

Si掺杂HfO<sub>2</sub>薄膜的铁电和反铁电性质\*周大雨<sup>1)†</sup> 徐进<sup>2)</sup> Johannes Müller<sup>3)</sup> Uwe Schröder<sup>4)</sup>

1)(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

2)(大连东软信息学院电子工程系, 大连 116023)

3)(德国弗劳恩霍夫光学微系统研究所纳米电子技术中心, 德累斯顿 01109)

4)(德国德累斯顿工业大学纳米电子材料研究所, 德累斯顿 01187)

(2013年12月28日收到; 2014年2月27日收到修改稿)

通过改变Si掺杂量制备出了具有显著铁电和反铁电特征的HfO<sub>2</sub>纳米薄膜, 对其电滞回线、电容-电压和漏电流-电压特性以及物相温度稳定性进行了对比研究. 反铁电薄膜的介电系数大于铁电薄膜, 在电场加载和减载过程中发生的可逆反铁电-铁电相变导致了双电滞回线的出现, 在室温至185 °C的测试温度范围内未出现反铁电→顺电相变. 在电流-电压特性测量时观察到的负微分电阻效应应归因于极化弛豫等慢响应机理的贡献.

关键词: HfO<sub>2</sub>薄膜, 铁电, 反铁电, 相变

PACS: 77.80.-e, 77.55.fp, 77.55.D-

DOI: 10.7498/aps.63.117703

## 1 引言

为满足信息社会的飞速发展对高性能和高密度集成电路芯片产品的迫切需求, 以HfO<sub>2</sub>为代表的二元氧化物高介电常数(高 $k$ )薄膜材料自上世纪90年代起成为研究热点, 并于近年来在微电子工业中广泛取代SiO<sub>2</sub>作为晶体管栅介质和动态随机存储器(DRAM)电容器介质<sup>[1,2]</sup>. HfO<sub>2</sub>薄膜退火晶化后在室温范围内的热力学稳定相为单斜晶相, 但其 $k$ 值只有18左右; 通过掺杂、控制退火温度和速度、及改变膜厚等方式冻结亚稳态立方或四方相可以实现获得高 $k$ 值的目的; 最常用的掺杂元素是Si或Al, 适量掺杂能够在常压下有效抑制四方→单斜相变, 并能提高薄膜的晶化温度<sup>[2,3]</sup>.

本文作者曾工作过的原世界第二大内存芯片制造商-德国Qimonda公司研发团队最先发现并验证了在覆盖TiN上电极后晶化的Si掺杂HfO<sub>2</sub>(简记为Si:HfO<sub>2</sub>)薄膜的铁电性质<sup>[4,5]</sup>. 通过高分辨X

射线衍射(HR-XRD)分析证实HfO<sub>2</sub>铁电相属于正交晶系, 空间群为 $Pbc2_1$ , 该物相晶格是非中心对称的, 符合产生铁电性质的必要微观结构条件. 适量的掺杂和上电极机械夹持应力的共同作用抑制了四方→单斜结构相变, 从而在薄膜中生成了亚稳正交铁电晶相. 随后的研究发现适量掺杂Al, Y, Gd的HfO<sub>2</sub>, 以及HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体纳米薄膜也具有显著的铁电性质<sup>[6,7]</sup>.

相对于Pb(Zr <sub>$x$</sub> Ti <sub>$1-x$</sub> )O<sub>3</sub> (PZT)和SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT)等传统钙钛矿结构多元氧化物铁电材料, HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜具有以下显著优点: 1) 优秀的Si基CMOS集成工艺技术兼容性; 2) 成分简单容易控制, 在极高深宽比的三维结构中均匀生长薄膜的原子层沉积(ALD)工艺已极为成熟; 3) 剩余极化强度相当于甚至可高于纳米级厚度PZT和SBT材料; 4) 虽然矫顽场强较PZT等高约一个数量级, 但极薄的物理膜厚(~10 nm)使器件的实际工作电压很低(<3 V); 5) 介电常数小; 6) 居里温度高(>200 °C). 因此该新型铁电材料的发现为集成铁

\* 国家自然科学基金(批准号: 51272034)和电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放基金(批准号: KFJJ201101)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhoudayu@dlut.edu.cn

器件的研究和应用带来了新的发展契机,特别是对于非易失铁电存储器预期将取得存储密度和性能的重大突破<sup>[8]</sup>.最近,采用Si:HfO<sub>2</sub>铁电薄膜制备的铁电场效应晶体管(FeFET)已在器件的记忆保持能力上获得了大幅度提升<sup>[9]</sup>.

