

# 铁电薄膜的制备、表征和应用

刘益民 朱建国 肖定全

(四川大学材料科学系,成都 610064)

概括介绍了铁电薄膜的发展过程,分析了不同制备方法的优缺点,指出了在制备中需要考虑的主要问题,给出了铁电薄膜基本参数、物化结构性能、物理性质等的表征方法,讨论了铁电薄膜在热释电探测、光开关、随机存取存储器等方面的应用,最后简单介绍了我国有关单位铁电薄膜的研究情况。

## Abstract

A general introduction to the history of development of ferroelectric thin films is given in this paper. We also discuss the advantage and disadvantage of different processing methods, the main problems to be considered in film preparation, the characterization of the films' basic parameters, and the applications of such films in pyroelectric sensors, optical switches, FRAM, etc. Finally the present status of researches in some institutions in China is related.

铁电材料的主要特征是具有铁电性,即其自发极化的极化强度与外加电场间具有电滞回线的关系。铁电材料的电滞回线与铁磁体的磁滞回线十分相似,但铁电与铁磁材料本质上没有任何共同之处。铁电材料除具有铁电性外,还具有压电性、热释电性、线性电光效应、非线性光学效应等,因而它们在现代电子技术和光电子技术中具有重要的应用。

过去利用铁电材料制作相关器件,大多采用体材料。随着电子器件和光电子器件微型化与集成化的发展,膜厚在微米级的铁电薄膜材料受到人们普遍的关注,已成为近年来新材料研究的热点之一。铁电薄膜材料具有独特的电学、光学、热学、声学等性能,并可望与半导体 Si 和 GaAs 等兼容,在光电子学、集成光学、微电子学等高新技术领域中有广泛的应用前景,因而引起了国际科技界、产业界、军事界及政府部门的极大关注。本文就铁电薄膜的发展、制备技术、特性表征及器件应用作一概括介绍。

## 一、铁电薄膜的发展<sup>[1,2]</sup>

第二次世界大战以后,由于军事上的需要,

钛酸钡( $BaTiO_3$ )陶瓷和锆钛酸铅 $[Pb(Ti,Zr)O_3$ , 简称 PZT] 固溶体陶瓷获得了很大的发展。几乎与陶瓷的发展同步,人们便试图制备铁电薄膜。1955年, Feldman 报道了用闪蒸法制作出微米级的  $BaTiO_3$  薄膜。这些薄膜是无定形的,需加热至  $1100^\circ C$  才能得到具有低介电常数的多晶膜。其后, Moll 和 Muller 等人通过原料颗粒依次蒸发技术,试图得到外延生长的薄膜。当加热到  $600^\circ C$  时,用此方法在 LiF 衬底上得到了几种具有简单钙钛矿结构的外延膜。1964年, Feuersanger 等人用电子束蒸发法在铂-铑衬底上生长出介电常数大于 1000 的  $BaTiO_3$  膜。但在 50 年代和 60 年代,铁电薄膜的制备和实际器件的应用均没有实质性的进展。

1969年, Takei 等人用射频磁控溅射法在氧化镁和铂衬底上外延生长出  $Bi_4Ti_3O_{12}$  薄膜,这项研究具有重要意义。因为他们所采用的射频(RF)磁控溅射技术是一项刚发展起来的先进技术,也是薄膜生长中所普遍应用的技术;生长出的薄膜材料在结构及工艺上均较  $BaTiO_3$  型材料复杂,研究过程中所遇到的问题在其后的 PZT 和掺镧改性 PZT (简称 PLZT)

膜的合成中也普遍存在。它标志着应用薄膜材料电光特性的显示器件研究的开始。但直到 70 年代末至 80 年代初,随着薄膜制备技术的发展,铁电薄膜的研究才引起人们的重视,并相继研制出了 PZT, PLZT, LiNbO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 等铁电薄膜,薄膜的介电性质、压电性质和电光性质等研究工作也随之深入开展。

