

界面效应对铝掺杂氧化铪铁电薄膜极化翻转特性的影响

范宇昕, 贾世杰, 廖佳佳, 周益春

(西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 西安 710126)

摘 要: 铝掺杂氧化铪($\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, HAO)铁电薄膜因较高的结晶温度, 可与 3D NAND 架构集成工艺兼容, 有望用于大容量、非易失性铁电存储器。高温制备工艺会导致铁电薄膜/电极界面层的形成, 探究其对极化翻转行为的影响是实现器件应用的基础。本工作通过 HAO 薄膜厚度微缩时写入和擦除 2 种状态下的极化翻转行为, 分析了界面效应对极化翻转动力学的影响机理。结果表明: 随着 HAO 铁电薄膜厚度减小, 写入和擦除的极化翻转速度差异增大, 且该现象在低擦写电场时更为显著。此外, 在低擦写电场下 HAO 薄膜极化翻转特性遵循成核限制模型。随着电场增大至饱和电场, 极化翻转行为转变为 Kolmogorov-Avrami-Ishibashi 模型。该工作为氧化铪基铁电存储器建立铪基铁电薄膜与存储器性能关联提供了一定的基础。

关键词: 界面效应; 铝掺杂氧化铪铁电薄膜; 极化翻转

中图分类号: TB238.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2430-11

网络出版时间: 2025-08-12



氧化铪基铁电存储器因具有与互补金属氧化物半导体(CMOS)工艺兼容^[1]、低功耗^[2]、器件可微缩性强^[3]等优点成为近年来研究的热点。基于 3D NAND 架构的铁电存储器是实现大存储容量的重要途径。主流 3D NAND 架构^[4]是基于前栅工艺, 即栅电极和栅介质(铁电层)的制备是在源/漏区离子激活退火工艺之前, 且退火温度高达 700 °C^[5], 这就要求铁电层的结晶温度较高。研究发现, 铝掺杂氧化铪($\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, HAO)铁电薄膜合适的退火温度为 700~1000 °C^[6-10], 符合前栅工艺对铁电层高温退火的需求。Florent 等^[11]制备出 HAO 铁电栅介质的三维垂直结构的 NAND 器件, 该器件经历 850 °C 退火后, $2P_r$ 仍可达到 $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 器件保持时间经外推可达到 10 年, 展示了 HAO 薄膜在大容量、非易失性存储器应用中的潜力。

随着器件持续趋向小型化和集成化发展, 减小铁电层的厚度是实现高密度堆叠、降低器件工作电压和功耗的重要手段。为在氧化铪基薄膜中诱导出优异的铁电性, 常采用氮化钛(TiN)^[12]、氮化钽(TaN)^[13]、钨(W)^[14]等电极。因此, 薄膜沉积和退火

等工艺容易导致铁电薄膜与金属电极之间形成界面氧化层。当薄膜厚度减薄至纳米尺度时, 铁电薄膜/金属电极界面导致的界面效应不可忽略^[15-17]。Callori 等^[18]发现在 $\text{PbTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格中, 界面层会引起极化的不对称性。当减小 PbTiO_3 层的厚度时, 极化的不对称性增强, 用第一性原理计算得出界面的引入会打破极化翻转势垒的对称性。Zhou 等^[19]通过计算得到, 在 HfO_2/TiN 的界面结构中, 界面氧空位的形成能明显小于薄膜内部, 故氧空位更倾向于在界面处形成。Lomenzo 等^[20]研究发现, 硅掺杂氧化铪($\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$, HSO)薄膜的极化-电压(P - V)曲线呈现出不对称, 认为在 TaN/HSO 界面发生了氧化反应生成 Ta_xO_y 层, 吸引了带正电的氧空位在界面聚集, 导致薄膜中产生了内建电场。Chouprik 等^[21]研究不同厚度的钨氧化物(WO_x)底界面层对铝掺杂氧化铪($\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, HZO)铁电薄膜极化翻转动力学的影响, 研究发现, 较厚的 WO_x 产生更多的氧空位缺陷, 其作为钉扎中心阻碍畴壁迁移, 导致极化翻转速度显著下降。Sawabe 等^[22]发现, 较薄 HZO 薄膜在写入(PRG)和擦除(ERS)操作中

收稿日期: 2025-03-31。 修订日期: 2025-04-29。

基金项目: 国家自然科学基金 (12302429)。

第一作者: 范宇昕(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 周益春(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-31. Revised date: 2025-04-29.

First author: FAN Yuxin (1999—), female, Master Candidate.

E-mail: fyx990912@163.com

Correspondent author: ZHOU Yichun (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yichunzhou@xidian.edu.cn

表现出更慢的极化翻转速度及不对称性。综上所述, 界面效应成为研究氧化铪基铁电薄膜的重要课题之一^[19-23]。然而, 鲜有文献报道高结晶温度 HAO 薄膜/金属电极之间的界面层对其极化翻转行为的影响。

本工作设计了 ERS 和 PRG 2 种极化翻转行为, 通过研究不同电场下, 2 种极化翻转行为随 HAO 薄膜厚度的变化, 阐述界面效应和电场对 HAO 薄膜的极化翻转特性的影响。

1 实验

1.1 样品制备

图 1 为 HAO 金属-铁电-金属(MFM)电容结构的制备流程图: 首先, 使用磁控溅射在 p^+-Si 衬底上沉积 40 nm 的 W 底电极, 沉积温度为常温。随后, 采用原子层沉积(ALD)技术制备 HAO 铁电薄膜, 沉积温度为 295 °C; 使用四(二甲氨基铪)(TDMAH)、三甲基铝(TMA)和水(H_2O)分别作为铪前驱体源、铝前驱体源和氧源。铝源和铪源的沉积循环次数比为 1:29, 通过控制沉积总循环数分别为 90、210 和 270, 制备厚度约为 6.8、15.8 nm 和 20.4 nm 的 HAO 薄膜。然后, 采用磁控溅射技术沉积 40 nm 的 W 顶电极, 得到 W/HAO/W 电容结构。最后, 对该电容结构在氮气氛围下进行 700 °C 保温 30 s 的快速热退火。

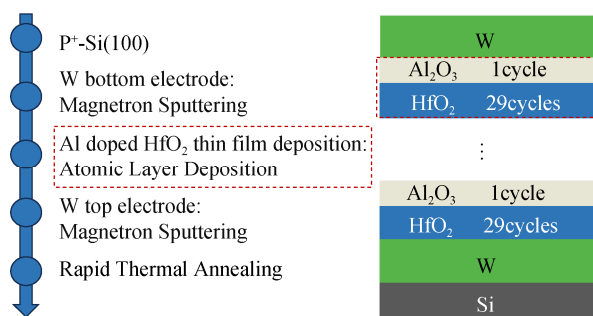


图 1 W/HAO/W/ p^+-Si 结构制备流程图

Fig. 1 Fabrication process flow of the W/HAO/W/ p^+-Si

1.2 样品表征

用 Cypher ES 型原子力显微镜分析 HAO 薄膜的粗糙度。用压电力显微镜(PFM)分析了 HAO 样品的铁电性。使用 FEI TALOS F20.40X 型号的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析了 HAO 样品厚度和界面氧化层的厚度。使用 aixACCT TF Analyzer 3000 型号铁电分析仪研究了 HAO 薄膜的极化-电场($P-E$)曲线和极化翻转行为。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 2 为循环总数为 90 的 HAO 薄膜截面的 HRTEM 照片。由图 2 可以看出, HAO 薄膜的厚度为 6.8 nm, 且 HAO/W 上下界面处分别存在 0.5 nm 和 1.8 nm 的界面层。

