^[63] 等元素也能在 HfO₂ 基薄膜中诱导出铁电性.

除上述金属掺杂外, 非金属掺杂元素如 N, C, H 等也能使得 HfO₂ 基薄膜中产生铁电性^[64–66]. Kim 等^[65] 通过 ALD 制备 Pt(30 nm)/TiN(5 nm)/HfO₂(9 nm)/TiN(50 nm)/Ti(5 nm)/SiO₂(100 nm)/Si 薄膜, 研究了沉积温度对纯 HfO₂ 薄膜铁电性的影响, 在 220 °C 的沉积温度下, HfO₂ 薄膜具有较强的铁电性. 铁电性的产生是因为 HfO₂ 薄膜制备过程中, 由于前驱体的不完全分解, 导致薄膜中有残余碳掺杂. 残余碳能够抑制 HfO₂ 薄膜晶粒的横向生长, 从而促进铁电 *o*III 相的形成. 当沉积温度升高到 240 °C 或更高时, 薄膜中残留的碳掺杂不足时, HfO₂ 薄膜不再具有铁电性.

含氢气氛的退火是半导体工艺的重要环节, 需要研究氢气退火对 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜的铁电性的影响. Park 等^[66] 通过 ALD 制备 M/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂(10 nm)/TiN/Si 薄膜, 其中 M 为上电极 Pt(80 nm) 或 Pt(60 nm)/TiN(20 nm), 采用不同电极的 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜在 H₂ 气氛下退火之后, Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜的 *P_r* 值略有下降. 此外, Oh 等^[67] 发现经过高压 H₂ 退火后, H⁺ 离子等正电荷可以引起 Hf_{1-x}Al_xO_{2-δ} 薄膜的界面层钝化, 极化反转循环次数由 10⁵ 个周期增长到高于 10⁹ 个周期, 由此可见高压 H₂ 退火可以提高 W/Hf_{1-x}Al_xO_{2-δ} (15 nm)/Si 薄膜的抗疲劳特性.

氧空位也是诱导 HfO₂ 基薄膜中铁电性的主要原因之一. 在溅射制造的 Hf_{1-x}Zr_xO₂ 薄膜中, 缺氧气氛可以抑制晶粒的长大和 *m* 相的形成, 从而提高薄膜的铁电性. 当掺杂物的价态与 Hf 不同时, 氧空位的引入会导致晶体结构的不对称, 并导致 HfO_{2-x} 基薄膜铁电性的出现. Zhou 等^[68] 在 2×2×2 超晶胞中引入氧空位, 计算发现适当地引入氧空位可以增加 *m* 相向 *o*III 相转变的概率^[64]. 氧空位通过破坏 HfO_{2-x} 基薄膜晶体结构的对称性, 使

得 *t* 相和 *o*III 相之间的势垒降低, *t* 相更容易转变为 *o*III 相. 另外, 在氧空位和其他杂质的共同作用下, HfO₂ 基薄膜更容易从 *m* 相转变到 *o*III 相. Xu 等^[69] 报道了少量 N 掺杂 (0.34 mol%) 时, 氧空位通过构建 Hf—N 和 N—O 共价键来稳定铁电 *o*III 相, 显著提高 HfO₂ 基薄膜的铁电性能, 但过掺 (>1 mol%) 会减弱极化.

3.2 应力调控 HfO₂ 基薄膜的铁电性

除了元素掺杂和缺陷调控, 应力调控也可以提高 HfO₂ 基薄膜的铁电性能. 在 *t* 相到 *m* 相的相变过程中, 同时伴随着体积膨胀^[70]. 因此, 基底和电极对 HfO₂ 基薄膜施加的机械应力能够抑制比 *o*III 相体积更大的 *m* 相的形成, 从而影响到 HfO₂ 基薄膜的相变过程. Böschke 等^[8] 和 Müller 等^[28] 的研究结果表明, 在无 TiN 电极的情况下, HfO₂ 基薄膜的 *P_r* 要比采用 TiN 上电极的薄膜较低. 因此通过利用来自上、下电极或下衬底的机械应力的加持作用, 可达到稳定 HfO₂ 基薄膜中铁电 *o*III 相的目的.

TiN 电极广泛应用于金属-绝缘体-金属 (metal-insulator-metal, MIM) 结构 HfO₂ 基电容器的制备. Lomenzo 等^[56] 用 ALD 制备了 TiN(10 nm)/Hf_{1-x}Si_xO₂(10 nm)/SiO₂(2 nm)/Si 电容器, 其 *P_r* 值高达 22 μC/cm². Kim 等^[71] 对 TiN(45/90/180 nm)/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂(10 nm)/TiN(90 nm)/SiO₂(100 nm)/Si 样品的铁电性能进行了研究. 在 TiN/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 退火后再生长 TiN 上电极, 薄膜无铁电性. 如图 4(a) 所示, 在生长 TiN 上电极后再对 TiN/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN 进行 400 °C 退火, 薄膜具有明显的铁电性, *P_r* 值为 24 μC/cm². TiN 电极在热处理过程中电极对 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜有张应力, 导致 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜的晶体结构 *a* 轴压缩和 *c* 轴伸长, 形成了非对称的 *o*III 相. 如图 4(b) 所示, TiN/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN 电容器的 *P_r* 值随 TiN 上电极厚度 (45—180 nm) 的增加而增大. 伴随 TiN 电极厚度的增加, Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜的拉伸应变也随之增加, 使得其铁电性得到改善. Schroeder 等^[41] 采用 ALD 和 PVD 制备 TiN(12 nm)/Hf_{1-x}La_xO₂(12 nm)/TiN(12 nm), La 掺杂浓度 4.4 cat%—34 cat%, 计算得到薄膜的面内方向的张应力为 2 GPa. 除 TiN 电极外, TaN 也可以为 HfO₂ 基薄膜提供较大的面内张应力, Ta—O 键可以在界面区域聚集, 使得 HfO₂ 基薄膜出现非对称铁电性^[72].

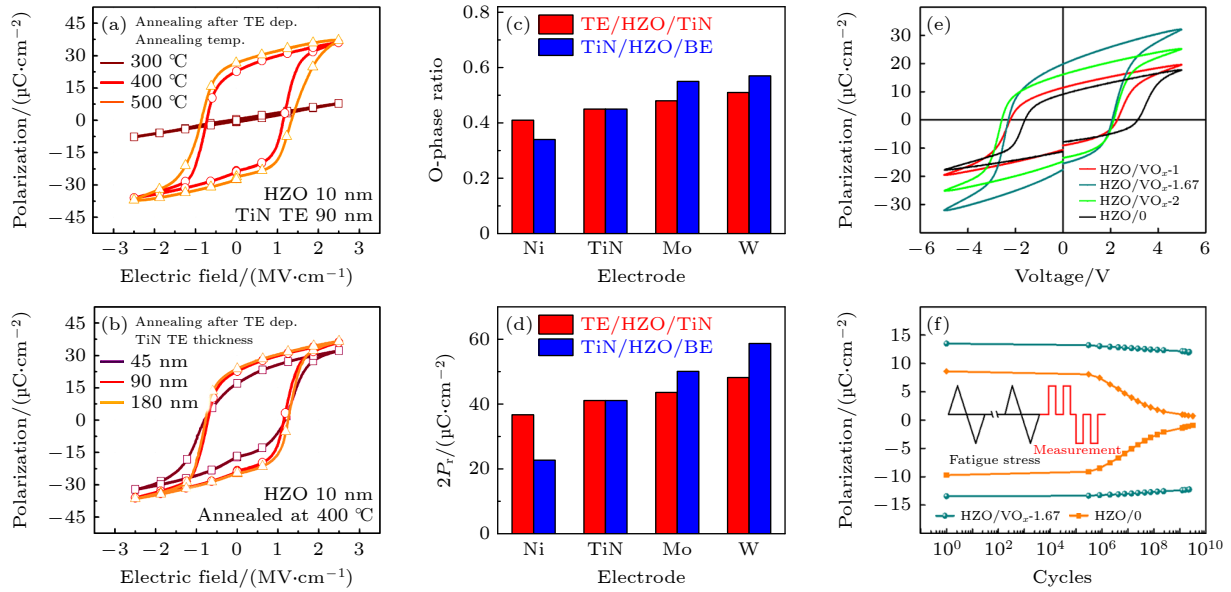


图 4 (a) 退火温度为 300—500 °C 时 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的 P - E 曲线; (b) TiN 电极的厚度为 45—180 nm 时 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的 P - E 曲线^[71]; (c) 不同电极的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的 ϕ 相比比例; (d) 不同电极的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的 $2P_r$ 值^[74]; (e), (f) 有无 VO_x 上电极的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的 P - V 曲线和不同次数铁电极化翻转后的 P_r ^[76]

Fig. 4. P - E curves of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ film at (a) 300–500 °C annealing temperatures or with (b) 45–180 nm thick TiN electrode^[71]. (c) ϕ -phase ratio and (d) $2P_r$ of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ with different electrodes^[74]. (e) P - E curves of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ film with or without VO_x top electrode^[76]. (f) P_r values of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ film with or without VO_x top electrode after different polarization switching cycles^[76].

在 HfO_2 基薄膜中, W, Ni, Mo 等金属上电极可以改善 HfO_2 基薄膜的铁电性能. Karbasian 等^[73] 采用 ALD 和溅射制备了 $\text{M}(10\text{ nm})/\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{SiO}_2(2\text{ nm})/\text{Si}$, M 为上电极 W 或 TiN, 研究了不同上电极对 $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜的铁电性的影响, 发现 W 上电极的 $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜的 P_r 达到 $23\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 要高于 TiN 为上电极的薄膜的 P_r 值 $12\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. N 是氧空位形成的催化剂, 但 W 在薄膜中的扩散很小. W 电极诱导的较大机械应力有助于 $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 中铁电性的提高. Lee 等^[74] 研究了 Ni, TiN, Mo 和 W 电极用作 $\text{TE}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{TiN}$ 的上电极和 $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{BE}$ 的下电极时这两种结构的 ϕ 相比比例和 P_r 的影响, 其中 TE 代表顶电极, BE 代表底电极, 如图 4(c) 和图 4(d) 所示. 研究发现, 采用不同电极的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜获得的 ϕ 相比比例和 P_r 不同. 此外, 采用 W 电极时在 $\text{TE}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{TiN}$ 结构和 $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{BE}$ 结构均获得了最高的 ϕ III 相比比例和 P_r 值. 所有薄膜样品均经过退火处理. 例如, $\text{W}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{TiN}$ 电容器的 P_r 值达到 $24.1\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{TiN}$ 电容器的 P_r 值为 $20.6\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 通过残余应力测试仪测定不同电极 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜

中的应力, W 电极在退火过程中对薄膜产生更高的张应力, 这种性能差异是因为 W 电极的热膨胀系数 ($4.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 比 TiN 电极的系数 ($9.4\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 低, 使得 W 电极诱导的较大张应力, 有助于诱导 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 中 ϕ III 相的产生, 从而提高 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的铁电性^[74]. 此外, 同种电极材料用于顶电极和底电极时 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 获得的 ϕ III 相比比例和 P_r 也不相等. 界面死层通常在 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 沉积过程中形成, 底电极的界面死层和机械应力对铁电薄膜都有影响, 而顶电极对 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电性的影响来源于机械应力. 与顶电极相比, 底电极对 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的铁电性的影响更大. 虽然 Pt, Ir, Al 和 Ru 等金属电极也受到关注^[75], 由于它们的热膨胀系数较大, 它们对 $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 薄膜几乎没有夹持作用.

另外, VO_x 和 RuO_2 电极也可以帮助稳定 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的 ϕ III 铁电相. 如图 4(e) 和图 4(f) 所示, Zhang 等^[76] 采用 ALD 制备了 $\text{Cu}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 电容器和 $\text{Cu}/\text{VO}_x/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 电容器, 具有 VO_x 电极的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的铁电性能大幅度提高, 矫顽场 E_c 仅为 $1.09\text{ MV}/\text{cm}$, P_r 值高达 $18.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 铁电极化经过 10^9 次翻转之后其数值仅仅衰减了约 10.9%. 此外, RuO_2 也可以作为 HfO_2 基薄膜的氧化物上电极. Goh 等^[77]

采用ALD制备了 $\text{RuO}_2/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{RuO}_2$ 电容器,其铁电极化翻转疲劳次数可超过 10^8 次. Zhang等[78]通过ALD制备 $\text{SrRuO}_3(30\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7(20\text{ nm})/\text{YSZ}$ 薄膜,在 $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 底电极上外延的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜厚度为5—50 nm. 当 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜厚度为7.5 nm, P_r 值高达 $30\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 当 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜厚30 nm时, P_r 值仍达到 $10\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

衬底是决定薄膜生长方向的关键. 因为衬底和薄膜的晶体取向、晶格参数、热膨胀系数等参数存在差异,所以衬底对薄膜的性能有很大的影响. Shiraiishi等[79]研究了Si, SiO_2 和 CaF_2 衬底上产生的应力对 $\text{Pt}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(17\text{ nm})/\text{Pt}$ 薄膜铁电性的影响. 随着衬底热膨胀系数的增加, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的XRD谱图中 30° 附近的衍射峰向更高的角度移动. 在 CaF_2 衬底上的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜是顺电相, 当使用热膨胀系数较低的 SiO_2 衬底时, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜在面内张应力作用下具有铁电性. 将TiN电极与 SiO_2 衬底结合, 由于拉应力的贡献, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜具有较强的铁电性.