80 年代以来,铁电薄膜的制备、表征和应用成了新材料研究中一个十分引人注目的热点,有关研究工作取得了长足的发展。之所以如此,主要是基于以下几个原因:第一,尽管过去还没有铁电薄膜的商品器件,但铁电薄膜在非挥发性存储器、高介电常数电容器、声表面波(SAW)器件及其他压电声学器件、电光器件、热释电探测器、集成光学元件等几个方面均具有重要的应用前景;第二,已经实现产业化的薄膜制备技术(如射频磁控溅射等)日臻成熟,所制的薄膜的宏观和微观质量有了很大提高,可以用于制备器件;第三,新的薄膜制备技术,如溶胶-凝胶(sol-gel)法、激光淀积、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)等的发展,为制备性能优良,满足器件要求的铁电薄膜创造了必要条件。到了 80 年代中期,人们利用铁电薄膜相继研制了全内反光开关(TIR)、SAW 器件、热释电单元探测器和线性阵列探测器等器件。由于解决了铁电薄膜的低温淀积技术及与 Si, GaAs 衬底的兼容技术,美国于 1987 年首次报道研制出 256 和 512 位铁电薄膜随机存取存储器(FRAM),更进一步掀起铁电薄膜研究的热潮。1989, 1990 和 1991 年,先后三次召开了国际集成铁电电子学会议。在 1990 年召开的第七届国际铁电应用会议(ISAF-7)上,铁电薄膜成了会议的主要议题。1990 年春季和 1991 年秋季美国 MRS 会议都将铁电薄膜列为会议主题之一,足见国际上对铁电薄膜研究的重视。

从国际发展趋势看,目前铁电薄膜的研究主要集中在下面几个方面:新的合成技术与淀积技术,薄膜的检测与表征技术,结构与性能的关系以及工艺与微结构关系,界面特性(包括

金属-铁电薄膜界面以及铁电薄膜与半导体兼容),新薄膜材料的研究等方面。应用研究则主要集中在如下四个方面:光电子学应用(包括电光应用、光学相位调制、光折变、集成光学等),压电应用(包括 SAW 器件、微控制器、微马达、微机械阀等),热释电应用(包括单元探测器和线列阵探测器)和铁电随机存取存储器。

## 二、铁电薄膜的制备技术<sup>[3]</sup>

铁电薄膜的制备大致可分为物理方法和化学方法两大类,也有人将其简称为“干”法和“湿”法。物理方法主要包括蒸发、直流、高频或射频溅射、离子束溅射、分子束外延等,见图 1。化学方法则包括各种化学气相沉积(CVD)、sol-gel 法等,见图 2。

目前制备铁电薄膜主要采用物理方法,不过, sol-gel 技术发展很快,这是一种很有希望的铁电薄膜制备方法。从图 1 可以看出,无论是蒸发法还是溅射法,一个发展趋势是采用多元共淀积技术制备多组元金属氧化物薄膜,如从单源到多源蒸发,从单靶到多靶磁控溅射,从单离子束到多离子束溅射等,以求实现对多组元铁电薄膜的组分和微结构的精确控制。事实上,从某种意义上讲, MBE, MOCVD 和 sol-gel 方法,也是一种共沉积技术。另一个发展趋势是,一些先进的半导体薄膜淀积技术,如分子束外延、金属有机化学气相沉积等,也被逐渐引入铁电薄膜的制备之中。第三个发展趋势是,在薄膜沉积装置上配备高精度分析检测仪器,以实现薄膜生长过程中在位分析与检测。

在铁电薄膜的合成与制备技术中,需要考虑沉积条件与组分的关系,沉积条件与微结构的关系,以及由沉积条件决定的微结构与薄膜特性之间的关系。

在铁电薄膜沉积过程中,衬底温度起着关键的作用。一般的化学方法(如 sol-gel 法)不需加热衬底,只是在薄膜制备之后进行后续热处理。物理方法一般需对衬底加热,也有不对衬底加热的,加热温度可高达 700℃。衬底温