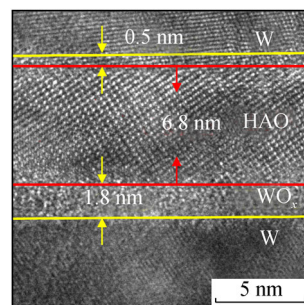


图 2 6.8 nm HAO 薄膜横截面 HRTEM 照片

Fig. 2 Cross-sectional HRTEM images of 6.8 nm HAO thin films

为了排除表面形貌对极化翻转特性的影响, 对不同厚度的 HAO 薄膜进行了表面形貌测试, 分别选取了 $5\mu m \times 5\mu m$ 的区域。图 3 为 HAO 薄膜表面形貌和 PFM 图像。由图 3a~图 3c 可见, 6.8、15.8 nm 和 20.4 nm 的 HAO 薄膜表面粗糙度分别为 304、349 pm 和 350 pm, 表明 HAO 薄膜表面平整。由图 3d 可见, 施加 15 V 电压, 该点发生了 170° 相位翻转。随后, 在 6.8 nm HAO 薄膜上表面选取 $5\mu m \times 5\mu m$ 的区域, 施加 ± 10 V 电压进行 PRG 和 ERS 操作。由图 3e 和图 3f 可见, 6.8 nm HAO 薄膜 PRG 和 ERS 状态下的相位差为 120°。极化翻转谱和 PFM 相位图都说明 6.8 nm HAO 薄膜具有优异的铁电性。

2.2 铁电性能

图 4 为 HAO 薄膜电滞回线、唤醒过程及主要参数随电场变化曲线。由图 4a~图 4c 可见, 6.8 nm HAO 薄膜相较于 15.8 nm 和 20.4 nm HAO 薄膜的 $P-E$ 曲线向右偏移, 这是由于工艺过程中底电极受到的热预算大于顶电极, 下界面氧化层厚度大于上界面, 上下界面氧空位浓度存在较大差异, 导致薄膜中产生由 HAO 薄膜指向顶电极的内建电场^[15]。由图 4d 可见, HAO 薄膜均展现了较强的“唤醒”效应。在电场循环下, 6.8、15.8 nm 和 20.4 nm 的 HAO 薄膜的剩余极化强度($2P_r$)分别增大了 190%、204% 和 212%。“唤醒”效应主要来源于相变及氧空位的再分布^[24]。由图 4e 和图 4f 可见, 剩余极化强度(P_r)和矫顽电场(E_c)随 E 增加先增大后趋于稳定, 这与图 4a~图 4c 的 $P-E$ 曲线向右偏移现象一致。

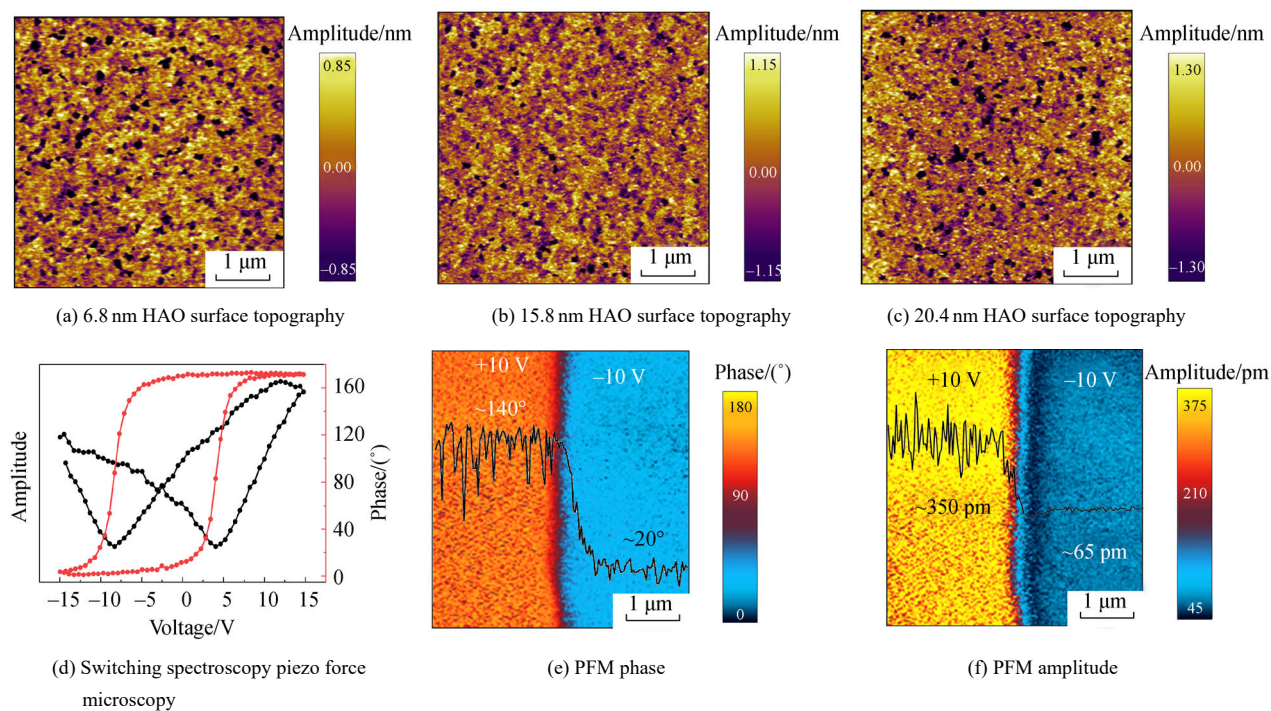


图3 HAO薄膜表面形貌和PFM图

Fig. 3 Surface topography and PFM images of HAO thin films

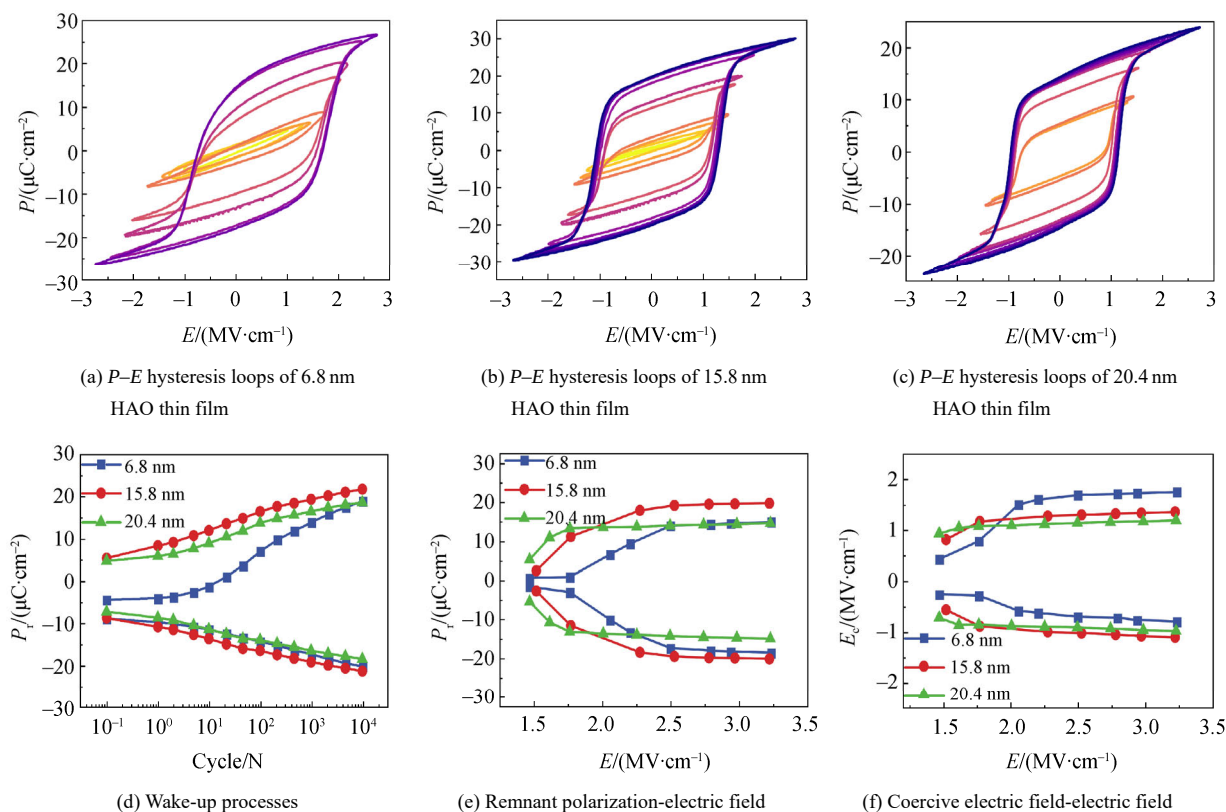


图4 HAO薄膜电滞回线、唤醒过程及主要参数随电场变化曲线

Fig. 4 Hysteresis loops, wake-up process and main parameters of HAO film with electric field

