

文章编号:1000-1638(2025)03-0268-08

DOI:10.13484/j.nmgdxzbk.20250306

# 离子束辅助沉积对 $\text{HfO}_2$ 薄膜极化行为的影响\*

李德鹏, 金永军

(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

**摘要:**采用离子束辅助沉积工艺制备了  $\text{HfO}_2$  薄膜。采用扫描电子显微镜表征了薄膜的表面形貌和生长率,利用 X 射线衍射和快速退火工艺研究了薄膜的结晶温度和物相,使用铁电测试仪研究了薄膜的极化特性,并探讨了辅助沉积条件和底电极的选择对极化行为的影响。XRD 测试结果显示,当退火温度高于  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{HfO}_2$  薄膜出现明显晶化且具有马氏体相结构。由离子束辅助沉积导致的择优取向增强了顺电的极化特性,且漏电流密度随离子束流增大而减小。与 Pt 基底相比, TiN 作为底电极薄膜具有更大极化率。

**关键词:**  $\text{HfO}_2$  薄膜; 马氏体相; 退火温度; 极化特性; 离子束辅助沉积

**中图分类号:** O484.1 **文献标志码:** A

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件的性能要求越来越高<sup>[1-4]</sup>。20 世纪 80 年代后期, 锆钛酸铅 (Piezoelectric ceramic transducer, PZT) 等钙钛矿铁电薄膜的制备取得了重要进展, 并成功地被集成到商业化铁电存储器中, 然而钙钛矿铁电材料仍然存在一些局限性<sup>[5]</sup>。比如, 钙钛矿材料在工业化生产中很难控制多种元素之间的比例, 尤其 Bi 和 Pb 在高温下的挥发性难以避免<sup>[6]</sup>。自 2011 年首次报道硅掺杂氧化铪薄膜具有铁电性以来, 氧化铪 ( $\text{HfO}_2$ ) 基铁电材料成为铁电和功能器件领域的研究热点<sup>[7-10]</sup>。 $\text{HfO}_2$  基铁电薄膜最为突出的特点是能够解决传统钙钛矿铁电材料与 CMOS 不兼容和纳米厚度下铁电性受限等问题<sup>[11-12]</sup>。已有研究表明利用  $\text{HfO}_2$  的高 k 栅极氧化物的特点来代替二氧化硅, 解决了二氧化硅产生高漏电流问题<sup>[13]</sup>。氧化铪的晶体结构有立方相、单斜相、正交相等, 其中具有中心对称特性的物相会影响薄膜的铁电性<sup>[14]</sup>。目前基于  $\text{HfO}_2$  基铁电薄膜的优良性能开展了多种研究, 如元素掺杂<sup>[15]</sup>、应力调控<sup>[16]</sup>和表面能调控<sup>[17]</sup>等。 $\text{HfO}_2$  铁电薄膜的外延制备方式主要以原子层沉积<sup>[18]</sup>、激光脉冲沉积<sup>[19]</sup>、磁控溅射<sup>[20]</sup>方法为主, 利用离子束溅射的研究较少<sup>[6,9,21]</sup>。离子束溅射较其他方式具有能量大、沉积快、致密度高等优点。本文使用离子束溅射方法制备  $\text{HfO}_2$  薄膜, 分析  $\text{HfO}_2$  薄膜马氏体相的形成原因。通过控制和改变退火温度、离子束辅助沉积束流和基底等制备条件, 研究  $\text{HfO}_2$  薄膜的物相, 并探究薄膜极化特性。

## 1 实验和方法

使用离子束磁控联合溅射系统 (沈阳宇杰真空设备有限公司, YCJ-560) 制备  $\text{HfO}_2$  薄膜。工作气体为氩气, 本底真空为  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ , 工作气压为  $2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。溅射源离子束能量为  $1030 \text{ eV}$ , 溅射源离子束流为  $100 \text{ mA}$ , 清洗源离子能量为  $260 \text{ eV}$ 。使用考夫曼离子源电离氩气, 离子束通过加速电场并

\* 收稿日期:2024-07-27; 修回日期:2024-09-30

基金项目:内蒙古工业大学科学研究项目(BS2021051)

作者简介:李德鹏(2001—),男,内蒙古乌兰察布人,2022 级硕士研究生。E-mail:13029535707@163.com

通信作者:金永军(1976—),男,内蒙古呼和浩特人,讲师,博士。主要从事金属氧化物薄膜的制备及其物理性质研究。E-mail:jyj-jldx@163.com

轰击  $\text{HfO}_2$  靶材(中诺新材, 99.99%), 溅射出的铪和氧原子沉积到基底上形成  $\text{HfO}_2$  薄膜, 并通过改变溅射源离子束功率及束流控制薄膜沉积速率, 如图 1(a) 所示。与此同时, 清洗源电离出少量低能量的  $\text{Ar}^+$  轰击薄膜打掉非晶区域以改善薄膜的致密度, 此方法称为离子束辅助沉积, 具体实验流程如图 1(b) 所示, 采用硅基 Pt 薄膜或 TiN 基底作为底电极, 沉积前使用无水乙醇清洗表面, 然后使用离子束磁控联合溅射系统中的磁控溅射功能组件制备 150 nm Pt/TiN 底电极, 再使用离子束溅射组件制备  $\text{HfO}_2$  薄膜, 最后使用磁控溅射组件与掩膜工艺沉积制备 110 nm TiN 顶电极, 形成顶电极/电介质/底电极的 MFM 型电容器, 结构如图 1(c) 所示。采用管式炉(OTF-200 型)对薄膜样品进行退火, 使用 X 射线衍射仪(理学 Smart Lab, 铜靶, 45 kV, 200 mA)对样品的物相进行表征, 利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8220)测试薄膜厚度和表面形貌, 利用多铁性测试系统(MultiFer- roic 500 V, Radiant)测试薄膜样品极化性能和漏电行为。