掺钇氧化锆(YSZ)因其具有类似立方萤石的结构和接近 HfO_2 的晶格常数(YSZ, $a = 5.12\text{ }\text{\AA}$; o- HfO_2 , $a = 5.24\text{ }\text{\AA}$) [80]而常作为 HfO_2 基薄膜的外延衬底. Li等[80]采用TiN为底电极, 在不同取向的YSZ衬底上制备了外延 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜. 由于 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/(111)\text{TiN}/(100)\text{YSZ}$ 薄膜受到面外方向的压应力, 在 $(111)\text{TiN}/(100)\text{YSZ}$ 衬底上外延生长 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜更容易形成oIII相(111). Katayama等[81]采用PLD技术在 $(111)\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$ 和 $\text{ITO}(30\text{ nm})/(111)\text{YSZ}$ 基底上生长了 $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$ 外延薄膜. 由于 $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$ (3.653 $\text{\AA}$)和ITO (3.594 $\text{\AA}$)之间的晶格失配比Pt (2.774 $\text{\AA}$)和 $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$ 之间的晶格失配小得多, 在ITO/YSZ衬底上生长的 $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$ 具有更强的铁电性.

为了进一步提高 HfO_2 基薄膜的铁电性、稳定性和可靠性, 学者们还采用了低缺陷浓度的单晶衬底, 包括 SrTiO_3 、单晶Si和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(\text{LSMO})$ 衬底 [82,83]. Li等[84]通过微调不同取向的0.7 mol% Nb掺杂的 $\text{SrTiO}_3(\text{NSTO})$ 衬底, 研究 $\text{Cr}(10\text{ }\mu\text{m})/\text{Au}(30\text{ }\mu\text{m})/\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2(1.5\text{—}15\text{ nm})/\text{NSTO}$ 薄膜的电学性质. XRD结果表明, $\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2$ 薄膜可以在(001)NSTO衬底上外延生长, 衬底与

HfO_2 基薄膜间较大的晶格失配可以在动力学上控制相变时的结构, 并使得Hf的吸附作用和O的扩散作用增强 [85]. 不同厚度的 $\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2$ 薄膜的 P_r 值为8—32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r 值随薄膜厚度的增加先增加后减小. 因为随着 $\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2$ 薄膜厚度的增加, 出现衍射峰的分裂, 使得薄膜的界面应变减小. 另外, Lyu等[86]报道了外延生长的 $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(9\text{ nm})/\text{LSMO}(25\text{ nm})/\text{SrTiO}_3$ 薄膜的 P_r 值为20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 没有出现唤醒过程, 且保持时间达到10年以上. 另外, Lyu等[87]利用PLD外延生长的 $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(7.7\text{ nm})/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(26\text{ nm})/(001)\text{Si}$ 薄膜的 P_r 值达到了34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Cheema等[88]利用ALD技术成功地制备了超薄的 $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2(1\text{ nm})/\text{SiO}_2(2\text{ nm})/\text{Si}$ 薄膜, SiO_2 层可以为铁电oIII的形成提供压应力, $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜具有较好的铁电性 [79]. 此外, Xu等[89]利用激光二极管加热浮动区技术制备了 $\text{Hf}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$, 其超快的加热和冷却过程稳定了其铁电性能.

Estandia等[90]在一系列单晶衬底(MgO , NdScO_3 , TbScO_3 , SrTiO_3 和 GdScO_3 等)基底上生长了 $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(9.5\text{ nm})/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(25\text{ nm})$ 薄膜, 研究了外延应力与 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜铁电性的关系. 由于衬底的晶格参数不同, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜受到衬底的约束也不同, 通常在晶格参数较大的衬底上生长的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的oIII相强度较强. 在 TbScO_3 和 GdScO_3 衬底上制备的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的 P_r 值可达到25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 另外, 沉积过程中的沉积温度、氧压、膜厚对机械应变也有一定的影响, 从而对铁电性起到一定的调节作用 [91].

虽然 HfO_2 基薄膜的研究取得了很大的进展, 但所有的薄膜都呈现出多晶结构. 通过选择合适的电极来提高薄膜的张应力, 采用具有取向的衬底或单晶衬底来制备织构薄膜, 可以使 HfO_2 基薄膜具有较高的铁电性. 因此, 在制备 HfO_2 基薄膜时, 选择外延衬底和限制膜厚度(1—10 nm)的方法, 可以使得薄膜具有高度取向和更好的铁电性.

3.3 表面和界面能调控 HfO_2 基薄膜的铁电性

表面能效应对 HfO_2 基薄膜中oIII相的铁电性能起着重要作用. HfO_2 基薄膜中oIII相的表面

能小于 m 相. 小晶粒具有更高比表面积, $oIII$ 亚稳相与基态 m 相之间的能量差较小, $oIII$ 相更容易在常温常压下稳定存在. 为了得到更多的 $oIII$ 相, 通常选择减小薄膜厚度、构建纳米层状结构、降低退火温度等措施, 来限制晶粒长大以得到 $oIII$ 相^[51,92–94]. 随着薄膜厚度的增加和晶粒尺寸的增大, $oIII$ 相及其铁电性会减弱甚至消失.

Polakowski 等^[14] 提出当 HfO_2 基薄膜中晶粒尺寸较小时, 晶粒表面能的增大有助于提高薄膜的铁电性, 发现 6 nm 厚度的 HfO_2 薄膜的 P_r 为 $10 \mu C/cm^2$. 如图 5(a) 所示, Mittmann 等^[95] 研究了 PVD 法和 ALD 法制备的不同厚度未掺杂 HfO_2 基薄膜的铁电性, 发现 ALD 制备的 HfO_2 的 $2P_r$ 随厚度的增加而减小的速度比 PVD 沉积的 HfO_2 快. 这可能是因为 PVD 沉积 HfO_2 所产生的氧空位和碳等缺陷会降低 $oIII$ 相的自由能, 使 $oIII$ 相能够稳定. 另外, 对于厚度较小的未掺杂 HfO_2 薄膜, 由于薄膜厚度与铁电相的关系, 额外产生的 $oIII$ 相使薄膜表现出较强的铁电稳定性. Liao 等^[96] 利用 ALD 制备 $W(40 \text{ nm})/TiN(20 \text{ nm})/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2(12 \text{ nm})/TiN(40 \text{ nm})/Si$ 电容器, 通过控制 ALD 循环比减小 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 的晶粒半径, 对于平均晶粒尺寸为 13 nm 的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜, 其 P_r 为 $20.5 \mu C/cm^2$,

由此可见小的晶粒尺寸可以得到优良的铁电性. 另外, 通过优化薄膜的单层厚度, 能够实现 HfO_2/ZrO_2 纳米叠层的加速扩散和相变, 从而增强薄膜的铁电性^[97,98]. Shin 和 Son^[99] 发现在直径仅为 7 nm 的 HfO_2 纳米点中依旧具有良好的铁电性. Chen 等^[100] 通过压电力显微镜 (piezoresponse scanning force microscopy, PFM) 表征晶粒尺寸对铁电开关行为的影响, 发现二者存在依赖关系. d_{33} 随晶粒尺寸的增大呈减小趋势, 说明晶粒尺寸越小, 铁电性越强. 因此, HfO_2 基薄膜的铁电性能可以通过调控薄膜厚度和晶粒尺寸来提高.

除减小薄膜厚度外, 也可以通过插入非晶介电层或采用 CSD 方法来防止 HfO_2 基薄膜的晶粒长大. Kim 等^[101] 通过 ALD 制备了 $Pt(30 \text{ nm})/TiN(5 \text{ nm})/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/TiN(50 \text{ nm})/SiO_2/Si$ 电容器. 如图 5(b) 所示, 当 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜厚度从 10 nm 增加到 40 nm 时, 未加入 Al_2O_3 中间层的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 的 P_r 值从 $30.7 \mu C/cm^2$ 降低到 $2.1 \mu C/cm^2$. 如图 5(c) 所示, 对于加入 Al_2O_3 中间插层的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜, 铁电性能保持稳定在较高水平, 中间插层有效地阻止了 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜中晶粒的生长, 从而促进了小晶粒尺寸的极性 $oIII$ 相的形成. 此外, 用 CSD 方法制备的未掺杂 HfO_2

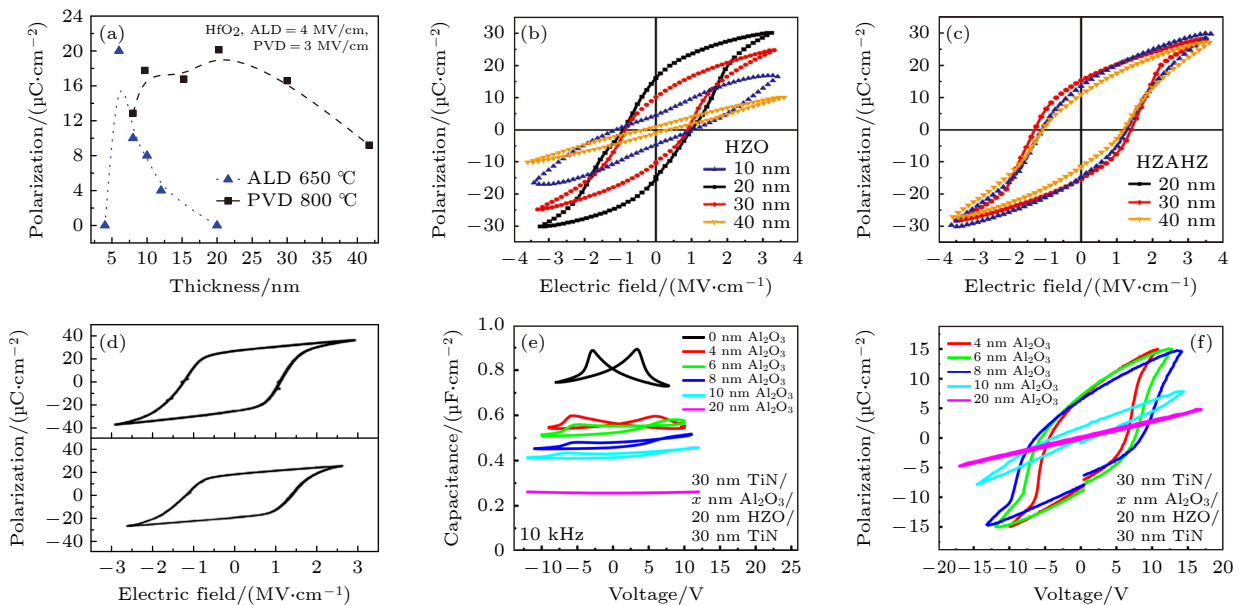


图 5 (a) ALD 和 PVD 制备的 HfO_2 薄膜的 $2P_r$ 与厚度的关系^[95]; (b), (c) 不同膜厚的 (b) $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜和 (c) $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 薄膜的 $P-E$ 曲线^[101]; (d) $4 \times (HfO_2(1 \text{ nm})/ZrO_2(1 \text{ nm}))$ 薄膜和 8 nm $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 固溶体薄膜的 $P-E$ 曲线^[107]; (e), (f) $Al_2O_3/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (20 nm) 双层薄膜随 Al_2O_3 厚度变化的 (e) $C-V$ 和 (f) $P-V$ 曲线^[109]

Fig. 5. (a) Thickness dependence of the $2P_r$ of HfO_2 films prepared by ALD and PVD^[95]. $P-E$ curves of the (b) $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films and (c) $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films with various thicknesses^[101]. (d) $P-E$ curves of $HfO_2(1 \text{ nm})/ZrO_2(1 \text{ nm}) \times 4$ nanolaminates and the $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ solid solution^[107]. (e) $C-V$ and (f) $P-V$ curves of $Al_2O_3/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ with different Al_2O_3 thicknesses^[109].

薄膜厚度在 34—136 nm 范围内都表现出明显的铁电性, 其中 Au/TiN/HfO₂(136 nm)/TiN/Si 的薄膜 P_r 值高达 22.56 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 即使薄膜厚度较大, 也能获得较小晶粒尺寸的优良铁电性, 这是因为逐层热处理, 薄膜中的有机物的不完全分解和晶粒生长中断时产生的残余碳, 阻碍了晶粒生长, 使得晶粒的尺寸减小, 表面能增大了, 促进了 oIII 相的生成^[102,103]. CSD 方法也被用于制备其他厚度较大的 HfO₂ 基铁电薄膜, 比如 Hf_{1-x}Ca_xO₂^[60], Hf_{1-x}Sr_xO₂^[104], Hf_{1-x}Pr_xO₂^[105] 和 Hf_{1-x}Y_xO_{2- δ} ^[106].

