

硕士学位论文

ZrO₂基外延铁电薄膜的制备及性能研究

**PREPARATION AND PROPERTIES OF ZrO₂ -
BASED EPITAXIAL FERROELECTRIC THIN
FILMS**

研 究 生：徐曾徐
指 导 教 师：陈朗教授

南方科技大学
二〇二三年六月

国内图书分类号：0484

学校代码：14325

国际图书分类号：620

密级：公开

材料与化工硕士专业学位论文

ZrO₂基外延铁电薄膜制备及性能研究

学位申请人：徐曾徐

指导教师：陈朗教授

学科名称：材料与化工

答辩日期：2023年5月

培养单位：物理系

学位授予单位：南方科技大学

Classified Index: 0484

U.D.C: 620

Thesis for the professional degree of
Doctor/Master of Materials and Chemical

PREPARATION AND PROPERTIES OF ZrO_2 - BASED EPITAXIAL FERROELECTRIC THIN FILMS

Candidate:	Xu Zhenxu
Supervisor:	Prof. Chen Lang
Category:	Materials and Chemical Engineering
Date of Defence:	May, 2023
Affiliation:	Department of Physics
Degree- Conferring- Institution:	Southern University of Science and Technology

学位论文公开评阅人和答辩委员会名单

公开评阅人名单

刘 XX	教授	南方科技大学
陈 XX	副教授	XXXX 大学
杨 XX	研究员	中国 XXXX 科学院 XXXXXXXX 研究所

答辩委员会名单

主席	赵 XX	教授	南方科技大学
委员	刘 XX	教授	南方科技大学
	杨 XX	研究员	中国 XXXX 科学院 XXXXXXX 研究所
	黄 XX	教授	XXXX 大学
秘书	周 XX	副教授	XXXX 大学
	吴 XX	助理研究员	南方科技大学

南方科技大学学位论文原创性声明和使用授权说明

南方科技大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下独立进行研究工作所取得的成果。除了特别加以标注和致谢的内容外，论文中不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本人的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日 期：

南方科技大学学位论文使用授权书

本人完全了解南方科技大学有关收集、保留、使用学位论文的规定，即：

1. 按学校规定提交学位论文的电子版本。

2. 学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的电子版，允许论文被查阅。

3. 在以教学与科研服务为目的前提下，学校可以将学位论文的全部或部分内容存储在有关数据库提供检索，并可采用数字化、云存储或其他存储手段保存本学位论文。

（1）在本论文提交当年，同意在校园网内提供查询及前十六页浏览服务。

（2）在本论文提交 ☐ 当年 / ☐ 年以后，同意向全社会公开论文全文的在线浏览和下载。

4. 保密的学位论文在解密后适用本授权书。

作者签名：

日 期：

指导教师签名：

日 期：

摘 要

量子通信、云计算、物联网、人工智能等高新技术的发展对存储芯片、逻辑器件提出了更高的要求。集成电路发展到纳米时代，传统材料和平面式结构已陷入发展瓶颈，小尺寸带来的漏电及隧穿效应严重阻碍摩尔定律发展及器件的微型化。在高介电常数 HfO_2 、 ZrO_2 基材料中意外发现的铁电和反铁电性为后摩尔时代晶体管制备以及新型存储器的发展带来了一个全新的解决方案。以往研究和制备的铪锆基铁电薄膜为多晶多相的，与此相比外延薄膜有更少的缺陷和更可控微的观结构，更容易揭示铁电机理及调控铁电性能。

本文主要基于激光脉冲沉积技术，制备高质量外延铁电 ZrO_2 薄膜，探寻 ZrO_2 薄膜生长过程中温度、氧压、厚度等因素对薄膜相结构及铁电性能的影响，研究 ZrO_2 外延膜中 Hf 掺杂对铁电相的影响，探究 ZrO_2 与衬底之间的外延关系。实验结果表明，生长条件为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 10 Pa 和 10 nm 时，所制备的 ZrO_2 铁电薄膜具有良好的微观和宏观铁电性能，剩余极化值可达 $55\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。在探索不同 Hf 含量掺杂和衬底取向对铪锆氧薄膜相结构和性能的影响中发现纯的 ZrO_2 体系是铁电态，而不是以往报道的反铁电态，且相比于其他含量的铪锆氧薄膜， ZrO_2 薄膜中有最大的铁电剩余极化值。此外研究发现不同的面内原子排列关系对铁电相含量和性能有显著影响，铁电相 ZrO_2 与底部 LSMO 具有以下外延关系： $\text{ZrO}_2[022]//\text{LSMO}[001]$ 。这种特殊的外延关系致使 STO(110)衬底上外延的 ZrO_2 有最高的铁电相比例以及最佳的铁电性。

本文通过对铁电 ZrO_2 薄膜生长条件和结构性质的探究得出了最佳生长条件，并且深入研究了铁电相结构特性及衬底取向对氧化锆薄膜相组成的影响，为该材料在电子器件领域的应用奠定了基础。

关键词：氧化锆；外延薄膜；相结构；铁电性

Abstract

The development of new high-tech industries such as quantum communication, cloud computing, the Internet of Things, and artificial intelligence have created higher demands for storage chips and logic devices. In nano-age integrated circuits, the development of traditional materials and planar structures are hindered. The leakage and tunneling effects caused by small size seriously hinder the development of Moore's Law and the miniaturization of devices. The unexpected ferroelectric and antiferroelectric properties discovered in high dielectric constant HfO_2 and ZrO_2 materials have brought a new solution to post-Moore's Law transistor development and new type storage. The hafnium zirconium based ferroelectric films studied in the past are usually polycrystalline and polyphase. Compared with polycrystalline films, the epitaxial films have fewer defects and more controllable microstructure, and it is easier to reveal the ferroelectric mechanism and the control of ferroelectric properties.

In this paper, laser pulse deposition technology is used to prepare high-quality epitaxial ferroelectric ZrO_2 film, explore the influence of temperature, oxygen pressure, thickness and other factors on the film phase structure and ferroelectric properties during the growth process of ZrO_2 film, study the influence of Hf doping amount on the ferroelectric phase, explore the epitaxial relationship of ZrO_2 . Experimental results show that under growth conditions of 800 °C, 10 Pa, and 10 nm, the prepared ZrO_2 ferroelectric film has good microscopic and macroscopic ferroelectric properties, with a remanent polarization value of up to 55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The prepared ZrO_2 film is in a ferroelectric state, rather than the antiferroelectric state reported in the past. Compared with the films with different Hf doping amounts, the pure ZrO_2 film has the largest ferroelectric remanent polarization value. In addition, it is found that different in-plane atomic arrangement relationships have significant

effects on ferroelectric phase content and properties. It is found that ferroelectric phase ZrO_2 has the following epitaxial relationship with bottom LSMO: ZrO_2 [022] $\bar{1}$ //LSMO[001]. This special epitaxial relationship results in the highest ferroelectric phase content and the best ferroelectric properties of ZrO_2 epitaxial on STO(110) substrates.

In this paper, the optimum growth conditions of ferroelectric ZrO_2 thin film were obtained, the ferroelectric phase structure was investigated, and the influence of substrate orientation on the phase composition of zirconia thin film was studied, which laid the foundation for the application of this material in the field of electronic devices.

Keywords: zirconium oxide; epitaxial films; phase structure;
ferroelectricity

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第 1 章 绪 论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 铁电材料概述	5
1.3 铪锆氧铁电薄膜的研究现状概述	7
1.3.1 铪锆氧薄膜的晶体结构	7
1.3.2 多晶态铪锆氧薄膜的铁电性	8
1.3.3 外延铪锆氧薄膜的铁电性	9
1.4 本文主要研究内容	10
第 2 章 铪基薄膜制备及表征方法	12
2.1 薄膜制备方法及工艺	12
2.1.1 脉冲激光沉积法	12
2.1.2 微纳加工	13
2.1.3 磁控镀膜	14
2.1.4 薄膜制备工艺及流程	15
2.2 薄膜形貌及相结构表征方法	16
2.2.1 扫描探针显微镜	16
2.2.2 X 射线技术	18
2.2.3 扫描透射电子显微镜透	19
2.3 电容器电学测试方法	20
2.3.1 铁电测试仪	20
第 3 章 氧化锆的生长条件对铁电特性影响的研究	22
3.1 引言	22
3.2 沉积温度对薄膜的物相及铁电性能影响	22
3.2.1 沉积温度对 LSMO 物相的影响	22
3.2.2 沉积温度对 ZrO ₂ 物相的影响	23
3.2.3 沉积温度对 ZrO ₂ 铁电性能的影响	25
3.3 氧压对 ZrO ₂ 物相及铁电性能的影响	26
3.3.1 氧压对 ZrO ₂ 物相的影响	26

3.3.2 氧压对 ZrO_2 铁电性能的影响	28
3.4 厚度对 ZrO_2 物相及铁电性能的影响.....	28
3.4.1 厚度对 ZrO_2 结晶度及晶体结构的影响.....	29
3.4.2 厚度对 ZrO_2 铁电性能的影响	30
3.5 最佳生长条件下 ZrO_2 薄膜铁电性的研究	31
3.5.1 ZrO_2 微观铁电性能的研究	31
3.5.2 ZrO_2 宏观铁电性能的研究	33
3.6 本章小结	36
第 4 章 锆基薄膜铁电相的调控	38
4.1 衬底取向对 ZrO_2 铁电相的影响	38
4.1.1 不同取向 STO 上 ZrO_2 的物相及铁电性能	38
4.1.2 ZrO_2 铁电薄膜 {111} 面空间取向关系和极图分析	39
4.1.3 不同取向 ZrO_2 薄膜微观结构分析	45
4.2 Hf 掺杂 ZrO_2 物相及铁电性能研究	53
4.2.1 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的物相分析.....	53
4.2.2 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜铁电性	55
4.3 本章小结	58
结 论	60
参考文献	61
致 谢	66
个人简历、在学期间完成的相关学术成果	68

第1章 绪论

1.1 研究背景及意义

随着上世纪 60 年代硅栅自对准工艺的出现和发展，到 21 世纪初期集成电路行业的发展一直遵循着摩尔定律和 Dennard（登纳德）缩放定律。如图 1-1 所示摩尔定律告诉我们集成电路上可容纳的晶体管数目每 18 到 24 个月便会翻一番，芯片性能也将提升一倍^[1, 2]。Dennard 缩放定律指出当晶体管面积缩小时，晶体管运行所消耗的电压和电流也会等比例的缩小^[3]。在这两大定律的支持下，芯片设计师可以通过增加芯片的时钟频率和数量，在不改变芯片大小和功耗的情况下使芯片的性能提升。摩尔定律与 Dennard 缩放定律共同指引集成电路从微米时代走到纳米时代。

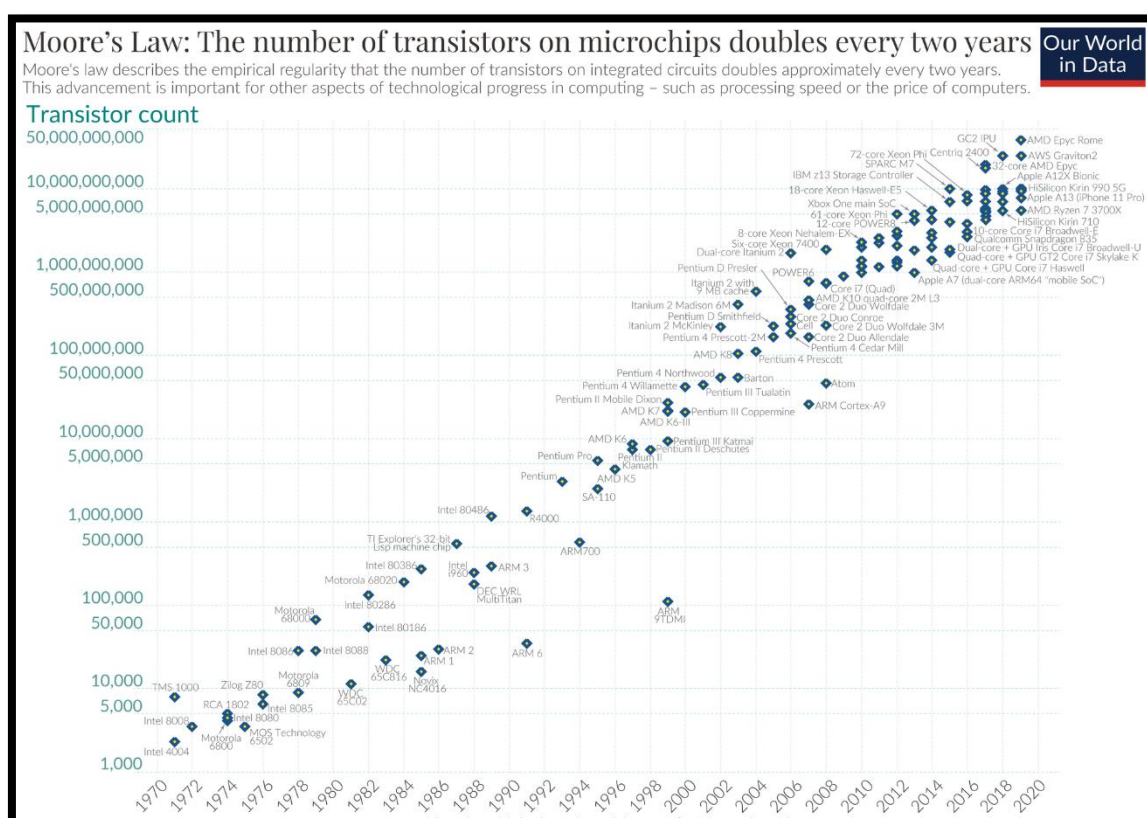


图 1-1 集成电路发展趋势图^[4]

在集成电路发展初期，单个芯片上晶体管数目增加一直遵循着摩尔定律，此阶段晶体管发展进入了传统几何尺寸的按比例缩小时代，为了提升晶体管的性能和尺寸，等比例缩小沟道宽度和栅极宽度，从而等比例降低驱动电压和驱动电流。

自半导体技术发展到 sub-100 nm 以后，指导集成电路发展的摩尔定律和 Dennard 缩放定律开始失效。硅片上晶体管数目增长将导致电路复杂程度和差错率指数增加，致使芯片测试成为不可能，同时随着晶体管尺寸不断减少，单个晶体管的大小相当于几个分子大小，此时 Si、SiO₂ 半导体材料的能带、晶体结构等将产生较大的变化，以至于电子的隧穿几率显著增加，从而影响到器件的性能，使其无法正常工作，因此摩尔定律便不再适用。此外晶体管尺寸不断缩小会导致量子隧穿效应变得无法忽视，晶体管开始漏电，漏电现象的出现会使器件工作时功耗的增加以及热量的积累，因此 Dennard 缩放定律也将不再适用。

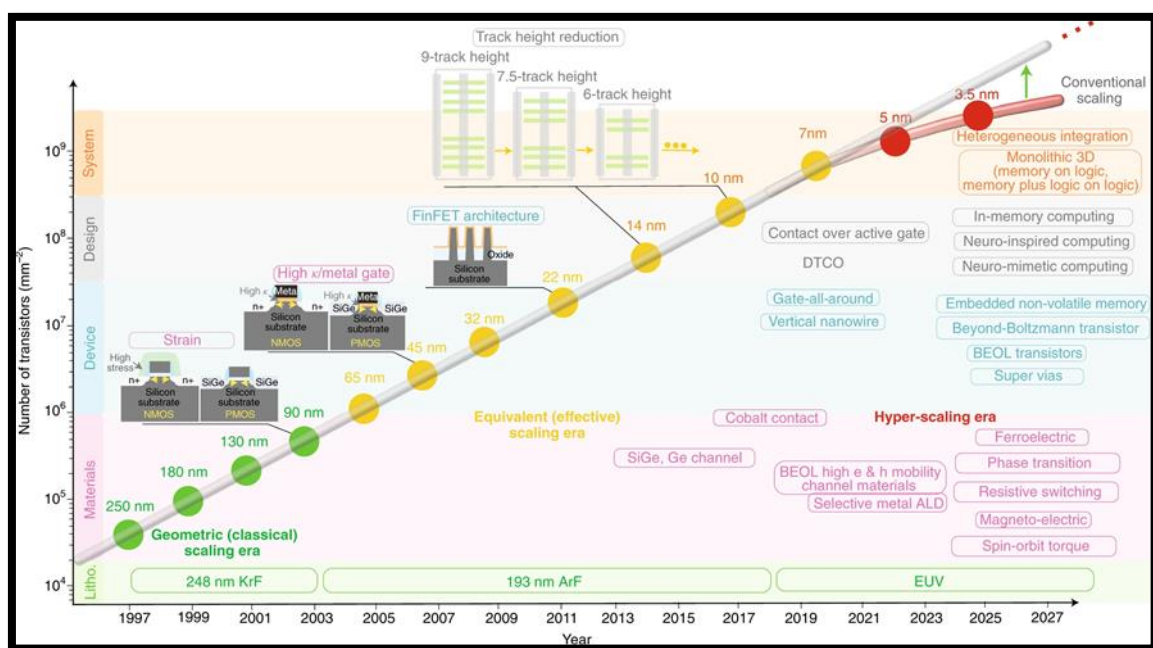


图 1-2 集成电路中晶体管的发展^[4]

自 2005 年起，在半导体技术处于 90 nm 节点时，晶体管中 SiO₂ 绝缘层的厚度就已经降低到 1 nm 了，这已经是 SiO₂ 材料的极限最小厚度，因此 90 nm 节点后传统的等比缩减方式已不能满足集成电路产业中晶体管指数级增长，这标志着以摩尔定律和 Dennard 缩放定律为基础的晶体管等比例缩小时代结束。此后，集成电路发展进入等效缩减时代^[5]。等效缩减，

即通过技术的创新、新材料引入及结构的创新来提高晶体管的性能、降低能耗，这样便带来了等同于原来尺寸缩小所达到的性能提升。等效缩减时代开始于应变硅技术，即通过引入不同晶格常数的材料使硅原子发生适量应变，提高载流子迁移速率提高驱动电流，随后经历了高迁移率沟道材料 SiGe 的引入、高介电常数绝缘介质 HfO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 引入，晶体管的结构也从平面型发展到三维鳍式场效应晶体管(Finned field effect transistor, FinFET)^[6]在到全环绕栅极晶体管(Gate-All-Around field effect transistor, GAAFET)。但是根据 2017 年国际器件与系统路线图(the international roadmap for devices and systems, IRDS)预测，2023 年晶体管特征尺寸下降到 2 nm，集成电路发展如果要延续摩尔定律的发展，相应的 SS 值要突破波尔茨曼分布达到 40 mV/dec。对于传统的技术，室温下载流子的输运无法突破玻尔兹曼分布，因此上述技术发展趋势只会推动摩尔定律延续到 2025 年前后。后摩尔时代集成电路如何继续推动着芯片上晶体管遵循“摩尔定律”的路线进行发展是整个半导体行业面临的最大挑战。

在晶体管尺寸小型化发展的过程中，功耗问题成为制约芯片发展的重要问题，芯片功耗过大、自热严重，这严重制约着集成电路的发展。

晶体管的功耗分为动态功耗和静态功耗，动态功耗是晶体管在开关运行时产生的功耗，静态功耗中的绝大部分是由晶体管漏电所引起的，除了漏电以外，还有一部分静态功耗是晶体管出现导通情况引起的^[4, 7]。在逻辑门状态发生改变的时候，组成它的部分晶体管可能会出现同时导通的情况，也就是短路的情况，此时会产生短路功耗，其大小与逻辑门的大小相关。通过实际计算，晶体管动态功耗与频率成正比，与电压的平方大致成正比即： $P=CV^2f$ 。因此晶体管的总功耗为 $P=P_{dyn}+P_{sc}+P_{leak}$

其中 P_{dyn} 为动态功耗， P_{sc} 为短路功耗， P_{leak} 为漏电所引起的消耗。静态功耗是无法避免的，是晶体管小型化之后的必然结果，因此降低晶体管功耗主要降低动态功耗，动态功耗表达式中 f 与晶体管性能有关，在不影响晶体管性能情况下降低动态功耗只能降低驱动电压。

对于一个典型的晶体管结构，如图 1-3 所示， V_g 表示为晶体管的驱动电压， V_D 表示源漏电压， ψ_s 表示沟道电势， C_s 表示沟道电容， C_{ins} 表示介电层电容。驱动电压控制着晶体管的导通与关闭，驱动电压的降低可能会导致晶体管逻辑输出紊乱，驱动电压降低的同时必循保证源漏之间的开关电流比处于合理数量级，此时就必须引入亚阈值摆幅值(Subthreshold

swing, SS)。SS 值定义为栅压的变化对源漏电流之间的影响，反应了晶体管的开关性能，其值越小意味着开启关断速率 ON/OFF 越快。

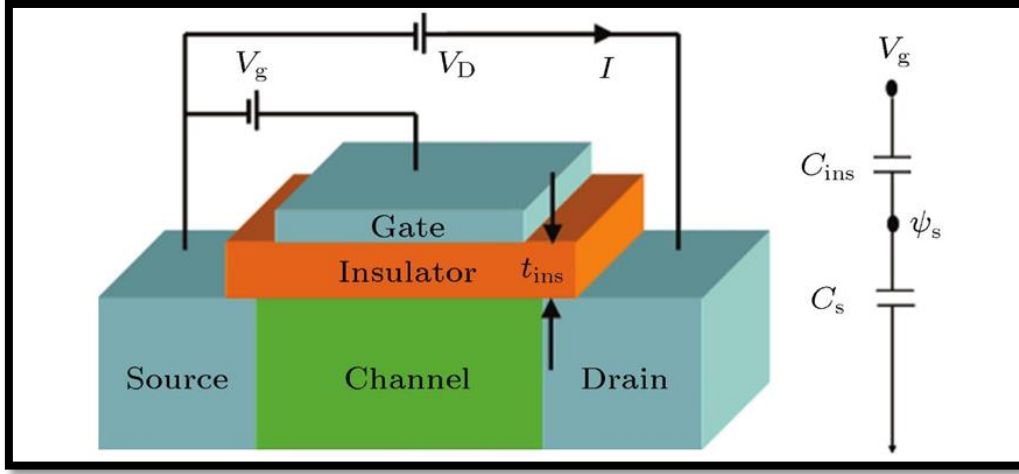


图 1-3 晶体管结构示意图及电容模型^[8]

SS 可以用公式(1-1)表示：

$$SS = \frac{\partial V_g}{\partial \lg I_{ds}} = \left(1 + \frac{C_s}{C_{ins}}\right) \times \frac{k_B T}{q} \ln 10 = m \times n \quad (1-1)$$

式中 V_g ——栅极电压

I_{ds} ——源漏之间的电流

C_s ——整个沟道电容值

C_{ins} ——介质层电容值

k_B ——玻尔兹曼常数

T ——温度

由公式可知 SS 值大小由 m 和 n 两部分决定，对于普通的金属-氧化物半导体场效应晶体管而言 n 的值受限于载流子的玻尔兹曼分布，在室温下最小为 60 mV/dec。m 理论最小值为 1，因此传统 MOSFET 室温下 SS 值最小为 60 mV/dec。

晶体管特征尺寸减小让芯片能耗问题成为重大问题，过去半导体技术路线的发展以性能为导向，而如今低功耗引领了集成电路设计，为了降低器件功耗，研究人员提出了许多方法以及不同结构的器件，其本质都是为了降低晶体管的 SS 值，突破其在室温下的理论极限。第一种就是隧道场效应晶体管(Tunnel field effect transistor, TFET)^[9]，此晶体管的原理是利用量子隧道效应来进行晶体管的开启与关闭，因此在处于关闭状态下的晶

体管漏电流极低，并且具有很快的开关速度，晶体管的功耗被大大降低，但是 TFET 的导通电流较低，这不利于计算机对晶体管逻辑状态的判断，容易造成逻辑混乱，此外 TFET 的制备对材料的选择和工艺有着非常严格的要求。还有学者从电子自旋方向出发提出了自旋金属氧化物场效应晶体管(Spin metal oxide field effect transistor, SpinMOSFET)^[10]，此晶体管的开启与关闭依靠电子的自旋轨道的作用,这种类型的晶体管也能够实现较小的 SS 值，但是由于制备工艺与互补金属氧化物半导体技术(Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Transistor, CMOS)不兼容，且晶体管的导通需要磁场的调控，工业化的实现还有很长的路要走。与以上类型的晶体管相比铁电负电容场效应晶体管(Ferroelectric negative capacitance field effect transistor, FE-NCFET)^[11]被认为是超低功耗器件的理想选择，其制备工艺简单，只需要在传统金属氧化物半导体场效应晶体管(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET)的栅介质层中插入一层铁电材料，利用铁电体极化翻转时的负电容特性，从而放大沟道表面电位的电压，突破室温下的玻尔兹曼分布极限，得到低于 60 mV/dec 的 SS^[8]。

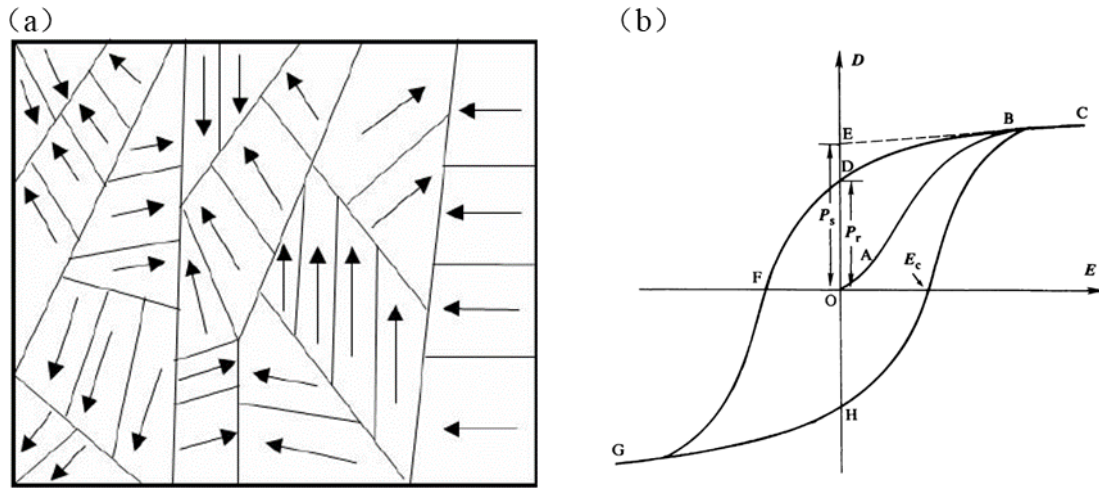
传统铁电材料由于小尺寸效应和 Si 基兼容性问题，很难应用在半导体工业中，但是已经应用于工艺大规模生产高介电常数材料 HfO₂ 和 ZrO₂，一方面具有较大的介电常数。另一方面，科研工作者意外发现能够通过元素的掺杂、应力^[12, 13]等条件调控出 HfO₂ 和 ZrO₂ 的铁电性，这一发现使得铁电 HfO₂、ZrO₂ 材料成为国际研究热潮。将铁电薄膜插入栅极介质层上，制备 NCFET 成为实现超低功耗 CMOS 技术的重要解决方案。但是以往研究和制备的铅基、锆基铁电薄膜以多晶多相为主，且其铁电态为亚稳态，铁电产生机制不清晰，具有多种铁电相结构。

基于以上背景，本文着重研究外延 ZrO₂，希望得到高质量单铁电相的外延薄膜，探寻铁电相生长窗口、外延关系，研究铁电相晶体结构，为后续工业化的应用提供理论基础。

1.2 铁电材料概述

铁电材料属于电介质材料中的一大类，是一种特殊的压电材料。普通的介电材料在外电场作用下正负电荷中心产生分离，晶胞中诱导出电偶极矩，外电场的撤离后正负电荷中心重新合并，电偶极矩消失。由于铁电材料晶体结构没有对称中心而对外呈现出极性，产生自发极化。铁电体即使