2.3 极化翻转动力学测试

图5为ERS和PRG的脉冲测试波形。由图5a和图5b可见,通过改变ERS和PRG的脉冲时间得

到翻转极化强度(ΔP),将ERS和PRG的脉冲幅值设置为1.8 MV/cm和2.5 MV/cm,时间为60 ns~0.1 ns,共设置30组时间梯度,读取 ΔP 。由图6a、

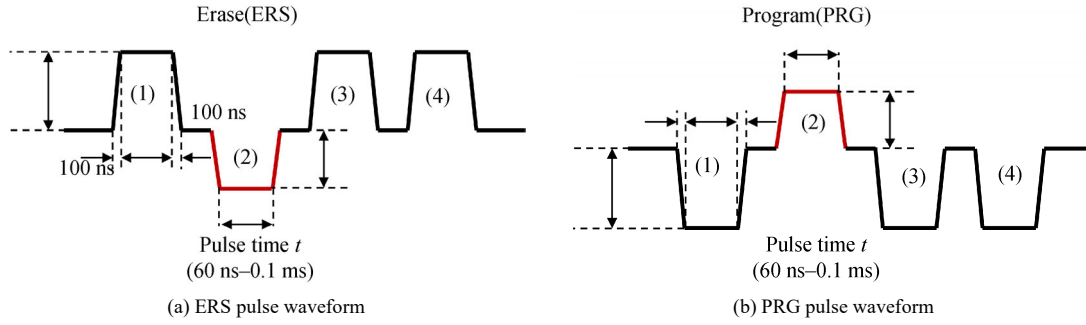


图 5 ERS 和 PRG 的脉冲测试波形

Fig. 5 Pulse test waveforms of ERS and PRG

图 6c 和与 6e 可见, 在 1.8 MV/cm 电场下, ΔP 与 t 的关系如式(1)所示^[25], 3 种厚度的 HAO 薄膜的极化翻转行为均遵循成核限制(NLS)模型, 其极化翻转行为以畴成核阶段为主。

$$\Delta P(t) = 2P_s \int_0^\infty 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^n\right\} F(\lg t_0) d(\lg t_0) \quad (1)$$

式中: ΔP 为 PRG/ERS 时间下的翻转极化强度; P_s 为 HAO 薄膜的自发极化强度; t 和 t_0 分别为脉冲时间和翻转时间; n 为材料的有效维度, 对于薄膜材料, $n=2$ 。 $F(\lg t_0)$ 为 t_0 的分布函数。Jo 等^[26]发现 t_0 服从洛伦兹分布函数。如式(2)所示:

$$F(\lg t_0) = \frac{A}{\pi} \frac{\omega}{(\lg t_0 - \lg t_1)^2 + \omega^2} \quad (2)$$

式中: t_0 为翻转时间; $F(\lg t_0)$ 为 t_0 的洛伦兹分布函数; A 为归一化系数; ω 为洛伦兹分布曲线的半峰半宽; t_1 为平均极化翻转时间; $\lg t_1$ 为洛伦兹分布曲线的中心, 在高电场下, $\lg t_1$ 减小, 表明极化翻转速度加快。 ω 反映了翻转时间的离散程度。 ω 越大, 翻转时间的分布越宽, 说明翻转时间离散程度越大, 各区域的翻转特性差异较大。 ω 和 $\lg t_1$ 的大小决定了翻转时间的洛伦兹分布的形状。NLS 模型认为, 对于多晶多相的铁电薄膜, 铁电畴的成核会受到非铁电相、缺陷及晶界的影响, 极化翻转过程以畴成核阶段为主。

为了直观地展现 3 种厚度 HAO 薄膜的极化翻转速度的差异, 根据式(2), 拟合得到参数 A 、 ω 和 $\lg t_1$ 。图 6 为在 1.8 MV/cm 电场下, 3 种不同厚度的 HAO 薄膜的翻转比例随脉冲时间的变化曲线和翻转时间的洛伦兹分布曲线。由图 6 可以看出, 随着 HAO 薄膜厚度减小, ERS 和 PRG 的 ω 差值从 0.05 提升至 0.154, 说明随着 HAO 薄膜厚度减小, 2 种极化翻转时间的差距增加, 这是由于 HAO 薄膜厚度减小, 界面氧化层占比增加, 界面效应显著。此外, ERS 状态的 $\lg t_1$ 和 ω 均小于 PRG 状态, 说明 ERS 状态相

