

Nd 掺杂 HfO₂ 薄膜的分子束外延制备及铁电性刘育玮¹, 矫佩杰¹, 茆 伟¹, 杨江枫¹, 郑宁冲¹, 王 鹏², 吴 迪¹, 聂越峰¹

(1. 南京大学现代工程与应用科学学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏省功能材料设计原理与应用技术重点实验室, 南京 210093, 中国; 2. 华威大学物理系, 考文垂 CV4 7AL, 英国)

摘 要: 掺杂 HfO₂ 铁电薄膜在非易失性存储器件中的重要应用前景使其成为当前凝聚态物理与材料科学领域的一个研究热点。近年来, 结果表明: La 掺杂 HfO₂ 拥有优异的铁电性能, 铁电剩余极化强度为 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 是目前 HfO₂ 基薄膜材料中报道的最高值。由于 Nd 与 La 的化学性质相近, Nd 掺杂同样有望增强 HfO₂ 的铁电性, 但相关研究工作却鲜有报道。使用氧化物分子束外延技术, 在 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃(底电极)/SrTiO₃(001)衬底上外延生长高质量 Nd 掺杂 HfO₂(Nd:HfO₂)薄膜。X 射线衍射以及高分辨电镜表征结果均显示 Nd 掺杂有助于诱导 HfO₂ 从单斜相向正交相的转变, 压电力显微镜和铁电测试仪进一步证实正交相 Nd:HfO₂ 具有良好的铁电性。此外, 高分辨电子显微镜表征还发现 Nd:HfO₂ 靠近界面处存在四方相结构, 衔接(111)晶向的 Nd:HfO₂ 和(001)晶向的钙钛矿氧化物衬底。Nd:HfO₂ 薄膜的外延生长和铁电性的系统研究, 扩充了掺杂 HfO₂ 的研究体系。

关键词: 氧化铪; 铁电; 分子束外延; 掺杂

中图分类号: O484.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3039-07

网络出版时间: 2023-09-11

Ferroelectricity in Nd Doped HfO₂ Films Grown by Molecular Beam EpitaxyLIU Yuwei¹, JIAO Peijie¹, MAO Wei¹, YANG Jiangfeng¹, ZHENG Ningchong¹, WANG Peng², WU Di¹, NIE Yuefeng¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Artificial Functional Materials, National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK)

Abstract: The application of doped HfO₂ ferroelectric thin films in nonvolatile memory devices becomes popular in condensed matter physics and materials science. Recent studies indicate that La doped HfO₂ has excellent ferroelectric properties, and the ferroelectric remanent polarization is 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ as the maximum value reported. Nd doping is expected to enhance the ferroelectric properties of HfO₂ due to its similar chemical properties of Nd and La, but little research has been reported. In this paper, high quality Nd-doped HfO₂ (i.e., Nd:HfO₂) thin films were grown on La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (bottom electrode)/SrTiO₃ (001) substrates by using oxide molecular beam epitaxy. According to the results by X-ray diffraction and high-resolution electron microscopy, Nd doping can induce the transition of HfO₂ from a monoclinic phase to an orthorhombic phase. In addition, the results by high resolution electron microscopy also show that Nd:HfO₂ has a tetragonal phase structure near the interface, connecting (111) crystalline Nd:HfO₂ and (001) crystalline perovskite oxide substrates. The systematic studies on epitaxial growth and ferroelectric properties of Nd:HfO₂ films can expand the research of doped HfO₂.

Keywords: hafnium oxide; ferroelectric; molecular beam epitaxy; doping

收稿日期: 2023-03-15。 修订日期: 2023-05-04。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1402502, 2021YFA1400400);
国家自然科学基金(52232001)。

第一作者: 刘育玮(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王 鹏(1978—), 男, 博士, 教授;

吴 迪(1974—), 男, 博士, 教授;

聂越峰(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-15. Revised date: 2023-05-04.

First author: LIU Yuwei (1998—), male, Master candidate.

E-mail: yuwei_liu@smail.nju.edu.cn

Correspondent author: WANG Peng (1978—), male, Ph.D., Professor;

WU Di (1974—), male, Ph.D., Professor;

NIE Yuefeng (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: peng.wang.3@warwick.ac.uk; diwu@nju.edu.cn; ynie@nju.edu.cn

自 2011 年发现 Si:HfO₂ 的铁电性以来^[1], 掺杂 HfO₂ 的铁电性机理被广泛研究, 其中借助掺杂方法稳定铁电正交相与优化铁电性能成为热点问题。HfO₂ 与半导体衬底(如 Si、GaAs 等)相兼容, 且具有宽带隙、负电容^[2]、低等效氧化层厚度^[3]等优势, 因而在互补金属氧化物半导体(CMOS)器件中有广阔的应用前景; 而传统钙钛矿材料通常由于退极化场等因素铁电性减弱^[4], 且难以与硅集成^[5–6]。研究显示, 硅基集成的 HfO₂ 薄膜在厚度低至 1 nm 尺度时依然具有良好的铁电性^[7]。寻找合适的掺杂元素, 进一步增强 HfO₂ 的铁电性能, 将推动下一代非易失性存储器件的发展。