Böscke等<sup>[4,10]</sup>研究发现,随Si掺杂量的增加Si:HfO<sub>2</sub>薄膜的稳态性质由铁电逐渐过渡到反铁电,HRXRD分析证实反铁电薄膜的晶格结构为 $c/a \approx 1$ 的四方相;同时还发现了提高测试温度诱发的铁电 $\rightarrow$ 反铁电相变现象.维持铁电相稳定是Si:HfO<sub>2</sub>薄膜能够应用于铁电存储器制备的前提,因此当前迫切需要对材料的相变规律等基本性质开展深入研究,以使器件的综合性能尽早达到实用化要求.本文通过调整Si掺杂量获得了具有显著反铁电特征的Si:HfO<sub>2</sub>薄膜,将其电滞回线、电容-电压和漏电流特性以及物相温度稳定性与我们之前报道的铁电薄膜进行了对比分析,研究结果对于深入认识材料电学性能的成分、制备工艺和外场载荷依赖性具有重要意义.

## 2 实验

本文所测量的样品为在p型单晶硅衬底上制备的TiN/Si掺杂HfO<sub>2</sub>/TiN(MIM)结构薄膜电容器. TiN电极薄膜采用脉冲化学气相沉积方法制备,反应剂为TiCl<sub>4</sub>和高纯氨气,沉积温度设定为450 °C. Si掺杂HfO<sub>2</sub>(Si:HfO<sub>2</sub>)薄膜采用原子层沉积(ALD)工艺制备, Hf[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>(TEMAH)和Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(4DMAS)分别作为Hf源和Si源前驱体,臭氧O<sub>3</sub>作为氧化剂,高纯氩气作为前驱体载体和反应器清理气体,沉积温度320 °C.通过改变Hf和Si源前驱体的沉积循环次数比调控Si的掺杂量,薄膜的实际成分采用X射线光电子能谱(XPS)分析确定.覆盖TiN上电极的Si:HfO<sub>2</sub>薄膜通过在高纯N<sub>2</sub>气氛保护下的快速退火热处理(RTA)工艺进行晶化,温度650 °C,保温时间20 s.在退火处理后样品的TiN上电极表面,采用直流溅射法生长厚度约为100 nm的Pt测试电极点阵,随后采用湿法刻蚀技术去掉未被Pt覆盖的TiN上电极.

电学性能测量时将TiN底电极作为公共接地端,在面积为10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>的Pt测试电极上加载正/负偏压.利用aixACCT TF Analyzer 2000铁电性能分析系统测量薄膜电容器的极化强度-偏压( $P$ - $V$ )特性,测量频率为1 kHz;在室温至185 °C的温度

范围内,采用配置有远端前置放大器的Keithley 4200-SCS半导体特性分析系统测量样品的电容-电压( $C$ - $V$ )和电流-电压( $I$ - $V$ )特性.  $C$ - $V$ 测量采用Voltage list sweep模式,其中直流偏压的步长为50 mV,每步延迟时间为1 s;叠加的交流信号的电压幅值为35 mV,频率为100 kHz.  $I$ - $V$ 测量的电压步长为50 mV,每步的延迟时间为5 s.

## 3 结果分析和讨论

图1为薄膜电容器样品的截面高分辨透射电镜(HRTEM)照片,可见TiN上下电极和Si:HfO<sub>2</sub>薄膜的厚度均约为10 nm,薄膜间的界面清晰明锐,表明没有发生明显的相互扩散.