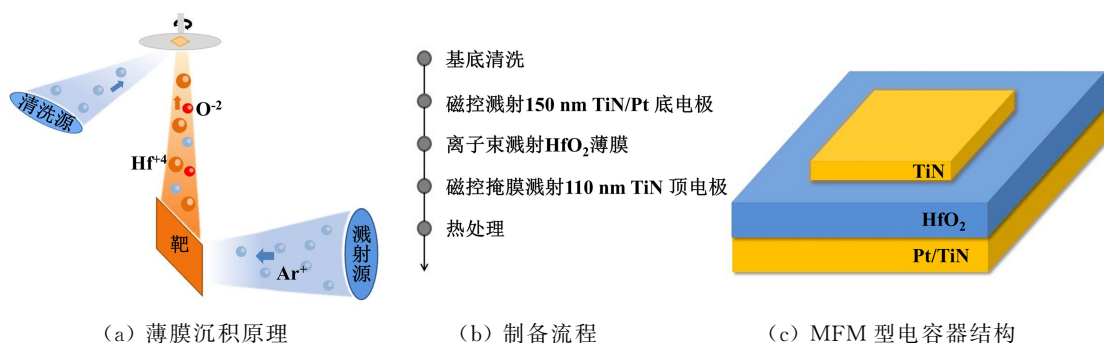


图 1 MFM 型电容器的制备工艺

Fig. 1 Process diagram for the preparation of MFM-type capacitors

## 2 结果和分析

### 2.1 辅助沉积对表面形貌的影响

图 2(a)–(d) 是薄膜在氩气中经  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火 2 h 后得到的 SEM 表面形貌, 其放大倍数为 2 万倍。其中图 2(a) 与 (b), 2(c) 与 (d) 分别是以 Pt 和 TiN 为基底沉积生长的  $\text{HfO}_2$  薄膜的 SEM 表面形貌, 而图 2(a) 与 (c) 是无辅助沉积的样品表面形貌, 图 2(b) 与 (d) 是经 20 mA 辅助束流沉积的薄膜样品表面形貌。对比测试结果可知无辅助沉积的样品表面较为粗糙, 而经辅助沉积的样品表面均匀度更佳。图 2(e)–(h) 是对应薄膜的截面形貌(放大倍数为 7 万倍), 结果显示薄膜内部具有典型的柱状晶粒结构, 且形成了独特的晶粒凸起, 如薄膜表面的白色斑点是  $\text{HfO}_2$  晶粒的顶端形貌, 但是对比截面形貌可知, 辅助沉积的样品晶粒凸起较小。这可能是由于辅助沉积条件下,  $\text{Ar}^+$  不断轰击薄膜表面, 有效去除了  $\text{HfO}_2$  薄膜中的非晶成分。

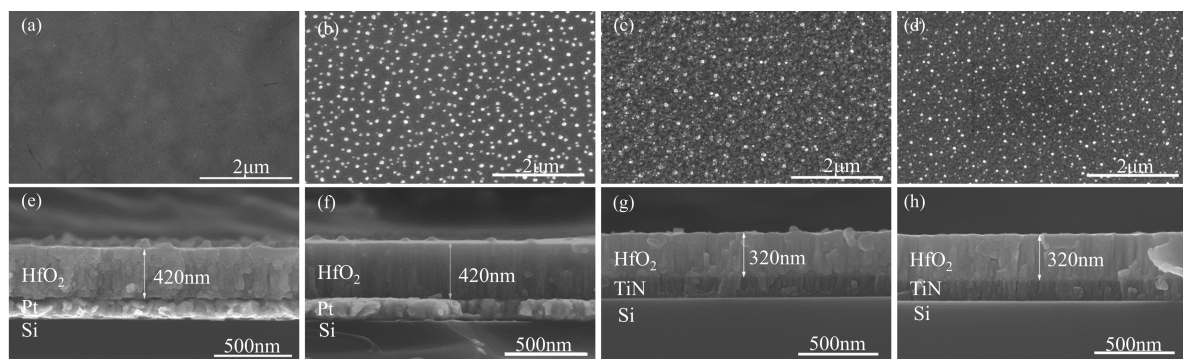
在相同的溅射功率条件下, Pt 基底上沉积的  $\text{HfO}_2$  薄膜厚度为 420 nm, TiN 基底上沉积的  $\text{HfO}_2$  薄膜厚度为 320 nm, 生长时间都为 150 min, 可以计算出薄膜平均生长速率约为  $2.8\text{ nm/min}$  (Pt 基底) 和  $2.1\text{ nm/min}$  (TiN 基底)。这一显著差异表明, 基底材料对  $\text{HfO}_2$  薄膜的生长动力学具有显著影响, 以 TiN 作为基底的  $\text{HfO}_2$  薄膜生长速度更缓慢。图 2(f) 和 (h) 显示, 辅助沉积技术显著改善了  $\text{HfO}_2$  薄膜柱状晶粒排列的有序性, 有助于提升薄膜的结晶质量。同时, 还观察到  $\text{HfO}_2$  薄膜与不同基底之间的结合强度存在显著差异,  $\text{HfO}_2$  与 TiN 基底的结合更为紧密, 与 Pt 基底的结合性较差, 这可能导致退火之后, 薄膜从 Pt 基底剥离。相比于 Pt, TiN 基底可以大幅减少薄膜缺陷, 有效提高薄膜质量。