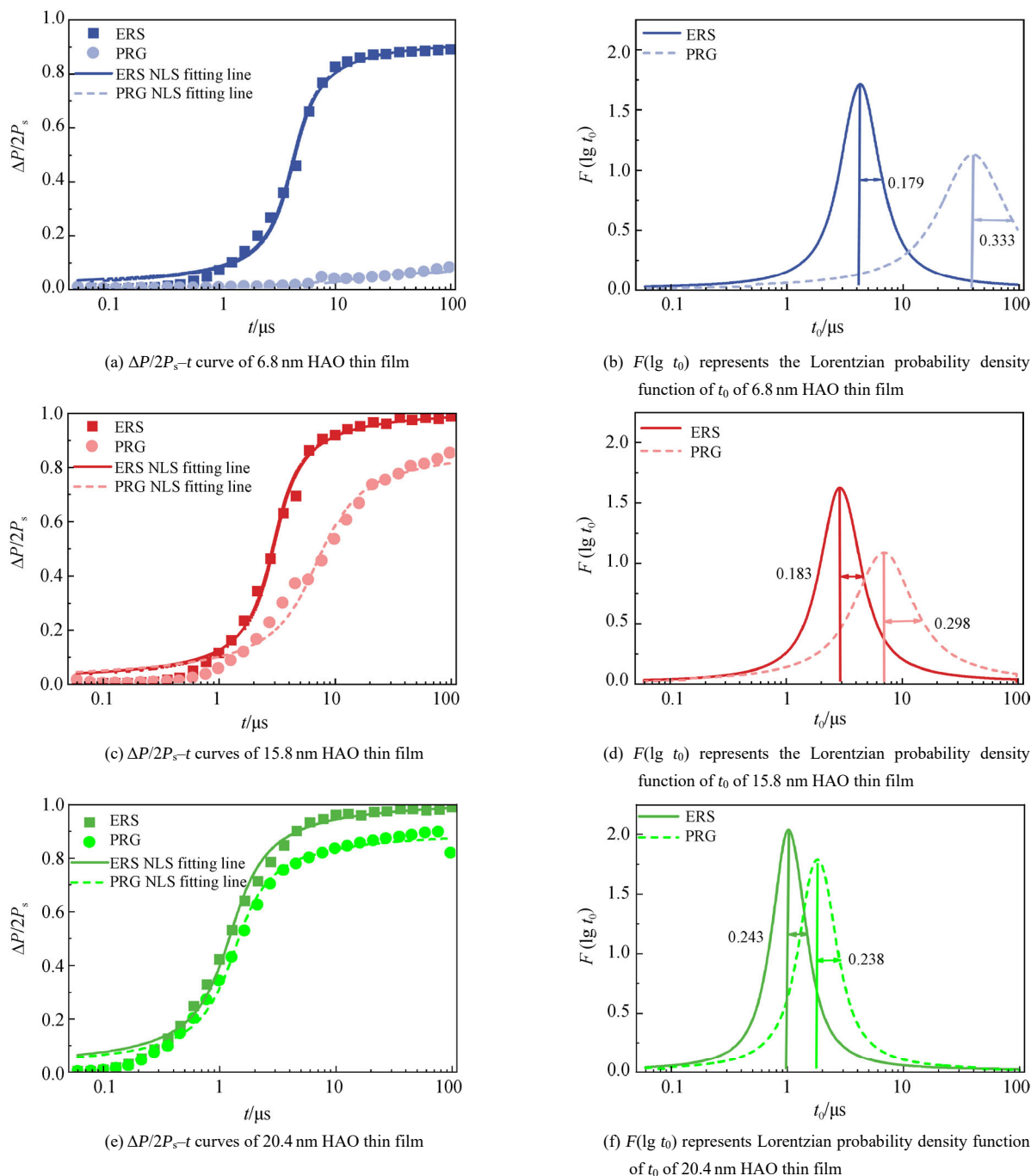
比 PRG 极化翻转速度快且翻转时间更为集中。

随后, 将电场提升为 2.5 MV/cm, 测试不同厚度的 HAO 薄膜 ERS 和 PRG 状态下的极化翻转行为。图 7 为在 2.5 MV/cm 电场下, 3 种不同厚度 HAO 薄膜的翻转比例随脉冲时间的变化曲线和翻转时间的洛伦兹分布曲线。由图 7a 可见, 在 2.5 MV/cm 下, 6.8 nm HAO 薄膜 ERS 状态的极化翻转行为可由式(3)描述, 其遵循 Kolmogorov-Avrami-Ishibashi(KAI)模型, PRG 状态的极化翻转行为遵循 NLS 模型。由图 7b 可见, 6.8 nm 的 HAO 薄膜的 ERS 状态的 $\lg t_1$ 小于 PRG 状态, 表明 ERS 状态的翻转时间远小于 PRG 状态。由图 7c 和图 7e 可见, 15.8 nm 和 20.4 nm HAO 薄膜的 ERS 和 PRG 状态的极化翻转行为遵循 KAI 模型。由图 7d 和图 7f 可见, 随着厚度增加, 2 种状态的 $\lg t_1$ 均减小, 表明翻转速度随薄膜厚度增大而加快。KAI 模型中 ΔP 与 t 关系如式(3)所示:

$$\Delta P(t) = 2P_s \left[1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^n\right\} \right] \quad (3)$$

式中: P_s 为自发极化强度; n 为畴壁拓展的维度, 对于薄膜, $n=2$ ^[27-29]。在 KAI 模型中, 畴的成核是随机且瞬时发生的。这表明 KAI 模型不考虑极化翻转时间的分布, 畴壁可以无限扩张, 直到其它畴合并。因此, KAI 模型认为, 畴长大阶段占据了极化翻转的主要时间。

通过上述研究可知, HAO 薄膜具有上下界面氧化层, 但下界面层厚度远高于上界面层, 导致上下界面存在较大的氧空位含量差异, 其在 HAO 薄膜中形成由薄膜指向顶电极方向的内建电场。在 1.8 MV/cm 电场下, 内建电场作用显著, 阻碍了 PRG 状态下的极化翻转, 导致 PRG 的极化翻转时间远大于 ERS 的极化翻转时间。随着 HAO 薄膜厚度减小, 界面氧化层在薄膜中占比增加, 内建电场增大, 表现为 2 种状态的翻转时间差异增加。但在 2.5 MV/cm 电场下, 内建电场对 PRG 状态极化翻转的阻碍作用减小。



Dots and solid lines are the experimental data points and NLS model fitting lines.

图6 在1.8 MV/cm电场下,3种不同厚度的HAO薄膜的翻转比例随脉冲时间的变化曲线和翻转时间的洛伦兹分布曲线
Fig. 6 Under an electric field of 1.8 MV/cm, $\Delta P/2P_s-t$ curves and Lorentzian distribution curve of t_0 of HAO films with three thicknesses

为了进一步探究电场对HAO薄膜的极化翻转特性的影响,测试了6.8 nm HAO薄膜ERS和PRG在不同电场下的极化翻转行为。图8为6.8 nm HAO薄膜ERS和PRG状态下翻转比例随脉冲时间的变化曲线、翻转时间的洛伦兹分布曲线和COD拟合曲线。由图8a可见,电场增大,翻转比例随脉冲时间变化更陡峭。由图8b可见,随着电场增加, $\lg t_1$ 向左偏移,翻转时间整体减小,翻转速率逐渐

加快。由图8c可见,在1.8 MV/cm电场下,PRG状态下的极化翻转比例仅为0.3,此时处于未完全翻转状态。随着电场增加至2.2 MV/cm,翻转比例达到1,即发生了完全翻转。由图8d可见,随着电场增加, ω 减小, $\lg t_1$ 向左发生偏移,表明PRG状态下的极化翻转时间更为集中,且翻转速率加快。为了更好地探究不同电场下的极化翻转行为,将每个电场下的极化翻转行为与NLS模型和KAI模型拟