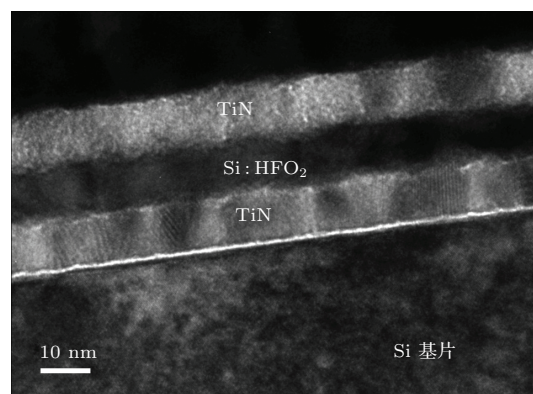


图1 TiN/Si:HfO<sub>2</sub>/TiN薄膜电容器的截面HRTEM照片

图2给出了Si:HfO<sub>2</sub>薄膜在室温下的 $P$ - $V$ 和 $C$ - $V$ 特性测量结果. Si含量约为3.8 mol%的薄膜呈现出铁电材料典型的电滞回线和蝴蝶形状 $C$ - $V$ 曲线.从电滞回线得出其剩余极化( $2P_r$ )达到21  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,与铁电存储器研发企业公开报道的数据相比,该值低于PZT薄膜的剩余极化强度( $> 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ),但与SBT薄膜相当<sup>[11,12]</sup>. Si:HfO<sub>2</sub>铁电薄膜的正向和负向矫顽电压分别为1.14 V和-0.75 V,分析表明上下电极/铁电薄膜界面处成分以及氧空位等缺陷电荷密度的差异是造成矫顽场强非对称性的主要原因<sup>[5,13]</sup>.

Si含量约为5.6 mol%的薄膜呈现出反铁电材料所特有的双电滞回线特征,薄膜在强电场加载下发生反铁电 $\rightarrow$ 铁电(AFE  $\rightarrow$  FE)相变,在减载过程中铁电相重新转变为反铁电相(FE  $\rightarrow$  AFE).从双电滞回线的变化趋势可以得知上述可逆相变过程是渐进的;同时在零电压下仍可观察到一定的剩余极化值,表明薄膜中可能仍存在少量铁电相或者

部分被电场诱导出的铁电相在电场撤掉后以亚稳态形式存在. 反铁电薄膜的  $C-V$  曲线虽也呈现出蝴蝶形状的滞性, 但在正向或负向偏压下可以明显观察到两个电容峰, 它们分别对应于诱发  $AFE \rightarrow FE$  相变所需的临界电压 (正向开关电压) 和被诱导出的铁电相恢复为反铁电相 ( $FE \rightarrow AFE$ ) 所需要克服的偏置电压 (反向开关电压) [14].

第一性原理计算表明,  $HfO_2$  的介电常数随晶格结构对称性的提高而依次升高 [15]. 反铁电  $Si:HfO_2$  薄膜的晶格结构属于四方晶系  $-P4_2/nmc$  空间群, 对称性高于铁电正交相  $-Pbc2_1$  空间群 [10]. 图 2 (b) 显示在相同薄膜厚度和电极面积条件下, 反铁电薄膜的电容量大于铁电薄膜, 该结果符合上述理论预测.

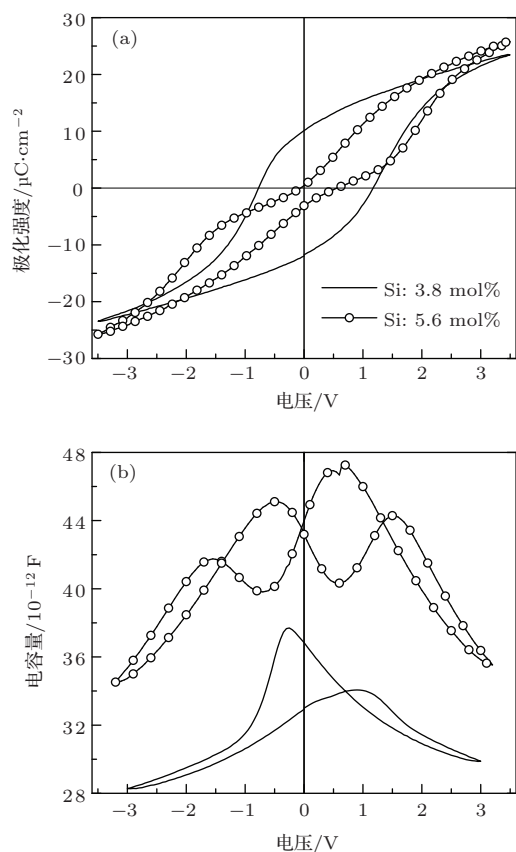


图 2 室温下  $Si:HfO_2$  铁电和反铁电薄膜的 (a) 电滞回线和 (b)  $C-V$  特性曲线

图 3 给出了掺杂约为 5.6 mol% Si 的  $HfO_2$  反铁电薄膜在变温条件下的  $C-V$  特性测量结果, 为了避免电击穿, 在高温测量时有意降低了最大偏压. 在室温至测试探针台所允许的最高温度  $185\text{ }^\circ\text{C}$  范围内,  $C-V$  曲线都具有显著的反铁电特征, 未出现反铁电  $\rightarrow$  顺电 ( $AFE \rightarrow PE$ ) 相变. 我们之前报道了掺杂 3.8 mol% Si 的  $HfO_2$  铁电薄膜在同样测量