### 2.2 物相结构分析

#### 2.2.1 退火温度对样品结晶特性的影响

研究以 Pt 为基底生长的  $\text{HfO}_2$  薄膜在不同退火温度处理下的物相变化, 以获得样品的结晶温度

和物相组成。图 3(a)是  $\text{HfO}_2$  薄膜经管式炉退火 2 h 后的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱,可以看出,当样品在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下经历 2 h 的退火处理后, XRD 图谱仅呈现出一个宽泛的漫散射峰,表明样品是非晶状态。在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  退火后,出现了  $(\bar{2}01)$  晶面和  $(\bar{2}23)$  晶面的衍射峰,测试结果与 PDF # 34-0104 卡片进行比对,结果显示薄膜样品具有马氏体结构,且峰强较小。这与 Zhou 等<sup>[22]</sup>发现的  $\text{HfO}_2$  薄膜一般会在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以上高温条件结晶的结论相符。在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火后,衍射峰位基本没有变化。在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  退火后,出现了马氏体相  $(\bar{1}11)$  晶面的衍射峰,表明此温度下的退火处理进一步促进了马氏体相的生成。在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理后,马氏体相各衍射峰的峰强明显增大,出现了  $(\bar{1}12)$   $(\bar{2}02)$   $(\bar{2}20)$  和  $(\bar{3}10)$  等晶面的衍射峰。从以上分析可知,退火温度对  $\text{HfO}_2$  薄膜样品的结晶程度有重要影响。此外,从图 3(a)中可以发现,随退火温度升高,衍射角发生右移。根据布拉格方程  $2d_{\text{HKL}} \sin\theta = \lambda$ ,当掠射角  $2\theta$  增大时,对应晶面间距  $d_{\text{HKL}}$  减小。衍射角与相应晶面的测量数据见表 1。



(a)与(b), (c)与(d)分别是  $\text{HfO}_2/\text{Pt}$  与  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  薄膜的表面形貌,其中(b)与(d)由辅助沉积后获得; (e)–(h)是与之对应的截面扫描图。

图 2 不同基底上的  $\text{HfO}_2$  薄膜的 SEM 扫描图像

Fig. 2 SEM scans of  $\text{HfO}_2$  thin films on different substrates

表 1 不同退火温度下晶面间距和掠射角

Table 1 Interplanar crystal spacing and grazing angle at different annealing temperatures

退火温度/ $^\circ\text{C}$	$(\bar{1}11)$ 晶面		$(\bar{2}01)$ 晶面	
	晶面间距/nm	$2\theta/^\circ$	晶面间距/nm	$2\theta/^\circ$
600			0.25038	35.9783
700			0.24900	36.0390
800	0.31293	28.5000	0.24807	36.1790
900	0.31114	28.5200	0.24675	36.3800

$\text{HfO}_2$  薄膜的结构相一般为单斜相(m)、四方相(o)和正交相(t)。在 3 种相中, m 相的空间群为  $\text{P}2_1/\text{c}$ <sup>[23]</sup>, 其在  $1770\text{ }^\circ\text{C}$  超高温下会转变为最不稳定的 t 相, 空间群为  $\text{P}4_2/\text{nmc}$ <sup>[24]</sup>。薄膜的物相构成与其比表面积之间存在着紧密的联系, 公式为  $G_m + \gamma_m A_m = G_t + \gamma_t A_t$ , 其中,  $G$  为吉布斯自由能,  $\gamma$  为表面能,  $A$  为比表面积。当  $\text{HfO}_2$  由母相 t 相转变为 m 相时, 表面能  $\gamma$  会随之增大, 若自由能  $G$  一定, 想要生成 t 相, 要求更高的比表面积作为相变发生的先决条件<sup>[25]</sup>。因此, 增大薄膜厚度会减小比表面积  $A$ , 这一效应抑制了 t 相产生, 转而促进 m 相的生成, 从而提高了 m 相的占比。此外,  $\text{HfO}_2$  不同晶相之间的转变还伴随着能垒的跨越, 这些能垒的高度决定了相变所需的温度阈值及热处理时间, 想要产生 m 相, 不但需要较高的退火温度跨越最高的能垒<sup>[26]</sup>, 还需要用长时间的热处理来提供足够的热能以补偿相变的大驱动力<sup>[27]</sup>。由 SEM 测试结果得到的  $\text{HfO}_2$  薄膜的厚度为 320 nm 和 420 nm, 远