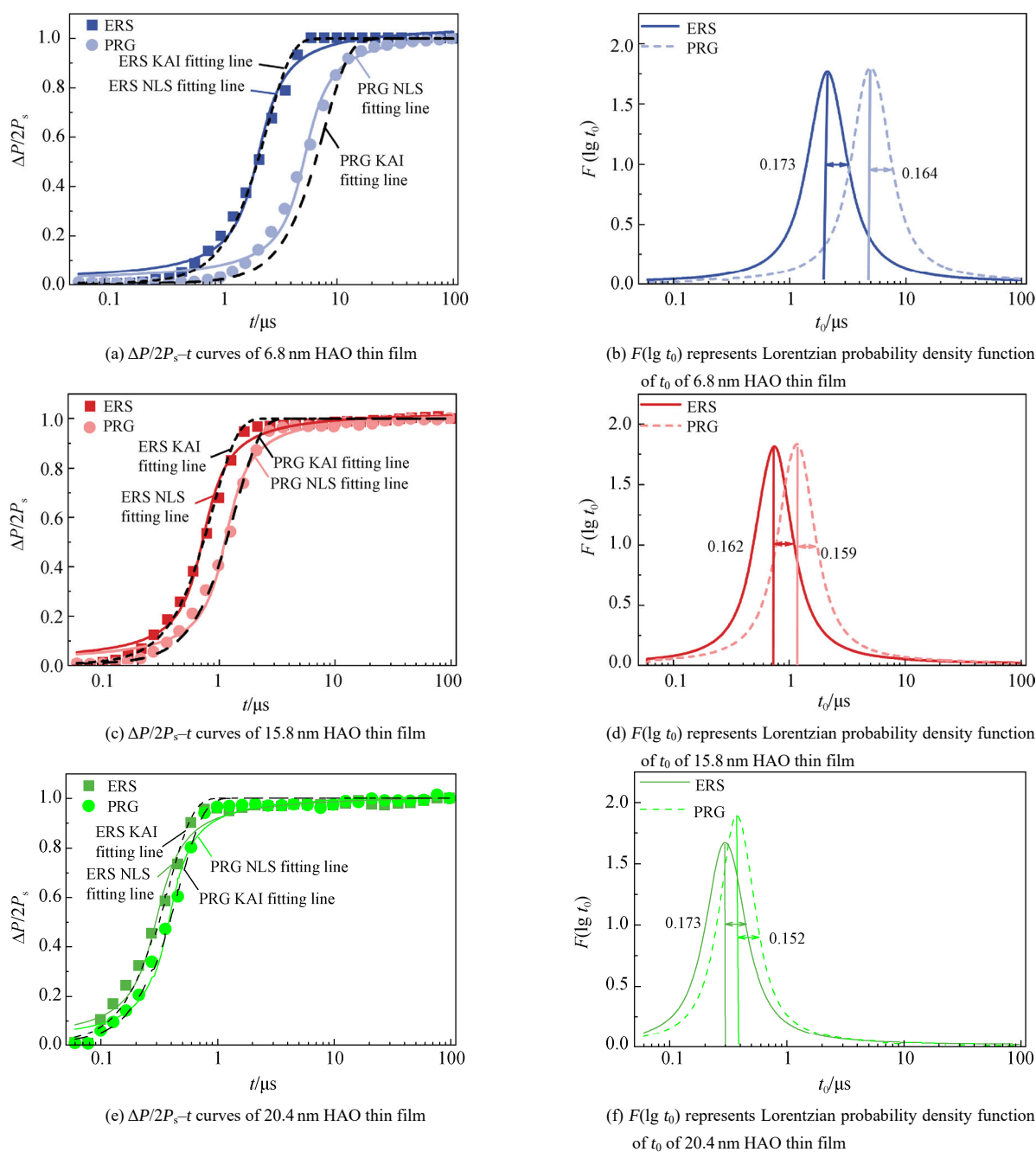


图 7 在 2.5 MV/cm 电场下, 3 种不同厚度 HAO 薄膜的翻转比例随脉冲时间的变化曲线和翻转时间的洛伦兹分布曲线

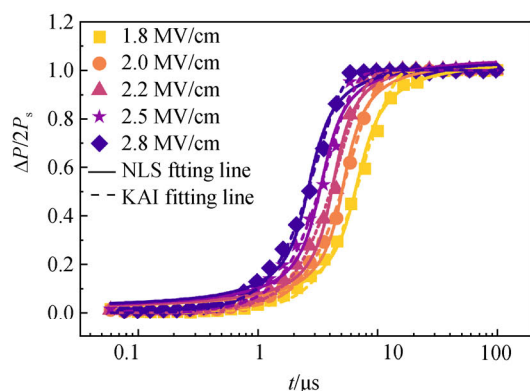
Fig. 7 Under an electric field of 2.5 MV/cm, $\Delta P/2P_s$ - t and Lorentzian distribution curve of t_0 of HAO films with three thicknesses

合的 $R^2(\text{COD})$ 提取出来。由图 8e 可见, 6.8 nm HAO 薄膜 ERS 状态下的极化翻转行为与 NLS 模型和 KAI 模型的 COD, 在 1.8 MV/cm 电场下, NLS 模型的 COD 为 0.997, KAI 模型的 COD 为 0.995; 在 2.0 MV/cm 电场下, KAI 模型的 COD 等于 NLS 的 COD, 均为 0.995, 表明 2.0 MV/cm 电场下 6.8 nm HAO 薄膜的极化翻转行为与 NLS 模型和 KAI 模型的拟合度相等, 即畴成核时间与畴长大时间相当; 在 2.2 MV/cm 电场下, NLS 模型的 COD

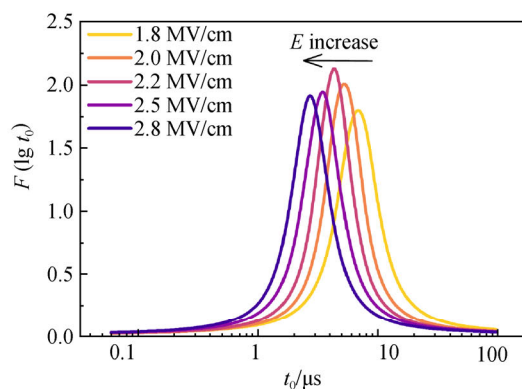
为 0.995, KAI 模型的 COD 为 0.998。随着电场增加, 6.8 nm HAO 薄膜 ERS 状态的极化翻转行为与 NLS 模型 COD 呈现出减小的趋势, 而与 KAI 模型拟合的 COD 呈现出增加的趋势, 2 种模型的 COD 与 ERS 状态下的极化翻转行为的拟合度均大于 0.90, 表明 ERS 状态下的畴成核时间与畴长大时间相当。由图 8f 可以看出, 1.8 MV/cm 电场下, PRG 状态的极化翻转行为与 NLS 模型拟合的 COD 为 0.981, 但是与 KAI 模型拟合的 COD 仅为

0.783, 表明其极化翻转行为需要用 NLS 模型来描述。随着电场增加, 两者 COD 的差值逐渐缩小, 直至 2.2 MV/cm 电场, NLS 模型和 KAI 模型的 COD 接近; 且随电场增加至 2.5 MV/cm, 其极化翻转行为与 NLS 模型拟合 COD 为 0.993, 与 KAI 模型拟合的 COD 为 0.995。PRG 状态的极化翻转行为首先遵循 NLS 模型, 随着电场增加, 由 NLS 模型向 KAI 模型转变。总之, HAO 薄膜 ERS 状态下的极

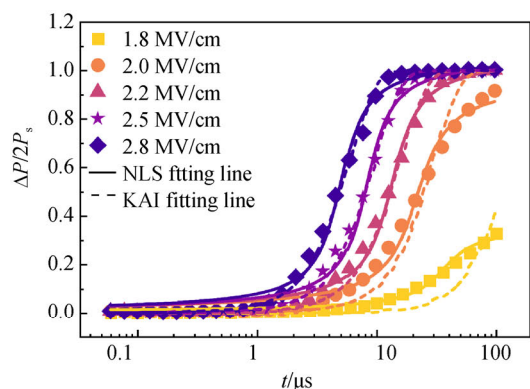
化翻转行为与 NLS 模型和 KAI 模型的拟合度均可以达到 0.9, 表明 ERS 状态下畴成核时间与畴长大时间接近, 且随着电场增加至 2.2 MV/cm, KAI 模型 COD 大于 NLS 模型。但 PRG 状态下的极化翻转行为在低电场下遵循 NLS 模型, 随着电场增加, NLS 模型的 COD 与 KAI 模型的 COD 差值呈现出减小趋势, 表明畴成核速率随着电场增加而逐渐加快。



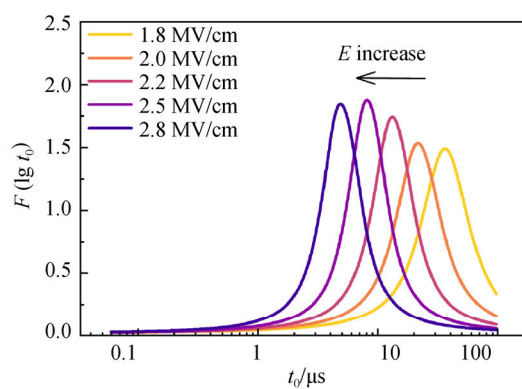
(a) $\Delta P/2P_s$ - t curves of ERS state



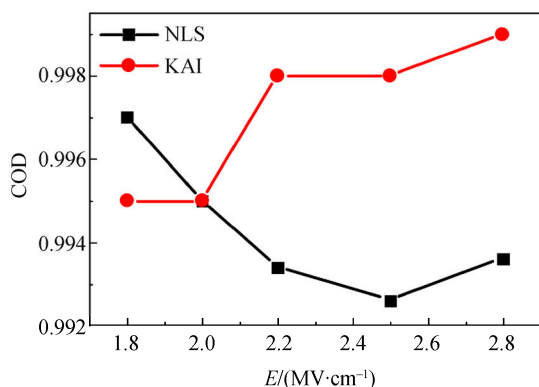
(b) $F(\lg t_0)$ represents Lorentzian probability density function of t_0 of ERS state