温度范围内也未观察到铁电  $\rightarrow$  顺电 ( $FE \rightarrow PE$ ) 相变 [5]. 结果表明  $Si:HfO_2$  薄膜的铁电和反铁电性质具有极好的温度稳定性, 可满足多种器件的实际应用要求.

图 4 (a) 和 (b) 以在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  下测量结果为例比较了  $Si:HfO_2$  铁电和反铁电薄膜的  $I-V$  特性, 可以发现加载历史对两种薄膜的漏电流行为有相类似的影响规律. 当直流偏压与预极化 (pre-polarization) 方向相同时, 漏电流随偏压的增大一直单调上升; 当直流偏压与预极化方向相反时, 漏电流首先上升到一个峰值点, 随后随偏压的增大反而下降, 经过一个低谷点后再次恢复上升, 最终在高电压下与同向加载测量时得到的漏电流基本重合.

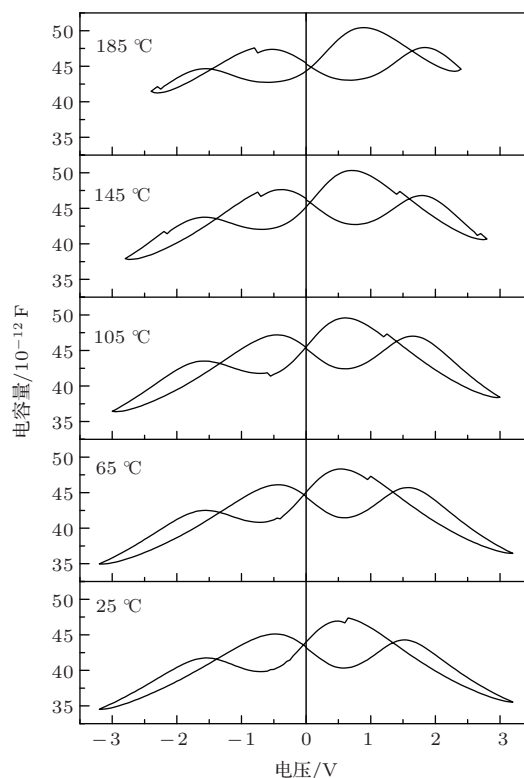


图 3 在变温条件下测得的  $Si:HfO_2$  反铁电薄膜  $C-V$  特性曲线

漏电流随着电场强度增加而降低的现象被定义为负微分电阻 (negative differential resistivity, NDR) 效应, 该现象在 PZT 和 SBT 铁电薄膜的研究当中也曾被报道 [16,17]. Scott 等 [18] 强调指出只有当每个偏压测量点的延迟时间长达 300 s 仍能观察到 NDR 现象时, 才可以证实其是铁电薄膜的本征特性. Dawber 和 Scott [19] 提出的空间电荷限制漏导模型 (space charge diffusion-limited conduction model) 是目前被普遍接受的铁电本征 NDR 效



应机理解释. 参照该模型我们曾对 Si:HfO<sub>2</sub> 铁电薄膜的变温 *I-V* 曲线进行了仔细分析, 认为由于在测量时采用了相对较短的延迟时间 (5 s), 在施加和预极化反向偏压时所观察到的 NDR 现象是样品电致去极化、再极化、以及和极化反转弛豫过程相伴随的电极/铁电薄膜界面处空间电荷的重新分布等慢响应机理贡献所造成的一种测量假象, 而并非材料的本征电传导特性 [5]. 同样的推断也适用于 Si:HfO<sub>2</sub> 反铁电薄膜, 由于在零电压下剩余极化值很小, 所以其在相对于铁电薄膜更低的偏压范围内发生了较弱的 NDR 现象.