远大于常规条件下产生 t 相的 10 nm 薄膜厚度<sup>[28]</sup>, 所以 900 °C 退火 2 h 后获得 HfO<sub>2</sub> 样品的物相为 m 相。

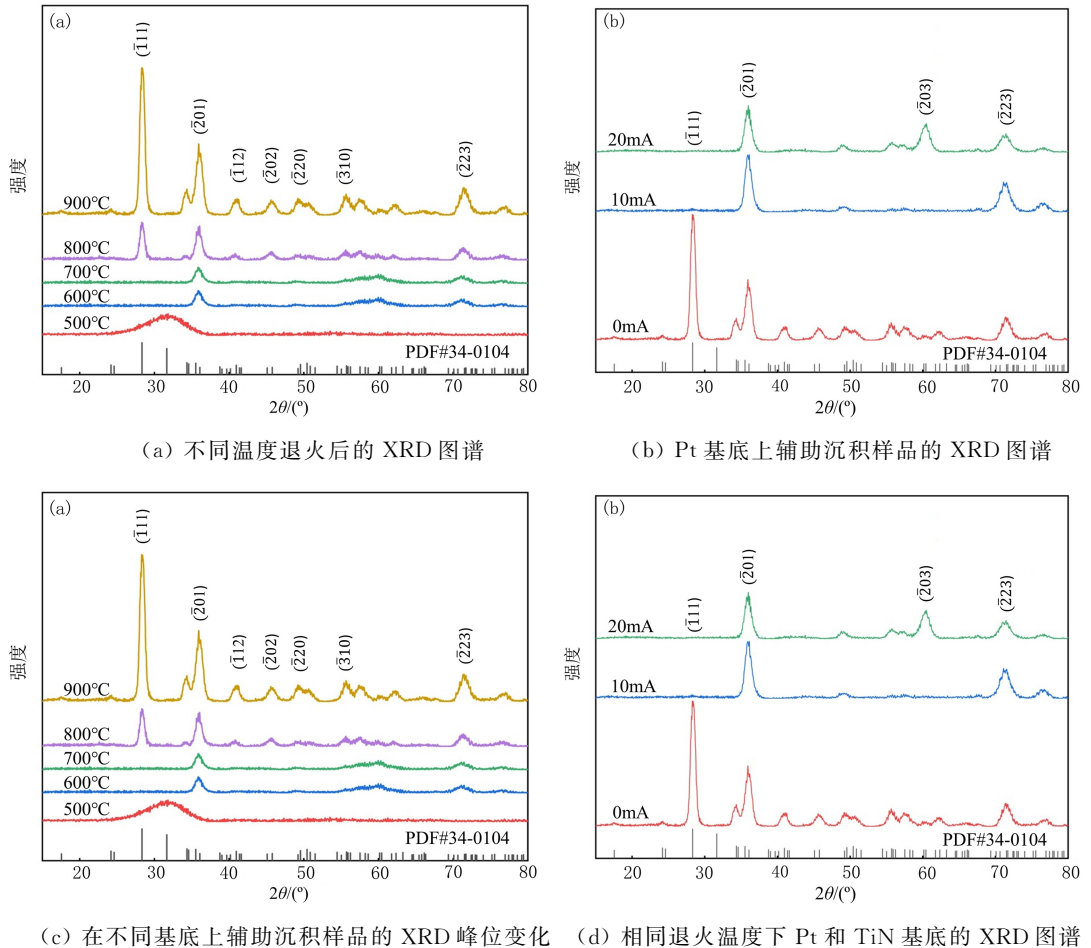


图 3 不同生长条件下 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of HfO<sub>2</sub> thin films under different growth conditions

### 2.2.2 辅助沉积对生长取向的影响

图 3(b) 是采用辅助沉积方法在 Pt 基底上制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱。在辅助离子束流为 0 mA (不加辅助) 的情况下, 结果显示  $(\bar{1}11)$  晶面的峰强最大; 当辅助离子束流增大到 10 mA 时,  $(\bar{1}11)$  晶面的衍射消失, 而  $(\bar{2}01)$  衍射峰进一步加强; 当辅助离子束流达到 20 mA 时,  $(\bar{2}01)$  与  $(\bar{2}23)$  晶面的衍射峰强度略有降低, 但仍无  $(\bar{1}11)$  晶面的衍射, 说明辅助沉积导致了晶粒择优取向改变。

图 3(c) 是分别使用 Pt 和 TiN 作为底电极辅助沉积后的 XRD 衍射图谱, 辅助沉积束流同为 10 mA 且在 800 °C 退火后, 出现了  $(\bar{2}01)$   $(\bar{2}23)$  等晶面的衍射峰, 但仍无  $(\bar{1}11)$  晶面的衍射, 这一结果进一步说明辅助沉积方法可以影响薄膜的择优取向, 且与基底材料的选择无关。