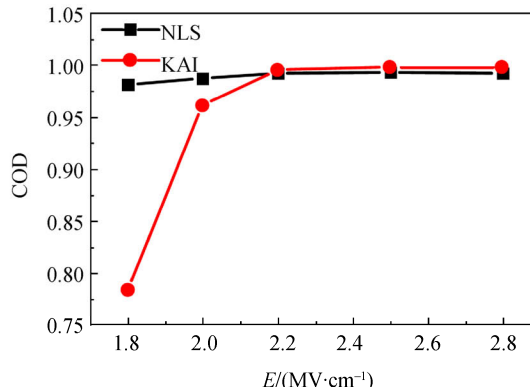
(c) $\Delta P/2P_s$ - t curves of PRG state



(d) $F(\lg t_0)$ represents Lorentzian probability density function of t_0 of PRG state



(e) COD curves of ERS state



(f) COD curves of PRG state

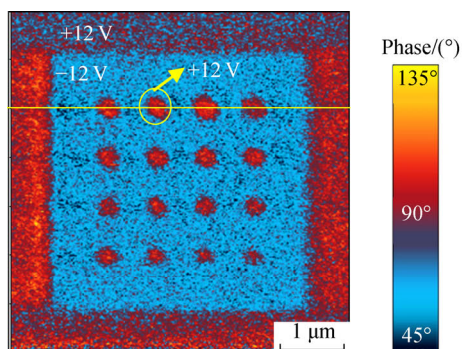
Dots are experimental data points; solid and dashed lines represent NLS and KAI model fitting lines.

图 8 6.8 nm HAO 薄膜 ERS 和 PRG 状态下翻转比例随脉冲时间的变化曲线、翻转时间的洛伦兹分布曲线和 COD 拟合曲线
Fig. 8 $\Delta P/2P_s$ - t and Lorentzian distribution curves of t_0 , and COD fitting curves of 6.8 nm HAO films under ERS and PRG states

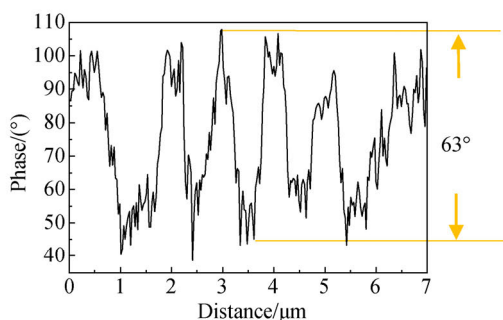
2.4 介观畴翻转表征

为了验证界面效应对畴翻转行为的影响, 使用 PFM 对 6.8 nm HAO 薄膜进行点阵列写畴。图 9 为 6.8 nm HAO 薄膜擦除和写入操作下的 PFM 点阵列相位图及相位翻转角度变化曲线。由图 9a 可见, 首先选取 $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ 的区域, 在 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 的区域上施加 +12 V 电压进行局域电写畴,

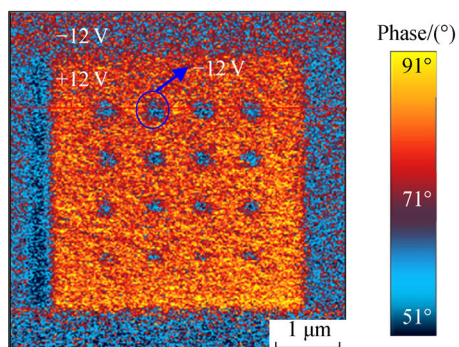
然后施加 -12 V 和 0.1 s 的电压进行点阵列写畴, 将标记的直线相位变化提取出来, 结果如图 9b 所示。由图 9b 可见, “ERS”状态的点阵列区域相位翻转角度达到 63° 。由图 9c 和图 9d 可见, “PRG”状态的相位翻转角度只能达到 40° , 两者的相位差接近 37%, 这表明, 极化向下的畴难以发生翻转。



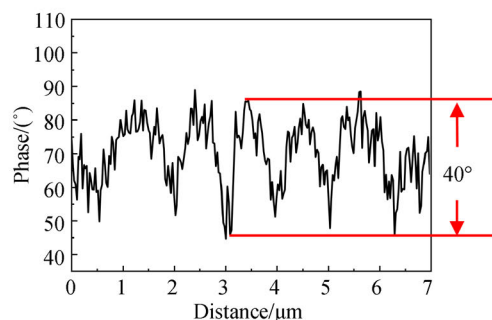
(a) PFM point array phase diagram under ERS state



(b) Curve of phase switching angle variation during ERS state



(c) PFM point array phase diagram under PRG state



(d) Curve of phase switching angle variation during PRG state

图 9 6.8 nm HAO 薄膜擦除和写入操作下的 PFM 点阵列相位图及相位翻转角度变化曲线

Fig. 9 Phase diagram and phase switching angle variation curve of PFM point array under ERS and PRG operation of 6.8 nm HAO thin film

2.5 界面层对极化翻转机制的研究

铁电层/金属电极界面的不对称性导致 HAO 薄膜的 ERS 和 PRG 状态的极化翻转特性存在差异, 随着薄膜厚度微缩和外加电场减小, 2 种极化翻转行为差异增大。图 10 为内建电场示意图、动力学模型转变示意图和低高电场下的极化翻转势垒示意图。由图 10a 可见, 在薄膜沉积和退火过程中, 下界面受到较高的热预算, 发生更强烈的氧化反应, 形成了较厚的 WO_x 界面层, 上下界面氧空位含量差异, 在薄膜中形成由薄膜指向顶电极的内建电场。由图 10b 可见, NLS 模型认为畴成核时间占据极化翻转的主要时间, 且 t_0 分布符合洛伦兹分布, 而 KAI 模型则认为畴长大时间远高于畴成核时间, 所以,

该模型忽略了非均匀成核时间对极化翻转的影响, 只考虑了畴长大, 其 ω 趋于 0, 这与 NLS 存在本质差别。在高电场下, 电场提供的能量足以跨越畴成核势垒, 此时, 畴的长大决定了极化翻转时间, 薄膜的极化翻转行为遵循 KAI 模型, ω 接近于 0^[29], 由 NLS 模型向 KAI 模型转变。由图 10c 可见, 由于内建电场的存在, ERS 的成核势垒远远低于 PRG, 导致 ERS 的成核速率高于 PRG 的成核速率, ERS 的翻转时间远小于 PRG。在低电场下, HAO 薄膜的 ERS 和 PRG 的极化翻转行为以畴成核主导, 均遵循 NLS 模型。由图 10d 可见, 高电场下提供的能量使得 ERS 和 PRG 的成核速度大大提高, 但 ERS 的翻转速率仍远大于 PRG。