当前, HfO₂ 铁电的基础研究与产业应用仍然存在许多亟待解决的问题: 如厘清掺杂铁电来源, 增强铁电极化; 外延生长高质量 HfO₂ 薄膜, 稳定亚稳态铁电正交相, 提升稳定性与寿命等。萤石结构的 HfO₂ 拥有多种相结构, 包括单斜相(monoclinic, 空间群 $P2_1/c$), 四方相(tetragonal, 空间群 $P4_2/nmc$), 立方相(cubic, 空间群 $Fm\bar{3}m$)和正交相(orthorhombic, 空间群 $Pca2_1$)等, 从空间点阵对称性分析, 只有正交相能产生极化^[8]。HfO₂ 极化理论在逐步发展, 目前公认的是正交相中氧的位移产生极化, 在一个晶胞中, I型氧, 位于中间, 而II型氧, 沿(001)方向上下偏移, 产生极化^[7]。在过去 10 年间, 科学界已经发展出多种方法用来稳定亚稳态的铁电正交相, 包括退火^[9–10]、掺杂^[8]、调控氧空位^[11]、应变工程^[8, 12–15]等, 其中掺杂方法应用最为广泛。

多种元素曾被掺入 HfO₂ 薄膜用来稳定铁电正交相, 包括 Si^[1]、Zr^[16–17]、Al^[18]、Y^[19]、Gd^[20]、La^[21–22]等。在理论和实验报道中, La 掺杂 HfO₂(La:HfO₂)有着最大的剩余极化(约为 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)^[21–22]。Nd 与 La 拥有相似的价态与原子半径, Nd:HfO₂ 可能同样存在铁电性。截至目前, 虽然有 Nd₂O₃ 掺杂以研究光学性质^[23]的报道和烧绿石结构 Hf₂Nd₂O₇^[24]用于磁学研究, 但是仍没有关于 Nd:HfO₂ 的铁电性报道。因此, Nd:HfO₂ 是否存在铁电性是一个值得研究的问题。

分子束外延(MBE)技术提供了新的生长方式, 不同于传统的原子层沉积^[7]、脉冲激光沉积^[25–27], MBE 有可控掺杂量、精确控制原子层生长、原位监测等优势。然而, 过去在 MBE 体系中生长的 HfO₂ 主要作为电介质材料与 Si、Ge 等半导体衬底集成^[28], 使用 MBE 生长掺杂铁电 HfO₂ 却鲜有报道。利用 MBE 技术的优点, 实现原子层精度的可控制

备, 将有助于深入理解铁电来源与界面匹配机制。

本工作选择 Nd 作为掺杂元素, 以具有 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO) 底电极的(001)取向的 SrTiO₃(STO)为衬底、采用氧化物 MBE 技术制备高质量 Nd:HfO₂ 薄膜, 通过控制掺杂量与薄膜厚度, 探究 Nd 掺杂 HfO₂ 的外延匹配机制及铁电性。

1 实验

1.1 样品制备

STO(001)衬底经过 20%(质量分数)HF 与 NH₄F 的混合溶液腐蚀 1 min, 在 O₂(60 sccm)氛围 1 000 °C 退火 80 min, 得到 TiO₂ 截止面平整台阶。用 AdNano Corp 型 PLD 系统生长 STO 上的 20 nm LSMO 底电极, 生长条件: 衬底温度为 750 °C, 氧分压为 13.3 Pa, 靶材为化学计量比烧结的多晶 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃, 激光波长为 248 nm, 激光能量密度为 1.5 J/cm², 脉冲频率为 2 Hz。Nd:HfO₂ 薄膜使用 DCA R450 MBE 型分子束外延系统生长, 生长条件: O₂(10%O₃)混合气氛, 腔体氧气分压为 2.7×10⁻⁴ Pa, 衬底温度热偶温度为 750 °C。使用电子束蒸发金属 Hf 源[纯度(质量分数)99.95%], 并借助石英微振天平(QCM)监测 Hf 束流, 沉积速率约为 0.3 Å/s。Nd 掺杂量比例 x 通过按比例开关 Hf 源、Nd 源对应的挡板进行精确控制。

1.2 样品表征

用 Bruker D8 Discover 型高分辨四圆 X 射线衍射仪 θ - 2θ 扫描、摇摆曲线扫描以及高分辨电子显微镜表征薄膜的晶格结构。用 Helios G4 CX 型聚焦离子束沿 STO 衬底 45°([110]方向)切截面样。用 FEI Titan Cubed 60-300 型球差校正扫描透射电子显微镜对截面样作能谱(EDS)以及原子分辨的高角环形暗场像(HAADF)的表征。用 MPF-3D Origin+型原子力显微镜表征样品表面形貌以及读写铁电畴。用铁电测试仪测量 Nd:HfO₂ 的极化-电压曲线, 电极结构: 30 μm 直径 Pt 顶电极与 20 nm 厚度 LSMO 底电极。