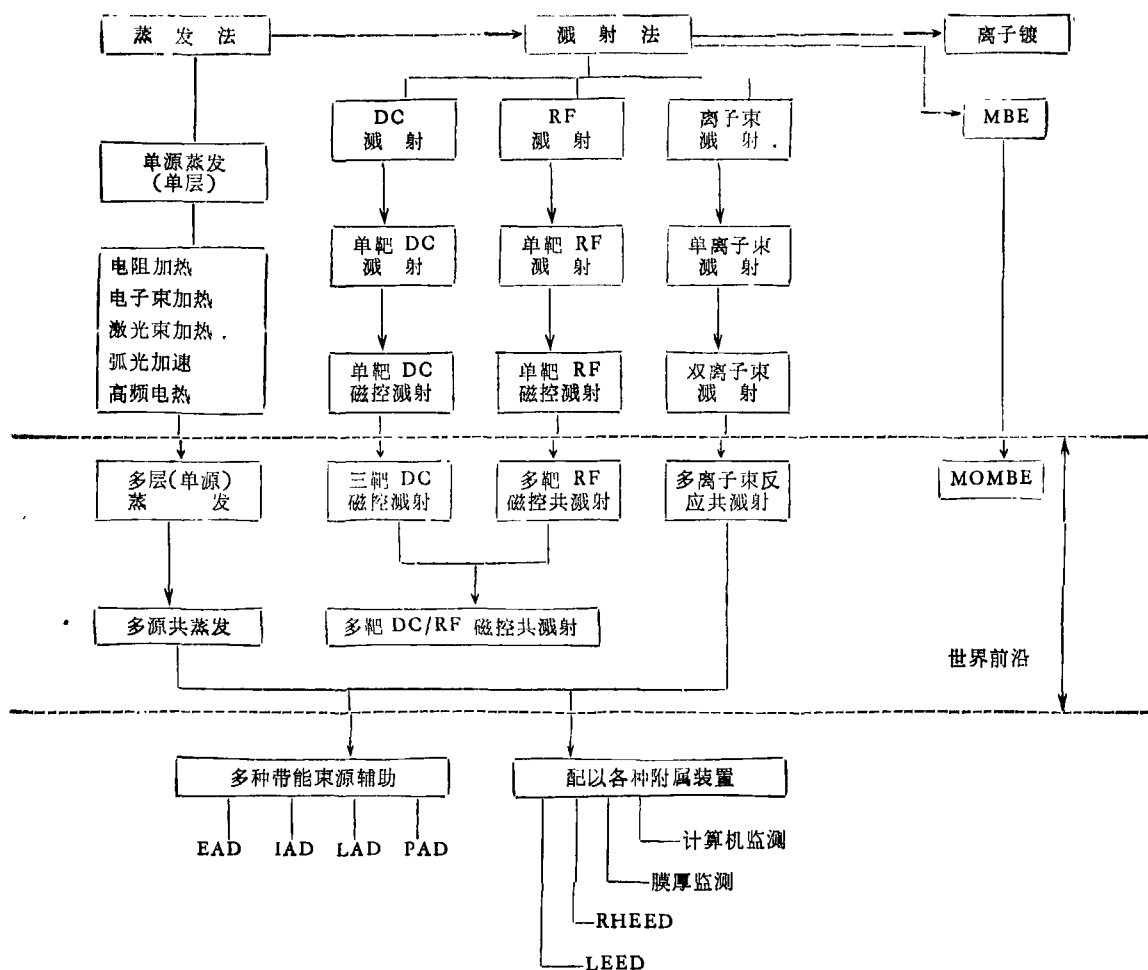


图1 铁电薄膜的制备技术(物理方法)