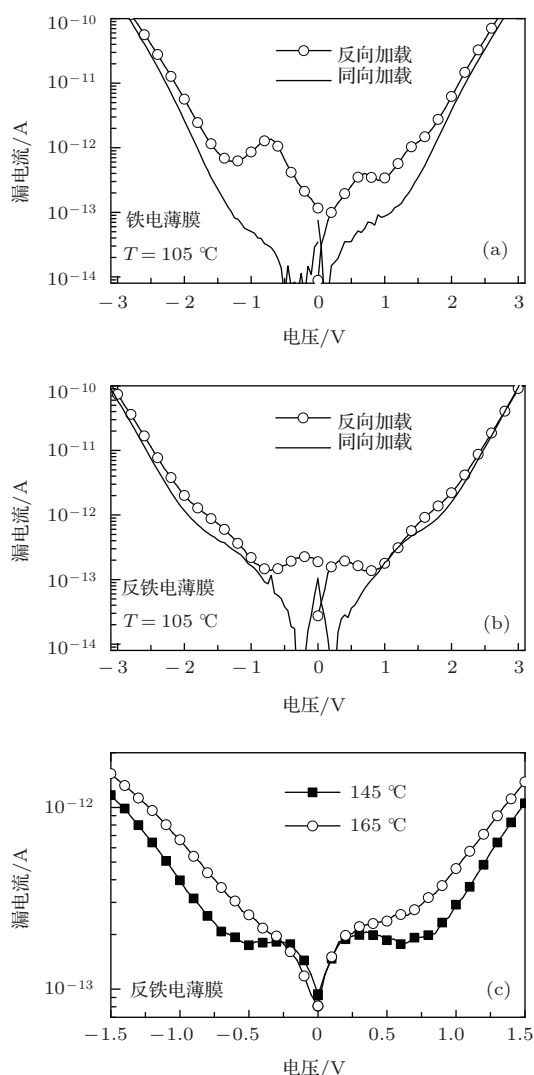


图4 分别施加和预极化方向相同及相反直流偏压时 (a) 铁电和 (b) 反铁电 Si:HfO<sub>2</sub> 薄膜的 *I-V* 特性, 以及 (c) 在 145 °C 和 165 °C 下对反铁电薄膜施加反向于预极化的直流偏压时测得的 *I-V* 曲线

如图 4(c) 所示, 反铁电薄膜在 145 °C 时仍能观察到 NDR 现象, 当温度上升至 165 °C 时该现象消失, 表明此时 Si:HfO<sub>2</sub> 薄膜的极化弛豫等慢响应

过程在 5 s 的偏压步进延迟时间内已完成, 从而不再对总漏电流做出贡献. 该结果符合 Waser 和 Klee [20] 关于极化弛豫时间随着温度的上升而减小的研究结论, 他们在 165 °C 下测得 SrTiO<sub>3</sub> 的极化弛豫时间为 4 s.

Si 掺杂 HfO<sub>2</sub> 新型铁电薄膜的研究刚刚处于起步阶段, 现有少量公开报道的工作重点主要集中在优化薄膜的铁电性质使其满足非易失存储器件服役要求方面. 目前仅通过 X 射线衍射分析初步确定了铁电和反铁电相的晶体结构, 对于自发极化的产生机理、极化反转机理、组份变化和外加场加载所导致的铁电-反铁电-顺电相变的微观机理、以及铁电尺寸效应等重要科学问题仍需深入的实验和理论研究探索解决.

## 4 结 论

本文采用原子层沉积技术制备了厚度约为 10 nm 的 Si 掺杂 HfO<sub>2</sub> 薄膜, 在完成 TiN 上电极生长后对薄膜进行 650 °C/20 s 退火晶化. Si 含量约为 3.8 mol% 的 HfO<sub>2</sub> 薄膜具有稳定的铁电性质, 其剩余极化达到 21  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 满足铁电存储器件应用要求. Si 含量约为 5.6 mol% 的薄膜在室温至 185 °C 测试温度范围内均呈现出显著的反铁电特征, 未出现反铁电-顺电相变. 当施加和预极化方向相反的直流偏压时, 铁电和反铁电薄膜均出现漏电流随偏压增加而降低的负微分电阻现象, 变温测量结果证明该现象是极化弛豫等慢响应机理贡献所造成的一种测量假象, 而并非材料的本征电传导特性.