2 结果与讨论

2.1 Nd:HfO₂ 薄膜的物相结构分析

图 1 为相转变示意图与 XRD 谱。由图 1a 和图 1b 可以看出, 随着 Nd 掺杂量从 0 增加到 15%(摩尔分数), 薄膜面外取向由单斜相 $m(\bar{1}11)$ 转变为正交相 $o(111)$, 其中, 2% Nd 掺杂量的薄膜为混相多晶, Nd 掺杂超过 5%时则转变为正交相。对比不同掺杂

量, 10% Nd 掺杂量的 HfO₂ 晶格质量相对较好, 因此选用 10% Nd 掺杂量进一步生长了一系列不同厚度的薄膜用于结构表征与铁电测试。由图 1c 和图 1d 可见, 设计厚度为 10 nm 薄膜的 o(111)衍射峰的 Kiessig 条纹拟合得出厚度为 12.72 nm, 同时使用 X 射线反射方法拟合(见图 1e)得出厚度为 11.22 nm, 表明薄膜实际厚度控制与 QCM 预期基本一致。由图 1f 中的摇摆曲线可知, 10 nm Nd:HfO₂ 薄膜和 STO

衬底的半峰宽(FWHM)分别为 0.041°和 0.028°, 表明薄膜具有良好的取向性。图 1c 中 θ - 2θ 扫描表明, 随着厚度从 5 nm 增加到 20 nm, 正交相 o(111)峰位逐渐右移, 2θ 从 29.34°增大到 29.53°, 显示对应的 $d_{(111)}$ 从 3.04 Å 减小到 3.02 Å(图 1g), 表明 Nd:HfO₂ 薄膜随厚度增长出现晶格的弛豫。薄膜厚度在 15 nm 及以上时, 在 34.6°出现杂峰, 表明薄膜生长取向由 o(111)转为 m/t(002)^[15, 27]。因为单斜 m 相与