HfO₂ 基铁电薄膜通常都是多晶多相, 大量的界面和晶界对其铁电性能也有着重要的影响. HfO₂/ZrO₂ 纳米叠层具有结构设计和制备方便等优点, Weeks 等^[107] 利用 ALD 在 SiO₂/Si 衬底上分别制备了 4×(HfO₂(1 nm)/ZrO₂(1 nm)) 和 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (8 nm) 固溶体薄膜, 上下电极分别为 100 nm 和 5 nm 的 TiN 电极, 研究 HfO₂/ZrO₂ 薄膜的铁电性对薄膜厚度和结构变化的关系. 如图 5(d) 所示, 在 285 °C 沉积的 4×(HfO₂(1 nm)/ZrO₂(1 nm)) 薄膜, 薄膜内部原子扩散并生成 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜, 其最大 $2P_r$ 值为 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 高于采用 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 固溶体制备的 8 nm 厚度的 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜 (39 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). 这是由于相邻 HfO₂ 和 ZrO₂ 的界面产生晶格畸变, 单层厚度越小, 晶格畸变越大, 使得薄膜的剩余极化增强^[108]. 此外, 在薄膜结构中采用铁电/介电双层结构也是提高铁电性的常用方法. Si 等^[109] 通过 ALD 制备 TiN(30 nm)/Al₂O₃/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂(20 nm)/TiN(30 nm)/Si 电容器, 研究了 Al₂O₃ 的厚度对 Al₂O₃/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 双层膜的极化开关的作用. 如图 5(e) 和图 5(f) 所示, 在 Al₂O₃/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 双层膜中, 电容器的电容随着 Al₂O₃ 厚度 (4—20 nm) 的增加而减小, 当 Al₂O₃ 厚度达到 20 nm, P - V 曲线的特征电容峰消失, 说明较厚的介电层和铁电层导致薄膜铁电性降低. Wang 等^[110] 通过 ALD 制备了 Au(45 nm)/Al₂O₃(1—4 nm)/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/TiN(170 nm)/SiO₂/Si 电容器, 研究了界面失配引起的应力, 增强了 Al₂O₃/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 双层膜的铁电性能, 当 Al₂O₃ 厚度为 2 nm 时, 薄膜的 P_r 值达到 16.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Chen 等^[111] 也通过增加 Al₂O₃ 介电层的方法实现了界面极化调控, Al₂O₃/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 双层膜的漏电流减小, 其 P_r 值达到 24 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 由于介电层和铁电层的介电常数失配和界面能的不同, 在外电场作用下介电层和铁电层的界面上可以

积累电荷. ZrO₂ 晶仔层对 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜的铁电性也有积极的影响^[112]. 因此, 由于界面效应和表面效应对 HfO₂ 基薄膜的铁电性有重要贡献.

4 HfO₂ 基薄膜的典型器件应用

4.1 1T1C 和 1T 铁电存储器

理想存储器应该具有商业化的 DRAM 那样的高密度, 静态随机存取存储器 (static random access memory, SRAM) 的高运行速度, 并且像闪存 (NAND) 那样在没有电源的情况下依然能保存信息 (即非易失性)^[113]. HfO₂ 基铁电薄膜拥有与 CMOS 工艺兼容及可扩展性强、较低的开关电流、非易失性等诸多优异特性, 该薄膜在超薄厚度下具有较好的铁电性, 有望克服传统铁电材料的尺寸限制带来的挑战. HfO₂ 薄膜具有较大 P_r 、超薄厚度和 CMOS 工艺兼容性好等优点, 在铁电存储器中具有很好的应用前景^[114]. 现阶段基于铁电 HfO₂ 基薄膜的许多应用已经被广泛研究, 其面向存储器应用的 3 种典型结构为 1T1C 型铁电存储器^[115]、1T 型铁电场效应晶体管 (ferroelectric field effect transistor, FeFET)^[116]、具有电极/铁电隧穿层/电极三明治结构的铁电隧道结 (ferroelectric tunneling junction, FTJ)^[117].

如图 6(a) 所示, 1T1C 中的存储单元由 1 个传统的场效应晶体管和 1 个铁电电容器组成, 基于 PZT 等钙钛矿铁电薄膜的 1T1C 存储器已经广泛商业应用. 1T1C 型铁电随机存储器的是通过利用铁电电容器的上/下极化状态的转换而实现数据 1/0 的信息存储功能. 在一个方向上施加超过铁电薄膜的矫顽电压的电压脉冲, 如果铁电薄膜的铁电极化与脉冲电场方向一致, 脉冲电流很小, 说明存储信息为“1”; 如果铁电极化与脉冲电场方向相反, 铁电极化翻转并贡献较大的瞬态脉冲电流, 说明存储信息为“0”. 1T1C 存储器在读取“0”信息之后, 其铁电极化翻转并且存储单元的信息改变为“1”, 这是破坏性读取数据, 因而需要一个反向的电压脉冲将信息重新恢复到“0”, 即需要 2 次电压脉冲才能正确读取信息, 这是 1T1C 存储器的缺点. 虽然如此, 1T1C 存储器由于其简单的工艺设计, 无需考虑铁电薄膜与场效应管中半导体导电沟道的界面和兼容性问题, 其综合性能是目前商用的铁电存储器中最优异的. 先前铁电存储器发展受到钙钛矿

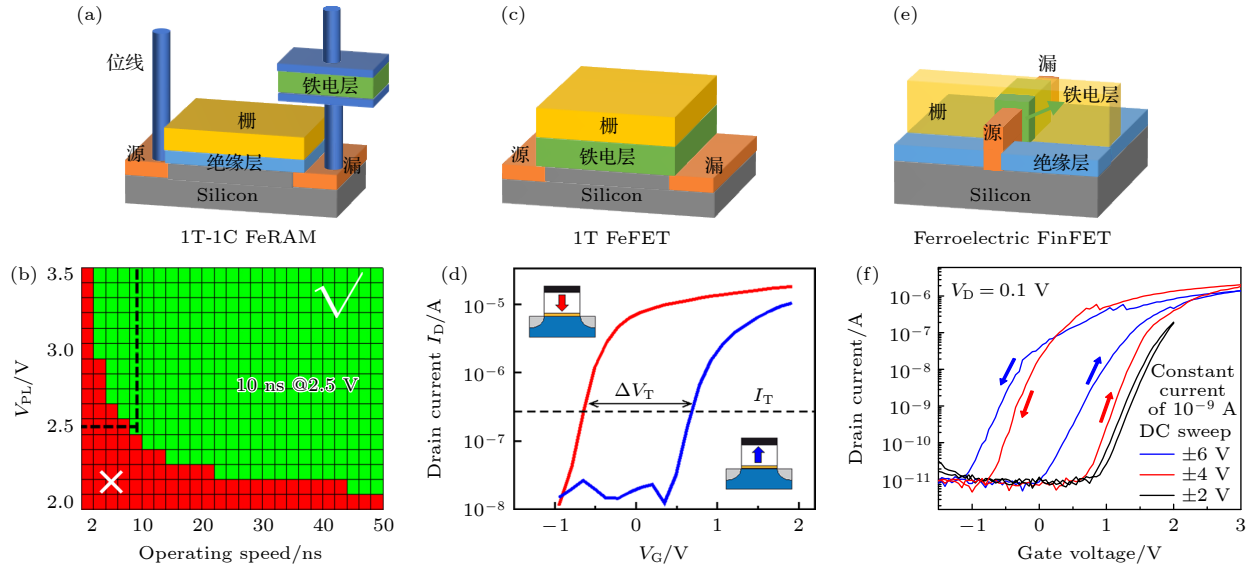


图 6 (a) 1T1C 铁电随机存储器结构示意图; (b) 1T1C 存储器的 SHMOO 图^[121]; (c) 平面型铁电场效应管结构示意图和 (d) 相应器件在上、下铁电极化方向时的转移特性曲线^[122]; (e) 铁电鳍片式场效应管结构示意图; (f) HfO_2 铁电鳍片式场效应管的转移特性曲线^[123]

Fig. 6. (a) Structure diagram and (b) SHMOO plot of a 1T1C ferroelectric random-access memory^[121]; (c) schematic diagram of planar ferroelectric field effect transistor and (d) the transfer characteristic curve of FeFET device with upward and downward polarization^[122]; (e) structure diagram of fin field-effect transistor; (f) the transfer characteristic curve of HfO_2 ferroelectric fin field-effect transistor^[123].

铁电薄膜等材料特性的限制, 生产工艺技术停滞在 130 nm, 集成度较低^[118–120]. HfO_2 基铁电材料展现出优越的性能和潜力, 有望在未来取代钙钛矿铁电材料, 为铁电存储器未来的发展带来新的希望. 图 6(b) 展示了基于 10 nm 厚度 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的 1T1C 铁电存储器的读写电压-时间图 (即 SHMOO 图), 其中 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电电容器 (1C) 尺寸为 $0.4 \mu\text{m}^2$, 测试时间为 1–50 ns, 测试电压为 2.0–3.5 V, 图中绿色和红色分别代表成功和失败. 该存储器件可以在 2.5 V 读写电压下工作, 读写时间小于等于 10 ns^[121].

如图 6(c) 所示, 利用铁电薄膜作为金属-氧化物-半导体 (metal-oxide-semiconductor, MOS) 场效应管栅介质, 可以制备 1T 结构铁电存储器, 其结构与闪存类似, 只是用铁电薄膜作为栅介质材料代替闪存的介电/浮栅/介电三明治结构. 对于 p 型半导体衬底, 当在铁电薄膜栅介质上施加一个正的写入电压时, 沟道表面形成反型层, 在源漏之间形成电流的通道, 对应着器件的写入过程; 当在栅上施加一个负的擦除电压时, 沟道表面形成积累层, 在源漏之间的电流通道被截断, 对应着器件的擦除过程. 在读取过程中, 源漏之间施加一个电压脉冲, 源漏导通即“1”, 源漏之间高电阻为“0”. 与 1T1C 型

铁电随机存储器相比, FeFET 铁电存储器具有两大优势. 首先, 读取过程不涉及铁电极化翻转, 不需要重新写入. 其次, 因为存储单元为单个晶体管, 其在高密度存储方面较 1T1C 型铁电存储器更具有优势. Mulaosmanovic 等^[122] 制备了 $\text{TiN}(8 \text{ nm})/\text{HfO}_2(10 \text{ nm})/\text{SiON}(1.2 \text{ nm})/\text{Si}$ 的 FeFET 铁电存储器. 如图 6(d) 所示, 图中虚线电流值所对应的电压为 V_T , 当施加正的栅极电压时, 极化方向向下, 产生低 V_T 态 (图中红线), 施加反向的栅极电压时, 极化方向向上并表现高的 V_T 态 (图中蓝线), 这 2 个不同且稳定的 V_T 值用于存储二进制信息.

随着芯片集成度越来越高, 需要进一步减小 FeFET 的栅极长度, 这会导致短沟道效应和窄沟道效应等问题, 因此目前 14 nm 沟道长度以下逻辑芯片普遍采用鳍式场效应晶体管 (fin field-effect transistor, FinFET) 结构. 如图 6(e) 是采用铁电薄膜作为栅介质的 FinFET 存储器示意图. 与传统的平面型 MOSFET 结构相比, FinFET 在原本的绝缘衬底上额外增加了一块突起, 称作鳍, 这种鳍形结构增大了栅围绕沟道的面, 可以大幅缩短晶体管的栅长且无须高掺杂沟道, 因此能够有效降低杂质离子散射效应, 提高沟道载流子迁移率. 此外, FinFET 在给定面积条件下具有更高的驱动电流、

更快的速度和更低的漏电,从而可获得更低的功耗. FinFET 器件技术最早由英特尔在 22 nm 工艺节点中采用,随后在 16, 14, 10 和 7 nm 等工艺节点中广泛应用. Ya 等^[123]以 10 nm 的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜为铁电层制备了 FinFET, 栅极长度为 100 nm. 图 6(f) 是该晶体管的转移特征曲线, 其存储窗口为 1.5 V, 在 ± 5 V 下实现 100 ns 的高速擦写, 超过 10^5 次读写循环, 电荷保持时间可达 10^4 s. 上述研究说明 $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (HZO) 铁电薄膜与 FinFET 的制作工艺与先进技术节点完全兼容.