二元级联碰撞理论可以解释这一现象。当辅助氩离子束流轰击 HfO<sub>2</sub> 薄膜表面时, 表面原子脱离薄膜后形成相应的铪离子和氧离子<sup>[29]</sup>, 在此过程中, 氩离子与铪离子以及氧离子发生碰撞而形成能量转移, 其关系式为  $\xi = 4mM / (m + M)^2$ , 可以看出, 显著影响能量转移的因素是离子质量比。若撞击粒子的质量  $m$  与目标粒子的质量  $M$  相近, 则能量转移系数  $\xi$  更大。与铪离子相比, 氧离子与氩离子质量相近, 氧离子可得到更多的能量而被溅射出去。更少的氧离子导致更多的氧空位, 辅助沉积的晶面与常规离子束溅射相比出现择优生长。大量的氧空位也是产生 m 相的原因之一, 这与较多的氧元素缺陷会增加 m 相占比的研究结果相符<sup>[30]</sup>。综上所述, 通过调控辅助离子束流可以影响薄膜表

面的沉积过程及能量传递机制,深刻影响了薄膜的晶体结构和相组成,展现出独特的择优生长现象。

### 2.2.3 基底类型对薄膜结构的影响

由于薄膜在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  开始结晶形成  $m$  相,故在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下对两种基底沉积的  $\text{HfO}_2$  薄膜进行退火处理,讨论基底对薄膜结晶性的影响。如图 3(d) 所示, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火后,以  $\text{TiN}$  作为基底沉积的薄膜具有更强的  $m$  相衍射峰。与  $\text{Pt}$  基底相比, $\text{TiN}$  基底更有助于形成马氏体单斜相,有利于  $\text{HfO}_2$  薄膜在低温区结晶。由于  $\text{HfO}_2$  的单斜相( $m$ )较四方相( $o$ )和正交相( $t$ )具有更大的表面能,因此生成  $m$  相常常伴随着晶粒尺寸的增大和体积膨胀<sup>[31]</sup>,不同的基底电极施加的机械应力会直接影响相变,与  $\text{Pt}$  相比, $\text{TiN}$  的热膨胀系数更大,热膨胀系数与薄膜的拉伸应力呈反比<sup>[31]</sup>,较弱的拉伸应力能够为  $\text{HfO}_2$  体积膨胀提供帮助<sup>[32]</sup>,因此  $\text{TiN}$  基底有利于在低温区结晶形成  $m$  相。

### 2.3 极化与漏电性分析

电介质电容器的极化强度  $P$  是考量电容器储能能力和耐受电场强度的重要指标,其大小主要与电介质的本身性质和外加电场有关, $P$  的表达式为  $P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$ ,其中  $\epsilon_0$  为真空中的介电常数, $\epsilon_r$  为相对介电常数。当电介质的  $\epsilon_r$  一定时,极化强度与电场的强度成正比,电场强度增加到特定值后极化强度将达到最大值,即最大极化率( $P_{\max}$ )。

为了讨论基底对最大极化率的影响,分别测量了以  $\text{Pt}$  与  $\text{TiN}$  作为底电极,辅助电流为  $0, 10, 20\text{ mA}$  条件下制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜的极化特性曲线,如图 4(a)与(d)所示。图 4(a)测试结果表明以  $\text{Pt}$  为基底且辅助离子束流增大到  $20\text{ mA}$  时, $\text{HfO}_2$  薄膜最大极化率( $P_{\max}$ )从无辅助沉积时的  $3.8\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  显著提升至  $20.8\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,同时极化电场( $E_c$ )也从  $1.660\text{ MV}/\text{cm}$  跃升至  $4.482\text{ MV}/\text{cm}$ 。图 4(d)是以  $\text{TiN}$  为基底的  $\text{HfO}_2$  薄膜的极化特性曲线,其最大极化率( $P_{\max}$ )从  $10.2\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  增长至  $33.9\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,极化电场( $E_c$ )也稳定提升至  $4.983\text{ MV}/\text{cm}$ 。