没有外电场作用也存在固有偶极矩，并且能在外电场作用下产生极化翻转。在居里温度下铁电体能够自发产生电极化^[14]。铁电材料最早是法国科学家 Valasek 于 1922 年在罗谢盐中发现^[15]，在之后的时间里，各国研究者陆续发现了许多具有铁电性的材料，如锆钛酸铅(PZT)^[16]、钛酸钡(BTO)^[15, 17]、二维铁电铜铟磷硫(CuIrP₂S₆)^[18]和新型铅基铁电^[12]材料等。铁电体的微观尺度上存在电畴(Domain)结构，如图 1-4，铁电畴将晶体分成多个区域，畴与畴之间存在畴壁(Domain Wall)，铁电畴是铁电材料中的一种微观结构分区，是指在没有外加电场时，铁电材料内部形成的具有极性方向的局部区域。每个铁电畴都由铁电偏转导致的正负极性区域组成，在偏转方向上的极性朝向统一，而相邻畴之间的朝向则可以是随机的。这些畴可以通过施加外界电场来改变大小和位置，并且在外场消失时会重新排列，因此铁电畴是可逆的。铁电畴的存在为铁电材料的具体特性提供了基础及其应用研究提供了重要依据。从宏观尺度上看，铁电材料的铁电性质表现为在外加电场下材料内部出现的宏观极化强度。当外加电场为零时，铁电畴内的各个区域极性方向朝向可以随意，并且彼此没有关联，因此整体铁电极化强度为零。当外电场开始增加时，铁电材料中的铁电畴会逐渐对齐并产生新的畴，从而使得整个材料的极化强度增加。当外电场达到一定电场强度（即矫顽电场，coercive field）时，铁电畴内部的极性朝向会固定成一个特定的方向。此时，在进一步增加外电场的作用下，畴的面积和数目将随之增加，从而导致整体极化强度进一步增大，直到达到饱和值（saturation polarization）。在反向电场作用下，铁电畴的极性方向也会立即反转，并生成方向相反的新畴。铁电材料中的每个畴都相互作用，并产生宏观铁电极化。整体上，铁电材料中的宏观极化强度与外加电场的关系呈现出一种如图 1-4（b）所示的关系。

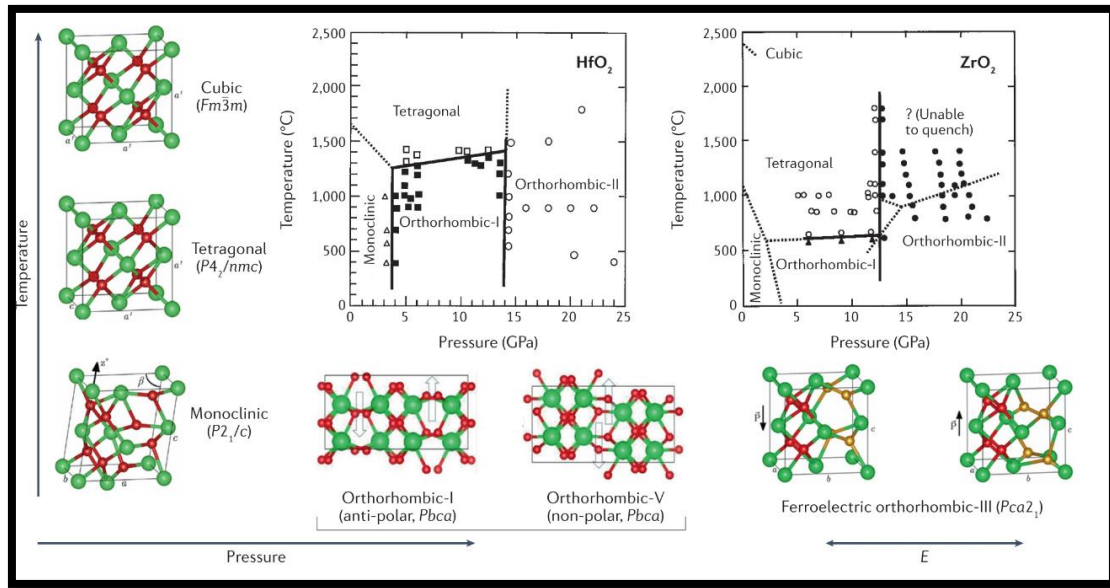
图 1-4 (a) 铁电畴示意图 (b) 电滞回线示意图^[19]

1.3 铪锆氧铁电薄膜的研究现状概述

自 2011 年首次报道掺硅 HfO_2 薄膜中的铁电性以来, HfO_2 、 ZrO_2 基材料引起了学术界和产业界极大兴趣。然而, 在铪基和锆基体材料中, 铁电相并不是自由能最低的相, 亚稳态的铁电相形成是热力学和动力学共同驱动的结果。这种类型的材料与传统的钙钛矿基铁电体之间的主要区别是极化的翻转是氧离子的位移而不是钛离子运动, 这使得样品铁电结构起源难以验证。

1.3.1 铪锆氧薄膜的晶体结构

HfO_2 和 ZrO_2 基薄膜的铁电性来源一直是研究的热点, 块体 HfO_2 和 ZrO_2 随温度和压力变化相图, 以及各相晶体结构示意图如图 1-5 所示。这两种材料相图十分相似, 对于 HfO_2 , 室温和大气压下的稳定晶相为单斜相(m, 空间群: $\text{P}2_1/\text{c}$), 1973K 时 m 相转变为四方相(t, 空间群: $\text{P}4_2/\text{nmc}$), 2773K 时转变为立方相(c, 空间群: $\text{Fm}-3\text{m}$)。随着压力的增加, 稳定的 m 相转变为反铁电正交相(o_I , 空间群: Pbca), 随之再转变为无极性的另一种正交相 (o_II , 空间群: Pnma)^[20], 其中 t 相和 m 相之间的相变为无扩散马氏体相变^[21], 此外反铁电正交相晶体结构不同于最近发现的具有等效 Pbca 空间群的非极性正交相(o_V)^[22]。 ZrO_2 的相图显示了相似的相变过程。在块体 HfO_2 和 ZrO_2 的相图中并不存在铁电正交相(如 o_III 和 o_IV 相(空间群: $\text{Pmn}2_1$))^[23]和菱形相(空间群: $\text{R}3\text{m}$)^[24]。

图 1-5 HfO_2 、 ZrO_2 相图及各相晶体结构示意图^[22, 25-27]

1.3.2 多晶态铪锆氧薄膜的铁电性

为了解释亚稳态铁电相的结构和起源，理论计算上 Huan^[23]等人基于第一性原理计算根据最低自由能及空间群对称性探寻 HfO_2 的铁电相结构，提出空间群 $\text{Pca}2_1$ 和 $\text{Pmn}2_1$ 的正交相是最有可能的铁电相结构。随后 Clima^[28]等人研究铁电相 $\text{Pca}2_1$ 中铁电性的起源，发现与常规铁电材料不同， HfO_2 体系中极化来源与氧原子的位移极化，在铁电相 $\text{Pca}2_1$ 结构中有两种不同环境的氧原子，其中对铁电性起到贡献作用的氧与周围的锆原子形成了三次配位关系，正是由于氧原子的位移造成铁电性的 HfO_2 体系往往具有较差的疲劳特性。基于第一性原理计算指出铁电 HfO_2 的极化翻转来源于具有三配位的氧原子位移。此外在实验上^{[29][30]}，测量到了 HfO_2 体系的铁电性并观测到了 $\text{Pca}2_1$ 相。

以往通过原子层沉积法(Atomic layer deposition method, ALD)生长的 HZO 薄膜最初是非晶态，需要结晶退火来诱导铁电相。退火过程中随着温度迅速升高至 400–1000℃，非晶态薄膜结晶形成 t 相小晶粒。这主要是 t 相在该温度范围内的较低的体积自由能、表面能和界面能。随着晶粒的增大，界面能的贡献逐渐减小，相变为极性 o_{III} 相，最后转变为 m 相。一般来说，t 相转变为 o_{III} 相的相变能垒小于 t 相转变为 m 相的相变能垒，并且 o_{III} 相转变为 m 相变的相变能垒远高于以上两个，这解释了 o_{III} 相的形成^[31-33]。

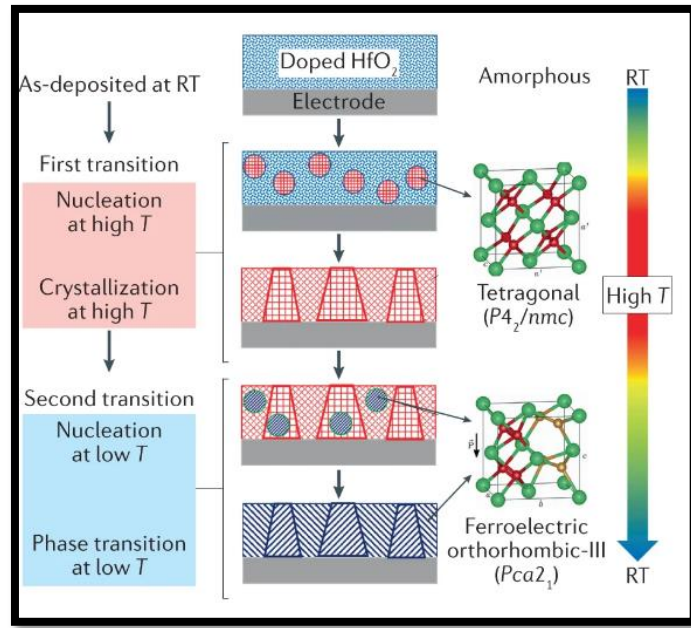


图 1-6 通过快速退火在掺杂 HfO₂ 形成 o_{III} 相^[20]

亚稳态铁电 o_{III} 相的稳定可以通过多种方法，如元素掺杂、快速热退火、应力夹持。元素掺杂造成晶体结构变化，诱导薄膜中产生更多的铁电相。实验中报道的掺杂元素有很多，如 Si^[12, 34, 35]、Zr^[36, 37]、Gd^[38]、Y^[13, 35]、Sr^[35]等。快速热退火则能提高 HfO₂ 中铁电正交相的比例，此外机械应力的夹持、电极的覆盖更易使高温 t 相向 o_{III} 相转变^{[39] [37]}。

1.3.3 外延钪锆氧薄膜的铁电性

外延生长的薄膜更有利于研究表面能和外延应变对相形成的影响。理论研究表明，晶格应变对钪锆氧薄膜中的相稳定起到了显著作用^[40]。由于 m 相的晶格常数比 o_{III} 相的晶格常数大，在同一个衬底上，m 相和 o_{III} 相通常处于相反的应变状态。例如，在 ITO 衬底上，(111)取向的薄膜中 m 相受到较大的面内压应力，而 o_{III} 相受到较小的面内拉应力^[41]，于是(111)取向的 o_{III} 相在热力学上比 m 相上更稳定。为了研究应力对钪锆氧铁电相影响，Estandia 等人^[42]用脉冲激光沉积法(Pulsed laser deposition, PLD)在(001)取向(La_{0.67}Sr_{0.33})MnO₃(LSMO)电极上沉积 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂，LSMO 层面内的晶格常数与下层衬底保证一致，相比于未应变状态，LSMO 在 YAlO₃ 和 LaAlO₃(001)上受压应变，在 GdScO₃ 和 NdScO₃(001)上受拉应变。LSMO 层的拉应变通常诱导形成排列良好的(111)o_{III} 相 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜，而 LSMO 层的压缩应变有利于形成以 m 相为主或 m/o 相混合的 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜。但是尽管 LSMO 的应变变化很大，但 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜

中各相的应变状态却没有明显变化。这一发现表明， $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 中的晶格畸变不是由下层的应变引起的，后续研究表明铪锆氧薄膜的外延生长方式不是传统的应变/松弛层外延生长，而是如图 1-7 所示的晶体畴匹配外延 (Domain-Matching epitaxy, DME)^[43]，LSMO 在不同衬底上的不同晶格应变会诱导不同程度的晶体畴匹配外延^[20, 43]。晶体畴匹配外延方式能使晶格失配能在 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /LSMO 界面以位错的形式释放^[43]。

此外在外延膜中发现铪锆基薄膜的铁电性不仅仅来自于正交相 $\text{Pca}2_1$ 空间群，还有可能来自于三方相 ($\text{R}\bar{3}\text{m}$)。2018 年发现在 SrTiO_3 (001) 方向上外延生长的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的极图测量过程中存在均匀分布的 12 个衍射斑，在 STEM 上显示薄膜的晶体结构可能是三方晶系^[24]，接着不同研究者分别研究发现 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ^[42, 44, 45]和 ZrO_2 ^[46, 47]中 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 的存在。此外后续的研究表明，稳定的三方相可以形成在(0001)取向的衬底上^[45, 48]。但是 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 相的存在还具有争议，Qi 等人认为所谓的“ $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ”相是 t 相(111)面受到拉应力而相变成铁电 o_{IV} 相(空间群 $\text{Pnm}2_1$)。关于外延膜中的铁电相种类的争议还需要更多深入的研究。

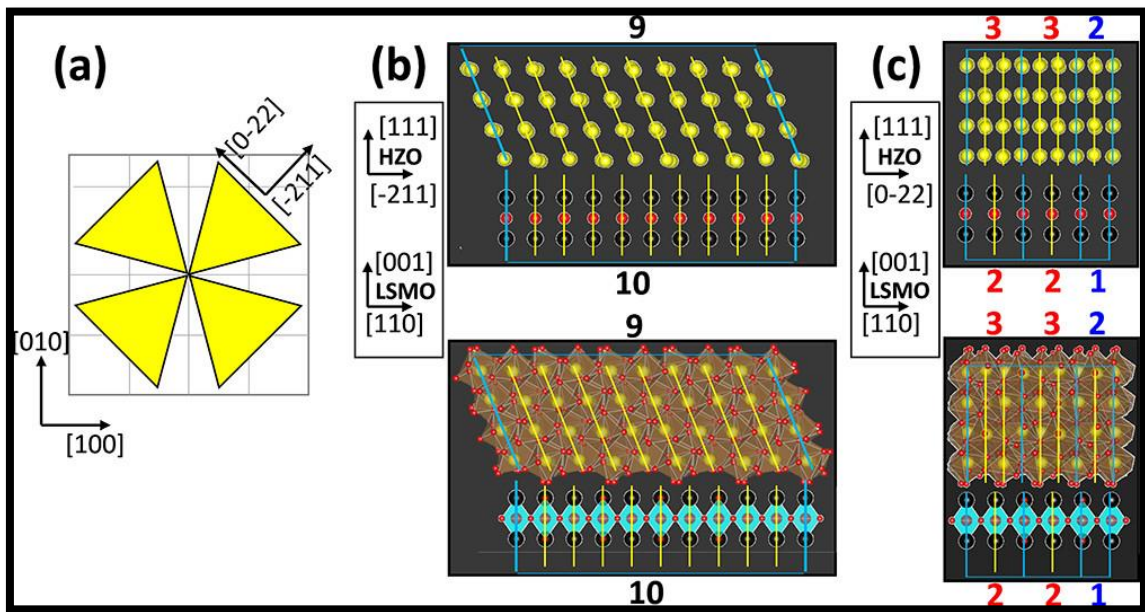


图 1-7 (a) LSMO(001)面与 HZO 晶体匹配关系俯视图示意图 (b) HZO[-211] (c) [0-22]晶向与 LSMO 匹配关系^[43]

1.4 本文主要研究内容

半导体行业蓬勃发展，集成电路设计导向正从以性能驱动为目标向以

低耗驱动为目标转变，器件小型化、功耗低能化是未来的发展趋势，作为半导体发展的关键材料， HfO_2 、 ZrO_2 不仅有高的介电常数，且其意外发现铁电性的给解决芯片高能耗带来了重要指引方向，现如今研究多以铪基材料为主，而丰度更大、成本更低的锆基材料却研究甚少，因此本文主要研究外延 ZrO_2 薄膜中的铁电性，具体研究内容和章节安排如下：

第一章介绍本文的研究背景和研究意义，简单阐明铁电材料特性，阐述铪锆基材料的晶体结构，然后分别综述多晶膜和外延膜中铪锆氧铁电特性的研究。

第二章介绍 ZrO_2 薄膜生长方法、铁电电容器制备过程及相应表征方法。

第三章研究温度、氧压、厚度对 ZrO_2 薄膜铁电相的影响。

第四章对 ZrO_2 薄膜中铁电相结构分析，对比不同 Hf 掺杂量对相组成影响，不同衬底取向对相含量、相结构影响。

第2章 锆基薄膜制备及表征方法

2.1 薄膜制备方法及工艺

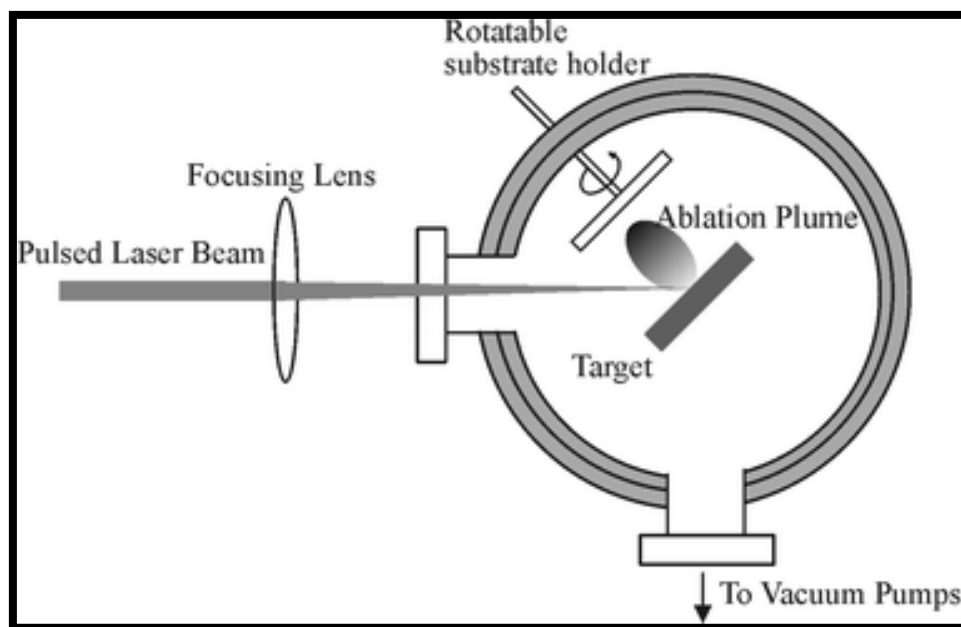
目前锆基铁电薄膜制备方法有原子层沉积(ALD)^[49]、脉冲激光沉积(PLD)^[50]、物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)^[51]以及化学溶液沉积(Chemical solution deposition, CSD)^[52]等方法,其中研究较为广泛的有 PLD 和 ALD, PLD 法制备的 ZrO_2 薄膜具有高度的择优取向,通过选取恰当晶格常数的衬底可以诱导出不同的晶相,便于研究其铁电相结构,因此本节将简要介绍这种薄膜制备方法。

2.1.1 脉冲激光沉积法

自激光被发现以来,人们一直在探索利用高能脉冲激光去蒸镀膜。脉冲激光沉积方法最早 20 世纪 60 年代进行实验。在 20 世纪 80 年代末,首次用脉冲激光沉积成功地外延出高温超导薄膜。脉冲激光沉积过程中严格遵循化学计量比,适用于各种氧化物。在过去的 30 年里脉冲激光沉积的发展一直在持续,如今已被用于绝缘体、半导体、金属、聚合物甚至生物材料的沉积。很少有材料合成技术能如此迅速和广泛地被用于研究和应用,这主要得益于脉冲激光沉积法的简单性。脉冲激光沉积通常采用高功率激光脉冲照射靶材,使其表面受到瞬间加热并产生高温等离子体。这些等离子体中的离子和原子会远离靶材,并穿过气相沉积在衬底上,形成薄膜或其他所需的结构。PLD 沉积过程一般可以分为以下四个阶段:

1. 高能激光轰击陶瓷靶材产生粒子
2. 等离子体形成羽辉
3. 等离子体在基片上沉积
4. 薄膜在基片表面的成核与生成

如图 2-1 所示 PLD 沉积系统一般由激光源及相应的光路、真空系统、加热控温系统组成。激光源用来产生高能激光,光路用来引导激光聚焦在陶瓷靶材上,真空系统通常由机械泵和分子泵联动来控制 PLD 腔室内的压强,加热控温来控制薄膜生长温度。

图 2-1 PLD 沉积系统示意图^[53]

2.1.2 微纳加工

1. 光刻技术(Photetch technique)

光刻是微纳加工的重要步骤。光刻利用光刻胶的特性，在光照下将特定图案转移到衬底上。其工艺是通过机械掩模或光掩模法将紫外光照射到涂有光刻胶的基材上，使紫外光照射区域内的光刻胶发生化学变应性，再用显影剂溶液将光刻胶溶解在暴露区域内，使基材呈现特定图案。目前常见的光刻技术种类有以下几种：接触式光刻技术（Contact lithography）、减影式光刻技术（Proximity lithography）、立体式光刻技术（Stepper lithography）、原子力显微镜光刻技术（Atomic force microscope lithography, AFM lithography）、激光直写光刻技术（Direct laser writing lithography, DLW lithography）。接触式光刻技术是一种最早发展起来的光刻技术，其原理是利用掩模板上制作的图案进行光学投影，将紫外线等光源照射到掩模上，并通过透镜系统将图案投影到覆盖在半导体晶片表面的光刻胶上。减影式光刻技术采用透镜将掩模放大一定倍率的图案投影到光刻胶表面上，其原理类似于显微镜将显微物放大后观察。立体式光刻技术将掩模放置在光刻胶表面的同时进行曝光和光刻，与接触式光刻技术相比，它可以提高光刻胶的解析度和制造精度。原子力显微镜光刻技术利用强制作用力载体头在样品表面移动，并利用机械振荡波控制载体头与样品之间的距离，从而在样品表面上实现局部纳米级的加工和处理。

激光直写光刻技术使用激光照射在光敏物质表面，使得在光照区域进行化学反应，形成图案。该技术不需要掩模板，可以直接对局部区域进行精细加工，可以制造任何复杂的三维结构。本实验采用普通的接触式光刻，为了实现后续铁电特性的测量，在 ZrO_2 薄膜表面进行转移上特定大小的圆形电极图案。

2. 刻蚀技术(Etching technique)

半导体刻蚀工艺的主要目的是在半导体制造过程中对薄膜材料进行加工和处理，以实现特定的结构或形状。在半导体器件的制造过程中，需要将不同的材料层沉积在硅基底上，并通过刻蚀技术来去除多余部分。其原理是利用化学反应或等离子体作用将材料表面的原子移除，从而实现选择性的加工和处理。半导体刻蚀工艺可以分为湿法刻蚀和干法刻蚀两种类型。湿法刻蚀是通过液体溶液中的化学反应将材料表面的原子分解并移除。在该过程中，需要制备一定配方的溶液，并且要对溶液的温度、浓度、PH 值等参数进行控制，以便提高刻蚀效率和质量。湿法刻蚀通常应用于硅基底的刻蚀，在电子器件的制造过程中起到重要的作用。干法刻蚀是利用等离子体作为媒介，通过物理碰撞或化学反应去除薄膜的方法。常见的干法刻蚀方法包括：电子束刻蚀 (Electron Beam Etching, EBE)：利用高能电子束在表面进行物理或化学反应实现材料去除，实现高精度加工。离子束刻蚀 (Ion Beam Etching, IBE)：利用离子束的能量和轰击能在表面产生很强的物理和化学衍射反应，并通过离子选择性刻蚀控制刻蚀深度分布。电浆刻蚀 (Plasma Etching, PE)：利用高频交变电场引起的放电形成等离子体，对材料进行物理或化学反应来达到去除目的。干法刻蚀结合聚合物模板 (Dry etching with polymer templating, DEPT)：使用聚合物模板作为刻蚀掩模，在干法刻蚀过程中选择性地去除硅基底上的一些区域从而形成具有复杂结构的多层薄膜。直写式光刻逆向方式 (Direct Write Photoetching - Negative, DWP-N)：使用照射样品由偏光介质和缺陷结合关系组成的物理掩膜，将蚀刻区域恰当地暴露出来，使其能够通过干法刻蚀去除材料的高端技术。这些干法刻蚀技术可根据要求在各种材料表面进行高精度的加工，适用于微米、亚微米和纳米级别的器件制造。

2.1.3 磁控镀膜

溅射镀膜在真空环境下利用辉光放电产生的离子轰击靶材表面，使得靶材上的原子或分子被喷射出来并沉积在基片表面上形成所需的薄膜。在

镀膜的过程中，靶材通常由目标材料构成，而基片则是需要被涂覆的物体，可以是金属、陶瓷、塑料等材料。溅射镀膜技术被广泛应用于各种领域，例如电子学、光学、机械工程、医疗器械等行业。磁控溅射是一种溅射镀膜技术，其利用磁场的作用引导等离子体沉积在特定的基底上形成薄膜。相比传统的化学气相沉积和物理气相沉积方式，磁控溅射具有很多优点。首先，磁控镀膜技术可以制备高质量的薄膜。采用磁控溅射方法制备的薄膜通常具有高纯度、高密度和良好的均匀性，可以满足各种领域对薄膜性能的要求。其次，磁控镀膜技术易于控制。在磁控溅射过程中，可以通过调整气体压力、功率和离子轰击强度等参数来控制薄膜的厚度和形貌。另外，磁控镀膜技术还具有精密加工的优势。磁控溅射可以制备微米级别的结构和复杂的形状，可用于制造微电子器件、光学元件等需要精密加工的产品。此外，磁控镀膜技术具有良好的附着性。磁控镀膜与基底之间具有良好的结合力和附着力，在使用中不易剥落或脱落，从而保证了产品的长期稳定性。最后，磁控镀膜技术还具有环保节能的优点。磁控镀膜不会产生污染物，符合环保要求，并且也比传统镀膜技术更加节能，因为它不需要高温处理。

2.1.4 薄膜制备工艺及流程

本文采取的薄膜制备工艺为激光脉冲沉积法，选取的基片为 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ ，为了诱导出 ZrO_2 的铁电相，在 STO 基底上沉积 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(\text{LSMO})$ ，同时 LSMO 还是极佳的导电材料，能够充当铁电性能的测试电极，接着在 LSMO 上沉积 ZrO_2 ，所选的 ZrO_2 靶材为多晶的陶瓷靶材，室温下的晶体结构以单斜相为主，薄膜沉积的具体工艺如图 2-2 所示

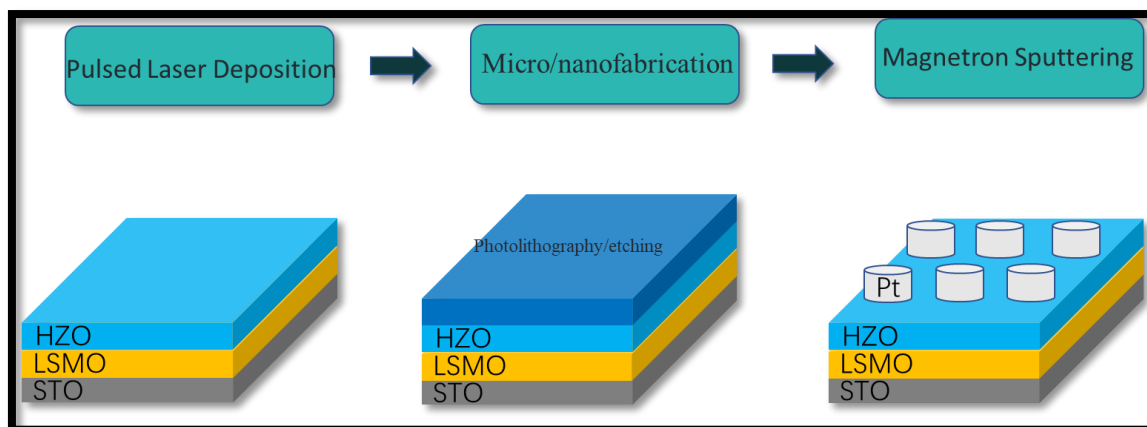


图 2-2 薄膜制备工艺及流程

首先选取干净的 STO 基片，用中温银浆将其黏附固定在加热托上，并将加热托放入 PLD 腔体中，加热使银浆固化。接着对腔体抽真空，使其气压下降到 10^{-4}Pa ，抽出杂质气体以提供相对干净的环境。然后升温到指定温度，并通入氧气，调节到相应压强以供薄膜生长。最后开启激光源，设定相应条件，进行薄膜生长，薄膜生长完后控制氧压进行原位的退火。