4.2 负电容晶体管

当前, 半导体器件的特征尺寸不断缩小, 芯片的工作温度越来越高, 可靠性和性能降低, 减小晶体管亚阈值摆幅 (subthreshold swing, SS) 是降低集成电路电源电压和功耗的有效方法. SS 是描述器件开关性能的重要参数, 定义为源漏电流每改变一个数量级时栅极电压的改变量. SS 数值越小, 表示栅对沟道的控制能力越强, 即器件的开关性能越好, 同时可以在较小的栅压下得到相同的电流变化, 从而降低器件的功耗. SS 的表达式为

$$SS = \frac{\partial V_G}{\partial \log_{10} I_D} = \frac{\partial V_G}{\partial \psi_S} \frac{\partial \psi_S}{\partial \log_{10} I_D}, \quad (1)$$

其中 V_G 为栅压, I_D 为源漏电流, ψ_S 为沟道表面电

势. 传统 MOSFETs 室温 ($T = 300$ K) 下的 SS 的理论最小值为 60 mV/dec.

负电容晶体管 (negative capacitance field effect transistor, NC-FET) 可以将 SS 降低到 60 mV/dec 以下, 是一种新型低功耗晶体管, 具有非常大的潜力^[124]. 负电容的出现是因为在某一临界电压下铁电体的极化方向会发生反转, 这会导致材料表面束缚电荷的巨大积累瞬间超过电源的电极供给. 此时, 如在电极和外电源间放一电阻, 就可看出电压在下降, 但电荷仍然在增加, 结果导致出现电容为负值的现象. 铁电 NC-FET 的概念最早由 Salahuddin 和 Datta 于 2008 年提出^[125], 他们将传统 MOSFETs 的氧化物栅介质替换成铁电介质层, 放大栅压对沟道的作用效果, 降低栅电容与沟道电容的比值, 原理上可以把晶体管的 SS 降低到 60 mV/dec 以下, 这种现象称之为负电容效应.

图 7(a) 描绘了铁电电容器从正电容到负电容的能量随电荷变化趋势, 其中 C_{fe} 和 Q_{fe} 分别为铁电材料的电容和电荷. 当外电压大于矫顽电压时, 铁电材料从一个极化状态转变到另一个相反的极化状态时, 此时电容为负. 图 7(b) 描述了负电容对 NC-FET 亚阈值斜率的影响. NC-FET 比 MOSFETs 具有更高的亚阈值斜率和更低的开启电压 V_{th} , 因此 NC-FET 具有更低的驱动电压. 总之, 在

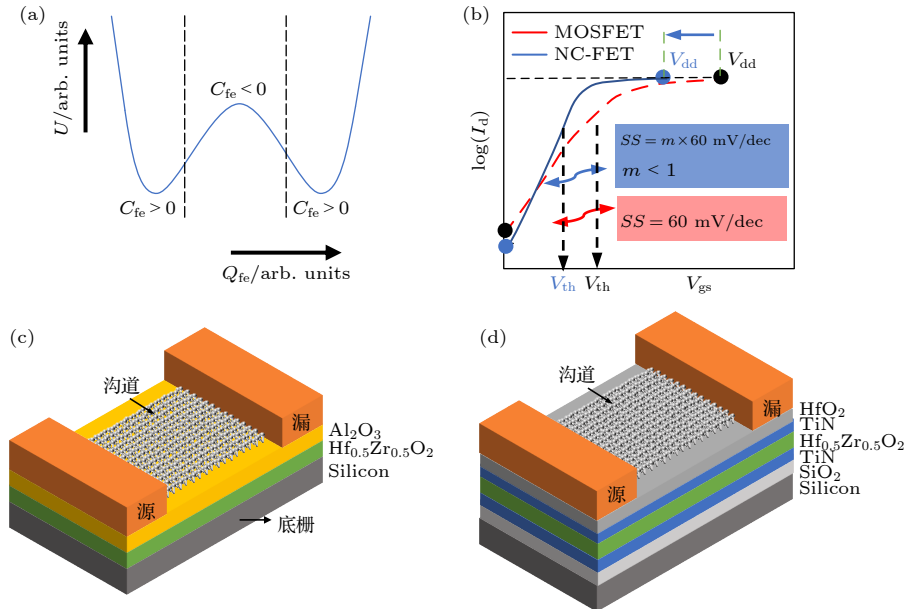


图 7 (a) 铁电电容器从正电容到负电容的能量-电荷变化曲线^[127]; (b) 负电容对 NC-FET 亚阈值斜率的影响^[127]; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{Si}$ ^[128] 负电容晶体管; (d) $\text{HfO}_2/\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ^[129] 负电容晶体管

Fig. 7. (a) Energy landscape of a ferroelectric capacitor^[127]; (b) effect of negative capacitance on the subthreshold (SS) slope of the NC-FET^[127]; (c) device architecture of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{Si}$ NC-FET^[128]; (d) device architecture of $\text{HfO}_2/\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ NC-FET^[129].

MOSFETs 的栅介质中引入铁电负电容薄膜不仅可以使 SS 减小到 60 mV/dec 以下, 而且在工作电压 V_{dd} 大幅减小的情况下, 驱动电流能维持不变, 这显著降低了集成电路的功耗, 使得器件尺寸进一步减小^[126,127]. 如图 7(c) 所示, Si 等^[128] 利用负电容的优势制备了 NC-FET, 其包括薄层 MoS_2 沟道、2 nm 非晶 Al_2O_3 和 20 nm 多晶 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 构成的栅介质. 图 7(d) 是 McGuire 等^[129] 报道的铁电负电容器件架构, 该器件的栅介质由 HfO_2 , TiN , $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, SiO_2 和 Si 堆叠而成. 研究人员利用当前在半导体制造工业中较为常见的 ALD 工艺制作负电容, 增加了新型晶体管的实际使用价值和可行性. 在 NC-FET 有助于提升晶体管的开关性能, 但是需要避免铁电薄膜的电滞回线在场效应管中引起迟滞现象, 上述晶体管都具有准非滞后行为.

4.3 铁电隧道结 (FTJ)

1971 年 Esaki 等^[130] 提出了“电极/铁电薄膜/电极”结构的 FTJ, 其中纳米级厚度的铁电薄膜为势垒层. 当 FTJ 中铁电薄膜的隧穿势垒增加, 隧穿电流按指数降低, 因此通过铁电极化方向翻转调制

隧穿势垒、隧穿电流和隧穿电阻, 即隧穿电致电阻 (tunneling electroresistance, TER) 效应^[131]. 电子从 M1 穿过隧道结势垒并达到 M2 的难易程度, 可以通过外加电场调控铁电势垒层的铁电极化方向来决定. 如图 8(a) 所示, 当铁电极化指向 M2, 势垒高度 Φ 较小, 电子穿过势垒层容易, FTJ 处于低阻态 (low resistances state, LRS), 即导通状态; 如图 8(b) 所示, 当铁电极化指向 M1, 势垒高度 Φ^+ 较大, 电子穿过势垒层较难, FTJ 处于高阻态 (high resistances state, HRS), 即截止状态^[132].

近年来, 薄膜沉积技术的快速发展和新型 HfO_2 基铁电材料的研究加速了 FTJ 器件的发展, 为 FTJ 器件的发展提供了新的活力. Du 等^[133] 在 0.7 wt% Nb 掺杂的 SrTiO_3 半导体衬底 (NSTO) 上采用 PLD 技术制备了 $\text{Au}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (4.3 nm)/ $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ /NSTO 结构的 FTJ, 其中 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中间层可以提高 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的结晶性. 图 8(c) 显示了 FTJ 电阻 R 随脉冲极化电压 V_p 的变化曲线, 20 ns 的 V_p 可以翻转铁电极化即写入存储信息, +0.3 V 电压可以读取 FTJ 的电阻值 R . 在开和关的状态下的电阻分别约为 $2.91 \times 10^5 \Omega$ 和 $2.43 \times$

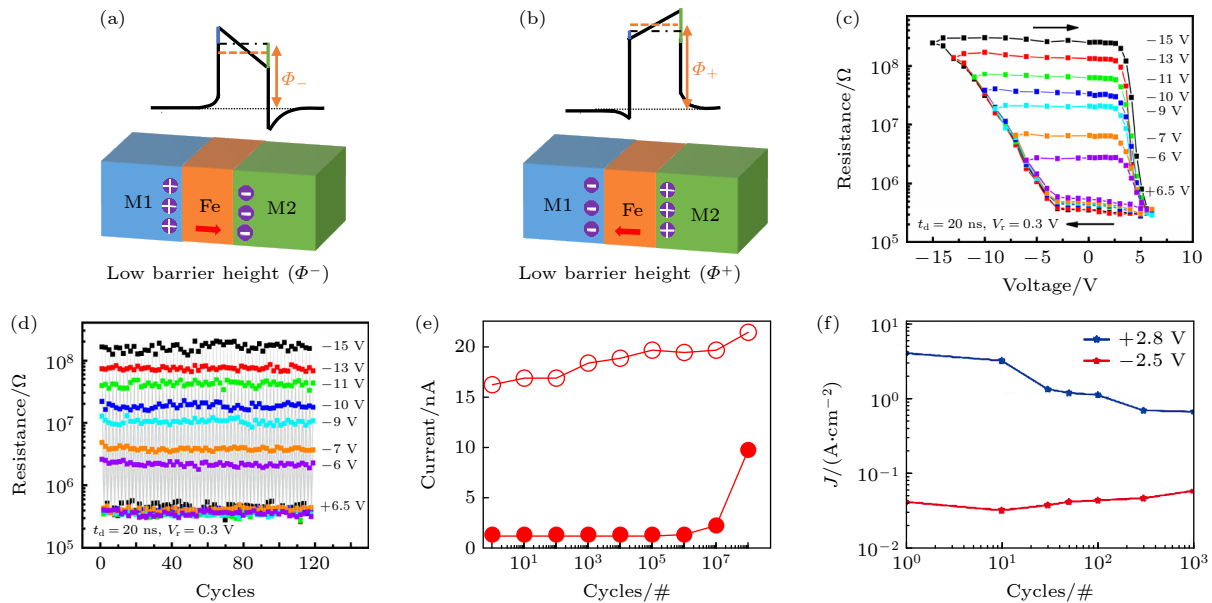


图 8 铁电薄膜 (Fe) 在 (a) “低势垒 Φ^- ” 和 (b) “高势垒 Φ^+ ” 状态下的 FTJ 结构^[132]; $\text{Au}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{NSTO}$ FTJ 在 (c) 不同脉冲电压 V_p 下和 (d) 多次铁电极化翻转循环后的电阻值^[133]; (e) $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{W}$ 结构 FTJ 在 $1-10^8$ 次铁电极化翻转后的隧穿电流值^[134]; (f) $\text{W}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(1\text{ nm})/\text{SiO}_2(1\text{ nm})/\text{Si}$ 结构 FTJ 在 $1-10^3$ 次铁电极化翻转后的隧穿电流密度^[135]

Fig. 8. (a), (b) FTJ structures with low or high barrier potential states (i.e. Φ^- or Φ^+)^[132]. Resistance of $\text{Au}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{NSTO}$ FTJ as a function of (c) pulse voltage V_p and (d) polarization switching cycles^[133]. (e) Tunneling current value of $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{W}$ FTJ after different polarization switching cycles^[134]. (f) Tunneling current density of $\text{W}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(1\text{ nm})/\text{SiO}_2(1\text{ nm})/\text{Si}$ FTJ after polarization switching cycles^[135].

$10^8 \Omega$, 该器件 HRS 与 LRS 的比值高达 834. 图 8(d) 显示了该 FTJ 在 8 种电阻状态下经过多次铁电极化翻转后的电阻数值. 在经过 120 次读写循环后, 这种 FTJ 的 8 个电阻状态没有显著变化, 良好的抗疲劳性能说明了其在非易失性存储器方面的潜力.

Goh 等 [134] 通过 PEALD 在 W 电极上沉积了 6 nm 厚度的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜, 制备了 $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{O}_2/\text{W}$ 结构的 FTJ. 如图 8(e) 所示, 可以采用 200 ns 和 $\pm 3.5 \text{ MV/cm}$ 电场脉冲翻转 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的铁电极化 10^8 次. 该 FTJ 在经过高达 10^7 次铁电极化翻转循环之后 HRS 和 LRS 对应的电流值没有显著变化, 显示出很好的抗疲劳性能. Cheema 等 [135] 通过 ALD 方法生长了 1 nm $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜并制备了 $\text{W}(50 \text{ nm})/\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2(1 \text{ nm})/\text{SiO}_2(1 \text{ nm})/\text{Si}$ 结构的 FTJ. 图 8(f) 显示了经过 $1-10^3$ 次铁电极化翻转后的读取电流密度. 如图 8(f) 所示, 通过 +2.8 V 和 -2.5 V 电压极化 $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 铁电薄膜, FTJ 具有 LRS(蓝色曲线) 和高阻态 HRS(红色曲线). 最初该器件的 LRS 和 HRS 电流比值 ($I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$) 高达 100, 随着读写次数的增加, 由于电荷俘获或界面陷阱增加, $I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$ 比值逐渐下降, 在 1000 次铁电极化翻转之后器件的 $I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$ 比值为 10.

