

[补充信息]

Al 掺杂浓度对 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜铁电性能的影响

邱宇, 朱俊[✉], 周云霞, 李康, 张钰

电子科技大学, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 611731

[Supplementary Information]

Effect of Al Doping Concentration on Ferroelectric Properties of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Films

QIU Yu, ZHU Jun[✉], ZHOU Yunxia, LI Kang, ZHANG Yu

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China

薄膜制备方法

利用 PLD 制备 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电薄膜。首先进行 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 靶材的烧制, 以纯度为 99% 的 Al_2O_3 粉体、 ZrO_2 粉体与纯度为 99.99% 的 HfO_2 粉为原料, 按照 Al、Hf、Zr 的原子比为 1:24:24 的比例进行配样, 将三种粉体用球磨法研磨混合均匀后压制成型, 再预烧, 最后在 1 200 °C 的高温下烧结 6 h, 利用高温固相反应法最终得到所需的靶材。

然后使用脉冲激光沉积法将制作好的靶材在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上沉积 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜, 最终得到 TiN/Al : $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /TiN /Pt/Si 的 MIM 结构电容器。其具体制作方法如下:

(1) 衬底处理

选取面积为 5 mm×10 mm、厚度为 100 nm 的 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片作为衬底, 将基片依次放入装有无水丙酮、无水酒精、去离子水的烧杯中超声清洗 5 min, 最后用高纯氮气枪吹干, 备用。

(2) 底电极的制备

将洗好的衬底用载片装载好放入脉冲激光沉积腔体中, 基底温度加热到 450 °C, 激光能量设置为 130 mJ, 在 3.2×10^{-3} Pa 的真空中, 利用脉冲激光溅射 TiN 靶材, 在衬底上生长 40 nm 厚的 TiN 导电层, 得到 TiN 导电介质/Pt/Si 衬底结构; 待温度降至室温后从腔体中取出, 并用万用表测量电阻, 为 28 Ω。

(3) Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的制备

用一块清洗干净的硅片遮挡部分 TiN/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底结构, 用载片装载好放入脉冲激光沉积腔体中, 基底温度加热到 350 °C, 激光能量设置为 140 mJ, 在 20 Pa 的氧分压中用脉冲激光对制作好的 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 靶材进行溅射, 在 TiN 导电层上沉积 20 nm 厚的 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜, 得到 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜/TiN 导电介质/Pt/Si 衬底结构。

(4) 顶电极的制备

保持上个步骤的硅片遮挡，并将直径约为 200 μm 的小孔阵列的金属掩膜覆在 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜表面，与一块做好台阶的干净硅片一同用载片装载好，再采用与底电极相同的工艺参数用脉冲激光沉积法生长 TiN 顶电极，厚度保持一致，得到 TiN/Al : $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /TiN /Pt/Si 的 MIM 结构。(5) 电极厚度的确定：用台阶仪对做了台阶的硅片标定 TiN 薄膜的厚度。

(5) 再将得到的 TiN/Al : $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /TiN /Pt/Si 的 MIM 结构样品放入快速退火炉 (RTP) 中，在氮气氛围下快速退火 (RTA)，退火温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，保持时间为 60 s，即得到 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电薄膜的 MIM 结构电容器。

通过上述制备方法制备得到 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电薄膜的 MIM 结构电容器，不同的是，通过控制沉积时间，得到不同厚度的 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电薄膜，分别为 40 nm、60 nm、100 nm。

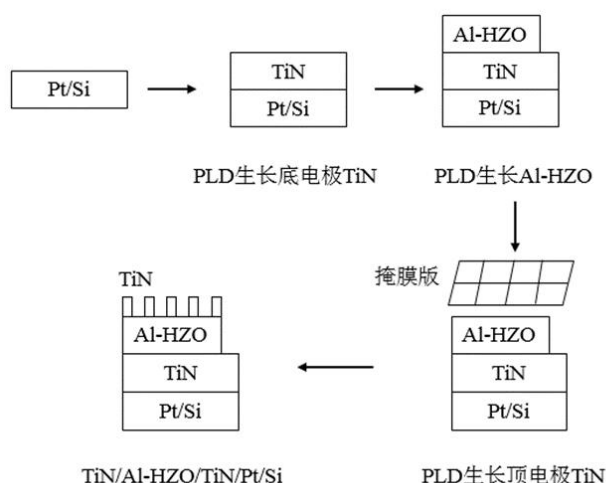


图 S1 制备 TiN/Al : $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /TiN /Pt/Si 的 MIM 结构电容器步骤

Fig. S1 Steps for the preparation of TiN/Al : $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /TiN/Pt/Si capacitor with MIM structure

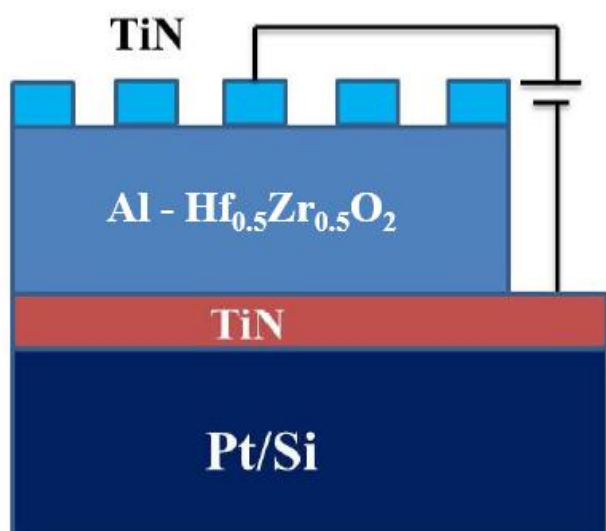


图 S2 测量 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 铁电薄膜电学性能的 MIM 结构

Fig. S2 MIM structure for measuring the electrical properties of Al-doped $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ferroelectric thin films

性能测试

对得到的薄膜器件同样也进行了 XRD 测试、绝缘性能测试、铁电性能测试和介电性能测试。

XRD 测试: 在室温环境下, 利用英国 Bede 公司生产的 Bede D1 System 多功能 XRD 仪对快速退火处理后的 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜进行 XRD 测试, 分析 Al 掺杂 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的晶型转变。

绝缘性能测试: 在室温真空环境下, 使用 Agilent4156B 高精度半导体参数分析仪对器件的 I-V 特性进行研究分析。

铁电性能测试: 采用美国 Radiant 公司 (Radiant Technologies INC) 生产的 RT2000 铁电测试仪对器件的 P-E 特性进行测试。

介电性能测试: 采用 Agilent 4294A 低频阻抗分析仪对薄膜的介电性能进行测试。