在 PLD 中生长完的的薄膜进行光刻，形成特定图案，根据不同实验内容进行相应的刻蚀处理和磁控镀膜，形成顶部电极。

2.2 薄膜形貌及相结构表征方法

2.2.1 扫描探针显微镜

1. 原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM)

原子力显微镜是一种高分辨率扫描探针显微镜，它能够在亚纳米级别上对材料表面进行形貌和力学性质的测量^[54]。与传统的光学显微镜和电子显微镜相比，AFM 具有更高的分辨率、更广泛的应用范围和更加灵活的实验条件。

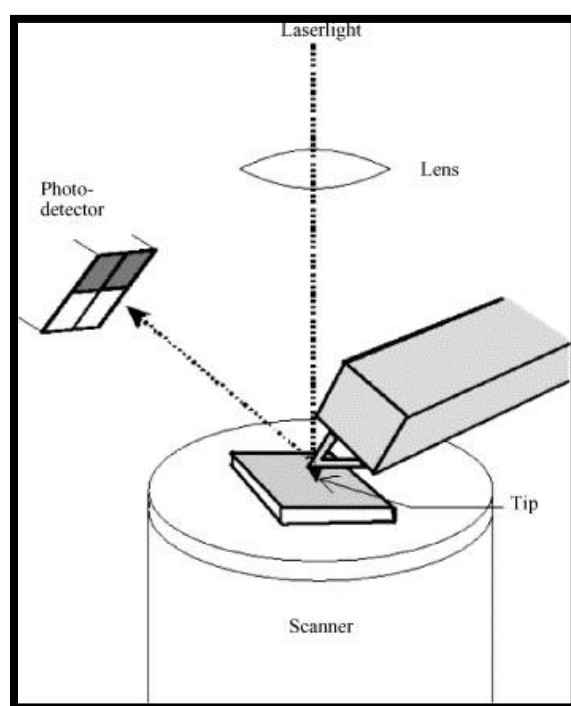


图 2-3 AFM 结构示意图^[55]

AFM 的原理基于探针与样品之间的相互作用力，其检测方法是通过探针与样品之间的相互作用力来获取样品表面的结构信息。因此，AFM 可以

对几乎所有类型的材料进行测量，包括金属、半导体、聚合物、生物分子等。探针是 AFM 的核心部件，通常由硅、金刚石或碳纤维等材料制成，其长度从几十微米到数百微米不等，直径只有几纳米。当探针接近样品表面时，会受到样品表面所产生的吸引力或排斥力等相互作用力的影响，从而使得探针发生弯曲或振动。这些变化会被转换为光信号，并通过光学检测系统传递到计算机中进行处理。根据探针的位置和运动状态，计算机可以构建出样品表面的三维形貌。AFM 结构示意图如图 2-3 所示，其通常有三种工作模式：接触模式、非接触模式和轻敲模式。在接触模式中，探针直接接触样品表面并受到表面力的作用。当探针接触到样品表面时，会发生弯曲或振动，并且探针与样品表面之间存在着吸引力或排斥力等相互作用力。这些变化会被转换为光信号，并通过光学检测系统传递到计算机中进行处理。根据探针的位置和运动状态，计算机可以构建出样品表面的三维形貌。由于探针与样品之间直接接触，因此接触模式容易对样品造成损伤，同时也可能影响到测量精度。因此，在实际应用中，接触模式往往只适用于硬质材料的表面形貌测量。在非接触模式中，探针不接触样品表面，但它所感受到的范德华力、静电力和磁力等作用力可以用于反映样品表面的特性。在非接触模式下，探针与样品表面之间的距离通常在几纳米至数十纳米之间。当探针靠近样品表面时，会产生谐振，并且探针与样品表面之间存在着相互作用力。这些变化同样会被转换为光信号，并通过光学检测系统传递到计算机中进行处理。与接触模式相比，非接触模式可以避免对样品造成损伤，同时也提供了更高的分辨率和灵敏度。然而，非接触模式需要更加精细的控制，以确保探针与样品之间的距离始终保持在一个合适的范围内。轻敲模式则介于接触模式和非接触模式之间。在轻敲模式下，探针轻轻地接触样品表面，以避免对样品造成伤害，并在探针和样品表面之间产生谐振。由于探针与样品之间只有轻微的接触，因此轻敲模式具有接触模式的高精度和非接触模式的低损伤特性。

2. 压电力显微镜 (Piezoresponse Force Microscopy)

PFM 是一种基于 AFM 技术的局部压电特性测量方法，PFM 可以检测亚皮米级别的形变，广泛用于研究材料的铁电性质和极化方向^[56]。PFM 的工作原理基于压电效应，即材料在外界电场的作用下发生形变。PFM 工作示意图如图 2-4 所示，扫描探针被放置在待测样品表面上，并施加高频交流电场。当探针所加电压为 0 时，样品没有逆压电效应产生；当探针所加电压为正时，样品会沿着探针方向发生伸张形变，反之则会发生收缩形变。

与此同时，探针感知到样品表面的压电振动信号。通过测量该信号的幅值和相位，我们可以确定样品的压电响应和极化方向。

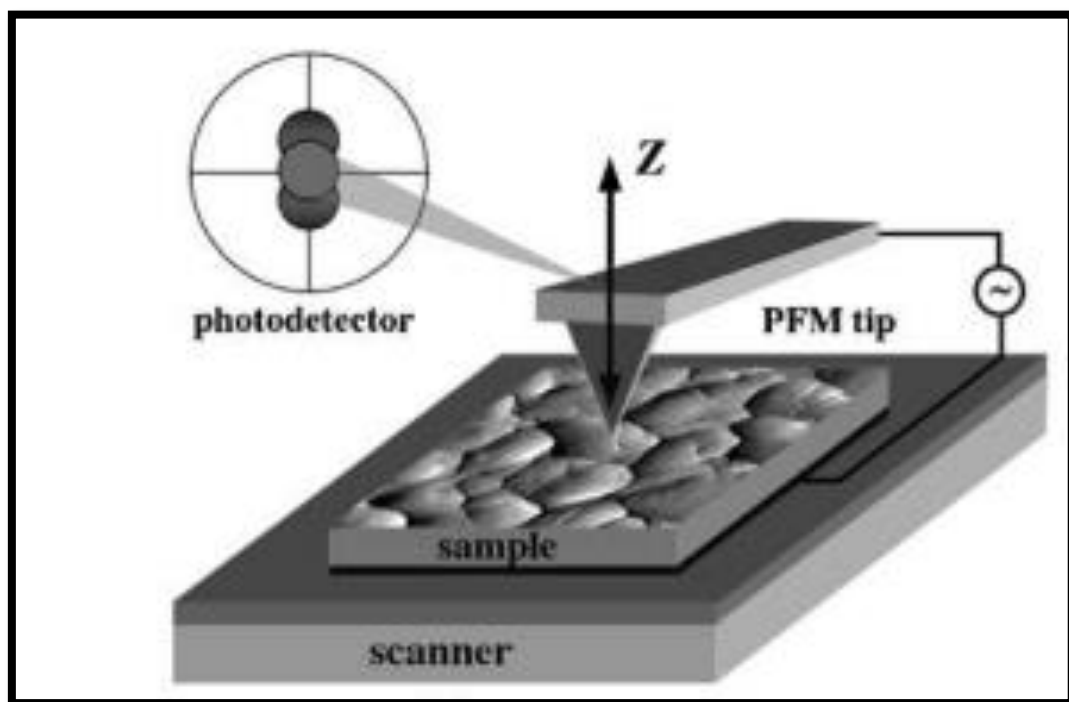


图 2-4 PFM 工作示意图^[57]

2.2.2 X 射线技术

1. X 射线衍射(X-ray diffractometer,XRD)

XRD 的原理基于 X 射线与物质的相互作用。在 XRD 测试时，将一束波长固定的 X 射线照射到样品上，X 射线遇到样品中的原子时会被散射。这些散射光的方向和强度取决于原子间的间距、晶体结构、晶体对称性等因素。^[58]当 X 射线束通过样品时，根据布拉格衍射定律，与样品中晶面平行的 X 射线会经过相干散射，并被衍射成为一束由许多不同方向的 X 射线组成的光束。这个衍射图案是一组代表样品内部结构的亮暗条纹，我们称之为“衍射图”。每一个亮点或者暗点表示着一组晶面平行的 X 射线的反射，而它们的位置和相对强度则提供了有关样品晶体结构的信息。通过分析、处理、解释衍射图，可以确定样品的晶体结构、组成、晶粒大小、应力等信息。此外，还可以利用 XRD 测量材料的各种物理参数，如晶胞常数、晶体形变、畸变和缺陷等。

XRD 的基本原理为布拉格方程：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

其中 d ——晶面间距；

θ ——X 射线的入射角的角度；

λ ——入射的 X 射线的波长；

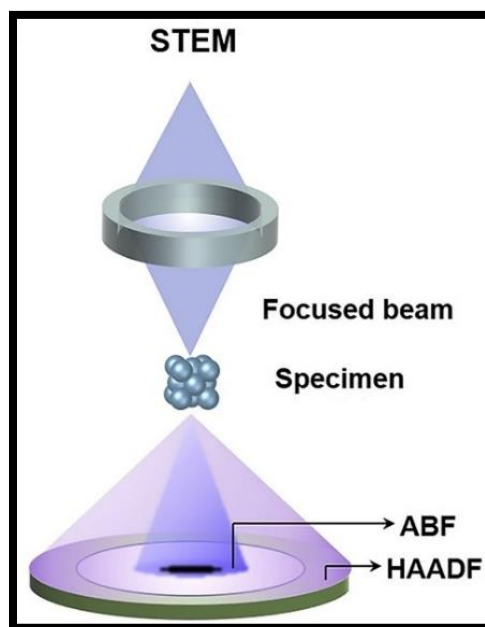
n ——衍射级数。

2. X 射线反射 (X-ray Reflectometry, XRR)

XRR 是指 X 射线反射衍射,是一种利用 X 射线对物质表面进行非破坏性分析的技术,主要用于薄膜和表面分析。当 X 射线垂直入射到物质表面时,一部分 X 射线将被物质表面反射回来。这些反射的 X 射线与入射 X 射线之间存在相位差,从而形成一系列干涉条纹,这种干涉现象称为布拉格反射。这些干涉条纹的位置和强度受到多个因素的影响,其中包括入射 X 射线的波长、入射角度、薄膜厚度和密度等。通过对这些干涉条纹的位置和强度进行分析,可以推断出薄膜的厚度和密度分布等信息。例如,在一定入射角度下,干涉条纹的间距和强度会随着薄膜厚度的变化而发生变化,因此可以根据干涉条纹的特征来确定薄膜的厚度。此外,由于不同材料的 X 射线反射率不同,因此也可以根据反射率的变化来确定薄膜的厚度和材料组成等信息。

2.2.3 扫描透射电子显微镜透

扫描透射电子显微镜 (Scanning transmission electron microscope, STEM) 是一种先进的电子显微镜技术,通过使用高度聚焦的电子束来扫描样品并收集散射电子以获得高分辨率图像。其成像过程如图 2-5 所示,相比传统的 TEM 成像^[59],STEM 可以避免图像中的干涉效应,提供更先进的分辨率和更好的对比度。STEM 常用于获得纳米材料的形态结构、表面形貌、晶体学性质、缺陷结构等方面的信息,并可用于化学分析、能谱成像、电子衍射、电子能量损失谱 (EELS) 等。STEM 成像具有以下优点:首先,STEM 具备高分辨率成像能力,其分辨率通常可以达到亚埃级别,甚至可以获得原子级别的成像分辨率。其次,STEM 具有较高的对比度和准确性,相比传统的 TEM,STEM 图像有更好的对比度和更准确的信息。第三,STEM 能够快速获取大量的样品信息,它可以提供实时成像,第四,STEM 可以灵活地结合其他分析技术。例如,它可以与 EELS 和 EDX 等技术结合使用,进行化学分析和元素分布的研究。最后,STEM 技术还可以用于原位观察、操作、实验和测试^[60]。

图 2-5 STEM 成像模式^[60]

2.3 电容器电学测试方法

2.3.1 铁电测试仪

铁电材料是一类特殊压电材料，它们在外加电场下可以表现出自发极化，即在没有外界电场的情况下也存在电偶极矩。铁电材料具有许多重要应用，如压电传感器、存储器件、无线电控制设备等。

铁电材料的一个重要特性是电滞回线。电滞回线是指铁电材料中极化值 P 与外加电场强度 E 之间非线性关系曲线。电滞回线通常由三个部分构成：线性区、负饱和区和正饱和区。在饱和区，当电场足够大时，所有畴都会沿着电场方向排列，此时铁电材料的极化绝对值达到最大值。在线性区，极化与电场之间呈线性关系。电滞回线的形成是因为铁电材料在电场作用下会产生畴结构，畴内的偶极子朝向相同方向，而畴之间的偶极子方向不同。当电场改变方向时，畴结构会发生改变，导致极化的非线性响应。

为了观察电滞回线，可以使用 Sawyer-Tower^[61]电路。其原理图如图 2-6 所示，这个电路包括一个铁电晶体样品 C_x 、一个线性电容器 C_0 和一个交变电压源 K 。当一个交变电压被施加到 C_x 上时，它会产生一个交变电场，引起 C_x 中的极化。由于 C_0 是线性的，其电压与 C_x 中的极化成正比。使用示波器可以显示这两个量的关系，从而绘制出电滞回线。

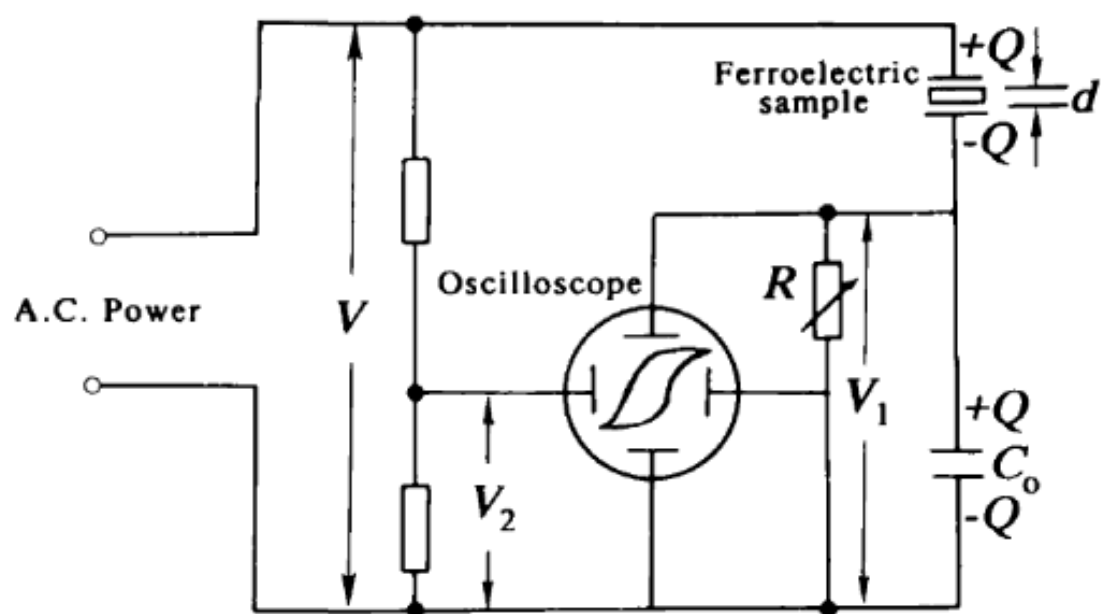


图 2-6 Sawyer-Tower 电路示意图^[61]

第3章 氧化锆的生长条件对铁电特性影响的研究

3.1 引言

氧化锆、氧化铪在自然界中呈现具有对称中心且稳定的单斜晶体结构，是一种非铁电相。然而，研究表明，在铪锆氧中存在一种亚稳态的正交相，即铁电相。这种极性相不能通过简单改变温度或压强来获得，需要元素掺杂、电极加持、电极应力、快速退火等多个条件同时作用才能实现。因此，本章节旨在研究外延生长下不同生长条件对氧化锆薄膜结构及性能的影响。由于氧化锆薄膜的铁电相是一种亚稳定相，生长过程中生长条件的变化很容易导致亚稳态的铁电相向稳态的单斜相和四方相的转变。因此，本章主要研究薄膜生长温度和生长氧压对薄膜相结构和铁电性能的影响，以探索最佳的铁电亚稳相生长条件。

3.2 沉积温度对薄膜的物相及铁电性能影响

薄膜生长的过程中，衬底温度对晶体结构、结晶质量和表面形貌等都有显著的影响。当衬底表面温度较低时，粒子迁移率变低，结晶形核率也较低，因此生长出来的薄膜表面比较粗糙，结晶度也不高。而随着温度升高，薄膜的结晶度和结晶质量会变得更好，表面也会更加平整。此外，不同的生长温度还会导致不同的晶体结构形成。

为了研究生长过程中温度对薄膜的影响，本章节首先在 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 基底上沉积了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(\text{LSMO})$ 底部电极，并探究了温度对 LSMO 表面形貌的影响。然后，在 STO/LSMO 上沉积了 ZrO_2 ，研究不同温度对 ZrO_2 薄膜表面形貌、结晶度、晶体结构和铁电性能等的影响。

3.2.1 沉积温度对 LSMO 物相的影响

LSMO 作为一种导电材料，具有与钙钛矿型衬底 STO 良好的晶格适配性，因此经常用作底部电极。对于底电极而言，通常要求表面平整、结晶度高且性质稳定。因此，本节旨在探究不同温度条件下 LSMO 生长状态，并寻找最佳的生长温度。

首先，我们对在不同温度下生长的 LSMO 进行了表面形貌测量，结果

如图 3-1 所示。在 700 °C 下生长的 LSMO 表面起伏超过 1 nm，而随着温度的升高，表面逐渐变得平整。在 800 °C 下生长的 LSMO 表面起伏小于 220 pm，没有白点或颗粒，表面形貌非常良好。

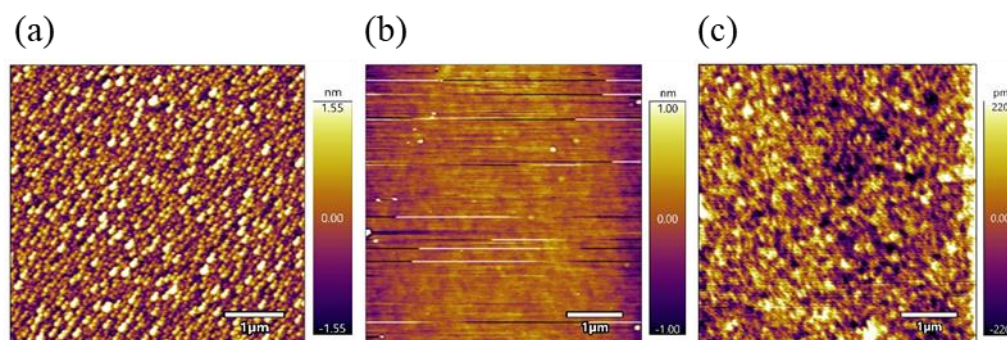


图 3-1 不同温度生长 LSMO 表面形貌 (a) 700°C (b) 750°C (c) 800°C

接着测试不同温度条件生长的 LSMO 的 XRD，如所示，不同温度下生长的 LSMO 与 STO 都很好外延匹配，没有发现峰位偏移，且半峰宽一致，都具有高的结晶度。

以上测试表明 LSMO 的最佳生长温度为 800 °C，后续 LSMO 的生长皆以 800 °C 生长。

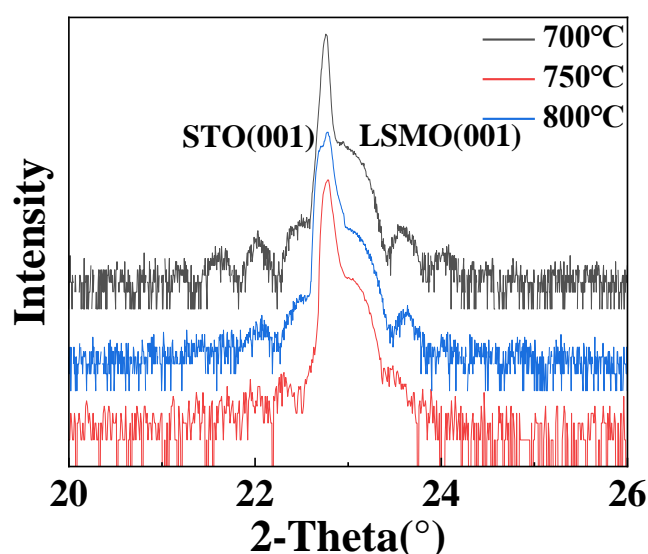


图 3-2 不同温度生长 LSMO 薄膜的 XRD

3.2.2 沉积温度对 ZrO₂ 物相的影响

在本节中，我们使用了纯 ZrO₂ 陶瓷靶材，并保持 LSMO 的生长温度为 800 °C，探究生长温度对 ZrO₂ 薄膜形貌的影响。虽然 ZrO₂ 晶体的理论

结晶温度在 500 °C 以上，在块体陶瓷中室温下稳定的单斜相向高温稳定的四方相的转变温度超过 1700 °C，但在薄膜生长中，由于表面能、体积能、应力等多方面因素的影响，单斜相向四方相的转变温度会有明显的降低。因此，我们在 STO(110)/LSMO 衬底上分别保持在不同温度下生长不同温度的 ZrO_2 ，其表面形貌如所示。从图中可以看出，低温下所生长的薄膜表面粗糙，起伏大，形貌图上有明显的白点和颗粒。随着沉积温度升高到 700 °C，薄膜表面逐渐变得平坦，白点消失，表面起伏小于 500 pm。因此，薄膜的沉积温度应该高于 700 °C。不过，具体的温度仅从表面形貌无法得出，还需借助其他手段来确定最佳的生长温度。

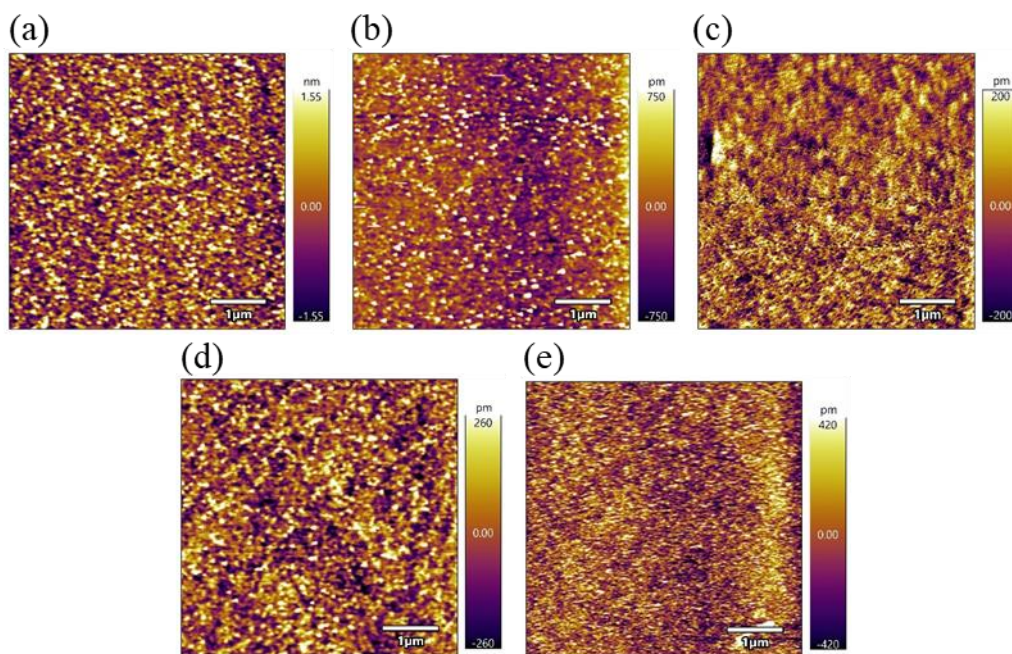


图 3-3 不同沉积温度 ZrO_2 表面形貌
(a) 500 °C (b) 600 °C (c) 700 °C (d) 800 °C (e) 850 °C

接着，我们对不同温度条件下沉积的 ZrO_2 薄膜进行了 XRD 表征。如图 3-4(a)所示，除了衬底 STO 和底电极 LSMO 的面外(110)取向的衍射峰，在 30° 附近还存在 ZrO_2 薄膜的衍射峰。这个衍射峰可能是铁电正交 O 相或棱方相 R、反铁电四方相 T 中的任意一相，也可能是这三个相的组合。仅通过面外的 $\theta/2\theta$ 测量无法分辨出具体是何种相结构，对于晶体结构的区分需要在后续章节进一步论证。

值得注意的是，不同温度下沉积的薄膜都仅有 30° 附近一个衍射峰。为了比较沉积温度对薄膜结晶质量的影响，我们对这个衍射峰进行了摇摆

曲线的测量。如图 3-4 (b)所示, 可以看到不同温度生长的 ZrO_2 薄膜除了些许的 Ω 角度偏移, 在归一化强度后没有呈现随温度变化的峰宽化现象。这表明在 LSMO/STO(110)结构上沉积的 ZrO_2 具有较大的温度生长区间, 不同沉积温度下都具有较好的结晶度。

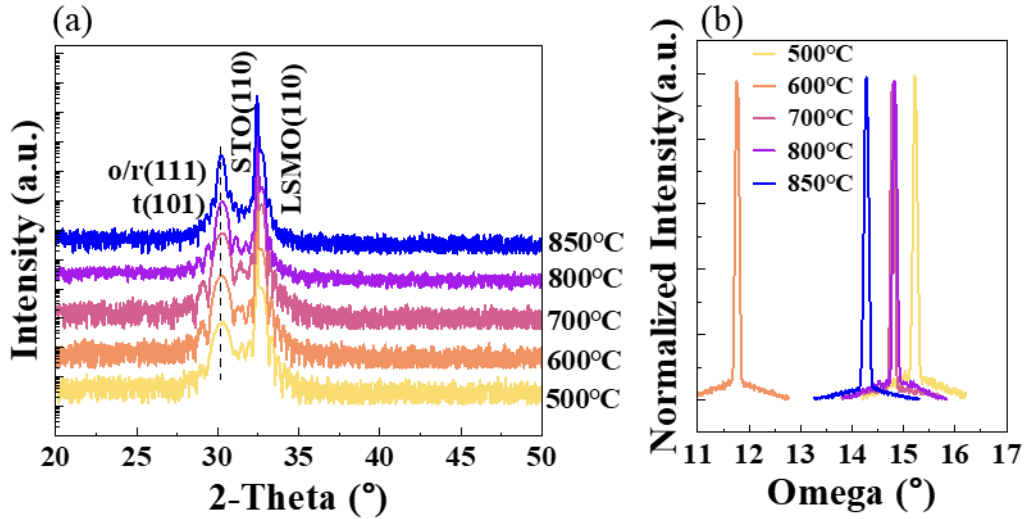


图 3-4 不同沉积温度 ZrO_2 (a) XRD 图 (b) 摇摆曲线

3.2.3 沉积温度对 ZrO_2 铁电性能的影响

铁电性能表征主要包括薄膜电滞回线 (PV-loop)、电流回线 (Current-loop) 和漏电流。本节采用 Positive Up Negative Down (PUND) 方法表征了不同温度下生长的 ZrO_2 薄膜的铁电性能, 如图所示, 随着温度的升高, 相同电压下的薄膜极化值逐渐增大。在沉积温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 剩余极化强度为 $8.6\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。回线两端尖锐, 开口小, 回线闭合性好, 薄膜漏电流小。当温度升高到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 极化值达到 $22\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 回线有较小的开口区间, 两端仍然尖锐, 漏电流有所增大。当沉积温度提高到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 剩余极化值进一步提高到 $40.6\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。回线的负电压终端不再尖锐, 显示出圆弧状, 且下端开口进一步增大, 漏电流也增大。在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下生长的薄膜极化值能够达到最大值 $55\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。当温度进一步提高到 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 极化值略有下降, 漏电流也下降。结合 XRD 和 PV-loop 分析可知, 尽管氧化锆薄膜的生长温度区间大, 在低温与高温下都有较好的结晶度, 但是低温下的氧化锆薄膜晶相可能以非铁电性的四方相为主, 而高温下的氧化锆晶相以铁电相为主。