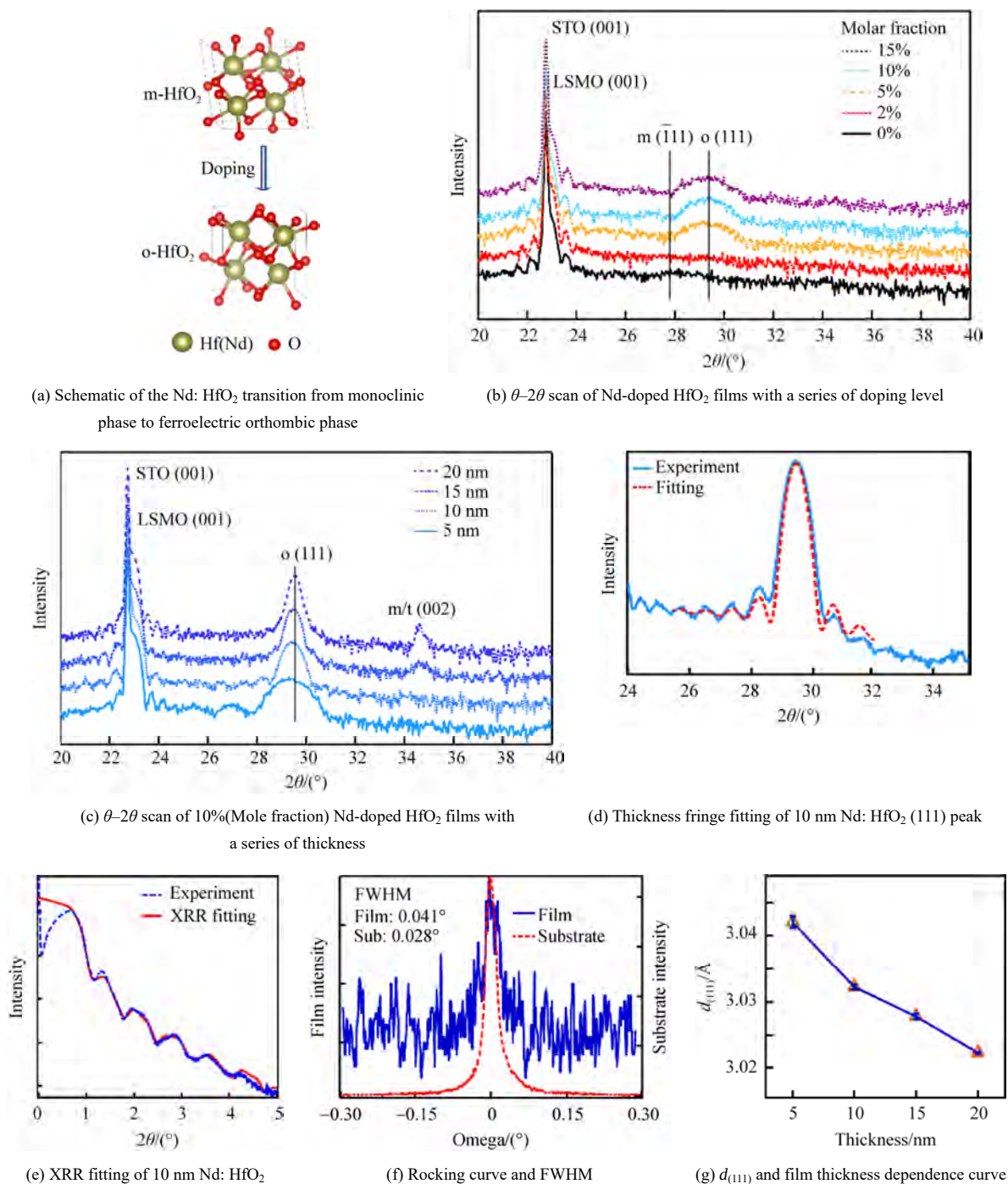


图 1 HfO₂ 的相转变示意图与 XRD 谱

Fig. 1 Schematic of phase transition and XRD character

四方 t 相的(002)峰位相近, 以下通过电子显微镜表征进一步确认该杂峰对应的物相。 Nd:HfO_2 的 $o(111)$ 峰位 2θ 值相对于文献报道的 Zr 掺杂 HfO_2 ^[25] 及 La 掺杂 HfO_2 ^[29] 偏小, $d_{(111)}$ 则偏大, 理论计算表明, 极化强度随 $d_{(111)}$ 增大而增大^[27], 因此 Nd:HfO_2 可能拥有更好的铁电性能。受限于存在漏电等问题, 目前难以针对厚度对薄膜铁电性的影响做系统的量化分析。

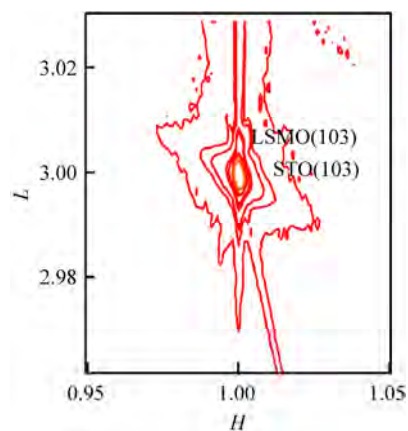
2.2 Nd:HfO_2 薄膜与衬底外延关系分析

图 2 为 HfO_2 与 LSMO/STO 衬底的外延关系表征结果。首先对 STO(103)和底电极 LSMO(103)作倒空间扫描(RSM), 由图 2a 可见, LSMO 外延生长在 STO 衬底上, 未发生晶格弛豫, 即 LSMO 薄膜与 STO 衬底的晶格常数 a 、 b 相同, 因此分析 Nd:HfO_2 /LSMO 界面晶格匹配与分析 Nd:HfO_2 与 STO 衬底的晶格匹配是等效的。对面外方向为 $[111]$ 的 Nd:HfO_2 薄膜做 ϕ 扫描(ψ 约为 71° , 即空间中 $[111]$ 方向与 $[\bar{1}11]$ 方向的夹角), 由图 2b 可见, 180° 范围内出现 6 个衍射峰, 即 360° 范围存在 12 个峰, 这与 3 重旋转对称性 HfO_2 薄膜在具有 4 重旋转对称性的衬底上有 4 种等价的摆放方式^[30], 从而在 360° 范围出现 12 个衍射峰相一致。图 2c 的示意图为在倒空间中 HfO_2 生长在 STO 衬底上的俯视图, (001)STO 衬底上生长的 Nd:HfO_2 面外取向为 $[111]$, HfO_2 的 $[220]$ 方向与 STO $[110]$ 方向平行, 4 组三角形连接的圆圈代表 $\text{HfO}_2(220)$ 的等价晶面有 4 种等价的摆放方式, 从而形成 12 重旋转对称性。