度直接影响铁电薄膜的结晶性能。例如，在高温衬底和未加热衬底上沉积的薄膜的结晶形态差别很大。在未加热衬底上一般生成无定形的薄膜，需在 500—800℃ 下退火方能得到晶化的多晶薄膜；在 350—700℃ 衬底上淀积的膜是晶态的，往往也需要在淀积后退火以改善薄膜性能。但对 BaTiO<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, PZT 和 PLZT 等薄膜，在高温下淀积可望直接得到择优取向或外延生长的薄膜。此外，薄膜的晶相结构在很大程度上也依赖于衬底温度。如对 PbTiO<sub>3</sub>, PZT 等铁电薄膜，在 500℃ 以下一般形成焦氯石相，500—650℃ 形成铁电相，而在更高的温度下则趋于形成非铁电相。对于许多材料，薄膜组分对于衬底温度的变化也很敏感。因此，如果对薄膜的取向和组分要求较高，薄膜的合

物理

成与制备需要在一个经优选的比较窄的温度区域内进行。

除基底温度的影响外，不同的制备方法对薄膜组分的影响各有不同。所有的铁电薄膜蒸发淀积技术都是在含氧环境下进行的，蒸发速度对于源材料的氧化非常敏感，这就增加了薄膜淀积中组分控制的难度。当采用金属靶溅射时，由于金属靶的溅射速率因表面氧化而变化，所以溅射速率也对氧分压和靶电压很敏感。若采用复合金属靶，需要极其小心地控制参数，才能得到所期望的化学计量比。另外，溅射过程中负离子的反溅也是影响组分的一个因素。采用多靶磁控共溅射，或多离子束反应共溅射方法，可以分别控制单个靶的溅射参数。这类技术提供了组分的可调性，因此可望较好地控制

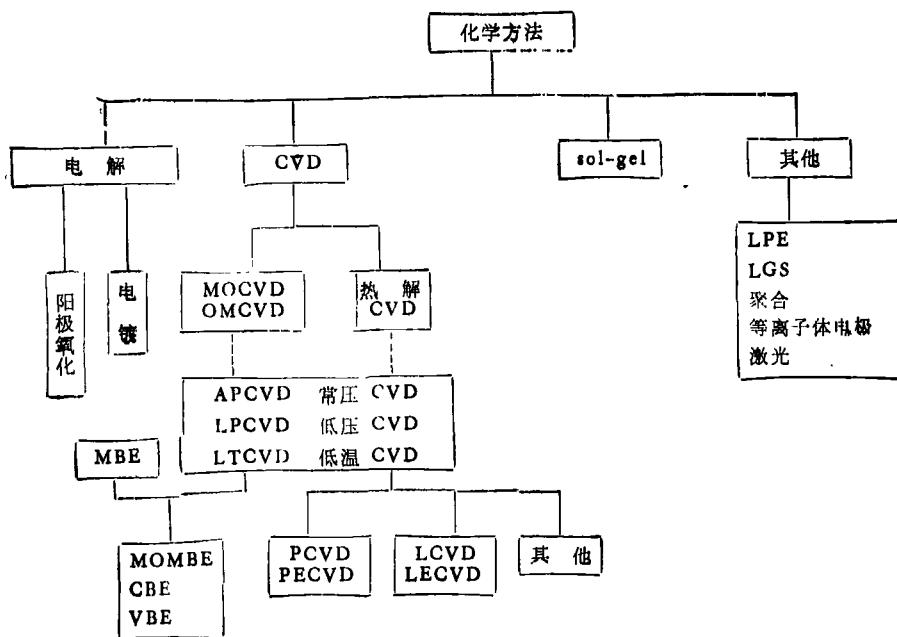


图 2 铁电薄膜的制备技术(化学方法)

薄膜组分。

组分重复性中需要考虑的另一个问题，是组分在大面积内的一致性，这是在薄膜的许多应用中都要求的。在 sol-gel 法中，衬底上被涂覆一层组分均匀的液体，因此它的组分一致性较易实现。而蒸发沉淀和溅射沉积中很多因素都可能影响组分的一致性。激光淀积中组分的一致性问题也需认真加以解决。