4.4 神经形态计算

人脑的学习和记忆等智力能力来自近千亿个神经元与突触互连的复杂网络 [136]. 如图 9(a) 所示, 突触 (红色方框区域) 把 2 个神经元分为突触前细胞 (绿色区域) 和突触后细胞 (橙色区域). 当突触前细胞的动作电位传到它的轴突末梢的时候, 动作电位会刺激含有神经递质的突触小泡移动到突触前细胞内膜上, 随后将递质信号传递给突触后细胞并产生增强或抑制信号. 突触受到动作电位刺激后的整个过程, 其电压会突然增高接着随着时间缓慢衰减, 如图 9(a) 中曲线所示. 突触权重是指 2 个节点之间连接的强度或振幅, 在生物学中与一个神经元对另一个节点的放电所产生的影响量相对应. 突触可塑性是指突触权重的可调特性, 包括长期增加/减弱可塑性 (long-term potentiation/long-term depression, LTP/LTD) 和短期增强/减弱可塑性 (short-term potentiation/short-term depression, STP/STD), 也包括形态结构的变化. 突触前和突触后动作电位与时间的函数称为脉冲时间依赖可塑性 (spike timing dependent plasticity, STDP), 它根据特定神经元输出和输入动作电位 (或尖峰) 的相对时间来调整突触权重 [137]. 神经形态计算始于 1980 年, 源于人脑的结构和动力学的启发,

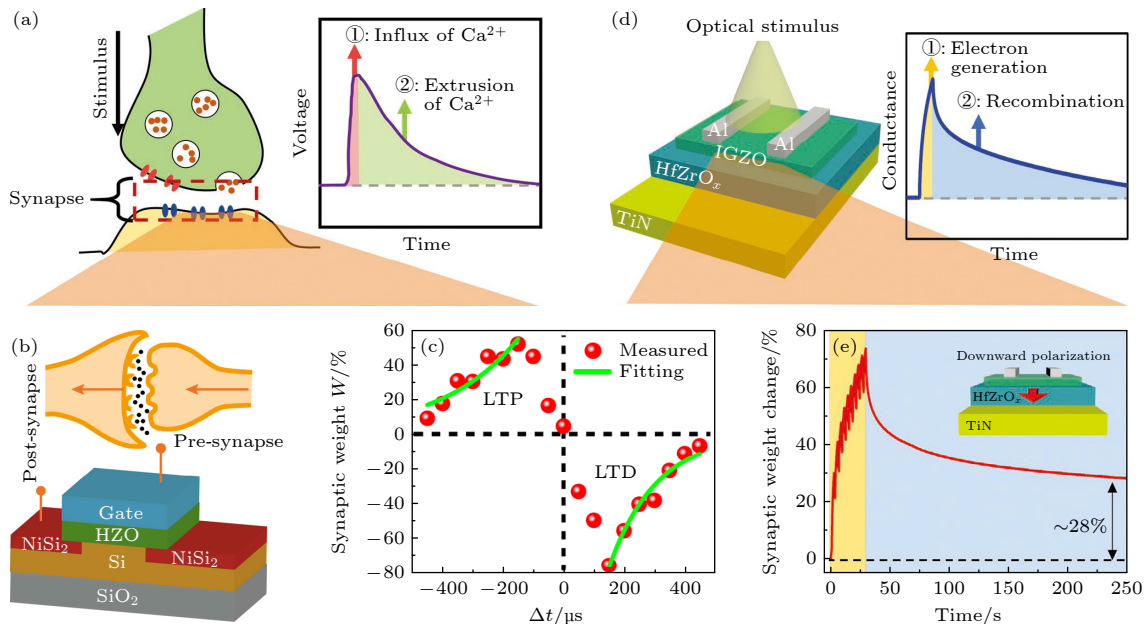


图 9 (a) 生物突触和动作电位示意图 [137]; (b) FeFET 模拟生物突触示意图; (c) LTP 和 LTD 的突触权重-时间曲线 [141]; (d) FeFET 的光子突触结构示意图及其光电导-衰减时间曲线; (e) HZO 薄膜铁电极化向下时器件的突触权重-时间曲线 [137]

Fig. 9. (a) Schematic illustrations of biological synapses and action potential [137]. (b) Sketches on how a FeFET based synapse device; (c) synaptic weight as a function of time (Δt), showing a biological STDP behavior [141]. (d) Schematic device structure of the photonic synapse and optical responses; (e) the synaptic weight as a function of relaxing time [137].

旨在通过模仿构成人脑的神经元和突触的机制来实现人工智能^[138]. 突触可以对神经元直接记忆访问, 以极低的功耗就获得迅速处理复杂的任务的能力. 因此, 神经形态计算为构建智能神经形态芯片提供了一条低功耗且快速计算的途径.

铁电晶体管被认为是一种天然的仿生突触器件^[139]. 铁电栅介质层利用本身的极化状态调节铁电晶体管中沟道材料的载流子浓度, 进而在沟道中产生诸多电导态用来模拟生物突触的权值. HfO_2 基铁电薄膜具有 CMOS 兼容性好、工艺温度低、工艺可扩展性好等多种优点, 是制造突触器件的理想材料^[140]. 如图 9(b) 所示, Xi 等^[141] 在 Si 基片上生长了 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (10 nm) 铁电薄膜并制备了相应的 FeFET, 同时进行了人工突触模拟. 该突触通过改变 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的铁电极化调控源漏之间的沟道电势. 在突触权重-时间曲线中 (图 9(c)), 当相对时间差 $\Delta t < 0$ 时, LTP 的突触权重增强, 当 $\Delta t > 0$ 时, LTD 的突触权重减弱, 该突触器件具有类似于生物学上真实的 STDP 行为. 如图 9(d) 所示, Kim 和 Lee^[137] 使用 ALD 方法在 Si/SiO₂ 基片表面生长了 TiN 电极和 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (24 nm) 铁电薄膜, 随后制备了相应的 FeFET 突触器件. 该器件利用光作为刺激源, 在光照刺激下, 源漏之间的沟道电导突然增加, 移除光照时, 铟镓锌氧化物 (indium gallium zinc oxide, IGZO) 的电导随时间缓慢衰减, 这种光电导衰减规律类似于生物突触受到刺激后的电压衰减规律. 可以通过 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的铁电极化翻转调节突触权重. 图 9(e) 展示了铁电极化向下状态时该光子突触器件 LTP 行为, 受到光刺激后, 突触权重快速增加到 ~70%, 接着经过 250 s 后缓慢衰减到 28%. 该光子突触的 LTP 行为类似于生物上的 LTP 行为.

此外, Goh 等^[142] 制备了 TiN(50 nm)/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (5.5 nm)/TaN(2.5 nm)/W(100 nm) FTJ 阵列结构. 该器件能够实现了并行加权和操作, 可以用作突触装置. 该突触经过脉冲电压做刺激后, 表现出超过 30 个稳定的中间态和连续脉冲的线性长期增强和长期抑制特性. 此外, 该突触带有多层感知器的神经网络模拟, 获得了 90% 的高模式识别精度.

4.5 反铁电能量存储

目前, 一些介电材料, 包括陶瓷、聚合物和玻璃, 已经被广泛研究用于储能领域. 常见的介电材

料, 如线性介电、铁电和反铁电材料已被用在静电电容器^[143]. 介电材料的储能特性可以用 P - E 电滞回线来研究, 如图 10 所示, 蓝色区域面积正比于储能密度 (energy storage density, ESD), 电滞回线的内部区域面积正比于电滞损耗. 线性电介质材料虽然没有电滞损耗 (图 10(a)), 但是其 ESD 很低. 铁电材料具有较高的极化强度 (图 10(b)), 然而其电滞损耗非常大并且 ESD 较低. 为了实现优异的 ESD 性能, 需要降低 E_c 、 P_r 、漏电流和提高最大极化强度和击穿场强. 反铁电材料具有典型的双电滞回线, 在零电场下表现出几乎为零的 P_r 值、较高的饱和极化和较低的电滞损耗, 因此其具有较高的 ESD (图 10(c)). 介电材料的总能量密度 (E_{total}) 和 ESD 可以表示为^[144]

$$E_{\text{total}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dp, \quad (2)$$

$$\text{ESD} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dp, \quad (3)$$

其中 P_{max} 为最大极化强度, E 为外加电场. 此外, 储能效率 η 也是实际储能器件的一个非常重要的参数, 可以计算为

$$\eta = \frac{\text{ESD}}{E_{\text{total}}} = \frac{\int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dp}{\int_0^{P_{\text{max}}} E dp}. \quad (4)$$

当 HfO_2 基薄膜属于空间群为 $P4_2/nmc$ 的 t 相, 在强电场作用下该反铁电四方相转可以转变为铁电正交相, 从而产生双电滞回线. HfO_2 基薄膜材料具有高击穿场强、纳米级膜厚、简单的组分、可调控的反铁电性、成熟的 ALD 制备技术和 CMOS 兼容性等优点, 因此其成为反铁电储能领域的研究热点. 2014 年 Park 等^[22] 首次报道了 HfO_2 基薄膜的储能特性, 图 10(d) 显示了 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.1—0.4$) 薄膜的 P - E 电滞回线. 所有 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.1—0.4$) 薄膜均表现出典型的反铁电双电滞回线. $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的 ESD 随电场的增加而增加, 其中 $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ 薄膜在 4.35 MV/cm 电场下的 ESD 达到最高值 45 J/cm³, 如图 10(e) 所示. 此外, Si, Al, La 等原子半径比 Hf 小的元素也可在适当的掺杂浓度下诱发反铁电性 (表 2).

表 2 比较了 HfO_2 基反铁电薄膜与其他几种常见储能材料的性能, 其中 HfO_2 基反铁电薄膜的

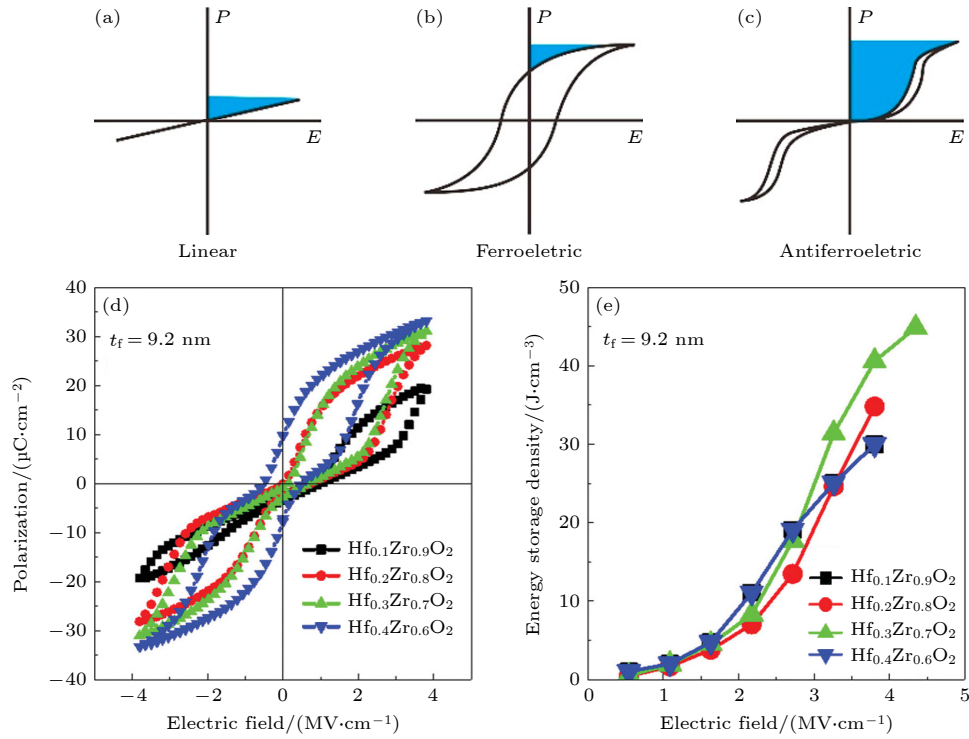


图 10 (a) 线性介电、(b) 铁电和 (c) 反铁电材料的 P - E 曲线, 其中蓝色区域代表储能密度^[144], P 表示材料的极化, E 表示施加的电场; (d), (e) $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.1-0.4$) 薄膜的 (d) P - E 电滞回线和 (e) 储能密度^[22]

Fig. 10. P - E curves of (a) linear dielectric, (b) ferroelectric, and (c) antiferroelectric materials, where P represents the polarization of the material, E represents the applied electric field and the blue area represents the energy storage density of each material^[144]. (d) P - E hysteresis loops and (e) energy storage density of $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.1-0.4$) thin films^[22].