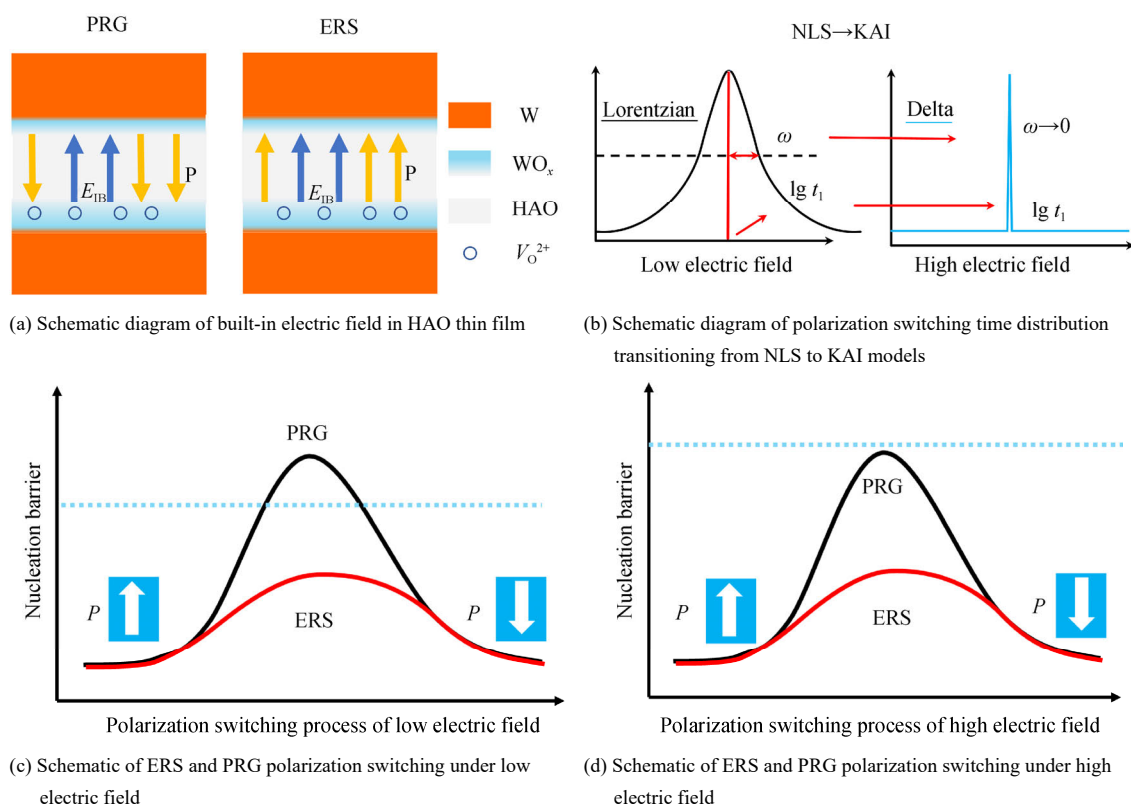


图 10 内建电场示意图、动力学模型转变示意图和 low 高电场下的极化翻转势垒示意图

Fig. 10 Schematic diagram of built-in electric field, transition diagram of dynamic model and schematic diagram of polarization flip barrier under low and high electric fields

3 结论

通过 ALD 技术制备了 6.8、15.8、20.4 nm 3 种厚度的 HAO 铁电薄膜，然后，通过对比 ERS 和 PRG 状态下极化翻转行为的差异，研究界面效应对 HAO 薄膜极化翻转特性的影响。结果表明，随着 HAO 薄膜厚度微缩，ERS 和 PRG 的极化翻转时间差异增大，这是由于下界面氧化层厚度大于上界面，导致下界面氧空位含量高于上界面，在薄膜中形成由薄膜指向顶电极的内建电场，且随着 HAO 薄膜厚度减薄，界面氧化层占比增加，内建电场增大，阻碍了 PRG 状态的极化翻转。6.8 nm HAO 薄膜 ERS 状态的极化翻转行为与 NLS 模型和 KAI 模型拟合的 COD 均大于 0.9，即 ERS 状态下的畴成核和畴长大时间相当。但对于 PRG 状态，在 1.8 MV/cm 电场下，极化翻转比例远小于 1，且极化翻转行为需要由 NLS 模型描述。随着电场增加，翻转比例逐渐增加至 1，即极化完全翻转，且其极化翻转行为由 NLS 模型向 KAI 模型转变，这是由于内建电场的存在阻碍了 PRG 状态的极化翻转，所以，PRG 需要更多的能量克服成核势垒，完成极化翻转。而在高电场下，电场提供的能量足

以跨越界面畴成核势垒，PRG 的畴成核速率大大提升，极化翻转速度也得到加快。

（第二十七届中国科协年会学术论文）

参考文献:

- [1] 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, 2013: 10.8.1–10.8.4.
- [2] MILO V, ZAMBELLI C, OLIVO P, et al. Multilevel HfO₂-based RRAM devices for low-power neuromorphic networks[J]. APL Mater, 2019, 7(8): 081120.
- [3] ALI F, ALI T, LEHNINGER D, et al. Fluorite-structured ferroelectric and antiferroelectric materials: A gateway of miniaturized electronic devices[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(31): 2205606.
- [4] LEE G H, HWANG S, YU J S, et al. Architecture and process integration overview of 3D NAND flash technologies[J]. Appl Sci, 2021, 11(15): 6703.
- [5] HONG S B, PARK J H, LEE T H, et al. Variation of poly-Si grain structures under thermal annealing and its effect on the performance of TiN/Al₂O₃/Si₃N₄/SiO₂/poly-Si capacitors[J]. Appl Surf Sci, 2019, 477: 104–110.
- [6] MUELLER S, MUELLER J, SINGH A, et al. Incipient ferroelectricity in Al-doped HfO₂ thin films[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(11): 2412–2417.

- [7] ZHOU J R, ZHOU Z P, WANG X K, et al. Temperature dependence of ferroelectricity in Al-doped HfO_2 featuring a high P_r of $23.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [J]. IEEE Trans Electron Devices, 2020, 67(12): 5633–5638.
- [8] YAO L L, LIU X, CHENG Y H, et al. A synergistic interplay between dopant ALD cycles and film thickness on the improvement of the ferroelectricity of uncapped Al: HfO_2 nanofilms[J]. Nanotechnology, 2021, 32(21): 215708.
- [9] PARK T J, KIM J H, JANG J H, et al. Reduction of electrical defects in atomic layer deposited HfO_2 films by Al doping[J]. Chem Mater, 2010, 22(14): 4175–4184.
- [10] LIAO J J, SHI W Q, YANG J H, et al. Sub-5 nm Al-doped HfO_2 ferroelectric thin films compatible with 3D NAND process[J]. J Alloys Compd, 2024, 1007: 176327.
- [11] FLORENT K, LAVIZZARI S, DI PIAZZA L, et al. First demonstration of vertically stacked ferroelectric Al doped HfO_2 devices for NAND applications[C]//2017 Symposium on VLSI Technology. Kyoto, Japan. IEEE, 2017: T158–T159.
- [12] ATHLE R, PERSSON A E O, IRISH A, et al. Effects of TiN top electrode texturing on ferroelectricity in $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(9): 11089–11095.
- [13] CHEN Y F, WANG C H, SHIH H Y, et al. Polarization and reliability enhancement for ferroelectric capacitors by interface engineering through crystalline TaN[J]. IEEE Trans Electron Devices, 2024, 71(5): 3433–3438.
- [14] RYU H, XU K, KIM J, et al. Exploring new metal electrodes for ferroelectric aluminum-doped hafnium oxide[J]. IEEE Trans Electron Devices, 2019, 66(5): 2359–2364.
- [15] VASUDEVAN R K, BOGLE K A, KUMAR A, et al. Ferroelectric and electrical characterization of multiferroic BiFeO_3 at the single nanoparticle level[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(25): 252905.
- [16] YIN H, GUAN Y M, LI Y T, et al. Modulation of piezoelectricity and mechanical strength in piezoelectric composites based on $\text{N}_{0.5}\text{B}_{0.51}\text{T-BNT}$ nanocubes towards human-machine interfaces[J]. Nano Energy, 2023, 118: 109044.
- [17] LIN Y B, YAN Z B, LU X B, et al. Temperature-dependent and polarization-tuned resistive switching in $\text{Au}/\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3$ junctions[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(14): 143503.
- [18] CALLORI S J, GABEL J, SU D, et al. Ferroelectric $\text{PbTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ superlattices with broken inversion symmetry[J]. Phys Rev Lett, 2012, 109(6): 067601.
- [19] ZHOU Y, ZHANG Y K, YANG Q, et al. The effects of oxygen vacancies on ferroelectric phase transition of HfO_2 -based thin film from first-principle[J]. Comput Mater Sci, 2019, 167: 143–150.
- [20] LOMENZO P D, TAKMEEL Q, ZHOU C Z, et al. TaN interface properties and electric field cycling effects on ferroelectric Si-doped HfO_2 thin films[J]. J Appl Phys, 2015, 117(13): 134105.
- [21] CHOUPRIK A, SAVELYEVA E, KOROSTYLEV E, et al. Effect of domain structure and dielectric interlayer on switching speed of ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ film[J]. Nanomaterials, 2023, 13(23): 3063.
- [22] SAWABE Y, SARAYA T, HIRAMOTO T, et al. On the thickness dependence of the polarization switching kinetics in HfO_2 -based ferroelectric[J]. Appl Phys Lett, 2022, 121(8): 082903.
- [23] HAN M G, MARSHALL M S J, WU L J, et al. Interface-induced nonswitchable domains in ferroelectric thin films[J]. Nat Commun, 2014, 5: 4693.
- [24] LV S J, WANG S Z, WU G L, et al. Application of phase-field modeling in solid-state phase transformation of steels[J]. J Iron Steel Res Int, 2022, 29(6): 867–880.
- [25] TAGANTSEV A K, STOLICHNOV I, SETTER N, et al. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films[J]. Phys Rev B, 2002, 66(21): 214109.
- [26] JO J Y, YANG S M, KIM T H, et al. Nonlinear dynamics of domain-wall propagation in epitaxial ferroelectric thin films[J]. Phys Rev Lett, 2009, 102(4): 045701.
- [27] GUO E J, DÖRR K, HERKLOTZ A. Strain controlled ferroelectric switching time of BiFeO_3 capacitors[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(24): 242908.
- [28] SHUR V, RUMYANTSEV E, MAKAROV S. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics[J]. J Appl Phys, 1998, 84(1): 445–451.
- [29] WEI W, ZHANG W, TAI L, et al. In-depth understanding of polarization switching kinetics in polycrystalline $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ferroelectric thin film: A transition from NLS to KAI[C]//2021 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 2021: 19.1.1–19.1.4.