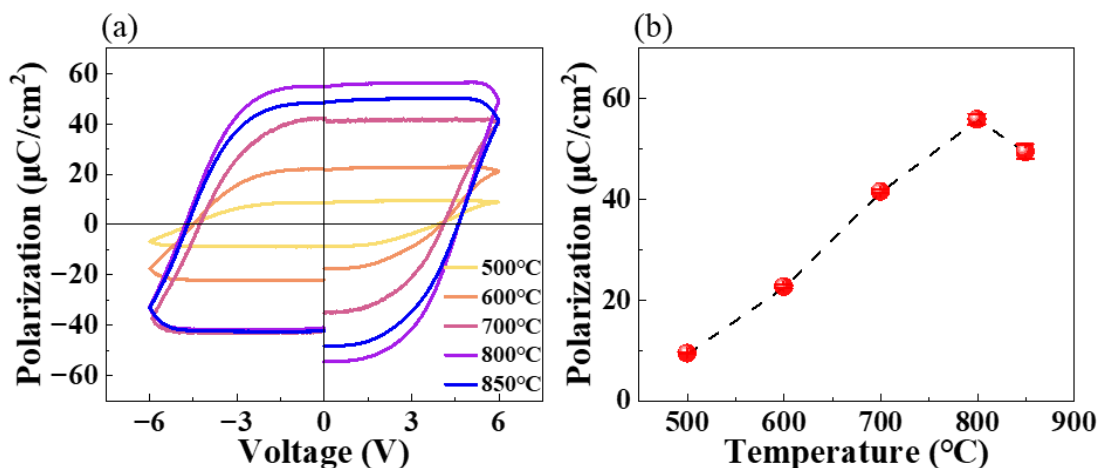


图 3-5 不同沉积温度 ZrO₂(a)电滞回线(b)剩余极化值与温度关系

3.3 氧压对 ZrO₂ 物相及铁电性能的影响

亚稳态的极性正交相或棱方相都无法从 ZrO₂ 的相图中找到，但是由于 ZrO₂ 的相变是非扩散相变，且现有研究表明薄膜铁电性来自于晶体结构中的氧原子的位移，因此薄膜制备过程中氧气浓度对薄膜的铁电相有着重要的调控作用，于是便在上一节的基础上，控制薄膜的生长温度为 800 °C，在不同氧压下生长了一组薄膜，来探究氧气浓度对薄膜相结构及铁电性能的影响。

3.3.1 氧压对 ZrO₂ 物相的影响

在 LSMO/STO(110)衬底上生长不同温度的 ZrO₂，其表面形貌如所示，在 1 Pa 氧压下沉积的薄膜表面起伏小于 410 pm，但是表面有些许大颗粒导致测量过程中出现针跳线且可以看到表面有不规则的条纹，随着氧压升高到 10 Pa，薄膜表面起伏变小，颗粒减少。当氧压继续增加，薄膜表面逐渐变粗糙，颗粒感增强。氧压区间在 5 到 10 Pa 之间的薄膜有着较好的形貌，氧压在继续减小或增大都会导致颗粒的出现。

对于不同氧压条件下沉积的 ZrO₂ 薄膜，通过 XRD 表征测量了其面外 $2\theta/\theta$ 关系。结果如图 3-7 (a)所示，可以看到除了衬底 STO 和底电极 LSMO 的(110)取向衍射峰外，在 30° 左右，不同氧压下沉积的薄膜都存在 ZrO₂ 薄膜主要衍射峰。此外，在 1 Pa、5 Pa、17 Pa 氧压下沉积的薄膜还出现了一个弱的 39° 衍射峰，可能是四方相 t 相的 (002) 衍射峰。由于 ZrO₂ 正交相到四方相的相变是无扩散相变，因此氧压的改变导致部分

面外 (111) 取向的正交相晶粒相变为面外取向 (002) 的四方相晶粒。

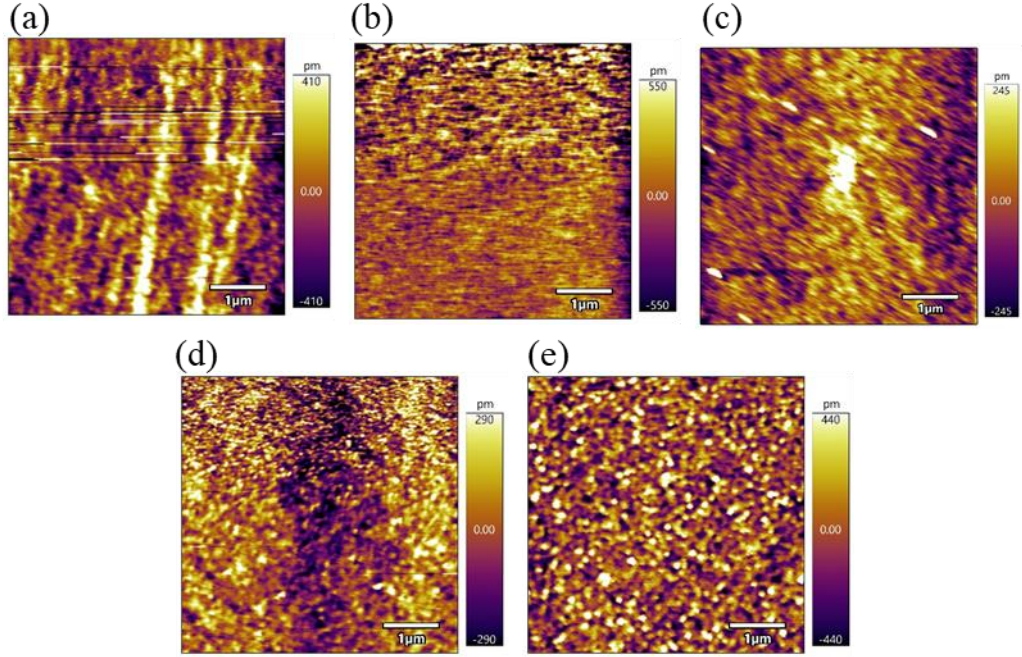


图 3-6 不同沉积氧压 ZrO_2 的表面形貌 (a) 1 Pa (b) 5 Pa (c) 10 Pa (e) 17 Pa (f) 27 Pa

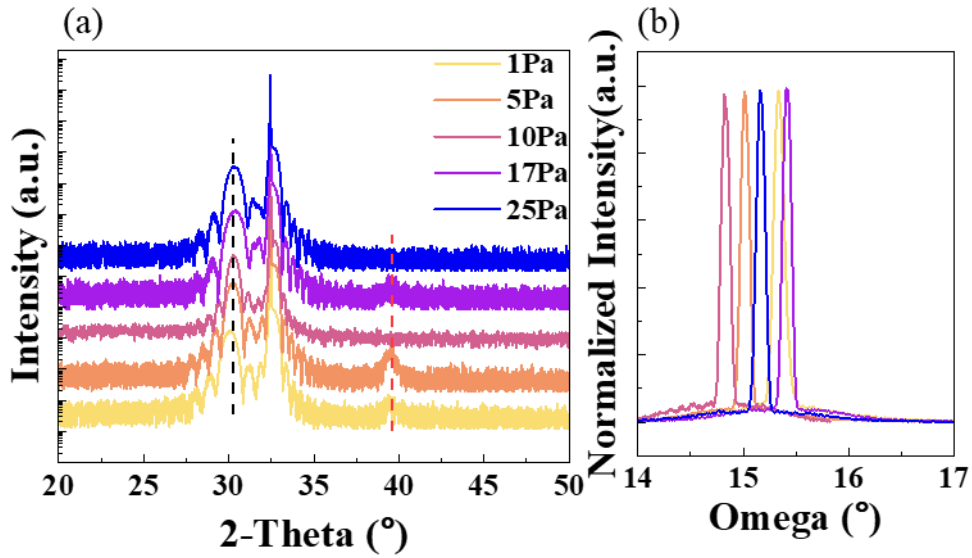


图 3-7 不同氧压 ZrO_2 (a) XRD 图 (b) 摇摆曲线

为了探究氧压对铁电相结晶质量的影响，对 30° 附近的衍射峰进行了摇摆曲线的测量，结果如图 3-7(b)所示。从图中可以看出，在不同温度下生长的 ZrO_2 薄膜的摇摆曲线在归一化强度后并没有表现出随氧压变化而产生的峰宽化现象，除了一些微小的 Omega 角度偏移外，表明氧压没有改变原有的晶格常数。此外，不同氧气浓度下沉积的 ZrO_2 薄膜都具有较好的结

晶度。

3.3.2 氧压对 ZrO_2 铁电性能的影响

接着对不同氧压下生长的薄膜进行电滞回线的测试，结果如图 3-8 所示，随着氧压的生高 ZrO_2 的剩余极化值逐渐增大，当氧压超过 10 Pa 时薄膜因为漏电原因导致无法测量出具有标准形状的电滞回线，可能是由于薄膜厚度较薄，样品中存在的氧空位等缺陷在电场作用下形成导电通道，随着氧压的增加，薄膜生长过程中的缺陷增加，导致薄膜漏电严重。因此综上所述可知 ZrO_2 铁电薄膜的最佳生长氧压为 10 Pa。

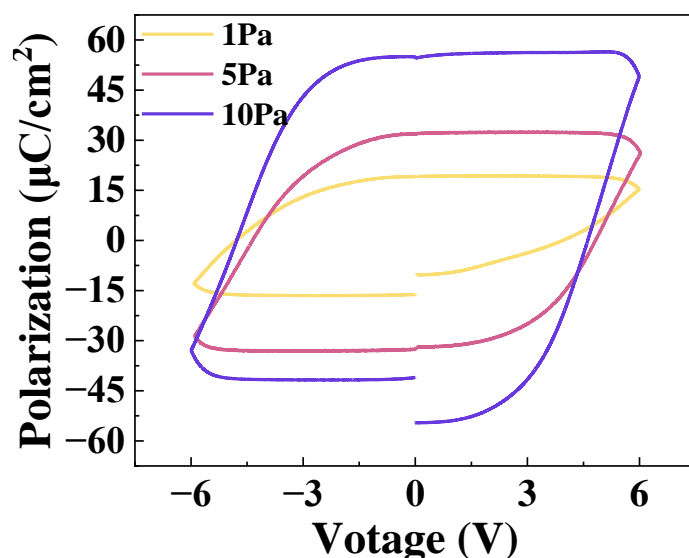


图 3-8 不同氧压下 ZrO_2 电滞回线

3.4 厚度对 ZrO_2 物相及铁电性能的影响

传统的铁电薄膜，如 PZT、BTO 和 BFO 等，一般随着厚度的减少而减弱其铁电性能。然而，锆基铁电薄膜却是一个例外，因为它具有反尺寸效应，即随着厚度的降低，薄膜的铁电性能反而增强。这种现象主要归结于锆基铁电体独特的铁电相。锆基薄膜的铁电相是一种亚稳相，只存在于很薄的厚度区间内。随着厚度的增加，铁电相极易向稳定的非铁电相转变。

因此，在本节中，我们将重点研究外延 ZrO_2 薄膜厚度对其结构及性质的影响，并综合考虑多种因素确定最优的薄膜厚度。通过对厚度与铁电性能之间的关系进行深入分析，可以找到最优的厚度范围，以实现高性能的

铅基铁电薄膜。

3.4.1 厚度对 ZrO_2 结晶度及晶体结构的影响

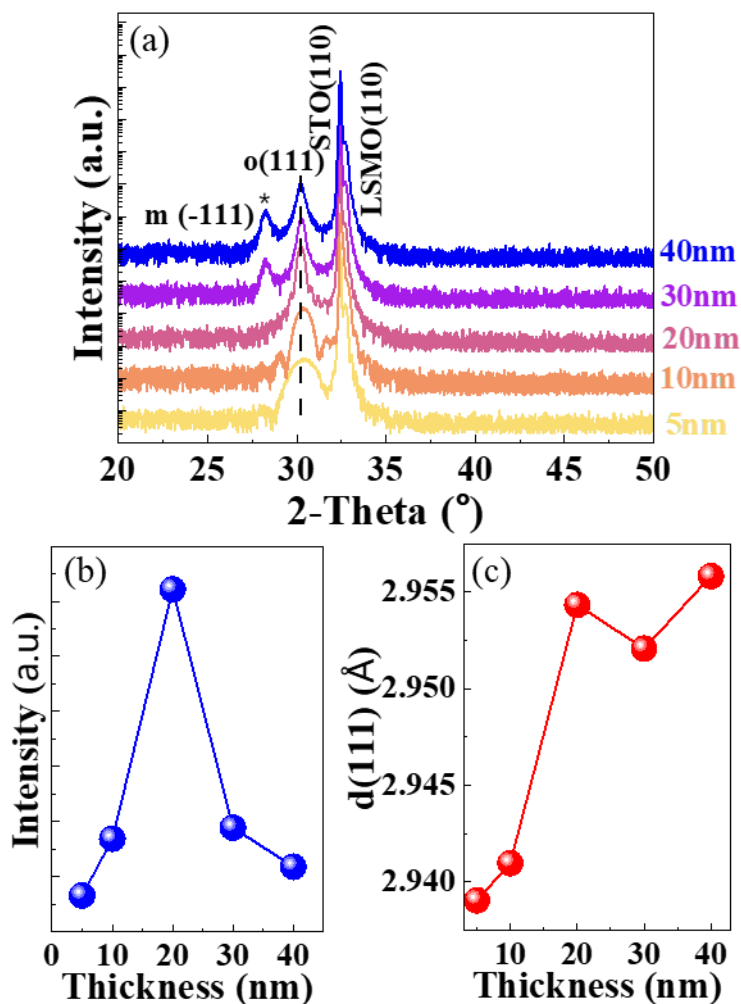


图 3-9 不同厚度 ZrO_2 (a) XRD 测试结果 (b) (111) 面衍射峰强度 (c) (111) 面间距

如图 3-9(a)所示, 各个厚度的薄膜在 30° 附近均可观察到明显的(111)衍射峰, 这是薄膜正交相的衍射峰。薄膜厚度为 5 nm、10 nm、20 nm 的薄膜都只发现了一个 30° 的衍射峰, 但当薄膜厚度超过 20 nm 后在 28° 附近出现了单斜相(-111)的衍射峰, 且如图 3-9 (b)所示, 随着厚度增加面外(111)衍射峰强度先增加后减少, 这表明随着厚度增加, 薄膜的相结构从正交相向单斜相转变。接着我们计算(111)面的面间距, 探寻厚度变化对正交相晶格参数的影响, 结果如图 3-9 (c)所示, 随着厚度增加面外(111)的衍射峰逐渐向大偏移, 面间距逐渐增大, 这表明随着厚度的增加沉底和电极对薄膜的面外应力逐渐释放, 等到厚度增加到 30 nm, 衬底对薄膜的面外

应力可能无法稳定亚稳态的正交相，从而形成了室温稳定的单斜相。

从 XRD 图上可以明显的看到厚度从 5 nm 增加到 20 nm(111)取向的衍射峰半高宽随薄膜厚度的增加而逐渐由宽变窄，这说明结晶质量逐渐变好，为了进一步探测正交相的结晶质量，测试不同厚度(111)面的摇摆曲线如图 3-10 所示，5 nm 和 10 nm 的薄膜的摇摆曲线十分尖锐、半峰宽小，表明结晶质量好，但是随着厚度进一步增加，薄膜的半峰宽变大，结晶度变差。

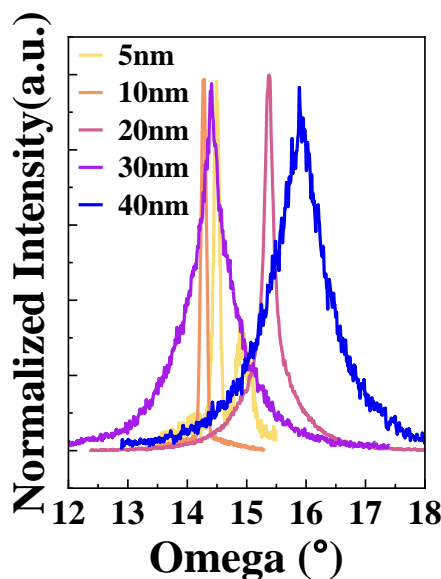
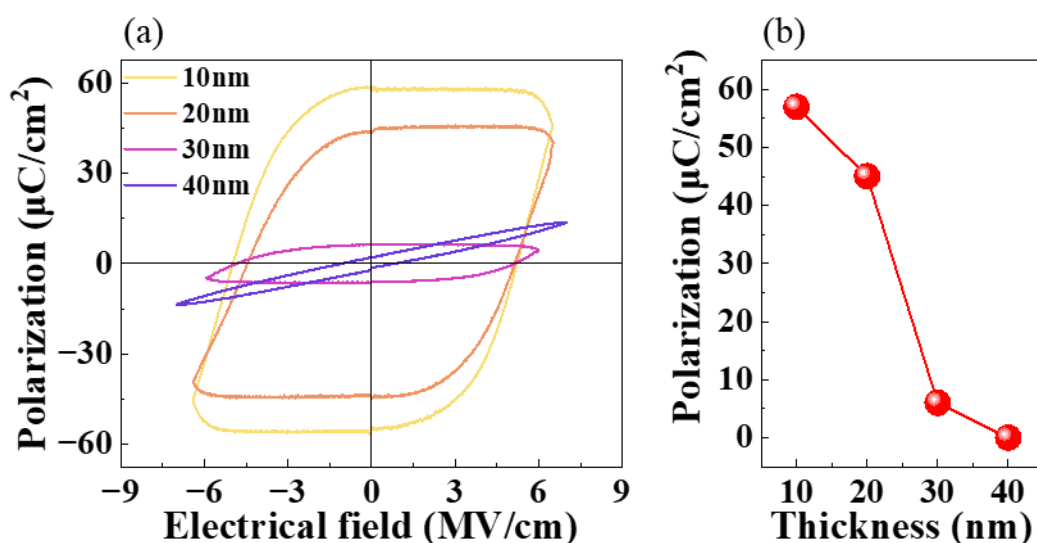


图 3-10 不同厚度 ZrO_2 薄膜摇摆曲线

综上分析可知，随着厚度的增加， ZrO_2 薄膜的晶体结构会从正交相向单斜相转变，与此同时伴随着面外应力松弛，面外间距增大，正交相结晶质量变差。

3.4.2 厚度对 ZrO_2 铁电性能的影响

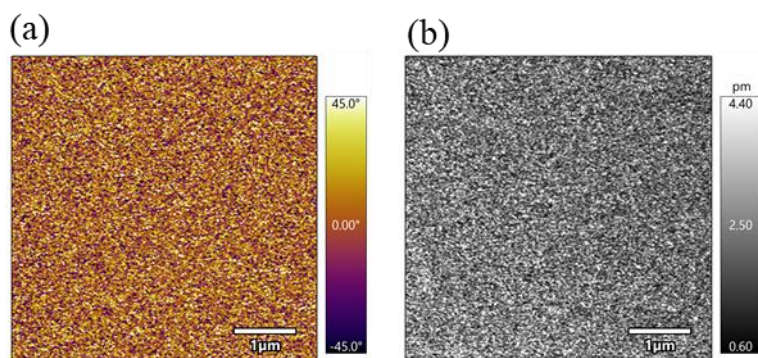
接着对不同厚度的薄膜进行电滞回线测量，为了减少漏电流的影响，采取 5 脉冲测试方法(PUND)，结果如图 3-14 所示，随着厚度的增加在相同电场强度下剩余极化值随厚度增加而减少，这个结果与上小结分析对应，厚度的增加导致正交相向单斜相转变，而单斜相的存在会抑制薄膜铁电性能，与此同时正交相的结晶质量随厚度增加而变差，从而导致极化值随厚度增加而下降。5 nm 的样品由于厚度太薄，铁电测试漏电流太大，无法测得电滞回线。

图 3-11 不同厚度 ZrO₂(a)电滞回线(b)剩余极化值与厚度关系

3.5 最佳生长条件下 ZrO₂ 薄膜铁电性的研究

通过优化沉积温度、氧压和薄膜厚度我们得到铁电 ZrO₂ 外延膜的最佳生长条件，即 800 °C、10 Pa、10 nm。在此生长条件下所生长的薄膜是纯铁电相，拥有良好的结晶质量和表面形貌，对于这个薄膜我们进行了详细的铁电性能表征，结果如下。

3.5.1 ZrO₂ 微观铁电性能的研究

图 3-12 ZrO₂ 薄膜面外 PFM 测试(a)相位变化(b)振幅变化

首先对薄膜进行压电力显微镜(PFM)测试，首先测量 ZrO₂ 薄膜原生铁电畴结构，结果如图 3-12 所示，从相位图和振幅图上没有看到明显的面外铁电畴结构，可能是由于铁电畴的无序随机排列。

于是接着对薄膜进行直流电压激励测试，选取 $\pm 8 \text{ V}$ 直流电压进行激

励，使其在相应区域产生电畴翻转，然后用交流小信号去读取，测试结果如图 3-13 所示。在相反直流电压激励区域可以看到相位的 180° 翻转，振幅图上能明显的看到这两种电畴的畴壁，这表明所制备的 ZrO_2 薄膜具有良好的微观铁电性能，铁电畴能够被很好地翻转。

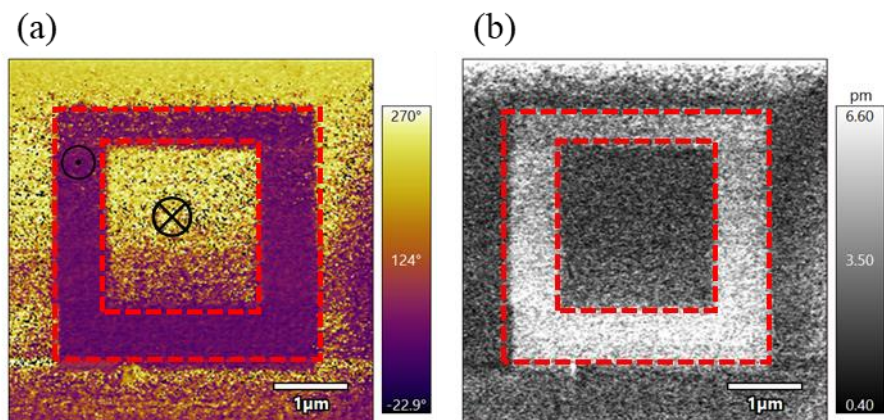


图 3-13 ZrO_2 薄膜 Litho PFM 结果 (a) 相位变化 (b) 振幅变化

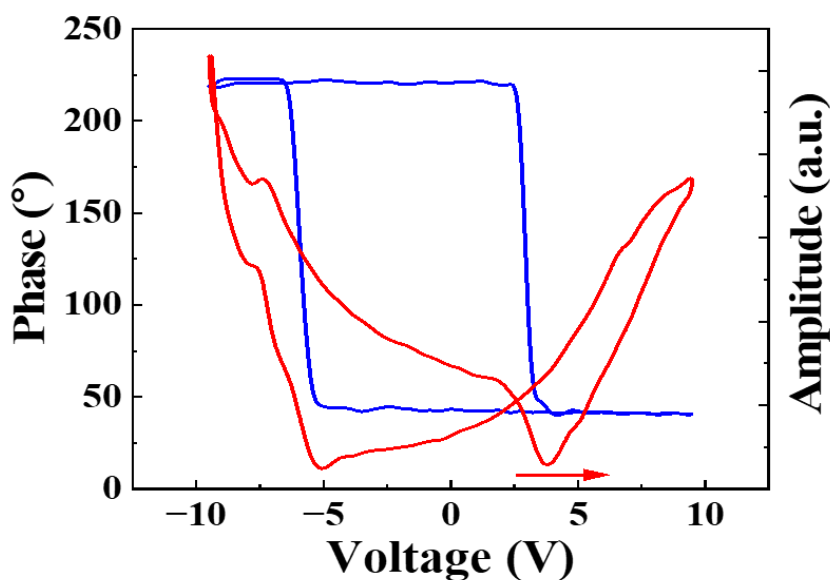


图 3-14 ZrO_2 薄膜单点 PFM 回线

以上测试都是针对 $5 \times 5 \text{ μm}$ 大小的区域，接着我们进行单点 PFM 回线测试，在探针针尖施加具有梯度的脉冲方波，使用直流电压进行电畴的翻转，然后用交流小电压进行测量，测试结果如图 3-14，从相位图上可以看到 180° 的相位变化，且分别在 $+5 \text{ V}$ 和 -4 V 发生电畴翻转，从振幅图上发现图像没有关于零电压对称，这是由于铁电材料内建电场作用。

以上测试结果表明最佳生长条件下的 ZrO_2 薄膜展示了良好的铁电性能，

尽管没有原生的铁电畴结构，但是能够在外电场的作用下进行电畴的翻转，且单点的 PFM 相位回线显示了接近 4 到 5 V 的最小极化翻转电压。

3.5.2 ZrO₂ 宏观铁电性能的研究

在测试完 ZrO₂ 薄膜的微观铁电性能后，接着对薄膜进行宏观的电滞回线测试，首先测试不同电压下的电滞回线，电压波形为标准的三角脉冲波形，测试频率为 1 KHz，顶部电极材料为 Pt，电极形状为 25 μm 半径和 30 nm 高的圆柱，测试通路为顶底两端。从单点的 PFM 相位图像可知电畴翻转的电压在 4 V 附近，于是最小从 4 V 电压测试，然后不断提高电压直到 6.5 V，测试结果如图 3-15 (a)所示，在 4 V 三角波电压驱动下，所测到的剩余极化值为 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，最大极化值为 36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，回线两端尖锐，0 电压区域的开口近似闭合，这表示薄膜漏电小，且随着电压的升高极化值也随着升高，这一方面是由于驱动电压不够大，铁电畴没有完全翻转，没有达到最大极化值，另一方面是由于氧化锆材料的相对介电常数大，不像 BTO、PZT 等传统铁电材料，由于我们的薄膜测试过程中电位移矢量随电场的线性部分相对于铁电畴翻转的极化值过大，不能省略，因此电致回线测试过程中会出现极化值随电压增加而线性增加的关系。