表 2 几种 HfO_2 基反铁电薄膜与其他常见材料的储能性能

Table 2. Energy storage performance of some HfO_2 based antiferroelectric film and other common materials.

材料	类型	厚度/nm	电场/ $(\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1})$	ESD/ $(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\eta/\%$	Ref.
$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	铁电	9.2	4.9	55	57	[22]
$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	介电/反铁电	25	7	100	>95	[148]
$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$	铁电/反铁电	10	6	71.95	57.8	[149]
$\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$	反铁电	9.2	4.35	45	51	[22]
$\text{Si:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	反铁电	10	4	53	82	[147]
$\text{Al:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	反铁电	10	5	52	80	[147]
$\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	反铁电	10	4	50	70	[53]
Al_2O_3	线性	5	—	50	—	[150]
BiFeO_3	铁电	~ 40	—	3.2	—	[146]
BaTiO_3	铁电	~ 300	2.6	28.5	75	[145]
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$	铁电	350	1.13	15.6	58.8	[151]
La:PbZrO_3	反铁电	10^3	1	17.3	80.8	[152]
PVDF-HFP	铁电	10^4	7.9	31.2	—	[153]

ESD 通常高于钙钛矿铁电薄膜。传统的 BaTiO_3 铁电材料在 $2.6 \text{ MV}/\text{cm}$ 电场下 ESD 达到 $28.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, η 达到 75%^[145]。 BiFeO_3 薄膜表现出较低的 ESD ($3.2 \text{ J}/\text{cm}^3$)^[146], 而 BiFeO_3 的 ESD 可通过掺杂 Zn 和 Ti 离子提高到 $\sim 10 \text{ J}/\text{cm}^3$ 。 Si 掺杂的 $\text{Hf}_{0.48}\text{Zr}_{0.46}$

$\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 反铁电薄膜在 $4 \text{ MV}/\text{cm}$ 电场条件下其 ESD 达到 $53 \text{ J}/\text{cm}^3$, η 为 82%, 而通过增加外加电场还可进一步提高其 ESD^[147]。 同样, Al, La 掺杂的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜也表现出反铁电性能, 从而具有良好的储能特性^[147,148]。 2019 年 Hoffmann 等^[148] 将铁

电 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 负电容层与 Ta_2O_5 正电容层相结合设计出双层膜结构的超级电容, 其 ESD 高达 100 J/cm^3 , η 超过 95%, 并且能够在 150°C 条件下稳定运行 10^8 充放电循环, 这是目前已知的最先进的二元铁电 HfO_2 基薄膜电容器. 2022 年 He 等^[149] 采用 ALD 技术制备了 $\text{TiN}(20 \text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(1 \text{ nm})/\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2(9 \text{ nm})/\text{TiN}(50 \text{ nm})$ 双层膜结构的电容器, 在反铁电 $\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ 和 TiN 电极之间引入了超薄的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电层稳定了反铁电 $\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ 层中的 T 相, ESD 高达 71.95 J/cm^3 , η 达到 57.8%.

除了上述典型应用外, HfO_2 基薄膜在其他多个领域也有广泛的应用或光明的应用前景, 比如如下 6 个方面. 1) 作为 MOSFET 中替代 SiO_2 栅介质的高介电材料, 美光科技公司已在其 16 纳米的商用 NAND 闪存技术中使用高 k 的 HfO_2 基薄膜作为层间介电质^[154]. 2) 高 k 的 HfO_2 基薄膜有作为新型静电电容器介质层的潜质^[144]. 3) 通过调控铁电极化, HfO_2 基薄膜的电阻可由铁电畴的翻转来逐步调节, 可以获取具有双向连续可逆性的多个电阻状态, 该忆阻器能够实现多级存储的稳定特性, 具有应用于多级存储的潜力^[155]. 4) Schenk 等^[156] 报道 $1 \mu\text{m}$ 厚的 La:HfO_2 的压电常数 d_{33} 约为 $7.7 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$, 显示出压电应变, 这可以驱动微纳米器件, 促进高度集成的纳米机电系统和传感器器件的发展. 5) HfO_2 基薄膜具有较高的热释电系数 ($\sim 40\text{--}84 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), 当温度变化时, 通过热释电效应能够产生微弱电压, 经光电转换后, 变成一个交流电压信号供信号处理电路进行处理, 因而也可以应用于热释电红外传感器^[21]. 6) 电场诱导的反铁电到铁电相变的存在使 HfO_2 基薄膜在固态制冷器的应用中也具有吸引力. 铁电薄膜利用其极化/退极化过程中的可逆焓变可以实现热力学循环, 呈现电卡效应. HfO_2 基薄膜型固态制冷器由低压电能驱动, 结构简单, 在芯片级微系统制冷领域拥有重要技术优势^[22].

5 总结和研究展望

HfO_2 基铁电体的铁电性起源于非中心对称的 oIII 相, 但 oIII 铁电相是亚稳态. Zr, Si, Al, Gd, La 和 Ta 等掺杂元素通过影响与氧原子之间的键长改变晶体结构对称性, 使 HfO_2 获得较高的铁电剩

余极化. 引入适量的氧空位缺陷可以降低 oIII 相和 m 相之间相变的势垒, 使得 m 相更容易向 oIII 相转变. 衬底和电极对 HfO_2 基薄膜形成的应力能够稳定 oIII 铁电相. 通过减小薄膜厚度、构建纳米层状结构和降低退火温度也可以稳定 oIII 相. 铁电存储器利用铁电电容器的两个相反的极化状态实现数据 1/0 的信息存储. 1T1C 存储器是目前唯一商用的铁电存储器, 具有读写速度快、读写次数超过 10^{12} 次、存储密度高等优点, 其缺点是破坏性读取和重新写入信息. 1T 铁电存储器具有非破坏性读取和高密度存储两大优势. 铁电负电容晶体管利用负电容效应获得了低于 60 mV/dec 的亚阈值摆幅, 极大程度地降低了集成电路的功耗, 为实现晶体管尺寸的进一步缩小提供了一个优异的解决方案. FTJ 通过铁电极化反转调控势垒高度和隧穿电流, 从而获得电学开关, 它具有尺寸小、易于集成等优点. 此外, 基于 HfO_2 基铁电薄膜的场效应晶体管还可以用于神经形态计算. 当 HfO_2 基薄膜具有反铁电性质, 其在反铁电储能方面具有击穿场强高、存储能量密度高等优点. 此外, HfO_2 基薄膜作为高介电栅介质层已经在部分商用晶体管中取代 SiO_2 栅介质, HfO_2 基薄膜在电容器介电储能、忆阻器、压电和热释电器件等多个方面也具有广泛的应用前景.

然而, 目前 HfO_2 基薄膜要从实验室走向更广泛的工业应用, 还面临以下几个挑战.

第一, 铁电亚稳相和复杂界面是限制 HfO_2 基铁电薄膜的工业应用. 研究表明 HfO_2 基薄膜的铁电相是一个亚稳定的相, 亚稳定的铁电相的存在和调控仍缺乏非常清楚的认识. 比如, 目前普遍认为非中心对称正交晶系 $Pca2_1$ 相是 HfO_2 薄膜中铁电性的起源, 然而也有人发现同时存在空间群 $Pca2_1$ 和 $Pmn2_1$ 对的两个正交极性相^[29]. 此外, 界面效应的影响因素非常复杂, 包括界面失配造成的界面应力, 界面化学反应产生的氧空位、俘获电荷、界面元素扩散均可能会破坏能带结构, 界面“死层”阻碍铁电畴的翻转等. 未来应研究其物理本质, 通过这些工程问题提炼出科学问题并进行深入研究才能突破 HfO_2 基器件产业化技术瓶颈. 此外, 掺杂剂可能通过与薄膜内部点缺陷复杂的相互作用来调控 HfO_2 薄膜的铁电相, 但是其具体作用机理尚不清晰, 这给材料设计带来一定的困难.

第二, 与传统的钙钛矿氧化物铁电薄膜相比,

HfO₂ 基铁电薄膜具有很好的 CMOS 工艺兼容性, 但 HfO₂ 基铁电薄膜与当前成熟的 CMOS 工艺并不完全兼容. 目前直接在 Si 衬底上生长出高质量的 HfO₂ 基铁电薄膜仍存在挑战. 例如, HfO₂ 和 Si 之间的界面质量较差. 这是因为薄膜生长过程或后处理的退火工艺过程中, 原子容易发生热扩散, 导致在 HfO₂ 薄膜和 Si 衬底之间的界面形成铅硅酸盐层、金属硅化物以及 HfO₂ 层中的结晶. 这些复杂的界面层产生的陷阱俘获电荷可能降低界面稳定性. 此外, 目前基于 ALD 技术生长的薄膜成本高且在沉积过程中需要严格分离各前驱体导致薄膜生长速度慢、难以制备大面积连续的薄膜.

第三, 目前氧化铅基 1T 结构的 FeFET 存储器的擦写次数尚难以满足实际应用的要求. 铁电极化疲劳让晶体管的存储窗口减小并最终导致晶体管失效. 目前许多研究表明电荷注入是导致的 FeFET 器件疲劳的主要因素之一, 然而人们对电荷注入效应的缺少认识. HfO₂ 基铁电薄膜普遍较高的矫顽场仍是一个问题, 这不仅给器件带来相当高的开关电压和功耗, 而且导致电荷注入效应更明显.

第四, HfO₂ 基薄膜在压电效应和热释电效应等领域也具有应用前景. HfO₂ 基薄膜可望具有良好的压电性能, 这为下一代更高精度的纳米机电系统器件、喷墨打印、射频滤波器、谐振器和微型机器人的发展提供选择. 此外, 在 HfO₂ 基薄膜中已经观察 40—84 $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内的热释电系数, 这与高性能热释电铌酸锂相当, 可应用于热成像红外传感器. 但同时需要指出的是, 传统的铁电或压电材料在市场上已经有大量的应用, HfO₂ 基薄膜有很大的工艺、性能或成本优势才会成功取代现有材料.

总之, HfO₂ 基薄膜作为一种新型铁电薄膜材料, 随着研究的深入, 将在电子信息产业中发挥巨大作用, 未来市场前景广阔.

参考文献

- [1] McAdams H P, Acklin K, Blake T, Du X H, Eliason J, Fong J, Kraus W F, Liu D, Madan S, Moise T, Natarajan S, Qian N, Qiu Y C, Remack K A, Rodriguez J, Roscher J, Seshadri A, Summerfelt S R 2004 *IEEE J. Solid-St. Circ.* **39** 667
- [2] Krupanidhi S B, Maffei N, Sayer M, ElAssal K 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 6601
- [3] Eaton S, Butler D, Parris M, Wilson D, McNeill H 1988 *ISSCC Dig. Techn. Papers* p130
- [4] Setter N, Damjanovic D, L Eng, Fox G, Gevorgian S, Hong S, Kingon A, Kohlstedt H, Park N Y, Stephenson G B, Stolitchnov I, Taganstev A K, Taylor D V, Yamada T, Streiffer S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051606
- [5] Choi S H, Ko H Y, Heo J E, Son Y H, Bae B J, Yoo D C, Im D H, Jung Y J, Byun K R, Hahn J H, Shin S H, Yoon B U, Hong C K, Cho H K, Moon J T 2006 *Integr. Ferroelectr.* **84** 147
- [6] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Muller J, Kersch A, Schroeder U, Mikolajick T, Hwang C S 2015 *Adv. Mater.* **27** 1811
- [7] Müller J, Polakowski P, Mueller S, Mikolajick T, 2015 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4** N30
- [8] Böske T S, Müller J, Bräuhäus D, Schröder U, Böttger U 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102903
- [9] Robertson J, Falabretti B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 014111
- [10] Fischer D, Kersch A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012908
- [11] Robertson J 2004 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28** 265
- [12] Kim S J, Mohan J, Kim H S, Hwang S M, Kim N, Jung Y C, Sahota A, Kim K, Yu H Y, Cha P R, Young C D, Choi R, Ahn J, Kim J 2020 *Materials* **13** 2968
- [13] Min H P, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Hwang C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 072901
- [14] Polakowski P, Müller J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 232905
- [15] Starschich S, Griesche D, Schneller T, Waser R, Böttger U 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 202903
- [16] Shimizu T, Katayama K, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Funakubo H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 032910
- [17] Shimizu T, Katayama K, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Sakata O, Funakubo H 2016 *Sci. Rep.* **6** 32931
- [18] Schroeder U, Yurchuk E, Müller J, Martin D, Schenk T, Polakowski P, Adelmann C, Popovici M I, Kalinin S V, Mikolajick T 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 08LE02
- [19] Müller J, Böske T S, Schröder U, Mueller S, Bräuhäus D, Böttger U, Frey L, Mikolajick T 2012 *Nano Lett.* **12** 4318
- [20] Mueller S, Mueller J, Singh A, Riedel S, Sundqvist J, Schroeder U, Mikolajick T 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2412
- [21] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hwang C S 2015 *Nano Energy* **12** 131
- [22] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hwang C S 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1400610
- [23] Kirbach S, Lederer M, Eblinger S, Mart C, Czernohorsky M, Weinreich W, Wallmersperger T 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 012904
- [24] Materlik R, Küenneth C, Kersch A 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134109
- [25] Ohtaka O, Fukui H, Kunisada T, Fujisawa T, Funakoshi K, Utsumi W, Irifune T, Kuroda K, Kikegawa T 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 1369
- [26] Wei Y F, Nukala P, Salverda M, Matzen S, Zhao H J, Momand J, Everhardt A S, Agnus G, Blake G R, Lecoeur P, Kooi B J, Íñiguez J, Dkhil B, Noheda B 2018 *Nat. Mater.* **17** 1095
- [27] Kisi E H, 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 741
- [28] Müller J, Schröder U, Böske T S, Müller I, Böttger U, Wilde L, Sundqvist J, Lemberger M, Kucher P, Mikolajick T, Frey L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 114113
- [29] Huan T D, Sharma V, Rossetti G A, Jr, Ramprasad R 2014 *Phys. Rev. B* **90** 064111
- [30] Nukala P, Antoja-Lleonart J, Wei Y F, Yedra L, Dkhil B, Noheda B 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 2585
- [31] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Schenk T, Lee W, Kim K D, Fengler F P G, Mikolajick T, Schroeder U, Hwang C S 2017 *Nanoscale* **9** 9973