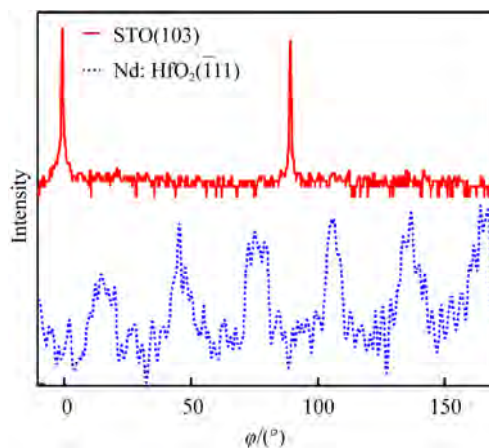
2.3 Nd:HfO_2 薄膜的 TEM 分析

图 3 为薄膜与界面的扫描透射电子显微镜表征结果。由图 3a 可见, 沿 STO 衬底 $[1\bar{1}0]$ 方向观察, 从下往上依次是 STO、LSMO、 Nd:HfO_2 、碳保护层, 对应的 EDS 元素分布图表明, Nd 均匀掺入 HfO_2 薄膜, 且界面清晰。对应于图 3a 中的区域 A, 图 3b 的 HAADF 图表明, Nd:HfO_2 薄膜为正交相结构, 虚线正方形选区的快速 Fourier(FFT)图样标定正交相各晶面衍射斑点, 测量 $d_{(111)}$ 晶面间距为 $3.102 \text{ \AA}$, 略大于 XRD 计算值 $3.032 \text{ \AA}$ 。平行虚线标识处显示, Nd:HfO_2 /LSMO 界面存在过渡层, 对应为四方相 ($a_{\text{tetragonal}}=3.60 \text{ \AA}$) 的 HfO_2 , 与 STO 衬底 ($a_{\text{STO}}=3.91 \text{ \AA}$) 存在约 8% 的巨大面内晶格失配拉应力^[15,27]。如图 3b 中平行线标识, 上层晶面数 m 与下层晶面数 n 比值为 $7/8$ 的特殊畴区匹配外延机制^[30], 作为巨大面内拉应力的释放途径, 进一步稳定上层正交相的 HfO_2 , 获得较高晶格质量的薄膜。另外, 如图 3c

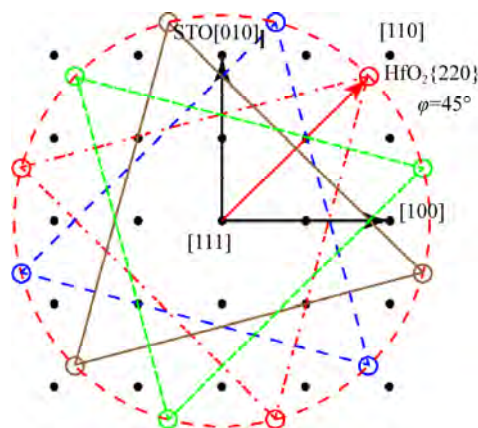
所示, 在区域 B 存在少量四方相 $t\text{-HfO}_2$, 其 FFT 为四方相对应衍射斑点, 但未观察到无四重旋转对称性的单斜相 $m\text{-HfO}_2$ 。因此, 可以确认图 1c 中的 34.6°



(a) RSM of STO(103) and LSMO(103)

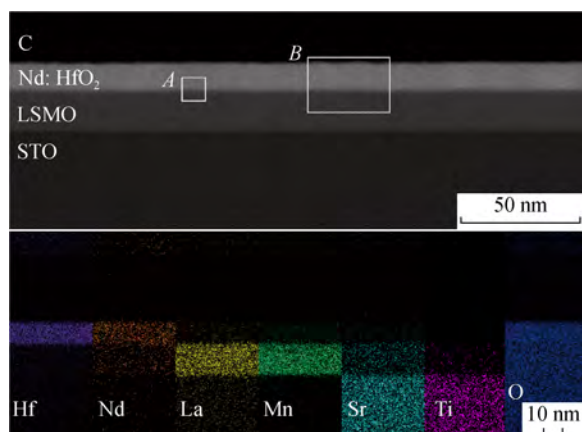


(b) ϕ scan of STO substrate (103) and 20 nm Nd:HfO_2 film ($\bar{1}11$) show 12-fold symmetry

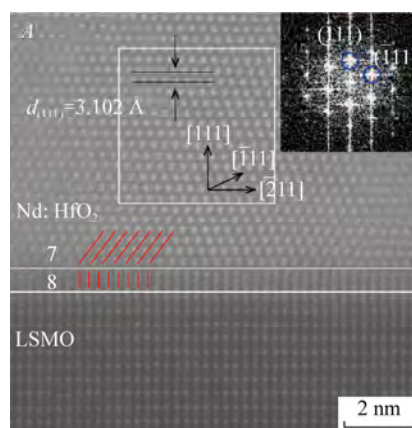


(c) Schematic of lattice in reciprocal space. 3-fold symmetry $[111]$ orientated Nd:HfO_2 put on 4-fold symmetry (001) STO substrate in 4 equal ways

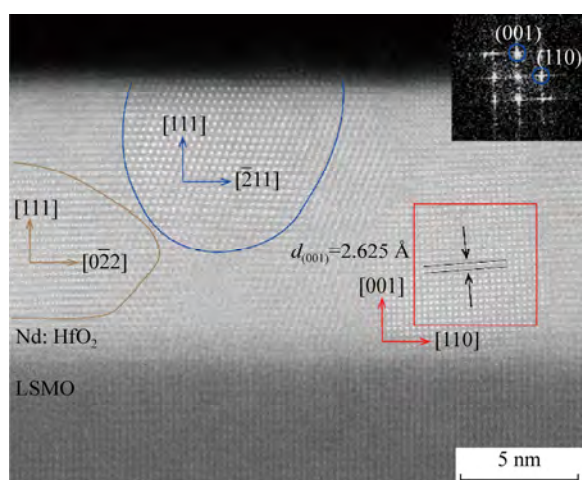
图 2 HfO_2 与 LSMO/STO 衬底的外延关系表征结果
Fig. 2 Characterization of epitaxial relationship between HfO_2 and LSMO/STO substrate