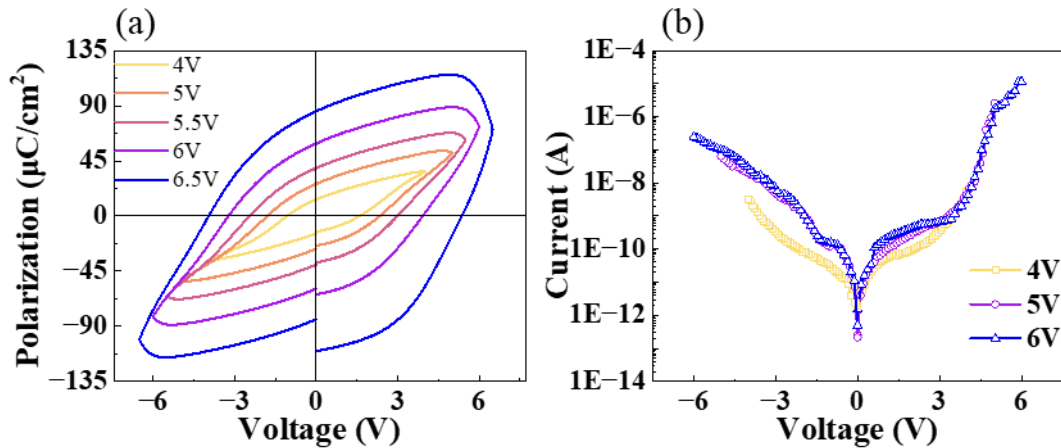


图 3-15 不同最大驱动电压下 ZrO₂ 薄膜 (a) 电滞回线 (b) 漏电流曲线

接着我们增加驱动电压最大值，随着电压的增大，剩余极化值明显的增大，从 4 V 的 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 到 5 V 的 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，在到 5.5 V 的 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，这几个驱动电压下的电滞回线形状没有显示出明显的漏电行为。在进一步的增加最大驱动电压可以看到电滞回线 0 电压区的开口开始不闭合，回线两端不在尖锐并且显示出较大的圆弧状，且最大正负电压端显示

出明显的不对称性,因此 ZrO_2 薄膜在此最大驱动电压下显示了较大的漏电流行为,此时所测量的剩余极化值包含材料本征铁电畴翻转和漏电流积分部分,于是我们首先测试薄膜的电压电流曲线(I-V curve)来表征薄膜的电阻特性,测试结果如图 3-15 (b)所示,0 电压附近漏电流很小,数量级不到 10^{-12} A,电压升高到 4 V 漏电流不超过 10^{-8} A,当电压升高到 5 V,漏电流曲线呈现明显的不对称性,这主要是 ZrO_2 薄膜的上下电极不是同一种材料,上下电极材料对电荷的导电能力不同,同时在 5 V 电压下薄膜漏电流接近 10^{-5} A,当电压进一步升高到 6 V 漏电流超过 10^{-5} A,此时薄膜较漏电。

为了测量大电压下薄膜本征的铁电翻转的极化值,并且扣除漏电流和电介质影响,我们用 PUND 方法测量了 ZrO_2 薄膜的电滞回线,并且用 PUND 的方法测试薄膜在电畴翻转时的极化电流值,测试结果分别如图 3-16 (a)和(b)所示,相比于普通三角波测得的电滞回线,在较大电压下 PUND 测试回线显示了较小的剩余极化值,在 6 V 测得剩余极化值为 $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 6.5 V 剩余极化值为 $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,这些都是扣除了漏电流的本征极化值。从电畴翻转电流回线可以看到在 6 V 的驱动电压下铁电翻转电流值近 10^{-5} A,与漏电流值接近,此时普通的三角波测试的电滞回线包含较大的漏电流,因此为了得到合理的剩余极化值,应该采取 PUND 方法来表征。

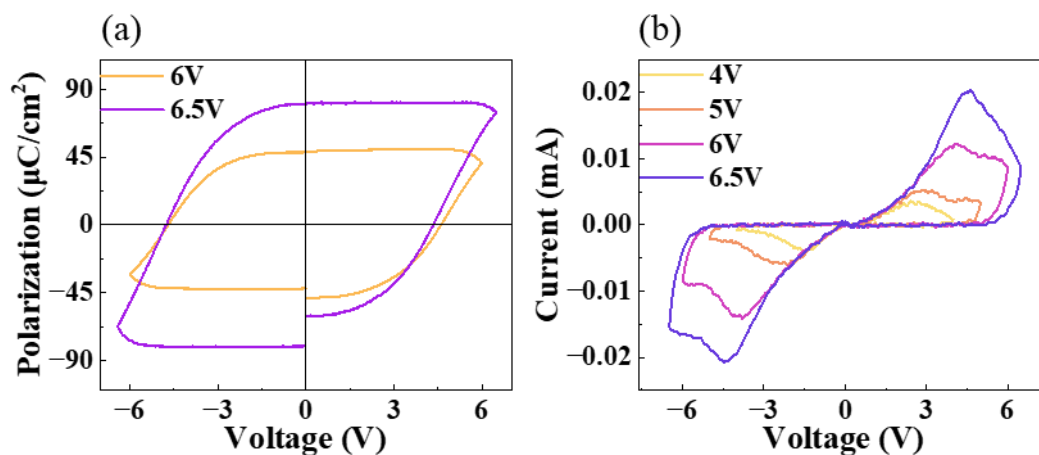


图 3-16 ZrO_2 薄膜 (a) 电滞回线 (b) 铁电翻转电流曲线(PUND 测试方法)

以上的测试表明我们所生长的薄膜具有很大的剩余极化值,接下来我们测试了薄膜的疲劳特性,首先在大电压 6.5 V 下采取 PUND 方法重复测试薄膜的电滞回线,测试结果如图 3-17 所示,结果显示在大电压下薄膜很容易疲劳,仅仅循环了 20 次剩余极化强度就从原来的 $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到了

71 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，经过 50 次循环后极化值下降到 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，100 次循环后下降到 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

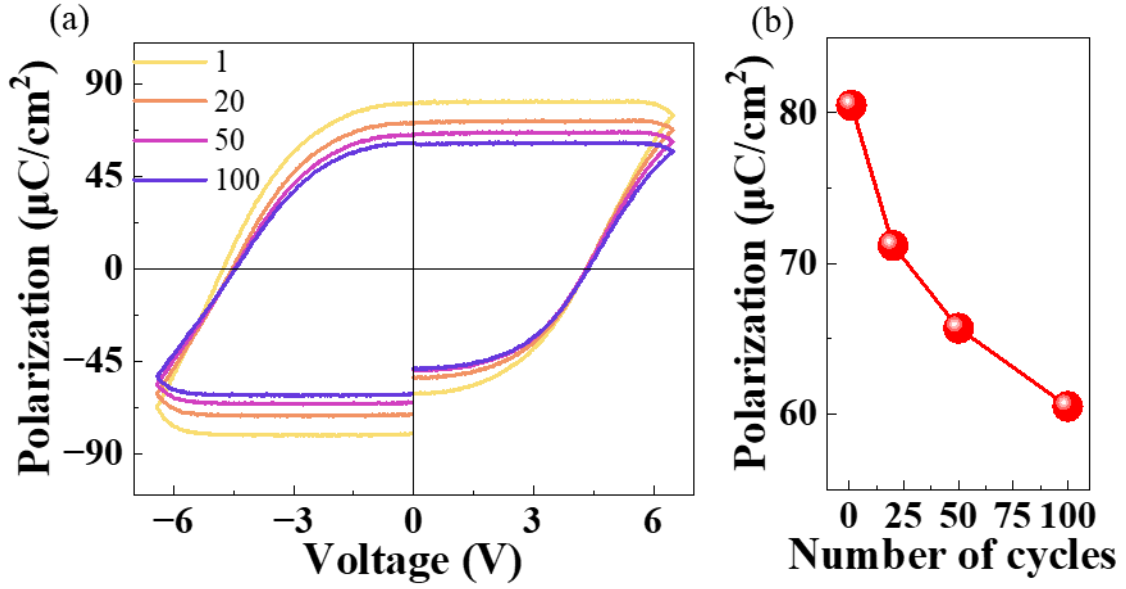


图 3-17 不同循环次数后 ZrO₂ 薄膜 (a) 电滞回线 (b) 极化值与循环次数关系

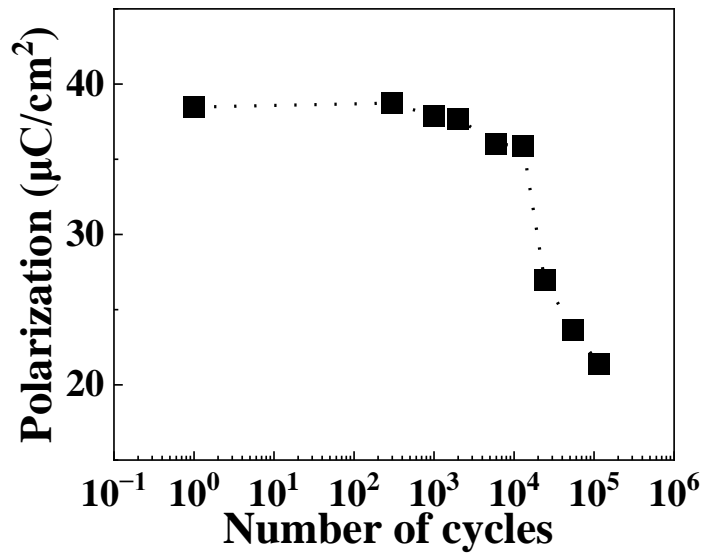


图 3-18 ZrO₂ 薄膜疲劳测试曲线

由于大电压下极化值下降得很快，疲劳性较差，我们接着在 5 V 电压下进行疲劳测试，先用三角波对薄膜进行不间断的激励，三角波电压幅值为 5 V、频率为 10 KHz，通过一定时间激励后再用 PUND 方法测试剩余极

化值, PUND 所用的幅值为 5 V, 脉冲时间为 0.1 ms, 脉冲间隔为 1000 ms, 测试结果如图 3-18 所示, 在小电压下的薄膜的疲劳特性有所改善, 直到循环超过 10^4 薄膜才显示疲劳, 极化值才有所衰减, 循环超过 10^5 极化值下降到初始值一半。

3.6 本章小结

本章主要探索铁电 ZrO_2 薄膜最佳生长条件以及对其铁电性能表征, 首先探索温度对 ZrO_2 形貌、结构及铁电性能影响, 探寻薄膜最佳生长温度, 在最佳生长温度的基础上接着调控沉积氧压, 研究氧气浓度对薄膜相结构和铁电性能影响, 接着在固定最佳沉积温度和氧压后改变 ZrO_2 厚度, 以铁电性能为判别标准, 探寻厚度对薄膜的影响。经过对温度、氧压及厚度的研究优化我们得到了 ZrO_2 铁电薄膜最佳生长条件, 在此基础上着重研究薄膜铁电性, 首先进行 PFM 测试, 表征薄膜的微观铁电性能, 接着进行宏观铁电性能测试, 测试电容器结构下薄膜的 P-V、PUND P-V、PUND I-V、I-V、Fatigue 等铁电性能。本章具体小结如下:

1. 沉积温度的变化显著影响薄膜的表面形貌, 在较低温度下生长的薄膜表面粗糙, 颗粒感明显, 随着温度升高薄膜表面变平坦, 颗粒减少。与此同时温度的升高提高了薄膜铁电相比值, 薄膜结晶度变高, 薄膜的极化值随着温度升高而变大, 在 800 °C 沉积的薄膜有 $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 最大的剩余极化值。

2. 生长氧压的变化对薄膜的表面形貌和晶体宏观结构影响不明显, 但是氧压的变化严重的影响薄膜铁电性能, 氧气浓度的增加诱导薄膜中产生了较多的带电缺陷, 使得薄膜的宏观电滞回线无法测量, 薄膜漏电严重。最终我们发现在 10 Pa 生长的薄膜具有最佳的铁电性能。

3. 随着 ZrO_2 的沉积厚度的增加, 薄膜铁电性比例先增加后减少, 厚度超过 20nm 后发生了铁电正交相向非铁电单斜相的转变, 与此同时正交相的结晶度逐渐降低, 铁电极化值逐渐下降, 最终在 10nm 厚的薄膜中我们测量到了近 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的剩余极化值。

4. 在优化完 ZrO_2 的生长条件后, 我们得到了最佳生长条件即沉积温度 800 °C、生长氧压 10 Pa、厚度 10 nm。在最佳生长温度下的 ZrO_2 薄膜具有良好地微观铁电性和宏观铁电性。面外 PFM 测试没有观测到有序的铁电畴结构, 经过区域电压的写入后, 面外 PFM 很好地读取到了极化向上和向下两种畴结构, 相位显示出 180° 变化, 振幅变化明显观测到两种状态的

畴结构以及两者之间的畴壁。在 6.5 V 大电压下薄膜宏观 P-V loop 显示出了接近 $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 剩余极化值，但是具有较差的疲劳特性，在 5 V 电压下薄膜的疲劳循环次数超过 10^4 后未显示明显的疲劳状态。

第4章 锆基薄膜铁电相的调控

4.1 衬底取向对 ZrO_2 铁电相的影响

薄膜的外延生长通常想要获得高质量的单晶单相结构，但锆、锆基氧化物薄膜的铁电相在室温下是能量不稳定的相，为了得到亚稳态的铁电相，薄膜的生长条件是极为重要的，上一章详细的探讨了 ZrO_2 铁电相生长条件，除了薄膜的生长条件外，外延生长过程中应力对薄膜亚稳相的形成也有显著的作用，其中应力主要分为面外的外延关系应力和面内的适配关系，以往的研究和前文的探究表明 ZrO_2 的铁电相喜欢沿着(111)面生长，这主要是由于(111)面具有最低的表面能，我们进行 ZrO_2 薄膜面外 XRD 对称测量过程中往往只能探测到铁电相的(111)面或是单斜相的($\bar{1}11$)面，这两个晶面的衍射角分别为 30° 和 28° ，而我们所选取的衬底为面外取向(110)的 STO，在其上生长的底电极 LSMO 具有良好外延关系，LSMO 的面外也是(110)面，我们发现薄膜的取向与衬底和电极的取向不一致，这也就表明 ZrO_2 的生长并不是严格的面外外延生长，那么衬底和电极层面内匹配关系对铁电亚稳相的稳定可能起到了显著作用，为了探寻亚稳相的稳定原因，本节分别在 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 取向的 STO 衬底上沉积氧化锆薄膜，研究衬底取向对薄膜相结构及性能的影响。

4.1.1 不同取向 STO 上 ZrO_2 的物相及铁电性能

首先测量不同取向衬底上生长 ZrO_2 薄膜相结构，XRD 的 Omega-2 Theta 关系如图 4-1 所示，在 STO(001)上生长的薄膜具有明显的两相，其中衍射角为 30° 的是铁电正交相，衍射峰 35° 为单斜相或四方相的(002)晶面。在 STO(110)取向上生长的薄膜仅有铁电相，在 STO(111)取向上生长的薄膜除了铁电相还有四方相，其中在 STO(110)取向上生长的 ZrO_2 具有最强的衍射峰强度，其次是 STO(001)和(111)，不同取向上薄膜剩余极化强度的也显示相应的关系。不同衬底取向的薄膜电滞回线如图 4-2 (a)所示，从上一章可知在 STO(110)取向上生长的氧化锆铁电薄膜在 6.5 V 电压下表现出极差的铁电疲劳特性，并且薄膜漏电流大，当薄膜电压超过 10 V 后，薄膜极易击穿，这种现象也存在于生长在 STO(001)取向上的氧化锆薄膜中，但是在 STO(111)取向上生长的氧化锆薄膜在进行电滞回线测试时却能够将电压加到接近 15 V，这很有可能与薄膜不同的晶体结构有关。

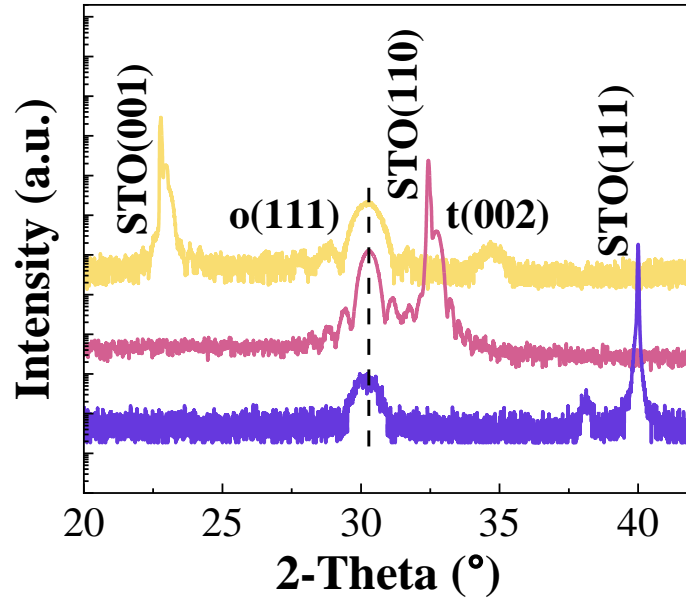
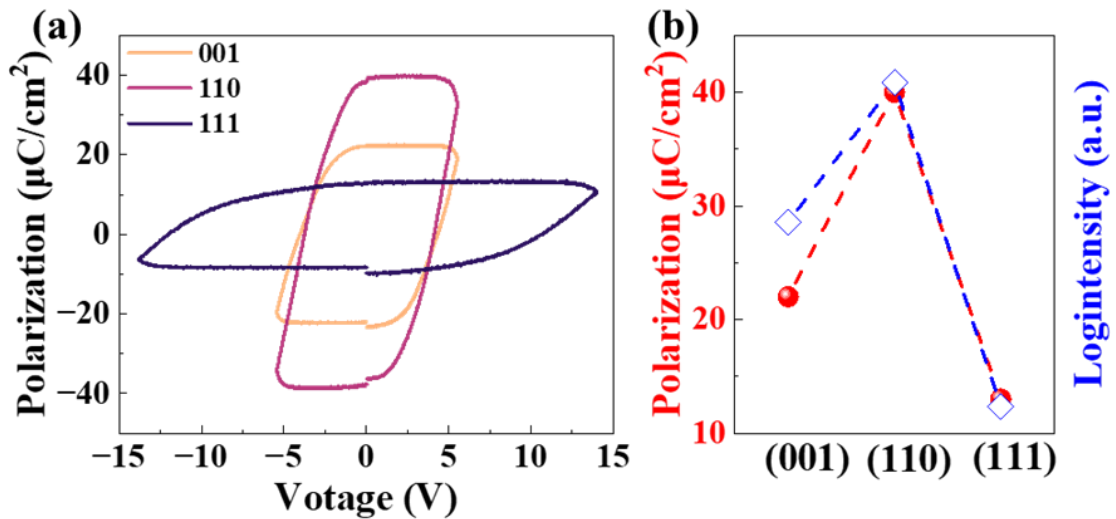
图 4-1 不同取向 STO 衬底上生长的 ZrO_2 薄膜 XRD

图 4-2 不同衬底取向的 (a) P-V (b) 极化值及衍射强度与取向关系

4.1.2 ZrO_2 铁电薄膜{111}面空间取向关系和极图分析

XRD 测试结果表明 ZrO_2 薄膜铁电相是沿着面外(111)取向生长, 图 4-3 为 ZrO_2 薄膜铁电相晶体学原胞示意图, 晶胞参数 a 、 b 、 c 近似相等, α 、 β 、 $\gamma = 90^\circ$ 。在(111)面能发生衍射的条件下, (111)晶面族也能发生衍射的晶面有 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$, 两两晶面夹角为 180° 的晶面相互平行, 除去这些晶面, 剩下的 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 与(111)面的夹角约为 71° , 两两夹角为 120° , 其空间关系示意图如图 4-4 所示, 因此对于一个面外取向为(111)的晶粒, 在进行(111)面的极

图测量时，理论上的 6 个衍射斑点在 $\text{CHI}=71^\circ$ 附近的圆环均匀分布。

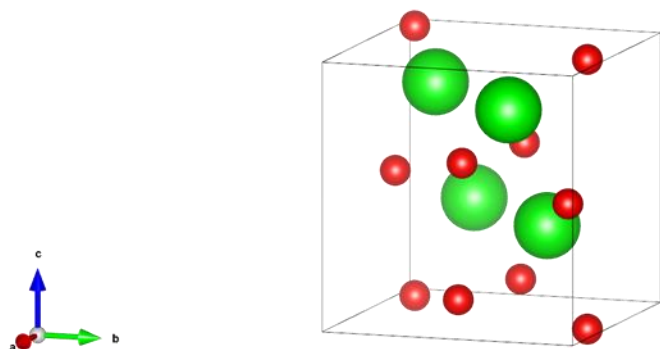


图 4-3 ZrO_2 薄膜铁电 O 相晶体结构示意图(绿色为 Zr、红色为 O)

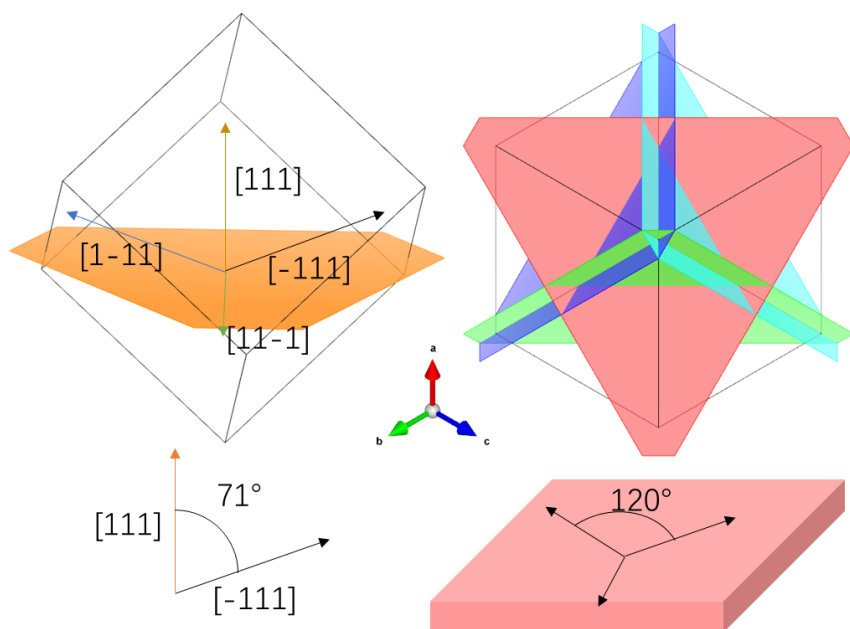


图 4-4 $\text{ZrO}_2\{111\}$ 面空间关系

STO/LSMO(001)取向上生长的 ZrO_2 薄膜的面外 XRD 显示出了 2 处衍射峰，在测量(111)面的极图时面外衍射峰在 34° 附近的(002)晶面也会反映出来，(002)面与(111)晶面族的夹角为 56° ，因此如图 4-5 (a)所示在(111)极图中， $\text{CHI}=56^\circ$ 附近会出现 4 个均匀分布的斑点，图 4-5 (b)显示 $\text{CHI}=56^\circ$ 时 Φ 转 360° 对应的 4 个均匀分布的衍射峰。相应图 4-5 (a)在 $\text{CHI}=71^\circ$ 的圆环上发现了 6 对斑点，图 4-5 (b)显示 $\text{CHI}=71^\circ$ 时 Φ 转 360° 对应的 12 个均匀分布的衍射峰，如果 ZrO_2 薄膜铁电相中仅存在一种取向的晶粒，那么对应极图上仅会存在 3 对相互夹角 120° 的衍射斑，结果测试到 6 对相互夹角 30° 的衍射斑，这可能是由于铁电相中存在两个取

向的晶粒，这两个晶粒面外都是(111)面，在面内产生扭转，相互之间呈现 30° 夹角。

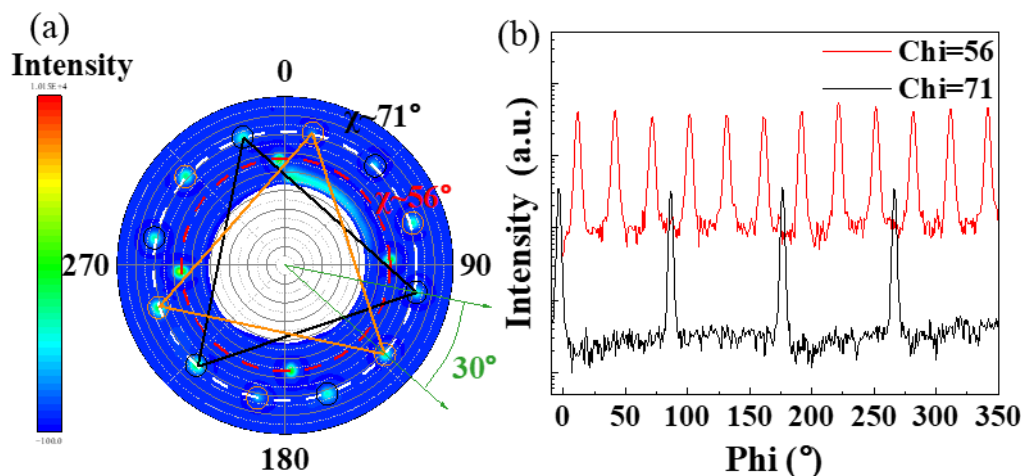


图 4-5 STO/LSMO(001)上 $\text{ZrO}_2(111)$ 极图 $\text{Phi}=0\sim 360^\circ$ (a) Chi 从 45° 到 90° (b) $\text{Chi}=56^\circ$ 、 71°

接着测量了 $\text{Chi}=71^\circ$ 上的 12 个 (-111) 面的 Ω - 2θ 关系，图 4-6 (a)结果表明其余 12 个 (111) 面与面外的 (111) 面产生了近 0.4° 的角度差，这表明 (111) 面间距略大于 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ，这是 ZrO_2 薄膜面外受到拉伸，而面内压缩，造成了较大的晶格畸变。图 4-6 (b)显示了面外 (002) 晶面的面内 (111) 面的 Ω - 2θ 关系，非铁电相的晶粒面内 (111) 面衍射角为 30.2° 附近，与 $\text{Chi}=71^\circ$ 处的 (111) 面衍射角相差约 0.2° ，这证明面外的 (111) 面与 (002) 面具有不同的晶格参数，这两部分的晶粒分别属于不同相。

在 STO/LSMO(110)取向上生长的 ZrO_2 薄膜的面外 XRD 仅显示一处面外 (111) 的衍射峰，与 STO/LSMO(001)取向上生长的 ZrO_2 薄膜不同，如图 4-7 的极图显示，在 $\text{Chi}\approx 71^\circ$ 处有 12 个 $\text{ZrO}_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 衍射斑，这 12 个斑分成 6 组，相邻组之间的夹角(Chi)相差约 60° 。每个组包含一对角度差 7° 的衍射斑，这些小角度衍射组的产生反映了铁电相具有孪晶，可能是在生长过程中由于在 STO/LSMO(110)各向异性的衬底上的非对称应力造成了晶体的面内扭曲从而产生孪晶，下一节将结合高分辨投射电子显微图像进一步解释这个奇特的极图。

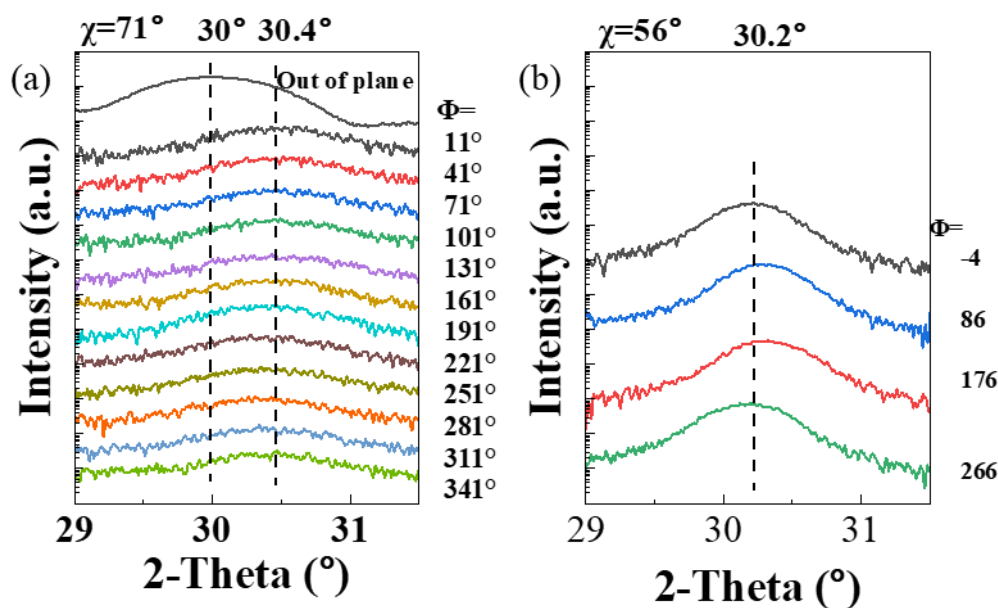


图 4-6 STO/LSMO(001)取向上生长的 ZrO_2 薄膜 $(\bar{1}11)$ 面衍射峰的 Omega-2 theta 关系 (a) $\text{CHI}=71^\circ$ (b) $\text{CHI}=56^\circ$