- [32] Batra R, Huan T D, Jones J L, Rossetti G, Ramprasad R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 4139
- [33] Park M H, Lee Y H, Mikolajick T, Schroeder U, Hwang C S 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800522
- [34] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Mikolajick T, Schroeder U, Hwang C S 2018 *Nanoscale* **10** 716
- [35] Lee Y H, Hyun S D, Kim H J, Kim J S, Yoo C, Moon T, Kim K D, Park H W, Lee Y B, Kim B S, Roh J, Park M H, Hwang C S 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800436
- [36] Mimura T, Shimizu T, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Katsuya Y, Sakata O, Funakubo H 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SB3B09
- [37] Martin D, Yurchuk E, Müller S, Müller J, Paul J, Sundquist J, Slesazek S, Schlösser T, Bentum R V, Trentzsch M, Schröder U, Mikolajick T 2013 *Solid-State Electron.* **88** 65
- [38] Kashir A, Kim H, Oh S, Hwang H 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 629
- [39] Hoffmann M, Schroeder U, Schenk T, Shimizu T, Funakubo H, Sakata O, Pohl D, Drescher M, Adelmann C, Materlik R, Kersch A, Mikolajick T 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 072006
- [40] Ku B, Choi S, Song Y, Choi C 2020 *IEEE Symposium on VLSI Technology Honolulu, HI, USA, June 15-19, 2020* p1
- [41] Schroeder U, Richter C, Park M H, Schenk T, Pesic M, Hoffmann M, Fengler F P G, Pohl D, Rellinghaus B, Zhou C Z, Chung C C, Jones J L, Mikolajick T 2018 *Inorg. Chem.* **57** 2752
- [42] Schenk T, Mueller S, Schroeder U, Materlik R, Kersch A, Popovici M, Adelmann C, Elshocht S V, Mikolajick T 2013 *Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC) Bucharest, Romania, September 16-20, 2013* p260
- [43] Luo C Q, Kang C Y, Song Y L, Wang W P, Zhang W F 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 042902
- [44] Luo J D, Lai Y Y, Hsiang K Y, Wu C F, Yeh Y T, Chung H T, Li Y S, Chuang K C, Li W S, Liao C Y, Chen P G, Chen K N, Cheng H C 2021 *IEEE T. Electron Dev.* **68** 1374
- [45] Liu Y J, Song S J, Gong P, Xu L J, Li K F, Tang X B, Li W W, Yang H 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 122902
- [46] Jin L H, Tang X W, Song D P, Wei R H, Yang J, Dai J M, Song W H, Zhu X B, Suna Y P 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 10742
- [47] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Hwang C S 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 42666
- [48] Li T, Dong J C, Zhang N, Wen Z C, Suna Z Z, Hai Y, Wang K W, Liu H Y, Tamura N, Mi S B, Cheng S D, Ma C S, He Y B, Li K S M, Huang H T, Cao Y G 2021 *Acta Mater.* **207** 116696
- [49] Lomenzo P D, Jachalke S, Stoecker H, Mehner E, Richter C, Mikolajick T, Schroeder U 2020 *Nano Energy* **74** 104733
- [50] Martin D, Müller J, Schenk T, Arruda T M, Kumar A, Strelcov E, Yurchuk E, Müller S, Pohl D, Schröder U, Kalinin S V, Mikolajick T 2014 *Adv. Mater.* **26** 8198
- [51] Yurchuk E, Müller J, Knebel S, Sundqvist J, Graham A P, Melde T, Schröder U, Mikolajick T 2013 *Thin Solid Films* **533** 88
- [52] Materlik R, Künneht C, Falkowski M, Mikolajick T, Kersch A 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 164101
- [53] Kozodaev M G, Chernikova A G, Korostylev E V, Park M H, Khakimov R R, Hwang C S, Markeev A M 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 034101
- [54] Kozodaev M G, Chernikova A G, Khakimov R R, Park M H, Markeev A M, Hwang C S 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 123902
- [55] Hoffmann M, Schroeder U, Künneht C, Kersch A, Starschich S, Böttger U, Mikolajick T 2015 *Nano Energy* **18** 154
- [56] Lomenzo P D, Zhao P, Takmeel Q, Moghaddam S, Nishida T, Nelson M, Fancher C M, Grimley E D, Sang X, LeBeau J M, Jones J L 2014 *J. Vac. Sci. Technol. B* **32** 03d123
- [57] Lee C K, Cho E, Lee H S, Hwang C S, Han S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 012102
- [58] Park M H, Schenk T, Fancher C M, Grimley E D, Zhou C, Richter C, LeBeau J M, Jones J L, Mikolajick T, Schroeder U 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 4677
- [59] Starschich S, Boettger U 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 333
- [60] Yao Y F, Zhou D Y, Li S D, Wang J J, Sun N N, Liu F, Zhao X M 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 154103
- [61] Mueller S, Adelmann C, Singh A, Elshocht S Van, Schroeder U, Mikolajick T 2012 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **1** N123
- [62] Schroeder U, Mueller S, Mueller J, Yurchuk E, Martin D, Adelmann C, Schloesser T, Bentum R V, Mikolajick T 2013 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** N69
- [63] Tromm T C U, Zhang J, Schubert J, Luysberg M, Zander W, Han Q, Meuffels P, Meertens D, Glass S, Bernardy P, Mantl S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 142904
- [64] Luo J D, Yeh Y T, Lai Y Y, Wu C F, Chung H T, Li Y S, Chuang K C, Li W S, Chen P G, Lee M H, Cheng H C 2020 *Vacuum* **176** 109317
- [65] Kim K D, Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Lee Y H, Hyun S D, Gwon T, Hwang C S 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 6864
- [66] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Lee W, Kim H K, C S Hwang 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 112914
- [67] Oh S, Song J, Yoo I K, Hwang H 2019 *IEEE Electr. Device L.* **40** 1092
- [68] Zhou Y, Zhang Y K, Yang Q, Jiang J, Fan P, Liao M, Zhou Y C 2019 *Comp. Mater. Sci.* **167** 143
- [69] Xu L, Nishimura T, Shibayama S, Yajima T, Migita S, Toriumi A 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 091501
- [70] Wang J, Li H P, Stevens R 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 5397
- [71] Kim S J, Narayan D, Lee J G, Mohan J, Lee J S, Lee J, Kim H S, Byun Y C, Lucero A T, Young C D, Summerfelt S R, San T, Colombo L, Kim J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 242901
- [72] Lomenzo P D, Takmeel Q, Zhou C Z, Fancher C M, Lambers E, Rudawski N G, Jones J L, Moghaddam S, Nishida T 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134105
- [73] Karbasian G, Reis R D, Yadav A K, Tan A J, Hu C M, Salahuddin S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 022907
- [74] Lee Y, Goh Y, Hwang J, Das D, Jeon S 2021 *IEEE Trans. Electr. Dev.* **68** 523
- [75] Cao R R, Wang Y, Zhao S J, Yang Y, Zhao X L, Wang W, Zhang X M, Lv H B, Liu Q, Liu M 2018 *IEEE Electr. Device L.* **39** 1207
- [76] Zhang Y, Fan Z, Wang D, Wang J L, Zou Z M, Li Y S, Li Q, Tao R Q, Chen D Y, Zeng M, Gao X S, Dai J Y, Zhou G F, Lu X B, J M Liu 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 40510
- [77] Goh Y, Cho S H, Park S H K, Jeon S 2020 *Nanoscale* **12** 9024
- [78] Zhang Z M, Hsu S L, Stoica V A, Paik H, Parsonnet E, Qualls A, Wang J J, Xie L, Kumari M, Das S, Leng Z N, McBriarty M, Proksch R, Gruverman A, Schlom D G, Chen L Q, Salahuddin S, Martin L W, Ramesh R 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006089