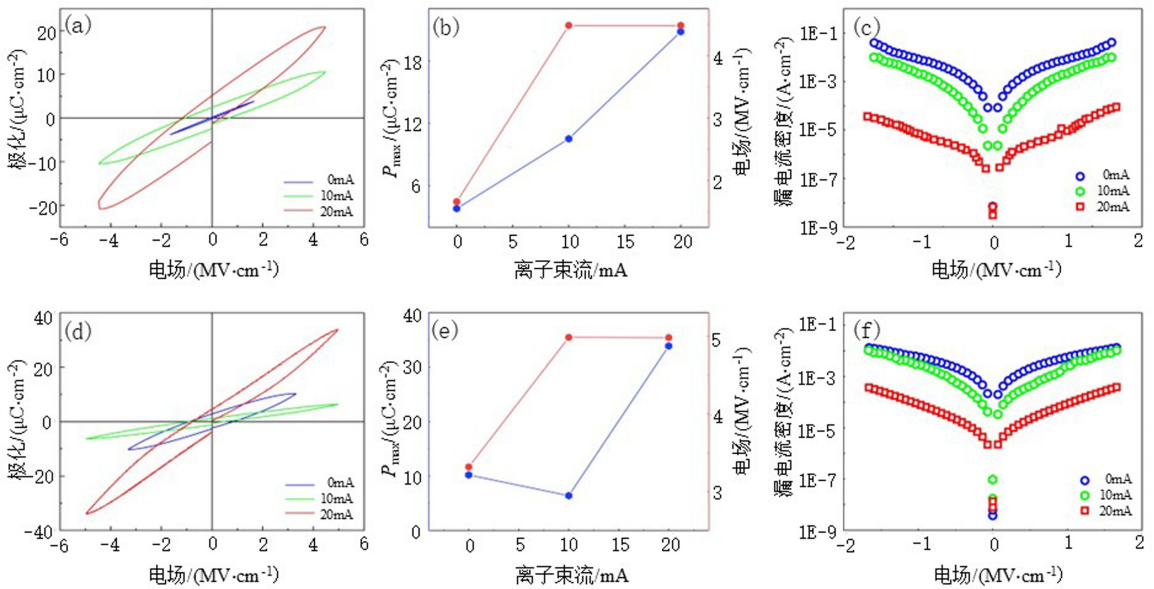


图 4 (a)–(c)和(d)–(f)分别为  $\text{Pt}$  和  $\text{TiN}$  基底上外延  $\text{HfO}_2$  的极化及漏电流密度测试图,

(a)与(d)表示极化-电场( $P$ - $E$ )曲线随辅助沉积束流的变化,(b)与(e)表示薄膜极化特性随辅助沉积束流的变化,(c)与(f)表示漏电流密度随辅助沉积束流的变化

Fig. 4 (a)–(c) and (d)–(f) show the polarization and leakage current density test plots of epitaxial  $\text{HfO}_2$  on  $\text{Pt}$  and  $\text{TiN}$  substrates, respectively. (a) and (d) represent the variation of  $P$ - $E$  curves with the assisted deposition beam current, (b) and (e) represent the variation of the film polarization characteristics with the assisted deposition beam current, and (c) and (f) represent the variation of the leakage current density with the assisted deposition beam current

以  $\text{Pt}$  与  $\text{TiN}$  作为底电极时  $\text{HfO}_2$  薄膜的最大极化率( $P_{\max}$ )和极化电场( $E_c$ )绘于图 4(b)和(e)。

对比数据可知,在辅助电流为 0、10、20 mA 的相同辅助沉积条件下,以 TiN 为基底的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的  $E_c$  分别为 3.317、4.980、4.983 MV/cm,全部高于以 Pt 为基底的 1.660、4.481、4.482 MV/cm,相差达 1.657、0.499、0.501 MV/cm。尤其是以 TiN 为基底且在 20 mA 束流辅助沉积条件下制备的样品  $P_{\max}$  为 33.9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,比相同辅助束流下 Pt 基底样品的  $P_{\max}$  高出 13.1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。造成此现象的原因是 TiN 电极具有较大的热膨胀系数,产生的拉伸应力能够增强非对称结构的形成,增加了本征偶极子的产生,TiN 电极对极化电场的提升是因为其所对应的晶格参数与 HfO<sub>2</sub> 之间的晶格失配较少<sup>[33]</sup>,导致 TiN 上所沉积薄膜的极化电场优于前者。

讨论离子束流对最大极化率和极化电场的影响,由测试数据可知,辅助沉积离子束流增加到 20 mA 时,两种基底薄膜的  $P_{\max}$  和  $E_c$  大幅提升,有助于获得高极化大耐压的 HfO<sub>2</sub> 薄膜。其原因可能是辅助离子束流抑制了表面能较大的晶粒生长,增加了偶极子数量<sup>[34]</sup>。HfO<sub>2</sub> 薄膜的极化电场除与厚度相关外,薄膜致密度也是较为重要的影响因素之一<sup>[35]</sup>,从场发射电子扫描图谱(图 2)来看,较大辅助束流能够增强薄膜的均匀性,提高生长时的致密度,大幅提升了薄膜的耐压特性。

两种基底上薄膜样品的漏电流测试结果如图 4(c)和(f)所示。图 4(c)为 Pt 基底上沉积 HfO<sub>2</sub> 薄膜的漏电流测试结果。当辅助沉积的束流分别为 0、10、20 mA 时,相应的薄膜的漏电流密度分别为  $3.9 \times 10^{-2}$ 、 $9.9 \times 10^{-3}$ 、 $3.6 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>。这一变化趋势表明漏电流密度随离子束流增大而减小,造成这种现象的原因可能是离子束辅助沉积使得薄膜更为致密,减少了浅陷阱所俘获的电子,降低了漏电流密度<sup>[35]</sup>。以 TiN 为基底同等辅助束流下制备的薄膜的漏电流密度测试结果分别为  $1.3 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $3.7 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>,如图 4(f)所示。对比以上数据可知,Pt 基底薄膜的最大漏电流密度从  $3.9 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> 降至  $3.6 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>,而 TiN 基底薄膜的最大漏电流密度从  $1.3 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> 降至  $3.7 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>,这一显著差异暗示了离子束流对 Pt 基底上 HfO<sub>2</sub> 薄膜漏电流的抑制效果更为显著,其原因可能是 TiN 底电极对薄膜的电荷注入较 Pt 电极少,在底电极与薄膜之间形成了较为可靠的界面层,晶格失配可能性更小,降低了界面缺陷产生的可能性,减少了从底电极乃至 Si 衬底中的电荷向 HfO<sub>2</sub> 层移动<sup>[36]</sup>。因此,从提高界面质量、减少电荷泄漏的角度考量,TiN 更适合作为 HfO<sub>2</sub> 薄膜的底电极。