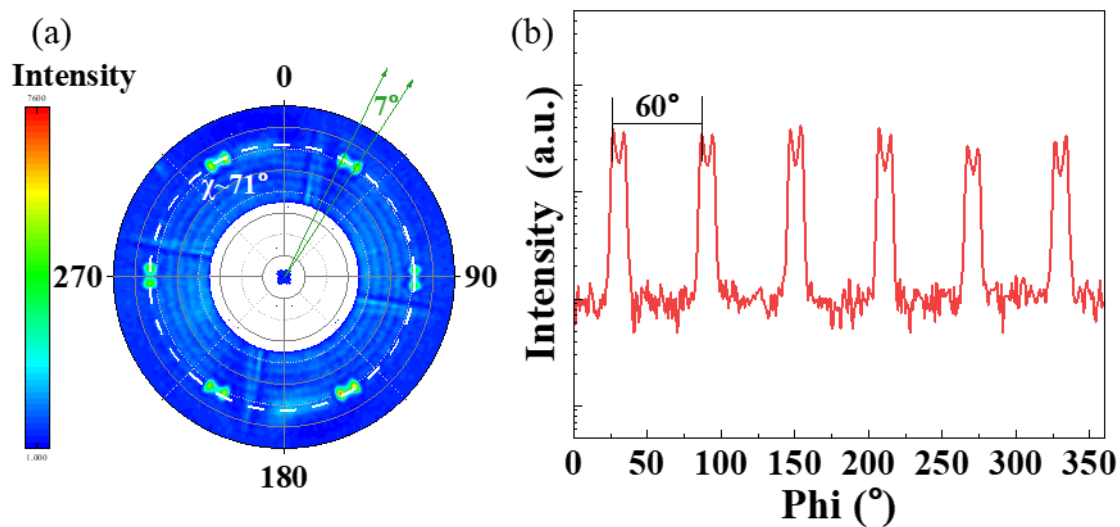


图 4-7 STO/LSMO(110)上 ZrO_2 (111)极图 $\text{Phi}=0\sim 360^\circ$ (a) CHI 从 45° 到 90° (b) $\text{CHI}=71^\circ$

接着测量了 $\text{CHI}=71^\circ$ 上的 12 个 $(\bar{1}11)$ 面的 Omega-2 theta 关系，结果如图 4-8 所示，这表明其余 12 个 $(\bar{1}11)$ 面与面外的 (111) 面衍射角几乎无偏差，衍射峰均在 30.3° ，这表明 (111) 面间距与 $(\bar{1}11)$ 近似相等，这表明薄膜面内与面外受到的应力微观上等同，没有造成晶体的大畸变。

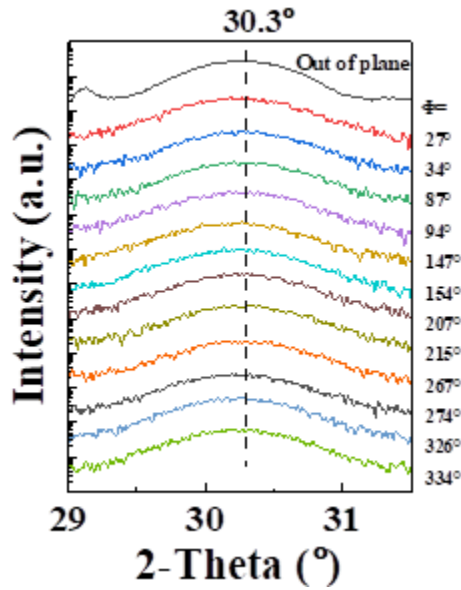


图 4-8 STO/LSMO(110)取向上生长的 ZrO_2 薄膜(111)面衍射峰的 Omega-2 theta 关系($\text{CHI}=71^\circ$)

最后我们测量 Nb: STO(111)取向上生长的 ZrO_2 薄膜(111)面极图，与以上两个取向的极图都不相同，在 Nb: STO(111)取向上生长的 ZrO_2 薄膜的面外 XRD 仅显示一处面外(111)的衍射峰，极图上仅显示了 3 对(-111)面的衍射斑点，相邻对之间的夹角(CHI)相差约 60° ，这反映了铁电相仅有一种取向的晶粒，其面内与面外的(111)晶面族之间的 Omega-2 theta 关系显示无明显的峰偏移，面间距相等，这表明晶粒没有产生畸变，薄膜面内与面外所受应力等同。

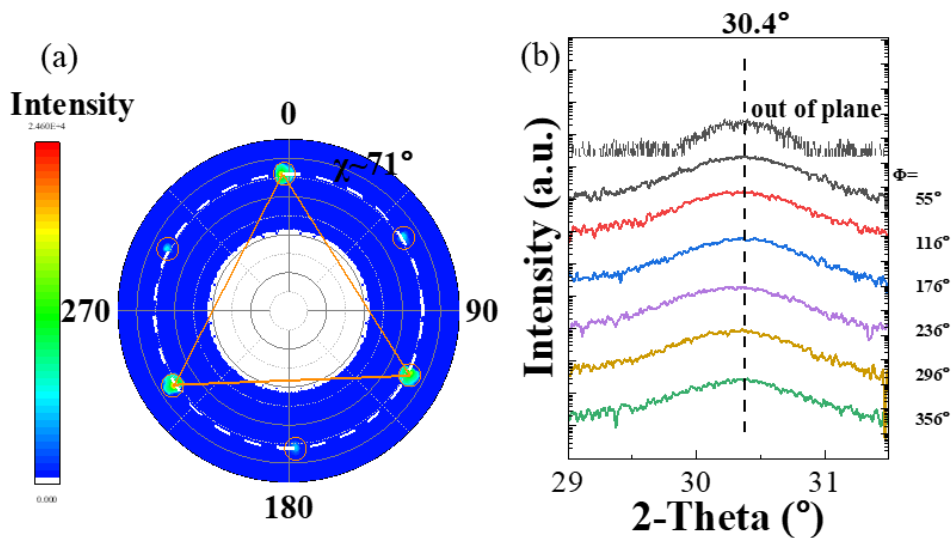
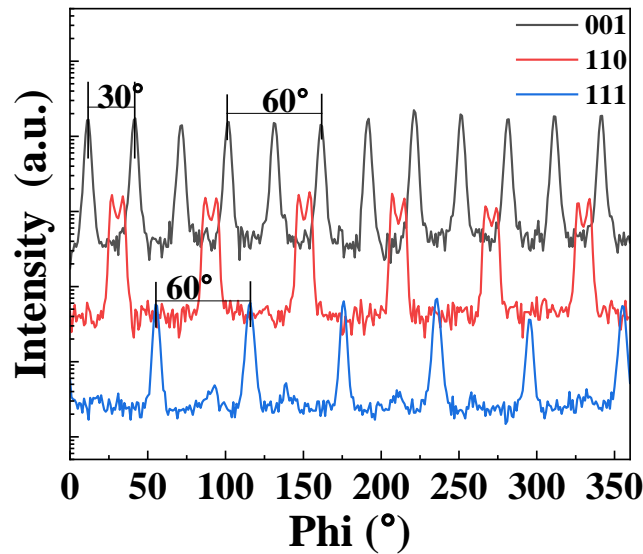


图 4-9 STO/LSMO(111)上 ZrO_2 (111)极图(a) $\text{PHI}=0\sim 360^\circ$ ， CHI 从 45° 到 90°

(b) (-111)面衍射峰的 Ω -2 θ 关系($\text{CHI}=71^\circ$)

不同取向衬底之间的区别首先体现在面外间距上,随着衬底的取向从(001)到(110)再到(111),面外间距逐渐变小,相对应的 ZrO_2 薄膜所受的面外张应力变小,因此在(001)取向衬底上长的氧化锆薄膜铁电相由于面外受到较大的张应力,而面内受到压应力,造成面内与面外间距不等,XRD 衍射峰产生明显的偏移,而在(110)和(111)取向的衬底上,面外间距的减少导致氧化锆薄膜所受的面外张应力也减少,从而在 XRD 上没有发现明显的峰位的偏移。

图 4-10 不同取向 STO 上 $\text{ZrO}_2(111)$ 极图中 $\text{CHI}=71^\circ$

其次不同衬底之间的区别还体现在面内原子排列方式不同,STO(001)面内是各向同性的,Sr 或者 Ti 原子周围环境等同,原子最近邻的方向分别是 $[100]$ 和 $[010]$,晶向之间呈现 90° 夹角,Sr 原子与 Sr 原子之间的间距也是相等的,Zr 与 Zr 排列在 STO(001)面上的 $[100]$ 和 $[010]$ 方向上的概率等同,这样就造成了铁电相具有两个互称角度的晶粒,所以在极图上测到了均匀分布的 12 个斑点。STO(110)面内是各向异性的,原子最近邻方向分别是 $[001]$ 和 $[1\bar{1}0]$,在 $[1\bar{1}0]$ 方向的 Sr 原子之间的间距小于 $[001]$ 方向,此时 Sr-Sr 与 Zr-Zr 具有较好的匹配关系,因此在晶体生长时,Zr 与 Zr 在基底的 $[1\bar{1}0]$ 方向进行密排,但是由于 $[001]$ 方向 Sr 原子与 Zr 原子不匹配,造成晶粒之间产生小角度扭曲,形成孪晶。STO(111)面内是各向同性的,原子最近邻的方向分别是 $[1\bar{1}0]$ 和 $[01\bar{1}]$,且这两个晶向夹角 120° ,因此在此取向上生长的氧化锆的铁电相晶粒面内具有很好地适配性,晶粒之间没有

产生扭曲，因此在极图测试上仅显示 6 个均匀分布的衍射斑点。

4.1.3 不同取向 ZrO_2 薄膜微观结构分析

在上一节中研究了不同取向衬底上生长的氧化锆薄膜(111)晶面的空间关系，极图显示不同衬底上铁电相晶粒的生长方式不同，为了进一步研究薄膜的晶体结构以及面内原子的排布关系，在这一节中表征了不同衬底上生长的氧化锆薄膜微观结构特征，分析薄膜铁电相结构。

首先为了进一步研究 $\text{ZrO}_2/\text{LSMO}/\text{STO}(001)$ 薄膜的晶体结构，我们进行了扫描透射电镜(STEM)分析。在高角度环形暗场(HAADF)模式下拍摄的 $\text{ZrO}_2/\text{LSMO}/\text{STO}(001)$ 薄膜的低倍率 STEM 图像如图 4-11 (a)所示。不同层之间清晰可见，其中 LSMO 厚度约为 25 nm， ZrO_2 厚度 12 nm。能谱图(EDS)显示了 Zr、La 和 Sr 的元素分布(图 4-11 b、c 和 d)，可以看到 ZrO_2 层的原子图像没有 LSMO 和 STO 层清晰，这主要是由于 ZrO_2 层的晶体为多晶态，不同晶粒之间旋转，所以在低倍 STEM 呈现不规则的条纹状，从 EDS 图表明了 STO、LSMO、 ZrO_2 之间良好的生长情况，元素没有向外或向内的扩散，Zr、La、Sr 元素在各层之间分布均匀。

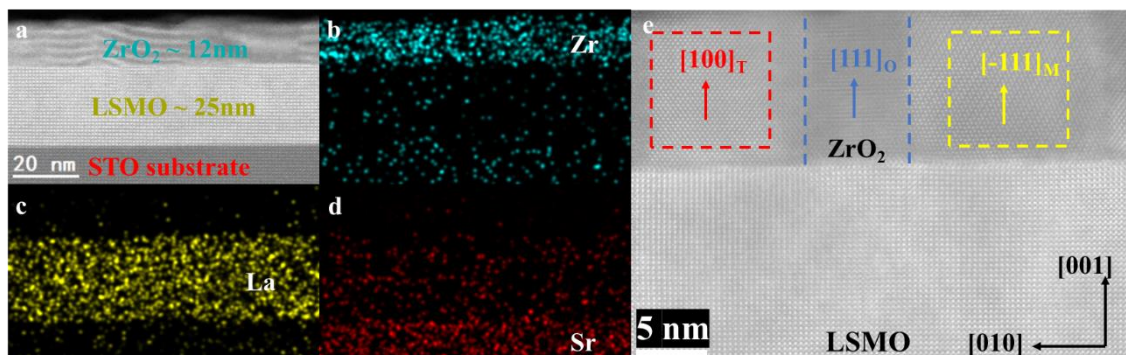


图 4-11 (a) $\text{ZrO}_2/\text{LSMO}/\text{STO}(001)$ 堆叠结构低倍率 STEM-HAADF 图像 (b-d) 同区域 Zr、La、Sr 的 EDS 图谱 (e) 高倍率 STEM 图像(面内沿着 STO[100]方向)

为了更好的分析和理解 ZrO_2 与 STO 之间的外延关系以及探寻 ZrO_2 薄膜的相结构，我们拍摄了 LSMO 与 ZrO_2 之间的高倍率 STEM 图像(面内沿着 STO[100]方向)，图 4-11 (e)显示了 ZrO_2 薄膜与 LSMO 底部电极之间的界面，层与层之间界面清晰，LSMO 的晶格完整，与基底 STO 具有良好的外延匹配关系。在 ZrO_2 层发现了明显的三种不同的原子排列区域，对这三个区域分别进行详细的研究分析，对应区域的放大如图 4-12 所示，分析发现红色区域中氧化锆薄膜晶体物相为四方相(T 相，空间群： $\text{P}4_2/\text{nmc}$)，面外

晶体取向为 $[001]$ ， (002) 晶面对应与 XRD 面外测试中 $2\text{-}\theta=34^\circ$ 。T 相晶格参数 α 、 β 、 $\gamma=90^\circ$ ， c 为 5.207 \AA ，面内氧化锆薄膜的 $[01\bar{1}]$ 取向与 LSMO $[010]$ 晶向平行，对应晶格晶面间距为 3.575 \AA ，图 4-12(a)中插图为相应区域的快速傅里叶变换(FFT)， $(1\bar{1}1)$ 面对应与极图测试中的 $\chi=56^\circ$ 环上的衍射斑。图 4-12(b)为铁电正交相(O 相，空间群: $Pca2_1$)，沿着 STO $[100]$ 方向上 O 相 ZrO_2 的取向为 $[2\bar{1}3]$ ，此方向上 Zr 原子间距小且存在晶粒的扭转，拍摄的图像模糊无法详细分析，O 相具体晶格参数的分析将在 STO $[011]$ 方向上表述并展示。图 4-12(c)所示为单斜相(M 相，空间群: $P2_1/c$)，M 相的面外取向为 $[\bar{1}11]$ ，一般对应于 XRD 测试中 $2\text{-}\theta=28^\circ$ 的位置，在我们的薄膜中有些含量占比少，XRD 测试中未见明显的衍射峰。M 相晶格参数 α 、 $\beta=90^\circ$ ， $\gamma=97^\circ$ ， c 为 5.081 \AA ，在 STO $[100]$ 方向上未见明显的外延关系。

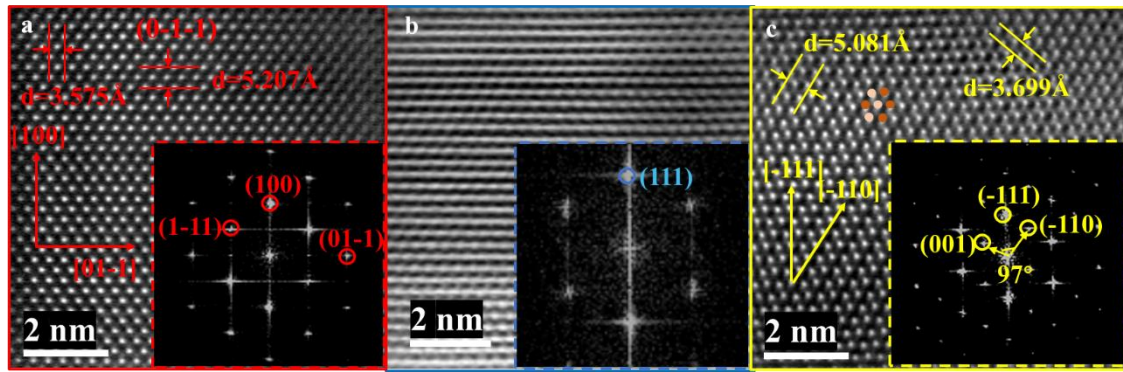


图 4-12 $ZrO_2/LSMO/STO(001)$ 堆叠结构沿 STO $[100]$ 方向上 ZrO_2 不同晶体结构高倍率 STEM-HAADF 图像(a)T 相 (b)O 相 (c)M 相

4.1.2 节中的图 4-5(a)显示 STO(001)取向上生长 ZrO_2 薄膜的 O 相($\bar{1}11$)面的衍射峰在 STO/LSMO(001)堆叠结构 $[1\bar{1}0]$ 方向上有分布，因此与 STO 面内 $(1\bar{1}0)$ 平行的晶面上的 STEM 图像能够展现出详细的铁电 O 相的晶体结构，相应的 STEM 如图 4-13 所示，由于 M 相占比极少，STEM 仅显示了 ZrO_2 的 O 相和 T 相，这两相显示出交叉分布的趋势，且位于 T 相两侧的 O 相的原子排列呈现镜像对称的方式，夹在中间的 T 相面外晶面为 (100) ，此面并不是严格的平行于面外方向，T 相 ZrO_2 的 $[100]$ 方向与 LSMO 的 $[110]$ 方向存在一个小夹角，这个角度可能是生长过程中受到两侧 O 相的非对称挤压而产生。

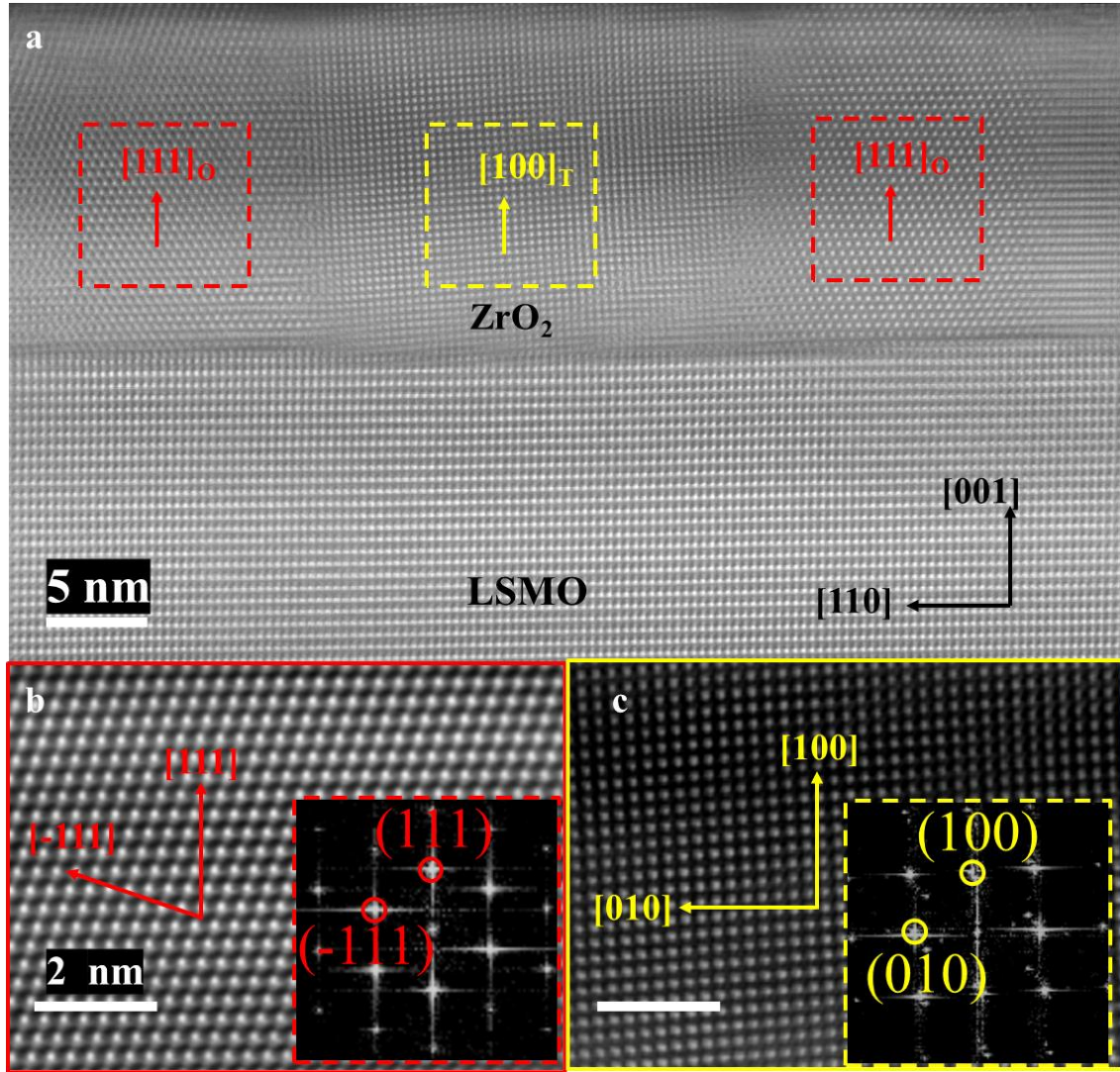


图 4-13 (a)ZrO₂/LSMO/STO(001)堆叠结构沿 STO $[\bar{1}10]$ 方向上 ZrO₂ STEM 图
(b)红色区域(左)O 相放大图 (c)黄色区域 T 相放大图

接着进一步研究 ZrO₂/LSMO/STO(110)薄膜的晶体结构，在 HAADF 模式下拍摄的 ZrO₂/LSMO/STO(110)薄膜的低倍率 STEM 图像如图 4-14 所示。不同层之间清晰可见，其中 LSMO 厚度约为 25 nm，ZrO₂ 厚度 12 nm。EDS 显示了 Zr、La 和 Sr 的元素分布(图 b、c 和 d)。EDS 图表明了 STO、LSMO、ZrO₂ 之间良好的生长情况，元素没有向外或向内的扩散，Zr、La、Sr 元素在各层之间分布均匀。

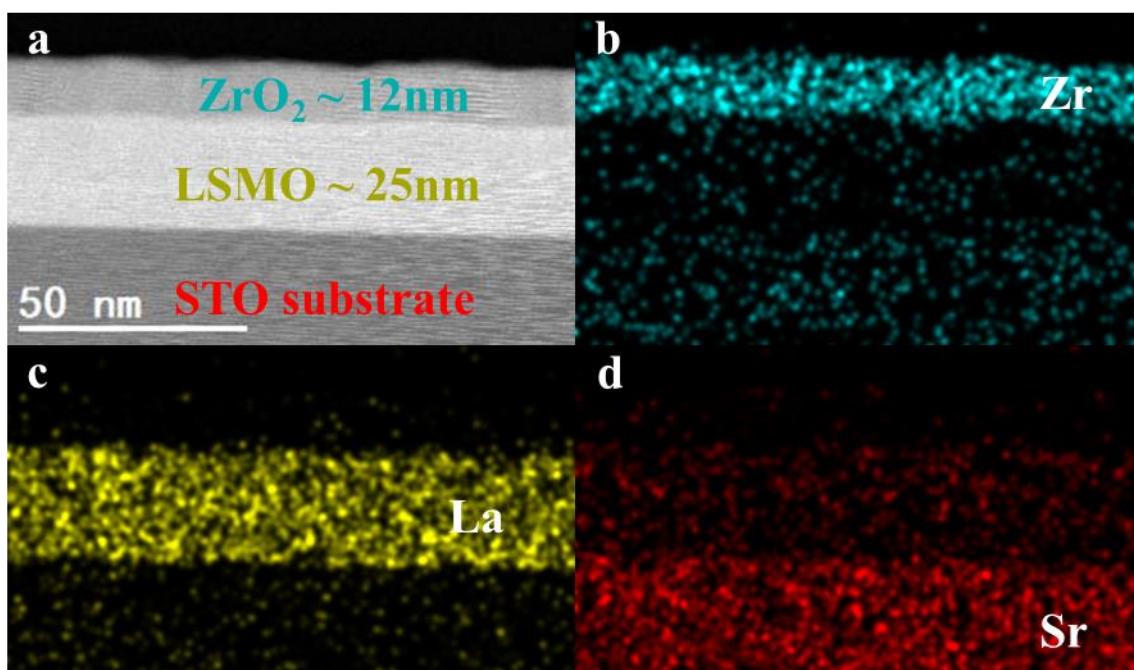


图 4-14 (a) $\text{ZrO}_2/\text{LSMO}/\text{STO}(110)$ 堆叠结构低倍率 STEM-HAADF 图像 (b-d) 同区域 Zr、La、Sr 的 EDS 图谱

由于 $\text{STO}(110)$ 基底的面内为各向异性，最近邻的方向分别是 $[001]$ 和 $[\bar{1}10]$ ，为了更好的分析和理解 ZrO_2 与 STO 之间的外延关系以及探寻 ZrO_2 薄膜的相结构，我们首先拍摄了 $\text{STO}(110)$ 基底上 $\text{STO}[001]$ 面上 LSMO 与 ZrO_2 之间的高倍率 STEM 图像，结果如图 4-15 (a) 所示，图中没有观测到室温稳定的单斜相或其他 ZrO_2 薄膜的非铁电相，仅观测到了铁电正交相，因此在 $\text{LSMO}/\text{STO}(110)$ 生长的 ZrO_2 薄膜几乎是纯的正交相，这与 XRD 表征结果对应。尽管在氧化锆薄膜中没有观测到第二相，但薄膜并不是以单晶形式存在，可以清晰的看见 ZrO_2 的 O 相在 LSMO 上的外延存在两种不同的排列方式，在这两种晶粒的交界处存在明显的晶界，其面外都是 (111) 面，面内的原子排布呈现镜像对称的关系，这个结果与 $\text{STO}(001)$ 面上的类似。上一节的极图测试过程中发现在 $\text{STO}[\bar{1}10]$ 方向附近存在近 7° 的一对 (111) 衍射斑，在面内方向上这一对衍射斑在面内存在 180° 夹角，反应在 STEM 图中即产生互成镜像的两个区域，这两个区域均为同一个晶体结构，图 4-14 中的插图(b)(c)分别为相应区域的 FFT，插图(d)为 ZrO_2 的 O 相整体 FFT，从整体上看其结果是一个复杂的衍射花样，不能简化成一个简单的平行四边形的周期阵列，这个复杂的衍射花样等价于(b)(c)的组合，可以分解成两套边长等同的平行四边形的阵列，这两个四边行呈现一定角度的扭转。结合极图分析结果，我们可以进一步证明这两

个区域的晶粒之间为小角度的孪晶，孪晶的面外晶面均为(111)面，这个结果也解释了我们在极图测量过程中发现的每队衍射斑之间存在小于 10° 的夹角，衍射花样中面外(111)晶面间距与面内(111)面间距近似相等，这个结果也与上一节的 XRD 测试结果对应。