## 参考文献

- [1] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5243
- [2] Choi J H, Mao Y, Chang J P 2011 *Mater. Sci. Eng. R.* **72** 97
- [3] Bauer A J, Lemberger M, Erlbacher T, Weinreich W 2008 *Materials Science Forum* **573-574** 165
- [4] Böscke T S, Müller J, Bräuhaus D, Schröder U, Böttger U 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102903
- [5] Zhou D Y, Müller J, Xu J, Knebel S, Bräuhaus D, Schröder U 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 082905
- [6] Schroeder U, Mueller S, Mueller J, Yurchuk E, Martin D, Adelman C, Schloesser T, Bentum R, Mikolajick T 2013 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** N69
- [7] Müller J, Böscke T S, Schröder U, Mueller S, Bräuhaus D, Böttger U, Frey L, Mikolajick T 2012 *Nano Lett.* **12** 4318

- [8] Fujisaki Y 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 040001
- [9] Müller J, Böske T S, Schröder U, Hoffmann R, Mikolajick T, Frey L 2012 *IEEE Electron Device Lett.* **33** 185
- [10] Böske T S, Teichert S, Bräuhaus D, Müller J, Schröder U, Böttger U, Mikolajick T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 112904
- [11] Kim K, Lee S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051604
- [12] Kato Y, Kaneko Y, Tanaka H, Kaibara K, Koyama S, Isogai K, Yamada T, Shimada Y 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 2157
- [13] Zhou D Y, Xu J, Li Q, Guan Y, Cao F, Dong X L, Müller J, Schenk T, Schröder U 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 192904
- [14] Yang T Q, Yao X, Zhang L Y 2000 *J. Inorg. Mater.* **15** 807 (in Chinese)[杨同青, 姚熹, 张良莹 2000 无机材料学报 **15** 807]
- [15] Zhao X, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 233106
- [16] Maity A K, Lee J Y, Sen A, Maiti H S 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 7155
- [17] Watanabe K, Hartmann A J, Lamb R N, Scott J F 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2170
- [18] Scott J F, Melnick B M, Cuchiaro J D, Zuleeg R, Araujo C A, McMillan L D, Scott M C 1994 *Integr. Ferroelectr.* **4** 85
- [19] Dawber M, Scott J F 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** L515
- [20] Waser R, Klee M 1992 *Integr. Ferroelectr.* **2** 23

## Ferroelectric and antiferroelectric properties of Si-doped HfO<sub>2</sub> thin films\*

Zhou Da-Yu<sup>1)†</sup> Xu Jin<sup>2)</sup> Johannes Müller<sup>3)</sup> Uwe Schröder<sup>4)</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (Department of Electronic Engineering, Dalian Neusoft University of Information, Dalian 116023, China)

3) (Fraunhofer IPMS-CNT, Koengisbruecker Strasse 180, 01109 Dresden, Germany)

4) (Namlab gGmbH/TU Dresden, Noethnitzer Strasse 64, 01187 Dresden, Germany)

( Received 28 December 2013; revised manuscript received 27 February 2014 )

### Abstract

Ferroelectric and antiferroelectric HfO<sub>2</sub> nano-films were prepared by changing silicon doping concentration, and their basic properties were compared in terms of polarization hysteresis, capacitance-voltage and leakage-voltage behavior, as well as the effect of temperature on phase stability. Antiferroelectric thin film exhibits a higher dielectric constant than the ferroelectric film, and is characterized by the double polarization hysteresis loops due to reversible antiferroelectric-ferroelectric phase transition induced during loading and unloading processes of electric field. No antiferroelectric-paraelectric phase transition is observed at measuring temperatures up to 185 °C. The negative differential resistivity effect observed in leakage measurements is attributed to the contributions from slow response mechanisms like polarization relaxation.

**Keywords:** hafnium oxide thin films, ferroelectric, antiferroelectric, phase transition

**PACS:** 77.80.-e, 77.55.fp, 77.55.D-

**DOI:** 10.7498/aps.63.117703

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51272034), and the Open Research Fund of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices (UESTC) of China (Grant No. KFJJ201101).

† Corresponding author. E-mail: [zhoudayu@dlut.edu.cn](mailto:zhoudayu@dlut.edu.cn)