### 3 结论

采用离子束辅助沉积方法制备了具有马氏体相的 HfO<sub>2</sub> 薄膜。XRD 测试结果表明经 600 °C 退火后,薄膜开始出现晶化。离子束辅助沉积增强了薄膜的均匀性,改变了薄膜的择优取向。极化特性曲线说明,HfO<sub>2</sub> 薄膜具有顺电相,辅助沉积提高了以 Pt 基底和 TiN 基底的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的最大极化率和极化电场,同时降低了薄膜的漏电流密度。当 Pt 作为底电极时,离子束辅助沉积将最大极化从 3.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  增加至 20.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,极化电场从 1.660 MV/cm 增大至 4.482 MV/cm,漏电流密度的数量级从  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> 降至  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>。当 TiN 作为底电极时,最大极化率从 10.2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  增加至 33.9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,极化电场从 3.317 MV/cm 增大至 4.983 MV/cm,漏电流密度数量级从  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> 降至  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>。此外,底电极对 HfO<sub>2</sub> 的极化性质影响明显,在无辅助沉积的条件下,TiN 基底上沉积所得薄膜的极化电场比 Pt 基底薄膜的极化电场高出 1.657 MV/cm,其漏电流密度减小的程度更小。辅助沉积束电流 20 mA 条件下,TiN 基底上沉积 HfO<sub>2</sub> 薄膜的最大极化率高于 Pt 基底薄膜的最大极化率,相差可达 13.1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

### 参考文献:

- [1] MOIRANGTHEM B,MEITEI P N,DEBNATH A K,et al. Forming-free RRAM device based on HfO<sub>2</sub> thin film for non-volatile memory application using E-beam evaporation method[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2023,34(4):306.
- [2] 张军,石磊,闫祖威.应变纤锌矿 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/ZnSnN<sub>2</sub> 核/壳量子点太阳能电池的光电转换效率[J]. 内蒙古大学

学报(自然科学版),2022,53(6):584-591.

- [3] 曹祖琛,贺勇,张敏,等.部分非金属元素掺杂二维 CdS 的电子结构与磁性的第一性原理研究[J].内蒙古大学学报(自然科学版),2020,51(1):64-70.
- [4] 苏都,梁鹏,韩培德.太阳能电池阻抗测量系统设计[J].内蒙古大学学报(自然科学版),2020,51(2):196-201.
- [5] 赵青,鲍凤岐. BaTiO<sub>3</sub> 半导体陶瓷 PTC 效应的机理分析[J].内蒙古大学学报(自然科学版),1997(3):46-50.
- [6] YUAN G L, WANG C H, TANG W B, et al. Structure, performance regulation and typical device applications of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric films[J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(9):097703.
- [7] SCHROEDER U, PARK M H, MIKOLAJICK T, et al. The fundamentals and applications of ferroelectric HfO<sub>2</sub> [J]. Nature Reviews Materials, 2022, 7(8):653-669.
- [8] LEE S W, KIM H, AHN J H. Enhanced physical and electrical properties of HfO<sub>2</sub> deposited by atomic layer deposition using a novel precursor with improved thermal stability[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 42, Part B: 103499.
- [9] HE Y L, ZHENG G, WU X H, et al. Superhigh energy storage density on-chip capacitors with ferroelectric Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/antiferroelectric Hf<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> bilayer nanofilms fabricated by plasma-enhanced atomic layer deposition[J]. Nanoscale Advances, 2022, 4(21):4648-4657.
- [10] SONG T F, BACHELET R, SAINT G G, et al. Ferroelectric Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> films with improved endurance obtained through low temperature epitaxial growth on seed layers[J]. Nanoscale, 2023, 15(11):5293-5299.
- [11] MÜLLER J, POLAKOWSKI P, MUELLER S, et al. Ferroelectric hafnium oxide based materials and devices: Assessment of current status and future prospects[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(5):N30.
- [12] KU B, MA Y, HAN H, et al. Effects of etching process and annealing temperature on the ferroelectric properties of atomic layer deposited Al-doped HfO<sub>2</sub> thin film[J]. Nanotechnology, 2022, 33(42):425205.
- [13] ROBERTSON J. High dielectric constant oxides[J]. The European Physical Journal-Applied Physics, 2004, 28(3):265-291.
- [14] SHIMIZU T K, KATAYAMA K, KIGUCHI T, et al. The demonstration of significant ferroelectricity in epitaxial Y-doped HfO<sub>2</sub> film[J]. Scientific Reports, 2016, 6:32931.
- [15] KIRBACH S, LEDERER M, EßLINGER S, et al. Doping concentration dependent piezoelectric behavior of Si: HfO<sub>2</sub> thin-films[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(1):012904.
- [16] LOMENZO P D, TAKMEEL Q, ZHOU C, et al. TaN interface properties and electric field cycling effects on ferroelectric Si-doped HfO<sub>2</sub> thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(13):134105.
- [17] LIAO J J, ZENG B J, SUN Q, et al. Grain size engineering of ferroelectric Zr-doped HfO<sub>2</sub> for the highly scaled devices applications[J]. IEEE Electron Device Letters, 2019, 40(11):1868-1871.
- [18] AZIZ J, KHAN M F, NEUMAIER D, et al. Improved memory performance of ALD grown HfO<sub>2</sub> films by nitrogen doping[J]. Materials Science and Engineering: B, 2023, 297:116755.
- [19] SONG T, BACHELET R, SAINT G G, et al. Thickness effect on the ferroelectric properties of La-doped HfO<sub>2</sub> epitaxial films down to 4.5 nm[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(36):12224-12230.
- [20] NISHIMURA T, XU L, SHIBAYAMA S, et al. Ferroelectricity of nondoped thin HfO<sub>2</sub> films in Tin/HfO<sub>2</sub>/Tin stacks[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55(8S2):08PB01.
- [21] YANG W W, YU C X, LI H L, et al. Ferroelectricity of hafnium oxide-based materials: Current status and future prospects from physical mechanisms to device applications[J]. Journal of Semiconductors, 2023, 44(5):053101.
- [22] ZHOU Y, ZHANG Y K, YANG Q, et al. The effects of oxygen vacancies on ferroelectric phase transition of HfO<sub>2</sub>-based thin film from first-principle[J]. Computational Materials Science, 2019, 167:143-150.
- [23] MÜLLER J, BÖSCKE T S, SCHRÖDER U, et al. Ferroelectricity in simple binary ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> [J]. Nano Letters, 2012, 12(8):4318-4323.
- [24] OHTAKA O, FUKUI H, KUNISADA T, et al. Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(6):1369-1373.
- [25] 李彦,郭媛媛,梁海龙,等.氧化钪基铁电薄膜相结构调控的研究进展[J].工程科学学报,2024,46(4):649-656.