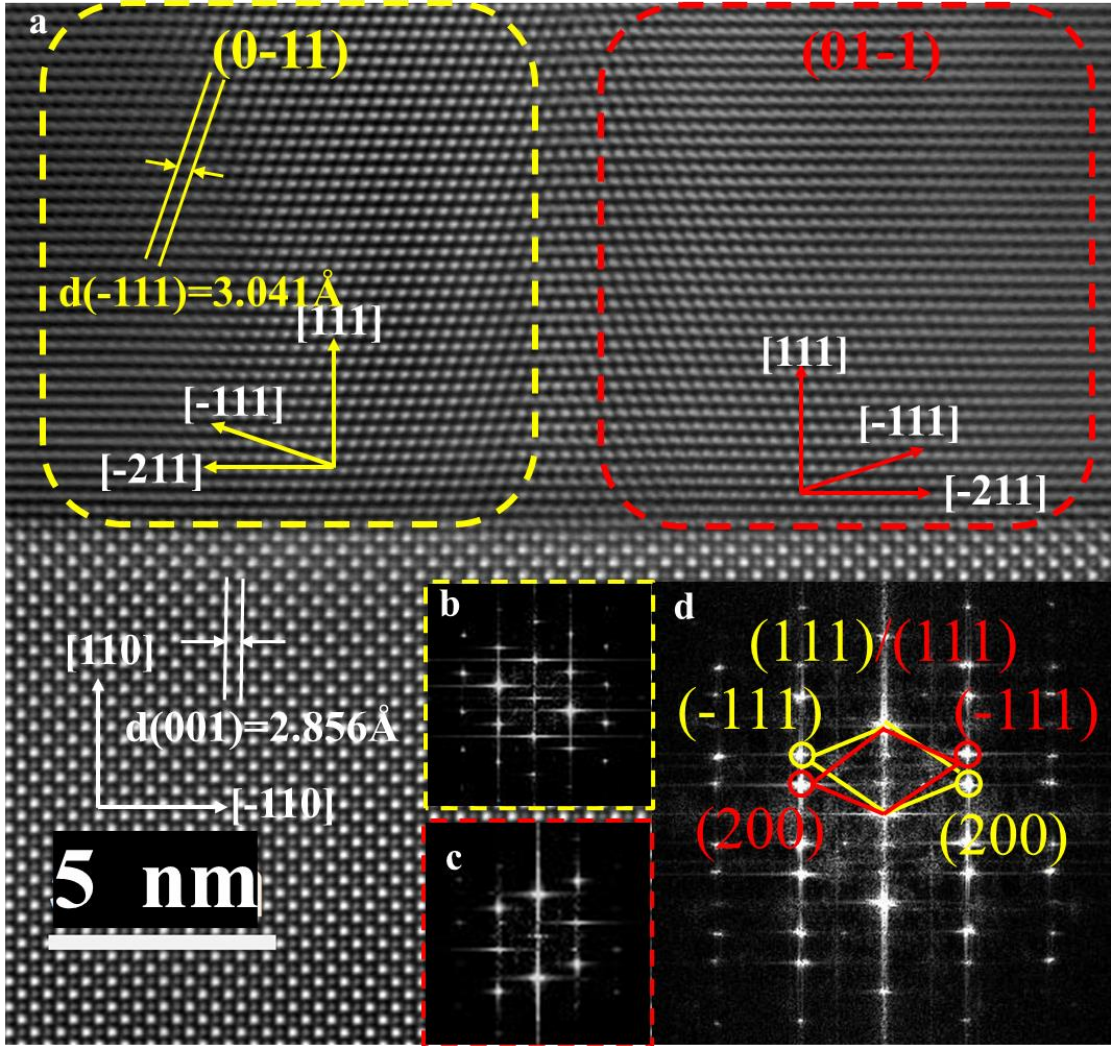


图 4-15 (a) $\text{ZrO}_2/\text{LSMO}/\text{STO}(110)$ 堆叠结构沿 $\text{STO}[1\bar{1}0]$ 方向上高倍率 STEM-HAADF 图像 (b)、(c) O 相不同晶粒相应区域 FFT 变换图像 (d) O 相 FFT 变换图像。

接着拍摄了 $\text{STO}(110)$ 基底上 $\text{STO}(110)$ 面上 LSMO 与 ZrO_2 之间的高倍率 STEM 图像，结果如图 4-16 所示，从这个方向看去 ZrO_2 薄膜理论水平方向的晶向为 $[0\bar{2}2]$ ，但由于薄膜中存在孪晶粒且在垂直于纸面的方向扭转，导致 $[0\bar{2}2]\text{Zr}$ 原子之间的间距较小，氧化锆薄膜区域没有发现第二相，全是铁电正交相，同样对红框区域进行放大和 FFT 处理，结果分别如图

4-16 (b)(c)所示, FFT 图像显示出了 ZrO_2 的 $[0\bar{2}2]$ 平行于 LSMO 的 $[001]$, $d(0\bar{2}2)=3.758 \text{ \AA}$, $d(001)=4.005 \text{ \AA}$, 在此方向上 ZrO_2 与 LSMO 具有良好的外延关系, 且从局部的放大图中可以看见 Zr-Zr-Zr 与 Sr-Mn-Sr 形成匹配关系。

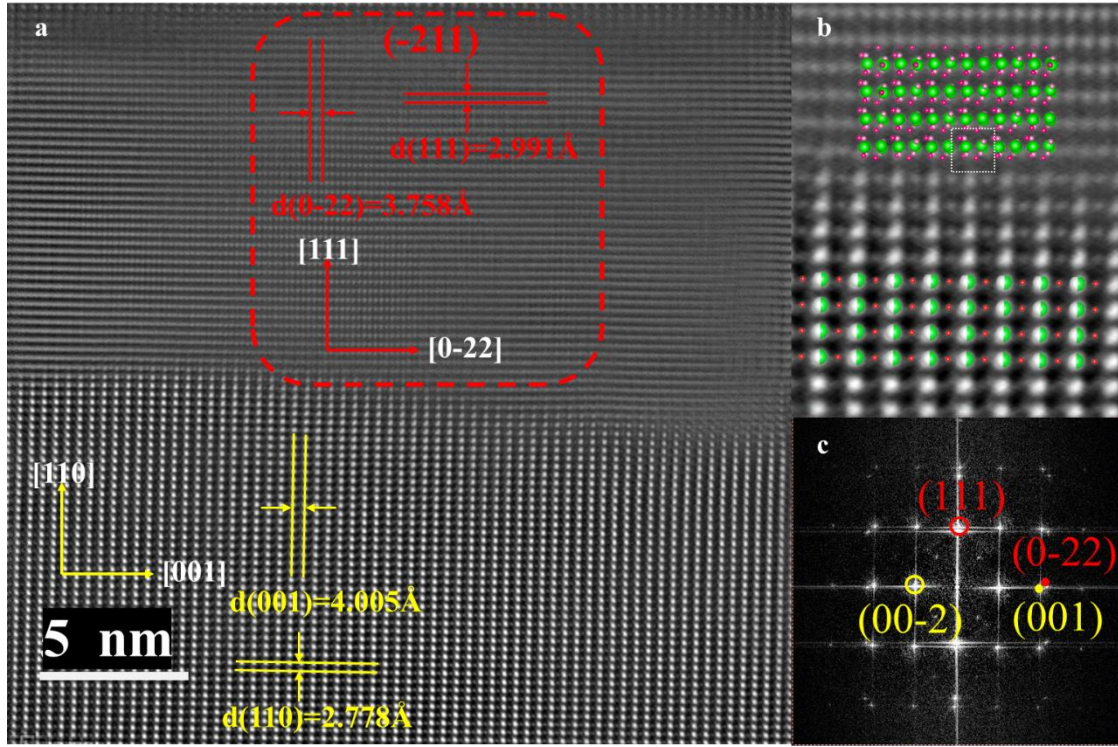
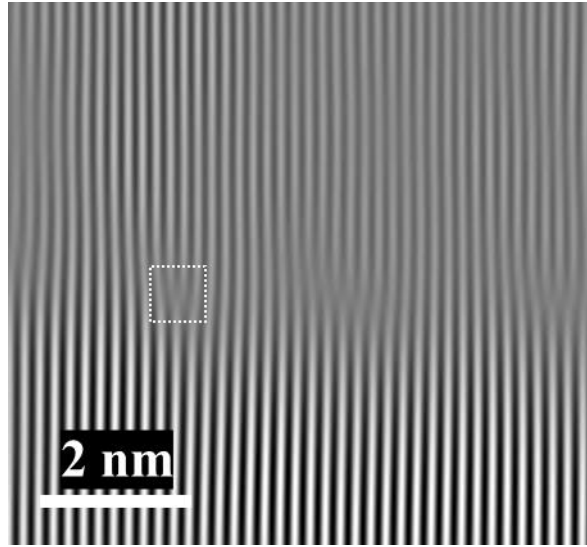
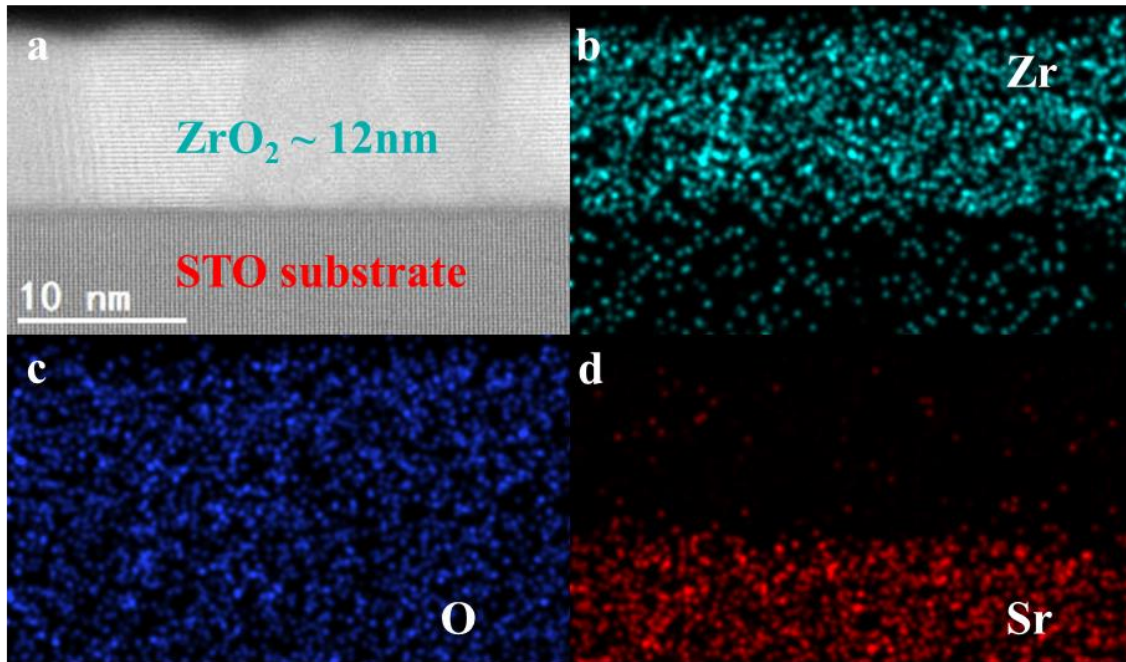


图 4-16 (a) $\text{ZrO}_2/\text{LSMO}/\text{STO}(110)$ 堆叠结构高倍率 STEM-HAADF 图像 (LSMO(110)面)(b)、(c)相应区域放大 STEM-HAADF 和 FFT 变换图像

为了更为详细的探究 ZrO_2 薄膜与 LSMO 的外延关系, 对图 4-16 (b) 进行处理, 仅呈现出 ZrO_2 的 $(0\bar{2}2)$ 与 LSMO (001) , 结果如图 4-17 所示, 相比于常规的薄膜外延, ZrO_2 与 LSMO 的外延关系更像是 DME 外延方式, ZrO_2 层保持了其原本的晶格参数, 底部应力作用下即使在与 LSMO 接触 Zr 原子之间并没有严格完全的和 Sr-Mn 对应, 而是呈现出面外 (111) 晶体畴与整体 LSMO 的外延匹配, 每个晶体畴水平长度保持在 5-6 个 $d(0\bar{2}2)$ 间距, 畴与畴之间交界处产生了 Zr 原子的错位, 位错的产生不仅释放了底部 LSMO 带来的应变, 而且造成了孪晶的产生, 因此在 $\text{STO}(110)$ 衬底上生长的 ZrO_2 才能呈现出几乎纯净的铁电正交相。

图 4-17 ZrO_2 的[022]与 LSMO 的[001]的外延关系图图 4-18 (a) $\text{ZrO}_2/\text{Nb:STO}(111)$ 堆叠结构低倍率 STEM-HAADF 图像 (b-d) 同区域 Zr、O、Sr 的 EDS 图谱

最后研究 $\text{ZrO}_2/\text{Nb:STO}(111)$ 薄膜的晶体结构，在 HAADF 模式下拍摄的 $\text{ZrO}_2/\text{Nb:STO}(111)$ 薄膜的低倍率 STEM 图像如图 4-18 所示，不同层之间清晰可见，其中 ZrO_2 厚度 12 nm。EDS 图表明了 STO、 ZrO_2 之间良好的生长情况，元素没有向外或向内的扩散，Zr、O、Sr 元素在各层之间分布均匀。高倍率 STEM 图像如图 4-19 所示，在这个区域观测到了明显的两相，进一步分析发现黄框区域为顺电性四方相，面外晶向为(011)，红

框区域为铁电正交相，面外晶向为(111),这两相面外晶面间距相近，XRD衍射峰均在 30° 附近，无法分辨。

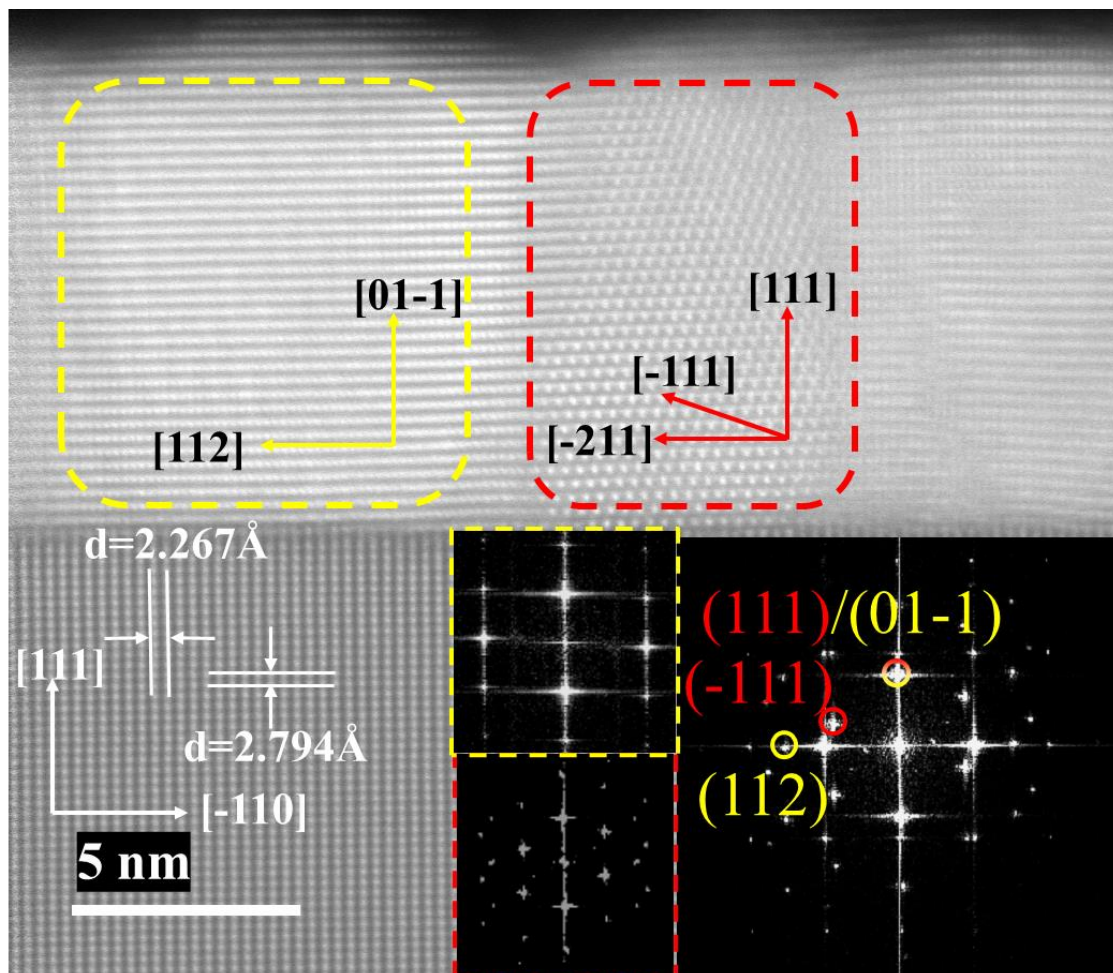


图 4-19 $\text{ZrO}_2/\text{Nb:STO}(111)$ 堆叠结构高倍率 STEM-HAADF 和 FFT 变换图像

从 STEM 图像上看 O 相夹持在两侧的 T 相中间，且 T 相占比远大于 O 相，因此在宏观铁电性能测试中显示出较小的剩余极化值，同时需要较大的电压下才能测出铁电电滞回线。此外 T 相与 STO 接触面清晰可见，显示出了明显的外延关系即 $[112]//[-110]$ ，Sr-Sr-Sr 与 Zr-Zr-Zr 完整匹配，O 相区域 Zr 原子仅有一种排列方式，没有发现正交相晶粒有扭转，这也解释了极图测量中仅有 6 个均匀分布的衍射斑。

综上，研究衬底取向对 ZrO_2 薄膜中铁电相含量影响发现在 $\text{STO}(001)$ 上生长的 ZrO_2 薄膜以 O 相为主，中间夹杂着 T 相，且 T 相位于两个 Zr 原子排列方式镜像的 O 相中间，受到两侧影响而产生扭转，同时由于 T 相的生长导致 O 相面内晶格压缩； $\text{STO}(110)$ 上生长的 ZrO_2 薄膜是纯 O 相，从

STO(110)面上看 LSMO 与 ZrO_2 之间存在良好的 DME 外延关系。STO(111)上生长的 ZrO_2 薄膜主要是 T 相, 有少量 O 相, T 相 ZrO_2 与 STO 具有 $[112]/[\bar{1}10]$ 的外延关系。不同取向上生长的 ZrO_2 STEM 图让我们更加直观地看到了不同相之间的原子排布关系, 厘清了 O、T 两相与衬底的外延发现, 进一步解释 4.1.1 和 4.1.2 中的结果。

4.2 Hf 掺杂 ZrO_2 物相及铁电性能研究

以往研究发现纯 ZrO_2 薄膜往往呈现反铁电性, 随着 Hf 元素浓度的掺杂, 薄膜逐渐从反铁电性转变为铁电性, 且铁电剩余极化逐渐变大, 当 Zr 的含量与 Hf 的含量相等时, 薄膜的剩余极化最大, 接着随着 Hf 元素比例进一步提高薄膜呈现顺电性即纯的 HfO_2 薄膜不显示铁电性或反铁电性。究其原因, 纯的 HfO_2 薄膜相结构为顺电单斜相, 纯的 ZrO_2 薄膜相结构为反铁电四方相, 随着 Hf: Zr 比例增加薄膜晶相中单斜相比比例逐渐减少, 铁电正交相逐渐增加, 当 Hf: Zr 为 1: 1 时, 正交相占比最大, Zr 元素进一步提高, 薄膜中产生了反铁电四方相, 因此显示反铁电特性。然而由于我们制备外延 ZrO_2 薄膜中并未发现反铁电性, 反而表现为铁电性, 于是我们制备不同 Hf 掺杂量的外延膜, 探寻不同 Hf 掺杂量对薄膜相结构及铁电性能影响。

4.2.1 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的物相分析

图 4-20 为轻敲模式下不同比例铪锆氧薄膜的表面形貌图, 从图上可知各个薄膜表面平整, 没有大颗粒, 生长质量良好, 表面粗糙度小于 500 pm。

接着测试不同铪锆比薄膜的 XRD, 不同薄膜的 Ω -2 θ 关系如图 4-21 所示, 衍射角为 32.4° 和 32.8° 分别为基底 STO(110)晶面和底电极 LSMO(110)衍射峰, 其余衍射峰均为 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜衍射峰, 其中 30.2° 的 XRD 衍射峰对应着铁电正交相的(111)晶面或是顺电四方相的(101)晶面(以下简称 o(111)/t(101)), 28.5° 的 XRD 衍射峰对应非极性单斜相的($\bar{1}11$)晶面, 随着 Zr 元素比例的增加, m 相(-111)峰逐渐消失, 在 28° 附近只能看到 o(111)/t(101)的劳埃震荡峰, 与此同时 30.2° 的 o(111)/t(101)峰逐渐增强。在纯的 HfO_2 薄膜中 XRD 只能看见 m($\bar{1}11$)峰, 当 Zr 占比超过 70% 后, XRD 观测不到 m($\bar{1}11$)峰, 只能观测到 o(111)/t(101)峰。

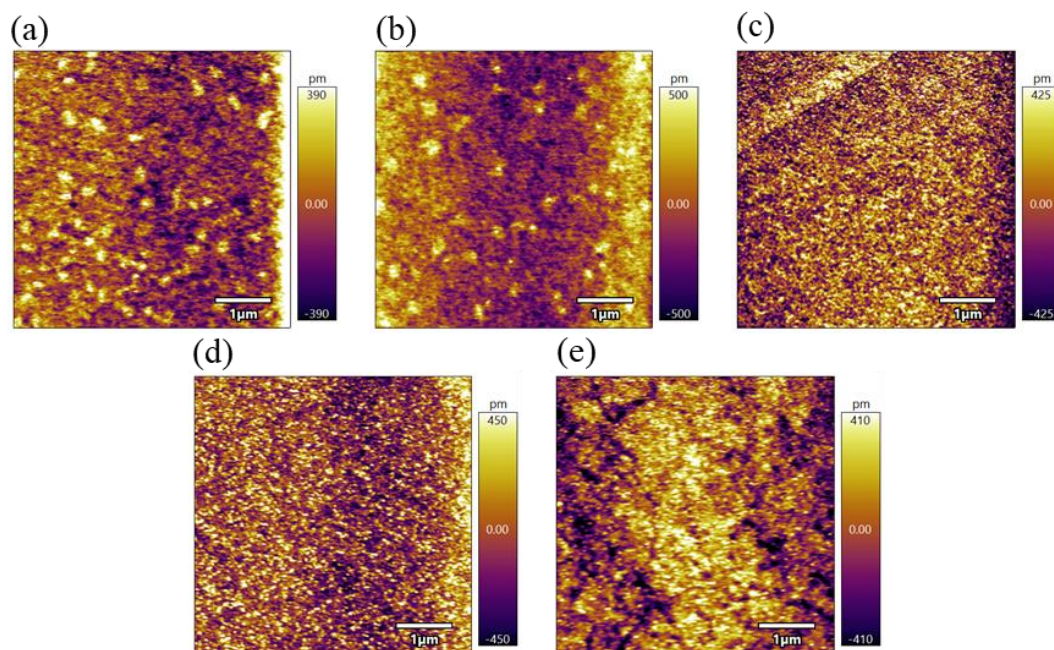


图 4-20 不同比例 Hf:Zr 的 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 形貌 (a) 1: 0 (b) 0.7: 0.3 (c) 0.5: 0.5 (d) 0.3: 0.7 (e) 0: 1

从 XRD 的 Omega-2 Theta 提取面外 o(111)/t(101)晶面间距随 Zr 含量关系如图 4-22 所示, 和多晶薄膜中报道的一致, o(111)/t(101)面间距随着 Zr 含量增加相应从 2.965 \AA 减少到 2.940 \AA , 而其相对衍射峰强度随着 Zr 含量而升高, 在纯的 ZrO_2 薄膜中有着最强的衍射峰强度和最小的 o(111)/t(101)面间距, 小的晶面间距对应着小的晶格参数, 在元素周期表中 Zr 与 Hf 位于不同周期的同一列, Zr 原子核半径远小于 Hf, 因此 O_{Zr} 相晶格常数小于 O_{Hf} 相。在 LSMO/STO(110)的面内最近邻 Zr 与 Zr 或 Zr 与 Hf 之间的间距越小越容易与其适配, 因此在富 Zr 的薄膜中相应 o(111)/t(101)衍射峰强度也大。这个结论与我们在探究不同取向 STO 衬底上对 O 相结构影响类似, 结合 4.1.3 结论, 可以知道随着 Zr 含量的升高, 钪钨氧中原子排列更加紧凑, O 相的晶格参数变小, 钪钨氧更偏向形成晶格常数小的 O 相, 因此随着 Zr 提高, 薄膜中 O 相占比逐渐升高, M、T 相逐渐降低。

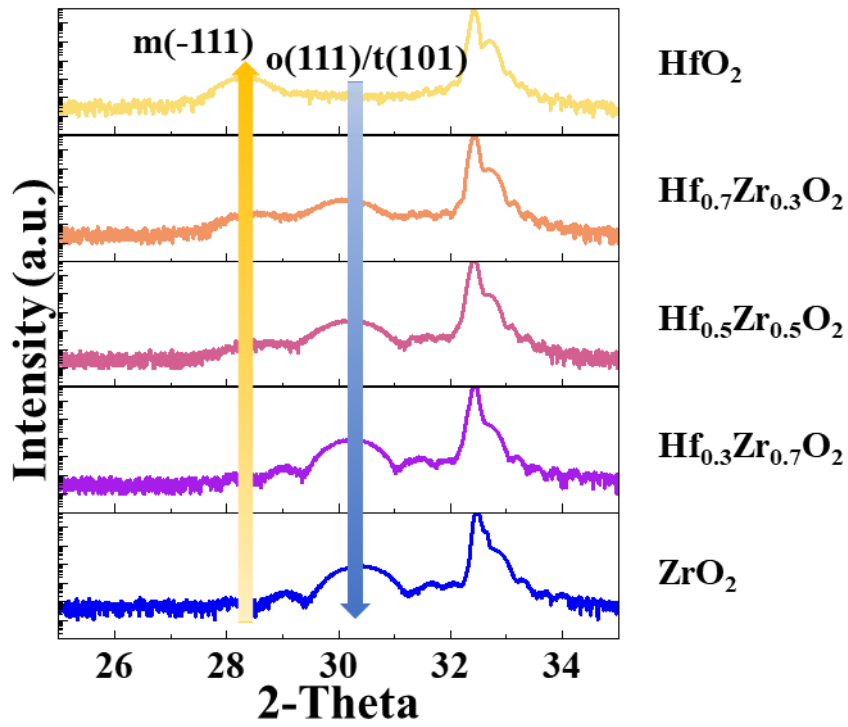


图 4-21 不同 Hf 掺杂量 HZO 薄膜 XRD 的 Omega-2 Theta 图

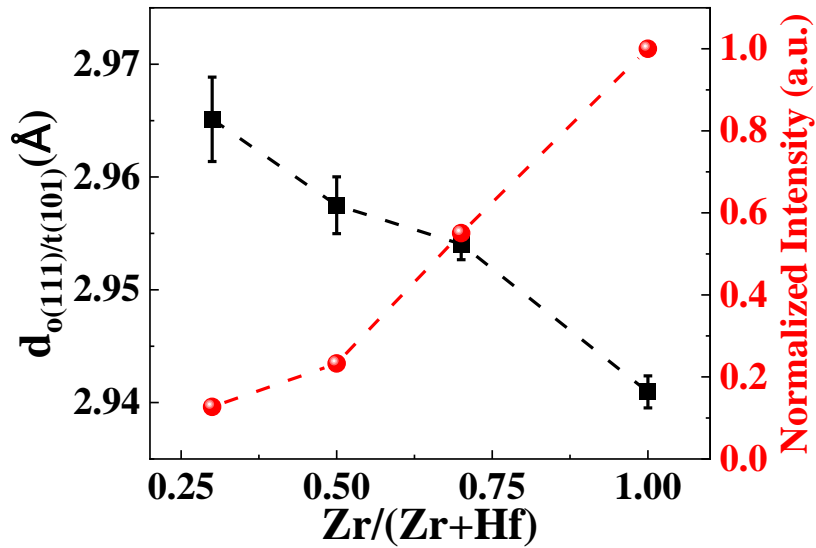
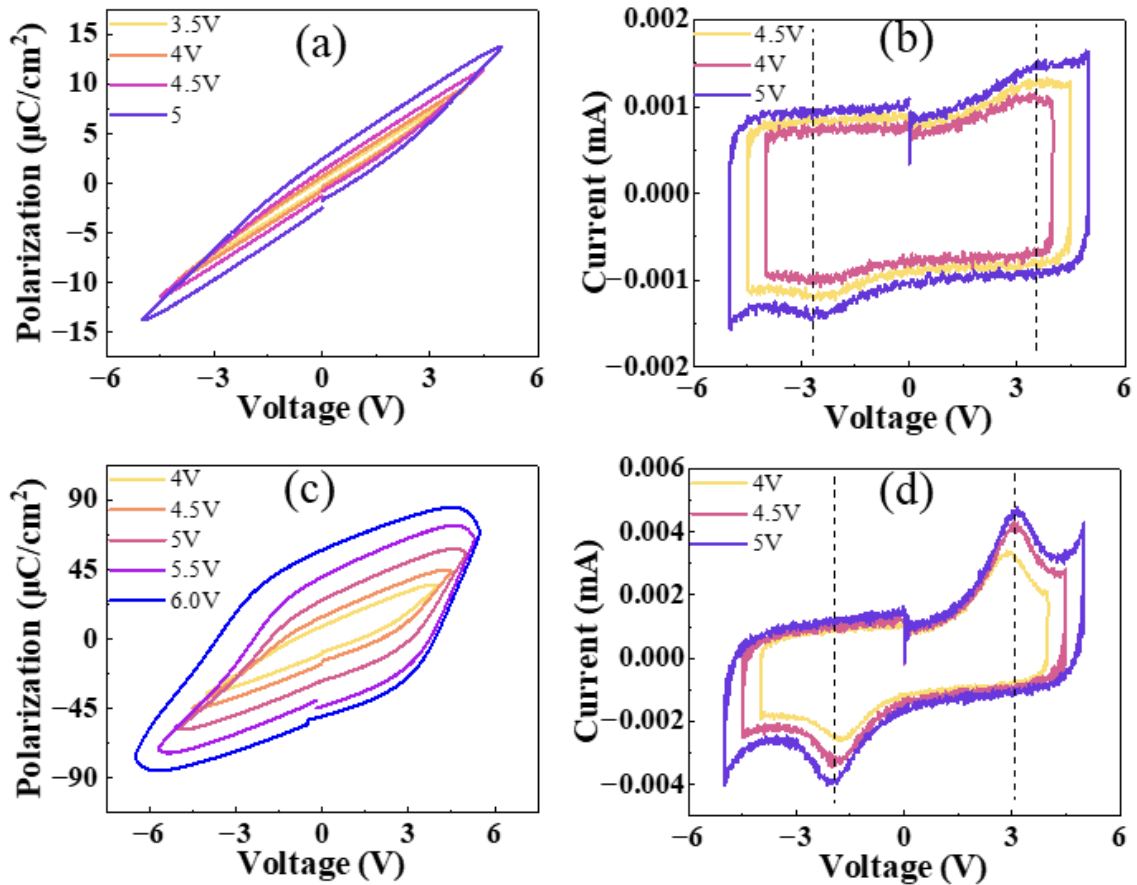