- [79] Shiraishi T, Katayama K, Yokouchi T, Shimizu T, Oikawa T, Sakata O, Uchida H, Imai Y, Kiguchi T, Konno T J, Funakubo H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 262904
- [80] Li T, Zhang N, Sun Z Z, Xie C X, Ye M, Mazumdar S, Shu L, Wang Y, Wang D Y, Chen L, Ke S, Huang H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 9224
- [81] Katayama K, Shimizu T, Sakata O, Shiraishi T, Nakamura S, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Uchida H, Funakubo H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 112901
- [82] Song T F, Bachelet R, Saint-Girons G, Solanas R, Fina I, Sánchez F 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 3221
- [83] Estandia S, Dix N, Chisholm M F, Fina I, Sánchez F 2020 *Cryst. Growth Des.* **20** 3801
- [84] Li T, Ye M, Sun Z Z, Zhang N, Zhang W, Inguva S, Xie C X, Chen L, Wang Y, Ke S M, Huang H T 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 4139
- [85] Zhou H, Wu L J, Wang H Q, Zheng J C, Zhang L H, Kisslinger K, Li Y P, Wang Z Q, Cheng H, Ke S M, Li Y, Kang J Y, Zhu Y M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1474
- [86] Lyu J, Fina I, Solanas R, Fontcuberta J, Sánchez F 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 082902
- [87] Lyu J, Fina I, Bachelet R, Saint-Girons G, Estandía S, Gázquez J, Fontcuberta J, Sánchez F 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 222901
- [88] Cheema S S, Kwon D, Shanker N, Reis R D, Hsu S L, Xiao J, Zhang H G, Wagner R, Datar A, McCarter M R, Serrao C R, Yadav A K, Karbasian G, Hsu C H, Tan A J, Wang L C, Thakare V, Zhang X, Mehta A, Karapetrova E, Chopdekar R V, Shafer P, Arenholz E, Hu C, Proksch R, Ramesh R, Ciston J, Salahuddin S 2020 *Nature* **580** 478
- [89] Xu X H, Huang F T, Qi Y B, Singh S, Rabe K M, Obeysekera D, Yang J J, Chu M W, Cheong S W 2021 *Nat. Mater.* **20** 826
- [90] Estandía S, Dix N, Gázquez J, Fina I, Lyu J, Chisholm M F, Fontcuberta J, Sánchez F 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 1449
- [91] Lyu J, Fina I, Fontcuberta J, Sanchez F 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 6224
- [92] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Lee W, Moon T, Kim K D, Hwang C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 072902
- [93] Yan Y, Zhou D Y, Guo C X, Xu J, Yang X R, Liang H L, Zhou F Y, Chu S C, Liu X Y 2016 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **7** 430
- [94] Chernikova A G, Kuzmichev D S, Negrov D V, Kozodaev M G, Polyakov S N, Markeev A M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 242905
- [95] Mittmann T, Materano M, Lomenzo P D, Park M H, Stolichnov I, Cavalieri M, Zhou C Z, Chung C C, Jones J L, Szyjka T, Müller M, Kersch A, Mikolajick T, Schroeder U 2019 *Adv. Mater. Inter.* **6** 1900042
- [96] Liao J J, Zeng B J, Sun Q, Chen Q, Liao M, Qiu C G, Zhang Z Y, Zhou Y C 2019 *IEEE Electr. Device L.* **40** 1868
- [97] Migita S, Ota H, Asanuma S, Morita Y, Toriumi A 2021 *Appl. Phys. Express* **14** 051006
- [98] Chen Y H, Wang L, Liu L Y, Tang L, Yuan X, Chen H Y, Zhou K C, Zhang D 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 6064
- [99] Shin H W, Son J Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 202902
- [100] Chen Q, Zhang Y K, Liu W Y, Jiang J, Yang Q, Jiang L M 2021 *Int. J. Mech. Sci.* **212** 106828
- [101] Kim H J, Park M H, Kim Y J, Lee Y H, Jeon W, Gwon T, Moon T, Kim K D, Hwang C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 192903
- [102] Nakayama S, Funakubo H, Uchida H 2018 *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 11UF06
- [103] Chen H Y, Chen Y H, Tang L, Luo H, Zhou K C, Yuan X, Zhang D 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 2820
- [104] Tang L, Chen C, Wei A Q, Li K, Zhang D, Zhou K C 2019 *Ceram. Int.* **45** 3140
- [105] Liu H, Zheng S Z, Chen Q, Zeng B J, Jiang J, Peng Q X, Liao M, Zhou Y C 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 5771
- [106] Wang X X, Zhou D Y, Li S D, Liu X H, Zhao P, Sun N N, Ali F, Wang J J 2018 *Ceram. Int.* **44** 13867
- [107] Weeks S L, Pal A, Narasimhan V K, Littau K A, Chiang T 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 13440
- [108] Park M H, Kim H J, Lee G, Park J, Lee Y H, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Park H W, Chang H J, Choi J H, Hwang C S 2019 *Appl. Phys. Rev.* **6** 041403
- [109] Si M W, Lyu X, Ye P D 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 745
- [110] Wang J L, Wang D, Li Q, Zhang A H, Gao D, Guo M, Feng J J, Fan Z, Chen D Y, Qin M H, Zeng M, Gao X S, Zhou G F, Lu X B, Liu J M 2019 *IEEE Electr. Device L.* **40** 1937
- [111] Chen H Y, Tang L, Liu L Y, Chen Y H, Luo H, Yuan X, Zhang D 2021 *Appl. Surf. Sci.* **542** 148737
- [112] Onaya T, Nabatame T, Sawamoto N, Ohi A, Ikeda N, Chikyow T, Ogura A 2017 *Appl. Phys. Express* **10** 081501
- [113] Wong H S P, Salahuddin S 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 191
- [114] Müller J, Böske T S, Müllera S, Yurchuk E, Polakowski P, Paul J, Martin D, Schenk T, Khullar K, Kersch A, Weinreich W, Riedel S, Seidel K, Kumar A, Arruda T M, Kalinin S V, Schlösser T, Boschke R, Bentum R V, Schröder U, Mikolajick T 2013 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* **13** 280
- [115] Huang F, Wang Y, Liang X, Qin J, Zhang Y, Yuan X F, Wang Z, Peng B, Deng L J, Liu Q, Bi L, Liu M 2017 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* **38** 330
- [116] Mueller S, Slesazeck S, Henker S, Flachowsky S, Polakowski P, Paul J, Smith E, Müller J, Mikolajick T 2016 *Ferroelectrics* **497** 42
- [117] Chernikova A, Kozodaev M, Markeev A, Negrov D, Spiridonov M, Zarubin S, Bak O, Buragohain P, Lu H, Suvorova E, Gruverman A, Zenkevich A 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 7232
- [118] Fox G R, Chu F, Davenport T 2001 *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 1967
- [119] Fan Z, Chen J S, Wang J 2016 *J. Adv. Dielectr.* **6** 1630003
- [120] Ishiwar H 2012 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** 7619
- [121] Okuno J, Kunihiro T, Konishi K, Materano M, Ali T, Kuehnel K, Seidel K, Mikolajick T, Schroeder U, Tsukamoto M, Umebayashi T 2021 *IEEE J. Electron. Devi.* **10** 29
- [122] Mulaosmanovic H, Ocker J, Müller S, Schroeder U, Müller J, Polakowski P, Flachowsky S, Bentum R V, Mikolajick T, Slesazeck S 2017 *ACS Appl. Mater. Interf.* **9** 3792
- [123] Yan S C, Lan G M, Sun C J, Chen Y H, Wu C H, Peng H K, Lin Y H, Wu Y H, Wu Y C 2021 *IEEE Electr. Device L.* **42** 1307
- [124] Choi W Y, Park B G, Lee J D, Liu T J K, 2007 *IEEE Electr. Device L.* **28** 743
- [125] Salahuddin S, Datta S 2008 *Nano Lett.* **8** 405
- [126] Tan X, Zhai Y H 2019 *Materials Reports* **33** 433 (in Chinese) [谭欣, 翟亚红 2019 材料导报 **33** 433]
- [127] Ionescu A M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 7
- [128] Si M W, Su C J, Jiang C S, Conrad N J, Zhou H, Maize K D, Qiu G, Wu C T, Shakouri A, Alam M A, Ye P D 2018 *Nat. Nanotechnol* **13** 24

- [129] McGuire F A, Lin Y C, Price K, Rayner G B, Khandelwal S, Salahuddin S, Franklin A D 2017 *Nano Lett.* **17** 4801
- [130] Esaki L, Laibowitz R B, Stiles P J 1971 *IBM Tech. Discl. Bull.* **13** 2161
- [131] Zhuravlev M Y, Sabirianov R F, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 246802
- [132] Garcia V, Bibes M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4289
- [133] Du X Z, Sun H Y, Wang H, Li J C, Yin Y W, Li X G 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 1355
- [134] Goh Y, Hwang J, Lee Y, Kim M, Jeon S 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 242901
- [135] Cheema S S, Shanker N, Hsu C H, Datar A, Bae J, Kwon D, Salahuddin S 2021 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2100499
- [136] Drachman D A 2005 *Neurology* **64** 2004
- [137] Kim M K, Lee J S 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907826
- [138] Majumdar S 2021 *Adv. Intell. Syst.* **4** 2100175
- [139] Lee D H, Park G H, Kim S H, Park J Y, Yang K, Slesazek S, Mikolajick T, Park M H 2022 *InfoMat* **4** e12380
- [140] Kim M K, Lee J S 2019 *Nano Lett.* **19** 2044
- [141] Xi F B, Han Y, M S Liu, Bae J H, Tiedemann A, Gritzmacher D, Zhao Q T 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 32005
- [142] Goh Y, Hwang J, Kim M, Lee Y, Jung M, Jeon S 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 59422
- [143] Yao Z H, Song Z, Hao H, Yu Z Y, Cao M H, Zhang S J, Lanagan M T, Liu H X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [144] Ali F, Zhou D Y, Sun N N, Ali H W, Abbas A, Iqbal F, Dong F, Kim K H 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 6036
- [145] Yao M W, Li Q X, Li F, Peng Y, Su Z, Yao X 2018 *Mater. Chem. Phys.* **206** 48
- [146] Yang B B, Guo M Y, Jin L H, Tang X W, Wei R H, Hu L, Yang J, Song W H, Dai J M, Lou X J, Zhu X B, Sun Y P 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 033904
- [147] Lomenzo P D, Chung C C, Zhou C Z, Jones J L, Nishida T 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 232904
- [148] Hoffmann M, Fengler F P G, Max B, Schroeder U, Slesazek S, Mikolajick T 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901154
- [149] He Y, Zheng G, Wu X, Liu W J, Zhang D W, Ding S J 2022 *Nanoscale Adv.* **4** 4648
- [150] Spahr H, Nowak C, Hirschberg F, Reinker J, Kowalsky W, Hente D, Johannes H H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 042907
- [151] Zhang T D, Li W L, Hou Y F, Yu Y, Song R X, Cao W P, Fei W D 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 3080
- [152] Lee H J, Won S S, Cho K H, Han C K, Mostovych N, Kingon A I, Kim S H, Lee H Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 092901
- [153] Zhang X, Shen Y, Xu B, Zhang Q H, Gu L, Jiang J Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 2055
- [154] 电子工程师 <https://m.elecfans.com/article/620744.html> [2023-03-07]
- [155] Sun K, Chen J, Yan X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006773
- [156] Schenk T, Godard N, Mahjoub A, Girod S, Matavz A, Bobnar V, Defay E, Glinsek S 2019 *Phys. Status Solidi-R* **14** 1900626

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

Structure, performance regulation and typical device applications of HfO₂-based ferroelectric films^{*}Yuan Guo-Liang^{1)†} Wang Chen-Hao¹⁾ Tang Wen-Bin¹⁾Zhang Rui¹⁾ Lu Xu-Bing^{2)‡}¹⁾ (School of Material Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)²⁾ (South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 20 November 2022; revised manuscript received 17 December 2022)

Abstract

The rapid developments of big data, the internet of things, and artificial intelligence have put forward more and more requirements for memory chips, logic chips and other electronic components. This study introduces the ferroelectric origin of HfO₂-based ferroelectric film and explains how element doping, defects, stresses, surfaces and interfaces, regulate and enhance the ferroelectric polarization of the film. It is widely accepted that the ferroelectricity of HfO₂-based ferroelectric film originates from the metastable tetragonal phase. The ferroelectricity of the HfO₂-based film can be enhanced by doping some elements such as Zr, Si, Al, Gd, La, and Ta, thereby affecting the crystal structure symmetry. The introduction of an appropriate number of oxygen vacancy defects can reduce the potential barrier of phase transition between the tetragonal phase and the monoclinic phase, making the monoclinic phase easy to transition to tetragonal ferroelectric phase. The stability of the ferroelectric phase can be improved by some methods, including forming the stress between the substrate and electrode, reducing the film thickness, constructing a nanolayered structure, and reducing the annealing temperature. Compared with perovskite oxide ferroelectric thin films, HfO₂-based films have the advantages of good complementary-metal-oxide-semiconductor compatibility and strong ferroelectricity at nanometer thickness, so they are expected to be used in ferroelectric memory. The HfO₂-based 1T1C memory has the advantages of fast reading and writing speed, more than reading and writing 10¹² times, and high storage density, and it is the fast reading and writing speed that the only commercial ferroelectric memory possesses at present. The 1T ferroelectric field effect transistor memory has the advantages of non-destructive reading and high storage density. Theoretically, these memories can achieve the same storage density as flash memory, more than reading 10¹⁰ times, the fast reading/writing speed, low operating voltage, and low power consumption, simultaneously. Besides, ferroelectric negative capacitance transistor can obtain a subthreshold swing lower than 60 mV/dec, which greatly reduces the power consumption of integrated circuits and provides an excellent solution for further reducing the size of transistors. Ferroelectric tunnel junction has the advantages of small size and easy integration since the tunneling current can be largely adjusted through ferroelectric polarization switching. In addition, the HfO₂-based field effect transistors can be used to simulate biological synapses for applications in neural morphology calculations. Moreover, the HfO₂-based films also have broad application prospects in antiferroelectric energy storage, capacitor dielectric energy storage, memristor, piezoelectric, and pyroelectric devices, etc. Finally, the current challenges and future opportunities of the HfO₂-based thin films and devices are analyzed.

Keywords: HfO₂-based films, ferroelectric polarization, ferroelectric memory**PACS:** 77.84.-s, 85.30.Tv, 77.80.Dj, 81.15.-z**DOI:** 10.7498/aps.72.20222221

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92263105, 62174059) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 30921013108).

[†] Corresponding author. E-mail: yuanguoliang@njust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: luxubing@m.scnu.edu.cn

HfO₂基铁电薄膜的结构、性能调控及典型器件应用

袁国亮 王琛皓 唐文彬 张睿 陆旭兵

Structure, performance regulation and typical device applications of HfO₂-based ferroelectric films

Yuan Guo-Liang Wang Chen-Hao Tang Wen-Bin Zhang Rui Lu Xu-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 097703 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222221

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222221>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一阶回转变曲线图谱法及其在HfO₂基铁电薄膜极化翻转行为研究中的应用

First-order reversal curve diagram and its application in investigation of polarization switching behavior of HfO₂-based ferroelectric thin films

物理学报. 2021, 70(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210115>

HfO₂基铁电场效应晶体管读写电路的单粒子翻转效应模拟

Single-event-upset effect simulation of HfO₂-based ferroelectric field effect transistor read and write circuits

物理学报. 2020, 69(9): 098502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200123>

钙钛矿型铁电氧化物表面结构与功能的控制及其潜在应用

Control of surface structures and functionalities in perovskite-type ferroelectric oxides and their potential applications

物理学报. 2020, 69(21): 217709 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200884>

钙钛矿铁电半导体的光催化研究现状及其展望

Research progress and prospects of photocatalytic devices with perovskite ferroelectric semiconductors

物理学报. 2020, 69(12): 127706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200287>

铁电存储器60Co γ 射线及电子总剂量效应研究

Total ionizing dose effect of ferroelectric random access memory under Co-60 gamma rays and electrons

物理学报. 2018, 67(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180829>

铁电存储器中高能质子引发的单粒子功能中断效应实验研究

Experimental study about single event functional interrupt of ferroelectric random access memory induced by 30–90 MeV proton

物理学报. 2018, 67(23): 237803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181225>