- [26] SHIMURA R, MIMURA T, TATEYAMA A, et al. Preparation of 1  $\mu\text{m}$  thick Y-doped  $\text{HfO}_2$  ferroelectric films on (111)Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/(001)Si substrates by a sputtering method and their ferroelectric and piezoelectric properties[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2021, 60(3):031009.
- [27] LEE Y H, HYUN S D, KIM H J, et al. Nucleation-limited ferroelectric orthorhombic phase formation in  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  thin films[J]. Advanced Electronic Materials, 2019, 5(2):1800436.
- [28] MIMURA T, SHIMIZU T, SAKATA O, et al. Large thermal hysteresis of ferroelectric transition in  $\text{HfO}_2$ -based ferroelectric films[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(11):112903.
- [29] AL-JUMAILY G A, EDLOU S M. Optical properties of tantalum pentoxide coatings deposited using ion beam processes[J]. Thin Solid Films, 1992, 209(2):223-229.
- [30] CHERNIKOVA A G, KOZODAEV M G, NEGROV D V, et al. Improved ferroelectric switching endurance of La-doped  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  thin films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3):2701-2708.
- [31] PARK M H, LEE Y H, MIKOLAJICK T, et al. Review and perspective on ferroelectric  $\text{HfO}_2$ -based thin films for memory applications[J]. MRS Communications, 2018, 8(3):795-808.
- [32] HYUK P M, JOON K H, JIN K Y, et al. The effects of crystallographic orientation and strain of thin  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  film on its ferroelectricity[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(7):072901.
- [33] CHERNIKOVA A G, KOZODAEV M G, KHAKIMOV R R, et al. Influence of ALD Ru bottom electrode on ferroelectric properties of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -based capacitors[J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(19):192902.
- [34] POLAKOWSKI P, MÜLLER J. Ferroelectricity in undoped hafnium oxide[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(23):232905.
- [35] ZHANG W Q, ZHOU D Y, SUN N, et al. Effect of bias voltage on substrate for the structure and electrical properties of Y:  $\text{HfO}_2$  thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering[J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7(10):2100488.
- [36] SINGH P, JHA R K, SINGH R K, et al. Electrical properties of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}]\text{O}_3$  on PEALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for NVM applications[J]. Microelectronics International, 2018, 35(4):189-196.

(责任编辑 朱成军)

## Effect of Ion Beam Assisted Deposition on the Polarization Behavior of $\text{HfO}_2$ Thin Films

LI Depeng, JIN Yongjun

(School of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:**  $\text{HfO}_2$  thin films are prepared by ion beam assisted deposition process. The surface morphology and growth rate of the films are characterized by scanning electron microscopy, and the crystallization temperature and physical phase of the films are investigated by X-ray diffraction and annealing process. The polarization characteristics of the films are investigated by using a ferroelectric tester, and the effects of the assisted deposition conditions and the selection of the bottom electrode on the polarization are discussed. The XRD results of the films show that when the annealing temperature is higher than 600  $^{\circ}\text{C}$ , the  $\text{HfO}_2$  films are significantly crystallized and have a martensitic phase structure. The selective orientation due to ion beam assisted deposition enhances the cis-electrode polarization characteristics, and the leakage current density decreases with the increase of ion beam current. Compared with the Pt substrate, TiN as the bottom electrode film has a larger polarization rate.

**Key words:**  $\text{HfO}_2$  thin film; martensitic phase; annealing temperature; polarization property; ion beam assisted deposition