图 4-22 面外 o(111)/t(101)间距与相对强度随 Zr 含量关系

4.2.2 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜铁电性

首先测试不同 Zr 含量薄膜 P-V 和 I-V，薄膜底部电极为 30 nm 厚的 LSMO, 顶部为 30 nm 厚 $25 \times 25 \mu\text{m}$ 的圆柱状 Pt 电极，测试波形为三角波，

测试频率为 1 KHz, 由于纯的 HfO_2 薄膜的 P-V 曲线接近直线, 便不在考虑纯 HfO_2 的铁电回线, 其他 Zr 组分薄膜测试结果如图 4-23 所示。当 Zr 掺杂量为 30% 时, 薄膜铁电性微弱, 在 5 V 电压下所测到的剩余极化值强度接近 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 电流翻转曲线显示了翻转电流尖峰, 表面薄膜在电场作用下确实具有铁电畴的翻转, 但是其翻转电流峰值较弱。随着 Zr 掺杂量到 50%, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜展现出了较强的铁电性, P-V 呈现出明显的回滞现象, 其相应的翻转电流回线呈现了显著的电流尖峰, 但是相比于 $\text{Hf}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 薄膜, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 在相同电压下显示出更大的漏电流特性。Zr 含量的进一步提高薄膜的剩余极化值也相应提高, 翻转电流尖峰更加明显, 同时回线开口变大, 两端显示出更大的漏电性。



续下页

续图 4-22

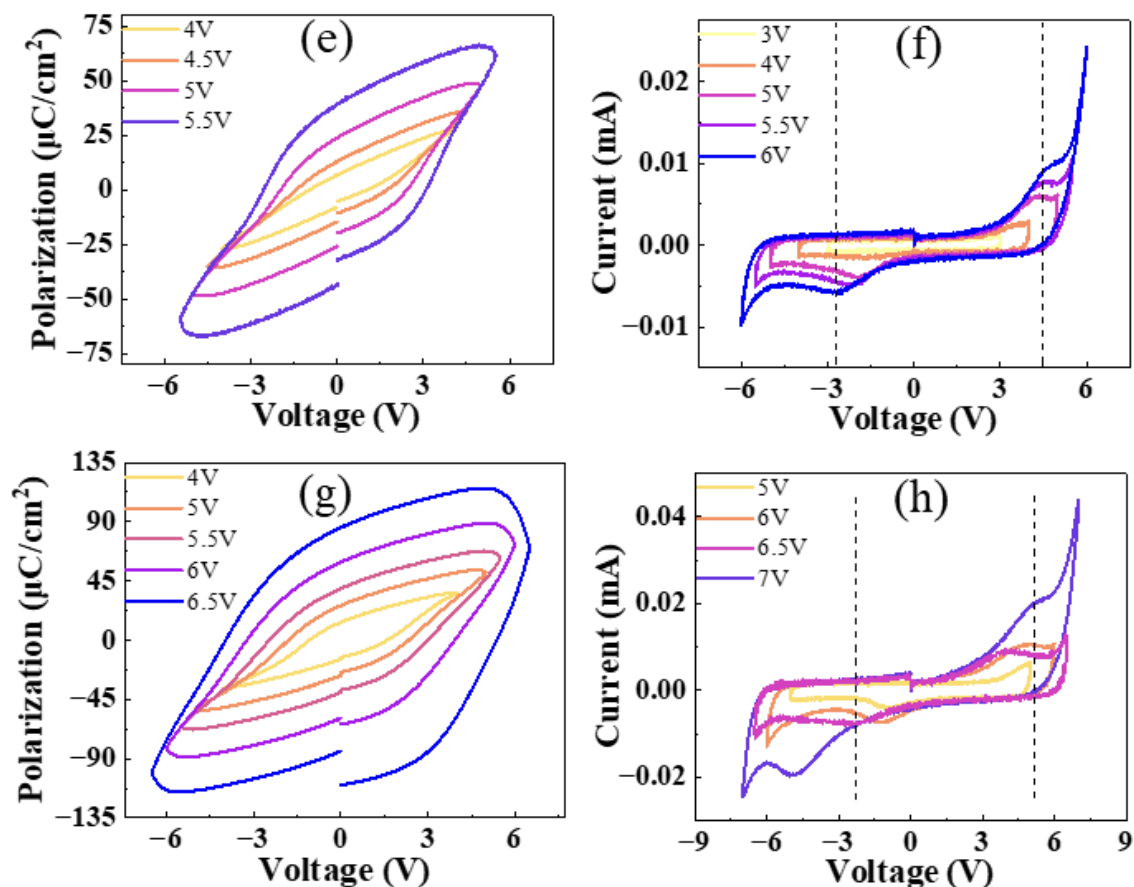
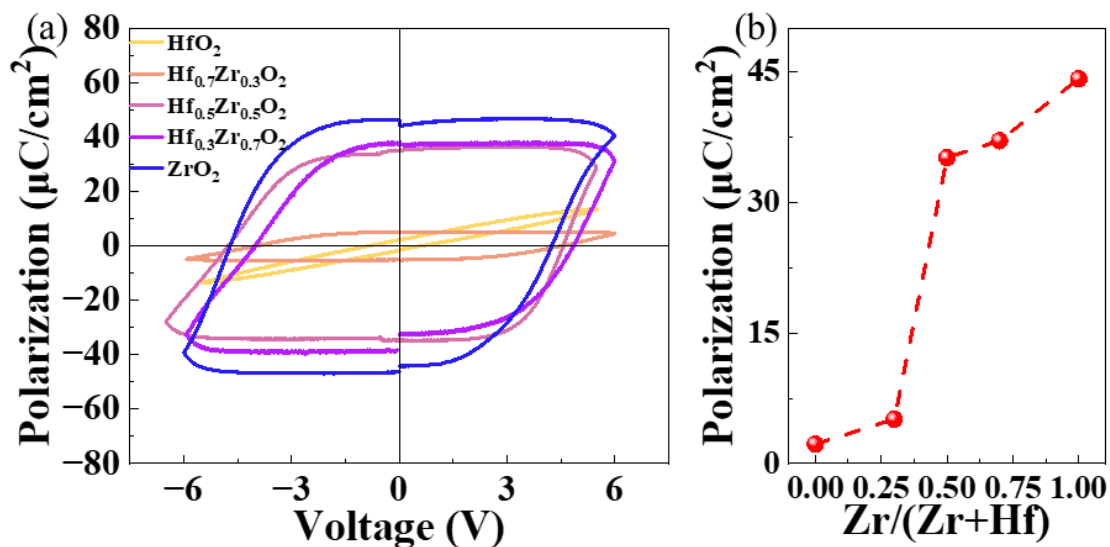


图 4-23 不同 Zr 含量 (a) $\text{Hf}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ (c) $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (e) $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ (g) ZrO_2 电滞回线 (b) $\text{Hf}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ (d) $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (f) $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ (h) ZrO_2 翻转电流回线

从薄膜的 P-V 和 I-V 可以看到随着测试电压的升高，薄膜显示了明显的漏电，并且由于薄膜具有较大的相对介电常数，极化值显示出明显的随电压增加的现象，为了获得薄膜的本征铁电翻转极化强度，扣除非铁电翻转因素影响，在 6 V 电压下采用 PUND 测量方法获取本征铁电翻转的极化强度。图 4-24 (a)显示了不同 Zr 含量 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的电滞回线 (b)提取了不同 Zr 含量薄膜的剩余极化强度与 Zr 占比之间的关系，可以看见随着 Zr 含量增加薄膜剩余极化值也增加。纯的 HfO_2 薄膜所显示的回线近似与一条直线，剩余极化值接近 0，当 Zr 掺杂量达到 30%时，薄膜显示出微弱的铁电性，剩余极化值达到 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，当 Zr 掺杂量达到 50%薄膜显示出强的铁电性，剩余极化值近 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，Zr 掺杂量进一步增加，薄膜剩余极化值也增加，在纯的 ZrO_2 薄膜中显示出了接近 $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 极化值强度，如此大的极化值可能与纯 ZrO_2 中铁电正交相含量高相关。

图 4-24 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜(a)电滞回线(b)剩余极化值与 Zr 含量关系

4.3 本章小结

本章主要研究铪锆氧薄膜中铁电相结构特性及沉底取向对氧化锆薄膜相组成影响，首先探究不同衬底取向对 ZrO_2 相结构及性能的影响，探寻铁电相最佳外延关系，后续在 $\text{STO}(110)$ 取向衬底上沉积不同 Zr 含量的铪锆氧薄膜，探寻 Zr 含量对薄膜相结构及铁电性能影响，在此基础上我们发现相比于 Hf 掺杂的薄膜，纯的 ZrO_2 具有单相、极化值大的特点。本章具体结论如下：

1. 为了探寻铁电亚稳相的稳定原因，分别在 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 取向的 STO 衬底上沉积氧化锆薄膜，研究衬底取向对薄膜相结构及性能的影响，结果表明氧化锆在 STO 上生长不是传统的外延生长，而是特殊的晶体畴匹配外延，铁电正交相与 LSMO/STO 具有以下外延关系：铁电相 $\text{ZrO}_2[0\bar{2}2]//\text{LSMO}[001]$ ；顺电四方相具有以下外延关系： $\text{ZrO}_2[112]//\text{STO}[\bar{1}10]$ 。这种特殊的外延关系造成了 $\text{STO}(110)$ 衬底上外延的 ZrO_2 是纯的铁电 O 相， $\text{STO}(001)$ 上生长的 ZrO_2 以 O 相为主，含有 T、M 相， $\text{STO}(111)$ 上生长的 ZrO_2 主要是 T 相，有少量 O 相。

2. 以往研究表明，铪锆氧薄膜中 Zr 含量的增加会导致多晶膜中顺电相向铁电相转变并随含量先增加后减少，其次当 Zr 含量超过 50% 反铁电四方相增加，薄膜从铁电态向反铁电态转变，然而在 $\text{STO}(110)$ 取向上的外延膜中，随着 Zr 含量增加薄膜中的铁电相一直增加，反铁电四方相并未随之增加，在纯的 ZrO_2 体系中仍是铁电态，且相比于其他含量的铪锆氧薄膜，

ZrO_2 薄膜中有最大的铁电剩余极化值。

结 论

本文采用激光沉积法制备外延氧化锆铁电膜，对其生长条件进行充分的探索，注重研究分析亚稳态铁电性结构，主要研究结论如下：

(1) 探究了 ZrO_2 薄膜的生长条件对铁电相、铁电性影响：发现较高温度 (800°C) 可促进较平坦结晶度高、铁电相比比例和极化值高的 ZrO_2 薄膜的生长，在 800°C 下，当氧气浓度为 10Pa 时，能获得最佳的铁电性能。另外，随着 ZrO_2 薄膜厚度的增加，铁电相比比例先增加后减少，并且在 20nm 以上厚度时，出现正交相向非铁电单斜相的转变，在 10nm 厚度的薄膜中可以测量到近 $60\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的剩余极化值。

(2) 氧化锆在 STO 衬底上生长不是传统的外延生长，而是特殊的晶体畴匹配外延。在 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 取向的 STO 衬底上发现在 $\text{STO}(110)$ 衬底上的 ZrO_2 薄膜有最多的铁电相含量以及最佳的铁电性能。铁电正交相与 LSMO/STO 具有以下外延关系：铁电相 $\text{ZrO}_2[0\ 2\ 2]//\text{LSMO}[001]$ ；顺电四方相具有以下外延关系： $\text{ZrO}_2[112]//\text{STO}[\bar{1}10]$ 。

(3) 多晶钪锆氧薄膜中 Zr 含量的增加会导致多晶膜中顺电相向铁电相转变并随含量先增加后减少。但是在 $\text{STO}(110)$ 取向上的外延膜中，随着 Zr 含量增加薄膜中的铁电相一直增加，反铁电四方相并未随之增加，在纯的 ZrO_2 体系中仍是铁电态，且相比于其他含量的钪锆氧薄膜， ZrO_2 薄膜中有最大的铁电剩余极化值。

综上，本文通过对铁电 ZrO_2 薄膜生长条件和结构性质的探究得出了最佳生长条件，并且深入研究了铁电相结构特性及衬底取向对氧化锆薄膜相组成的影响，为该材料在电子器件领域的应用奠定基础。

参考文献

- [1] MOORE G E. Cramming more components onto integrated circuits[Z]. McGraw-Hill New York. 1965, 38: 114–117.
- [2] MOORE G E. Progress in digital integrated electronics; proceedings of the Electron devices meeting, F, 1975, pp. 11–13 [C]. Washington, DC.
- [3] DENNARD R H, GAENSSLEN F H, YU H N, et al. Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions[J]. IEEE Journal of solid-state circuits, 1974, 9(5): 256-268.
- [4] SALAHUDDIN S, NI K, DATTA S. The era of hyper-scaling in electronics[J]. Nature Electronics, 2018, 1(8): 442-450.
- [5] HU C. Modern semiconductor devices for integrated circuits[M]. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2010.
- [6] HISAMOTO D, LEE W C, KEDZIERSKI J, et al. FinFET-a self-aligned double-gate MOSFET scalable to 20 nm[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2000, 47(12): 2320-2325.
- [7] INSTRUMENTS T. CMOS power consumption and cpd calculation[J]. SCAA035B June, 1997
- [8] SALAHUDDIN S, DATTA S. Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices[J]. Nano letters, 2008, 8(2): 405-410.
- [9] SEABAUGH A C, ZHANG Q. Low-voltage tunnel transistors for beyond CMOS logic[J]. Proceedings of the IEEE, 2010, 98(12): 2095-2110.
- [10] BERNSTEIN K, CAVIN R K, POROD W, et al. Device and architecture outlook for beyond CMOS switches[J]. Proceedings of the IEEE, 2010, 98(12): 2169-2184.
- [11] IONESCU A M. Negative capacitance gives a positive boost[J]. Nature nanotechnology, 2018, 13(1): 7-8.
- [12] BÖSCKE T, MÜLLER J, BRÄUHAUS D, et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(10): 102903.
- [13] MÜLLER J, SCHRÖDER U, BÖSCKE T, et al. Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(11): 114113.
- [14] SCOTT J. Ferroelectrics go bananas[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 20(2): 021001.
- [15] FOUSEK J. Joseph Valasek and the discovery of ferroelectricity;

- proceedings of the Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, F, 1994 [C]. IEEE.
- [16] FUJIMOTO K, KAWANO T, ONOE A, et al. 1 Tbit/inch² very high-density recording in polycrystalline PZT/SRO/SiO₂/Si thin film; proceedings of the 2008 17th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, F, 2008 [C]. IEEE.
- [17] PANOMSUWAN G, TAKAI O, SAITO N. Enhanced memory window of Au/BaTiO₃/SrTiO₃/Si (001) MFIS structure with high c-axis orientation for non-volatile memory applications[J]. Applied Physics A, 2012, 108: 337-342.
- [18] LI B, LI S, WANG H, et al. An electronic synapse based on 2D ferroelectric CuInP₂S₆[J]. Advanced Electronic Materials, 2020, 6(12): 2000760.
- [19] XU Y. Ferroelectric materials and their applications[M]. Elsevier, 2013.
- [20] SCHROEDER U, PARK M H, MIKOLAJICK T, et al. The fundamentals and applications of ferroelectric HfO₂[J]. Nature Reviews Materials, 2022, 7(8): 653-669.
- [21] GUAN S-H, ZHANG X-J, LIU Z-P. Energy landscape of zirconia phase transitions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(25): 8010-8013.
- [22] KERSCH A, FALKOWSKI M. New Low - Energy Crystal Structures in ZrO₂ and HfO₂[J]. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2021, 15(5): 2100074.
- [23] HUAN T D, SHARMA V, ROSSETTI JR G A, et al. Pathways towards ferroelectricity in hafnia[J]. Physical Review B, 2014, 90(6): 064111.
- [24] WEI Y, NUKALA P, SALVERDA M, et al. A rhombohedral ferroelectric phase in epitaxially strained Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films[J]. Nat Mater, 2018, 17(12): 1095-1100.
- [25] MATERLIK R, KÜNNETH C, KERSCH A. The origin of ferroelectricity in Hf_{1-x}Zr_xO₂: A computational investigation and a surface energy model[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(13): 134109.
- [26] 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.
- [27] OHTAKA O, FUKUI H, KUNISADA T, et al. Phase relations and equations of state of ZrO₂ under high temperature and high pressure[J]. Physical Review B, 2001, 63(17): 174108.

-
- [28] CLIMA S, WOUTERS D, ADELMANN C, et al. Identification of the ferroelectric switching process and dopant-dependent switching properties in orthorhombic HfO_2 : A first principles insight[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 092906.
- [29] SANG X, GRIMLEY E D, SCHENK T, et al. On the structural origins of ferroelectricity in HfO_2 thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(16): 162905.
- [30] LUO Q, CHENG Y, YANG J, et al. A highly CMOS compatible hafnia-based ferroelectric diode[J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 1391.
- [31] MATERANO M, LOMENZO P D, KERSCH A, et al. Interplay between oxygen defects and dopants: effect on structure and performance of HfO_2 -based ferroelectrics[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(10): 2650-2672.
- [32] PARK M H, LEE Y H, HWANG C S. Understanding ferroelectric phase formation in doped HfO_2 thin films based on classical nucleation theory[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(41): 19477-19487.
- [33] PARK M H, LEE Y H, MIKOLAJICK T, et al. Thermodynamic and kinetic origins of ferroelectricity in fluorite structure oxides[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(3): 1800522.
- [34] LI T, DONG J, ZHANG N, et al. Interface control of tetragonal ferroelectric phase in ultrathin Si-doped HfO_2 epitaxial films[J]. *Acta Materialia*, 2021, 207: 116696.
- [35] SCHROEDER U, YURCHUK E, MÜLLER J, et al. Impact of different dopants on the switching properties of ferroelectric hafniumoxide[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53(8S1): 08LE02.
- [36] MULLER J, BOSCKE T S, SCHROEDER U, et al. Ferroelectricity in simple binary ZrO_2 and HfO_2 [J]. *Nano letters*, 2012, 12(8): 4318-4323.
- [37] CAI Y, ZHANG Q, ZHANG Z, et al. Influence of Applied Stress on the Ferroelectricity of Thin Zr-Doped HfO_2 Films[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(9): 4295.
- [38] MUELLER S, ADELMANN C, SINGH A, et al. Ferroelectricity in Gd-doped HfO_2 thin films[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2012, 1(6): N123.
- [39] PARK M H, CHUNG C C, SCHENK T, et al. Effect of Annealing Ferroelectric HfO_2 Thin Films: In Situ, High Temperature X - Ray Diffraction[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4(7): 1800091.
- [40] LIU S, HANRAHAN B M. Effects of growth orientations and

- epitaxial strains on phase stability of HfO_2 thin films[J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(5): 054404.
- [41] MIMURA T, SHIMIZU T, KIGUCHI T, et al. Effects of heat treatment and in situ high-temperature X-ray diffraction study on the formation of ferroelectric epitaxial Y-doped HfO_2 film[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, 58(SB): SBBB09.
- [42] ESTANDIA S, DIX N, GAZQUEZ J, et al. Engineering ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films by epitaxial stress[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(8): 1449-1457.
- [43] 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]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(6): 3801-3806.
- [44] LIU K, JIN F, ZHANG X, et al. Anisotropic Strain - Mediated Symmetry Engineering and Enhancement of Ferroelectricity in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Heterostructures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(9)
- [45] NUKALA P, WEI Y, DE HAAS V, et al. Guidelines for the stabilization of a polar rhombohedral phase in epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films[J]. *Ferroelectrics*, 2020, 569(1): 148-163.
- [46] Stabilization of the epitaxial rhombohedral ferroelectric phase in ZrO_2 by surface energy[J]. 2022
- [47] SILVA J P B, NEGREA R F, ISTRATE M C, et al. Wake-up Free Ferroelectric Rhombohedral Phase in Epitaxially Strained ZrO_2 Thin Films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(43): 51383-51392.
- [48] NUKALA P, ANTOJA-LLEONART J, WEI Y, et al. Direct epitaxial growth of polar $(1-x)\text{HfO}_2-(x)\text{ZrO}_2$ ultrathin films on silicon[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(12): 2585-2593.
- [49] GEORGE S M. Atomic layer deposition: an overview[J]. *Chemical reviews*, 2010, 110(1): 111-131.
- [50] EASON R. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials[M]. John Wiley & Sons, 2007.
- [51] WASA K, HAYAKAWA S. Handbook of sputter deposition technology[J]. 1992
- [52] HENCH L, WILSON J. The chemical processing of silicates for biological applications-a review[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1990, 180: 1061-1071.
- [53] ASHFOLD M N, CLAEYSSSENS F, FUGE G M, et al. Pulsed laser ablation and deposition of thin films[J]. *Chemical Society Reviews*, 2004, 33(1): 23-31.
- [54] GIESSIBL F J. Advances in atomic force microscopy[J]. *Reviews*

- of modern physics, 2003, 75(3): 949.
- [55] BUTT H-J, CAPPELLA B, KAPPL M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications[J]. Surface science reports, 2005, 59(1-6): 1-152.
- [56] SOERGEL E. Piezoresponse force microscopy (PFM)[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, 44(46): 464003.
- [57] GRUVERMAN A, KALININ S V. Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics[J]. Journal of materials science, 2006, 41: 107-116.
- [58] CHAUHAN A, CHAUHAN P. Powder XRD technique and its applications in science and technology[J]. J Anal Bioanal Tech, 2014, 5(5): 1-5.
- [59] LEE M. Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review[J]. Mineralogical Magazine, 2010, 74(1): 1-27.
- [60] LIN Y, ZHOU M, TAI X, et al. Analytical transmission electron microscopy for emerging advanced materials[J]. Matter, 2021, 4(7): 2309-2339.
- [61] SAWYER C B, TOWER C. Rochelle salt as a dielectric[J]. Physical review, 1930, 35(3): 269.

致 谢

回首往事，我不禁感叹时间的流逝之快。仿佛昨天还是刚刚步入研究生阶段，而今天却已经即将要结束这段宝贵的时光。内心充满了无尽的不舍之情，我会永远怀念这段美好的时光。这两年的科研生活虽然充满了挑战 and 困难，但同时也带给我很多成长和收获。我打下了扎实的学术基础，也认识了许多有趣、优秀的人。这段经历将成为我人生中一段珍贵的回忆，我会铭记于心，一直努力追求更高的目标和更广阔的发展空间。

首先，我要特别感谢我的导师陈朗教授。他对我的科研道路指导无微不至，解答了我许多困惑，启迪了我的思考。他渊博的学识、个人魅力和对学术的严格要求，都深深地影响着我。同时，我还要感谢叶茂老师，他为我实验提供了无私的指导和帮助，引导我走上科研之路。此外，感谢胡松柏、刘奇、徐泽东、祝远明等各位老师对我给予了很多指导和帮助，使我在研究中不断进步。

十分感谢课题组的各位师兄，他们给予了我很多指导和帮助。周玮琨、舒亮师兄教我薄膜生长和实验仪器的使用，他们耐心地解答我的问题，并且让我更好地理解 and 掌握技能。韩文乔、金财、杨以浩师兄对我实验的指导和解惑，他们对实验细节和方法有着独到的见解和经验，让我在实验中不断进步。

除此之外，还要感谢师弟李降龙和师弟马雍翔、同届学子庄智诚、师弟王玉明一起陪伴我度过即枯燥又开心的实验生活。在实验中，我们彼此扶持、共同进步，让我感觉到了课题组大家庭的温暖和支持。实验生活中的点滴回忆将是我珍贵的记忆之一。

感谢王峻岭老师课题组的各位师兄给予我很多指导和帮助，特别是王传寿老师、白印鑫、田俊姜等学长对我的实验提供了宝贵的经验和建议。此外，感谢张英利师兄、宋家豪等同学给予我实验生活无尽的帮助和支持。

在大学里，我认识了许多优秀的同学和室友。郑淞文、于昊源、周启航、王勋楚、张基烨、张弛、黄嘉宏、饶益伟等人尽管在不同学校，但仍然不忘当年同窗之情，感谢他们在我研究生期间生活上的关心和帮助、在我迷茫时的陪伴与支持。同样要感谢我的研究生室友、同学江畅、王忠斌、王昊琛等人在研究生期间给我提供了很多帮助和指导，让我的科研之路更

加顺畅，生活更加丰富。

最后，我要感谢我的父母和姐姐们。他们一直以来对我的学习和生活给予了无私的支持和帮助，鼓励我勇往直前，并在我遇到挫折时给予我坚定的信心和支持。我真心感谢他们对我的付出和支持，是他们的支持让我更加坚定了自己的科研道路。总之，我要感谢所有曾经帮助过我的人，是你们的支持和帮助，让我不断前进，我会永远铭记这段难忘的时光。

个人简历、在学期间完成的相关学术成果

个人简历

1999 年 06 月出生于湖南常德。

2017 年 06 月考入哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程院材料科学与工程
工程专业，2021 年 06 月本科毕业并获得工学学士学位。

2021 年 09 月——2023 年 06 月，在南方科技大学大学理学院物理系
材料与化工学科学习攻读工学硕士学位。