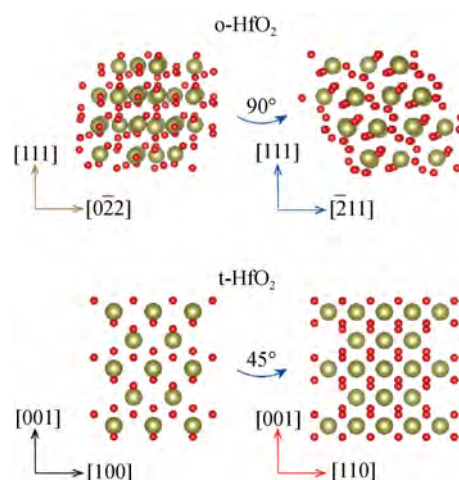
(a) Cross-sectional HAADF-STEM image of 10 nm Nd:HfO₂/LSMO/STO(001) and the corresponding EDS mapping of each element



(b) HAADF image of region A, corresponding FFT and interface matching rule as parallel lines shown



(c) HAADF image of region B and corresponding FFT



(d) Schematic of orthorhombic phase and tetragonal phase in-plane rotation

图 3 薄膜与界面的扫描透射电子显微镜分析结果

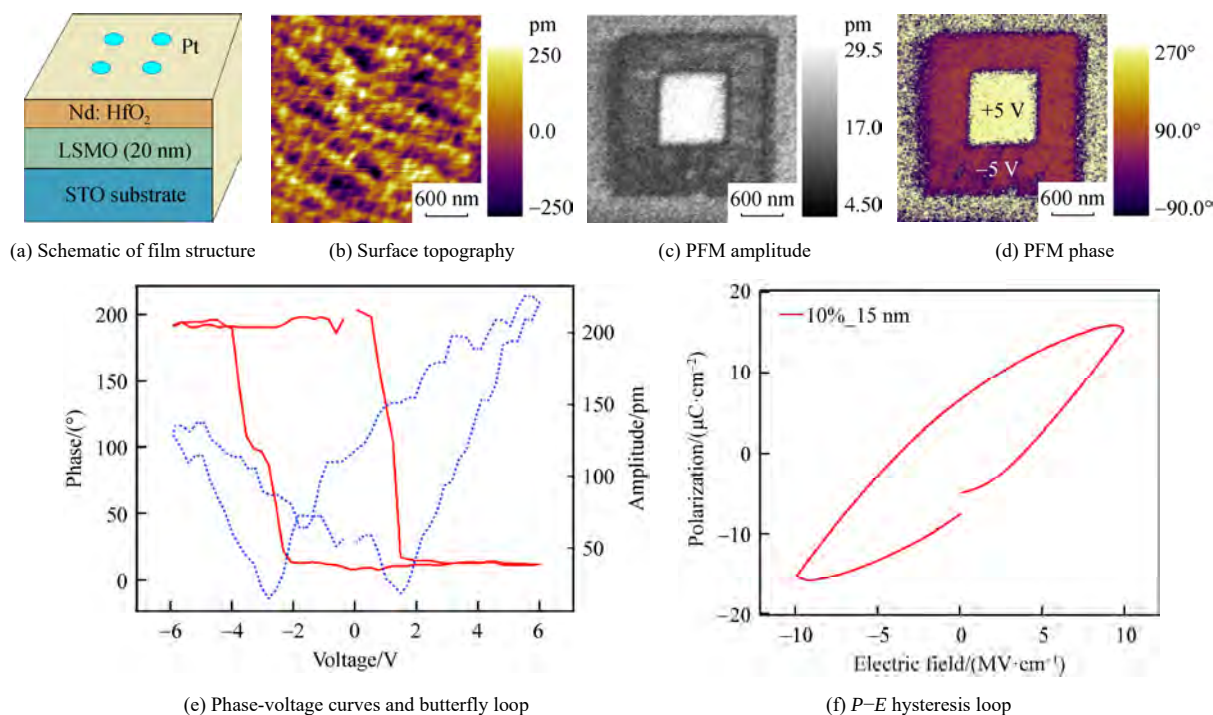
Fig. 3 Scanning TEM results of film and interface

峰位为四方相 $t(002)$ 。图 3d 为正交相 $o\text{-HfO}_2$ 与四方相 $t\text{-HfO}_2$ 在不同观察方向的原子构型。图 3c 中左部与中部虚线框内区域分别对应图 3d 中正交相 $o\text{-HfO}_2$ 面内旋转 90° 后的投影, 且与图 2b 中 φ 扫描 3 重对称正交相生长在 4 重对称衬底产生 12 重峰位的分析一致^[30], 而处在右部的矩形区域则对应四方 $t\text{-HfO}_2$ 面内旋转 45° , 与沿 STO 衬底 45° 切截面样的方向一致, 表明四方相 HfO_2 与 STO 衬底原子逐一对应外延。

2.4 Nd:HfO₂ 薄膜的铁电性能分析

使用压电力显微镜和铁电测试仪对 10 nm 厚度为 10% 掺杂的 Nd:HfO₂ 薄膜进行铁电性质表征, 图 4 为铁电性能表征结果。由图 4a 可见, 通过溅射镀直径 30 μm 的 Pt 为顶电极、20 nm 厚度的 LSMO 为底电极, 使用铁电测试仪测得 15 nm 样品的极化-电压曲线。AFM 高度图显示出清晰的台阶