Influence of Interface Effects on Polarization Switching Characteristics of Al-Doped Hafnium Oxide Ferroelectric Films

FAN Yuxin, JIA Shijie, LIAO Jiajia, ZHOU Yichun

(School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710126, China)

Extended Abstract

Introduction Hafnium oxide-based ferroelectric memory has become a research hotspot due to its compatibility with CMOS processes, low power consumption, and inverse size effect. Memory technology has transitioned from 2D planar to 3D vertical stacking, enabling the stacking of multiple memory cells. The gate first process of 3D NAND architecture requires the ferroelectric layer to withstand high annealing temperature. Al-doped hafnium oxide films can endure annealing at 700–1000 °C, meeting the process requirements. Florent et al. first demonstrated a 3D NAND device based on Al: HfO_2 , achieving a $2P_r$ value of $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ after annealing at 850 °C, showcasing its potential in non-volatile memory applications. As devices trend toward miniaturization and integration, reducing the thickness of the ferroelectric layer is key to achieving high-density stacking and lowering power consumption. When the thickness is scaled down to the nanoscale, interface effects become significant. Studies show that an interfacial oxide layer forms between the ferroelectric film and the metal electrode, leading to the accumulation of oxygen vacancies,

the generation of a built-in electric field, and polarization asymmetry. To understand interface effects, it is essential to study them from the perspective of polarization switching. This work focuses on $\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ films to investigate the influence of interfaces on polarization switching behavior. The study reveals that the interfacial layer between the ferroelectric layer and the metal electrode hinders polarization switching in the programmed state.

Methods First, a 40 nm tungsten (W) bottom electrode was deposited on a $\text{p}^+\text{-Si}$ substrate at room temperature using magnetron sputtering. Subsequently, Al-doped HfO_2 (HAO) ferroelectric films with thicknesses of 6.8 nm, 15.8 nm, and 20.4 nm were prepared by atomic layer deposition (ALD) at a deposition temperature of 295 °C. Tetrakis(ethylamido)hafnium (TEMA–Hf), trimethylaluminum (TMA–Al), and water (H_2O) were used as the hafnium source, aluminum source, and oxygen source precursors, respectively. The cycle ratio of aluminum to hafnium deposition was 1:29. Total cycles for HAO films with thicknesses of 6.8, 15.8 nm and 20.4 nm are 90, 210 and 270, respectively. Then, a 40 nm W top electrode was deposited using magnetron sputtering, resulting in W/HAO/W capacitor structures. Finally, the two capacitor structures were subjected to rapid thermal annealing at 700 °C for 30 s in a nitrogen atmosphere.

Results and discussion The 6.8 nm, 15.8 nm, and 20.4 nm HAO films fabricated on W electrodes exhibited remanent polarization ($2P_r$) values of 38.8, 43.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 37.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ after waking up, demonstrating excellent ferroelectric properties. During the fabrication of 6.8 nm HAO films, interfacial WO_x layers with thicknesses of 0.5 nm and 1.8 nm were formed. Based on this observation, ERS and PRG polarization switching behaviors were designed to investigate interfacial effects on switching dynamics. Under an electric field of 1.8 MV/cm, the divergence in switching time between these two states amplifies with HAO film thickness scaling. Polarization switching in PRG state of 6.8 nm HAO film is hindered by the built-in electric field, exhibiting $\Delta P/2P_s$ significantly below 1, whereas ERS state achieves near-complete switching ($\Delta P/2P_s$ is about 1) with substantially faster kinetics. Comparative analysis of COD values from NLS model and KAI model fittings reveals: For ERS state, both models yield COD >0.9, indicating comparable timescales for domain nucleation and growth. In contrast, PRG state polarization switching behaviors at 1.8 MV/cm requires exclusive description by the NLS model, demonstrating nucleation-limited behavior under low fields. With increasing electric field, decreasing COD values for NLS fittings and increasing COD values for KAI fittings suggest a gradual transition from nucleation-dominated to growth-dominated switching mechanisms in ERS and PRG states.

Conclusions This paper prepared HAO ferroelectric films with three thicknesses (6.8, 15.8 nm, and 20.4 nm) via ALD, and investigated the influence of interface effects on polarization switching characteristics by comparing differences in polarization switching behavior between ERS and PRG states. The results indicate that the divergence in polarization switching time between ERS and PRG states increases with HAO film thickness scaling, attributed to the thicker interfacial oxide layer at the bottom interface compared to the top interface. This asymmetry leads to higher oxygen vacancy concentration at the bottom interface, generating a built-in electric field directed from the film toward the top electrode. As HAO film thickness decreases, the proportion of interfacial oxide layers increases, amplifying the built-in electric field that hinders polarization switching in PRG state. For the 6.8 nm HAO film under ERS state, the COD values fitted by both NLS and KAI models exceed 0.9, indicating comparable timescales for domain nucleation and growth. However, in PRG state at 1.8 MV/cm, the $\Delta P/2P_s$ is significantly below 1., requiring description by the NLS model. With increasing electric field, the $\Delta P/2P_s$ progressively rises to 1 (Complete polarization reversal), accompanied by a transition from NLS to KAI model behavior. This arises because the built-in electric field impedes polarization switching in PRG state, necessitating additional energy to overcome nucleation barriers. Under high electric fields, sufficient energy is provided to surmount interfacial domain nucleation barriers, significantly enhancing PRG domain nucleation rate and accelerating polarization switching dynamics.

Keywords interface effects; aluminum doped hafnium oxide ferroelectric thin films; polarization switching