形貌, 显示薄膜具有原子级平整的表面(图 4b)。图 4c 为其对应的振幅图, 黑线为畴壁, 左右两侧相位相反。图 4d 相位图中 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 尺寸的“回字形”写畴图样展现出清晰的极化翻转现象, 其中, 施加 +5 V 偏压的区域与外部区域相似, 表明初始自发铁电极化指向底电极 LSMO。在单点加三角波型电压的 180° 相位翻转与蝴蝶曲线见图 4e, 极化翻转电压约为 2 V, 蝴蝶曲线的不对称显示存在内建电场导致的偏置现象。图 4f 的电滞回线表明其铁电性, 与 La:HfO_2 类似, Nd:HfO₂ 同样为铁电正交相且面外取向均为 $[111]$ 方向但其 $d_{(111)}$ 更大, 有望存在更强的铁电极化^[27]。Nd:HfO₂ 剩余极化强度不及 La:HfO_2 报道数值存在以下原因: 1) 需要进一步优化 Nd 掺杂量与厚度以增强铁电性; 2) 漏电等问题影响了其铁电性能的量化表征。因此, 制备更高质量的 Nd:HfO₂ 薄膜有望进一步提高其铁电性质。

图4 Nd:HfO₂薄膜的结构与铁电性能表征结果Fig. 4 Structure and characterization of ferroelectricity of Nd:HfO₂ films

3 结论

本研究借助 MBE 生长技术, 制备了一系列不同 Nd 掺杂量的 Nd:HfO₂ 薄膜, 观测到 Nd 掺杂诱导 HfO₂ 从单斜相向正交相转变, 并且在掺杂量高于 5% 时出现铁电正交相。探究 HfO₂ 晶体结构的厚度依赖关系, 发现厚度增加至 15 nm 时发生 o(111) 到 t(002) 相转变, 生长厚度低于 10 nm 有助于获得面外为单一 o(111) 取向薄膜。研究 Nd:HfO₂/LSMO 界面外延匹配机制并发现界面处存在四方相 HfO₂。通过 Nd 掺杂获得铁电相 HfO₂, 扩充了掺杂 HfO₂ 的材料研究体系。

致谢

感谢南京大学现代工程与应用科学学院孙浩滢博士、韩露博士、杨昕瑞、沈聪以及南京大学物理学院孙晓帆的讨论与帮助。

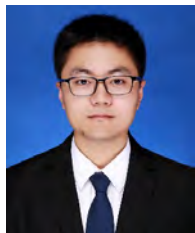
参考文献:

- [1] BÖSCKE T S, MÜLLER J, BRÄUHAUS D, et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(10): 102903.
- [2] HOFFMANN M, FENGLER F P G, HERZIG M, et al. Unveiling the double-well energy landscape in a ferroelectric layer[J]. Nature, 2019, 565(7740): 464–467.
- [3] BARTH M, BRUCE RAYNER G Jr, MCDONNELL S, et al. High quality HfO₂/p-GaSb(001) metal-oxide-semiconductor capacitors with 0.8 nm equivalent oxide thickness[J]. Appl Phys Lett, 2014, 105(22): 222103.

- [4] JUNQUERA J, GHOSSEZ P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films[J]. Nature, 2003, 422(6931): 506–509.
- [5] JI D X, CAI S H, PAUDEL T R, et al. Freestanding crystalline oxide perovskites down to the monolayer limit[J]. Nature, 2019, 570(7759): 87–90.
- [6] LU D, BAEK D J, HONG S S, et al. Synthesis of freestanding single-crystal perovskite films and heterostructures by etching of sacrificial water-soluble layers[J]. Nat Mater, 2016, 15(12): 1255–1260.
- [7] CHEEMA S S, KWON D, SHANKER N, et al. Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon[J]. Nature, 2020, 580(7804): 478–482.
- [8] PARK M H, LEE Y H, KIM H J, et al. Ferroelectricity and antiferroelectricity of doped thin HfO₂-based films[J]. Adv Mater, 2015, 27(11): 1811–1831.
- [9] PARK M H, CHUNG C C, SCHENK T, et al. Effect of annealing ferroelectric HfO₂ thin films: *in situ*, high temperature X-ray diffraction[J]. Adv Electron Mater, 2018, 4(7): 1800091.
- [10] PARK M H, LEE Y H, MIKOLAJICK T, et al. Thermodynamic and kinetic origins of ferroelectricity in fluorite structure oxides[J]. Adv Electron Mater, 2019, 5(3): 1800522.
- [11] KANG S, JANG W S, MOROZOVSKA A N, et al. Highly enhanced ferroelectricity in HfO₂-based ferroelectric thin film by light ion bombardment[J]. Science, 2022, 376(6594): 731–738.
- [12] FINA I, SÁNCHEZ F. Epitaxial ferroelectric HfO₂ films: growth, properties, and devices[J]. ACS Appl Electron Mater, 2021, 3(4): 1530–1549.
- [13] ESTANDÍA S, DIX N, GAZQUEZ J, et al. Engineering ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films by epitaxial stress[J]. ACS Appl Electron Mater, 2019, 1(8): 1449–1457.
- [14] NUKALA P, WEI Y F, DE HAAS V, et al. Guidelines for the stabilization of a polar rhombohedral phase in epitaxial Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂

- thin films[J]. *Ferroelectrics*, 2020, 569(1): 148–163.
- [15] JIAO P J, LI J Y, XI Z N, et al. Ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films deposited epitaxially on (110)-oriented SrTiO_3 [J]. *Appl Phys Lett*, 2021, 119(25): 252901.
- [16] NUKALA P, AHMADI M, WEI Y F, et al. Reversible oxygen migration and phase transitions in hafnia-based ferroelectric devices[J]. *Science*, 2021, 372(6542): 630–635.
- [17] ESTANDÍA S, GÁZQUEZ J, VARELA M, et al. Critical effect of the bottom electrode on the ferroelectricity of epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(10): 3486–3492.
- [18] MUELLER S, MUELLER J, SINGH A, et al. Incipient ferroelectricity in Al-doped HfO_2 thin films[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(11): 2412–2417.
- [19] XU X H, HUANG F T, QI Y B, et al. Kinetically stabilized ferroelectricity in bulk single-crystalline HfO_2 : Y[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(6): 826–832.
- [20] MUELLER S, ADELMANN C, SINGH A, et al. Ferroelectricity in Gd-doped HfO_2 thin films[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2012, 1(6): N123–N126.
- [21] MÜLLER J, BÖSCKE T S, MÜLLER S, et al. Ferroelectric hafnium oxide: a CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories[C]//2013 IEEE International Electron Devices Meeting. Washington, DC, USA. IEEE, 2014: 10.8.1–10.8.4.
- [22] SCHENK T, FANCHER C M, PARK M H, et al. On the origin of the large remanent polarization in La: HfO_2 [J]. *Adv Electron Mater*, 2019, 5(12): 1900303.
- [23] Ikesue A, Kamata K, Yoshida K. Synthesis of transparent Nd-doped $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ceramics using HIP[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(2): 359–364.
- [24] ANAND V K, ABERNATHY D L, ADROJA D T, et al. Muon spin relaxation and inelastic neutron scattering investigations of the all-in/all-out antiferromagnet $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [J]. *Phys Rev B*, 2017, 95(22): 224420.
- [25] LYU J K, FINA I, SOLANAS R, et al. Growth window of ferroelectric epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1(2): 220–228.
- [26] Shen Z, Liao L, Zhou Y, et al. Epitaxial growth and phase evolution of ferroelectric La-doped HfO_2 films. *Appl Phys Lett*, 120, 162904 (2022).
- [27] WEI Y F, NUKALA P, SALVERDA M, et al. A rhombohedral ferroelectric phase in epitaxially strained $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(12): 1095–1100.
- [28] FERRARI S, SPIGA S, WIEMER C, et al. Germanium diffusion during HfO_2 growth on Ge by molecular beam epitaxy[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(12): 122906.
- [29] SONG T F, BACHELET R, SAINT-GIRONS G, et al. Epitaxial ferroelectric La-doped $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 2(10): 3221–3232.
- [30] ESTANDÍA S, DIX N, CHISHOLM M F, et al. Domain-matching epitaxy of ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(111)$ on $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(001)$ [J]. *Cryst Growth Des*, 2020, 20(6): 3801–3806.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



刘育玮, 南京大学硕士研究生, 研究方向为氧化物薄膜与器件。在南京大学氧化物分子束外延课题组从事氧化钪基铁电材料、钙钛矿型铁电材料及其存储器件的研究。



聂越峰, 2011 年获美国康涅狄格大学物理学博士学位, 随后进入康奈尔大学材料研究中心从事博士后研究工作。现为南京大学现代工程与应用科学学院教授、博士生导师, 教育部“长江学者”特聘教授。研究方向为材料物理, 专注于铁电、多铁及高温超导等功能氧化物薄膜与器件的原子层构筑、新颖物性与调控, 发表学术论文 80 余篇。



吴迪, 2000 年取得南京大学凝聚态物理博士学位, 随后进入南京大学材料科学与工程系工作, 曾在法国国家科学研究中心图卢兹材料制备与表征中心访问研究, 现为南京大学现代工程与应用科学学院教授、博士生导师, 研究方向为介电、铁电和多铁性薄膜的制备及相关材料物理、器件物理, 发表论文 100 余篇。



王鹏, 2007 年毕业于英国利物浦大学, 获工学博士学位。现任英国华威大学物理系副教授、博士生导师。长期从事低维材料及其异质结的结构与缺陷的电镜表征和显微方法学研究。针对材料表征的难点, 系统开展了基于大数据的计算机重构和“无透镜衍射成像”的高分辨电子显微学理论和方法学研究。在国内外期刊上发表文章 150 余篇、申请专利 10 余项, H-index 为 58。