薄膜的微结构也随制备方法的不同而变化。利用 sol-gel 法制备铁电薄膜，其微结构主要由初始条件决定，但由于有机材料在晶化过程中的挥发造成薄膜的多孔性，所以 sol-gel 方法所面临的问题是尽量地克服多孔。蒸发淀积薄膜的微结构因沉积条件而异。晶粒取向、晶粒尺寸、多孔性等特性，都直接与衬底类型、衬底温度、组分及其他沉积条件（如沉积环境等）有关。

铁电薄膜在不同方面的应用对于薄膜材料的特性要求是不同的，因此弄清薄膜特性与其微结构的关系，进而弄清特性与薄膜沉积条件的关系，对于选择制备技术、优化沉积条件有着重要的指导作用。例如，离子轰击效应将影响薄膜的组分和取向，并使膜的应力增大，密度也

趋于增加；薄膜生长过程中界面层或晶界层附近出现低介电常数，也将影响薄膜的特性等。但沉积条件不同带来的薄膜微结构的差异是怎样表现在特性上的，目前尚不十分清楚。这方面的研究工作有待进一步开展。

如果在薄膜应用中不要求薄膜取向或外延，化学制膜方法因其沉积速度快、花费少和组分易控而表现出优势。铁电薄膜在光电、热释电、集成光学等方面的应用一般都要求薄膜高度择优取向或外延，对这种薄膜的制备，宜采用物理方法。铅基和铋基材料在高温衬底上沉积时，成分损失较为严重，因而在选择制备方法时要适当加以考虑。为了实现薄膜材料与半导体 Si, GaAs 等的兼容，要尽力实现衬底低温沉积，目前国外已有在 200℃ 下沉积铁电薄膜的报道。

### 三、铁电薄膜的特性表征<sup>[4,5]</sup>

铁电薄膜的特性表征大致可分为三个方面：基本参数表征、结构性能表征和物理性能表征，其中物理性能表征又根据薄膜的不同应用而各不相同。

### 1. 基本参数表征

薄膜的基本参数包括：厚度、组分和杂质分布等。测厚一般用干涉显微镜、椭圆偏振光测试仪、台阶仪、石英振荡器等；组分测试通常采用电子探针微区分析、俄歇能谱、X射线荧光分析、卢瑟福背散射等。为保证测量数据的精确性，同一参数可采用不同的方法进行互测比较。

### 2. 薄膜的结构性能表征

结构性能表征主要用X射线衍射(XRD)确定晶体结构与取向(包括非晶、多晶、高度取向或外延)。此外,还可用XRD测定晶格常数及晶格常数随温度的变化。用反射式高能电子衍射(RHEED)可以确定薄膜的外延生长及外延关系。用扫描电子显微镜(SEM)可分析表面形貌,并进行断面观察。用透射电子显微镜(TEM),特别是高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)可以分析薄膜的微结构,如晶界、畴界、电畴取向等。

### 3. 薄膜的物理性能表征

铁电薄膜的电学性能研究包括介电、压电、热释电、铁电性以及相关特性。其主要参数有:电阻率、介电常数以及介电温度谱和频率谱、电滞回线及其矩形性、剩余极化强度( $P_r$ )及自发极化强度( $P_s$ )、矫顽场强( $E_c$ )、介电损耗、机电耦合系数、压电系数、热释电系数、相关材料应用的品质因数等。这些参数对铁电薄膜的相关应用很重要,大都可采用特定的测量手段加以测定。

与铁电薄膜的光学性质、电光性质及非线性光学性质有关的主要参数有:折射率 $n$ 、吸收系数 $\alpha$ 、消光系数 $k$ 、禁带宽度(吸收边)、薄膜的一次和二次电光系数、非线性光学系数、二次谐波发生效率等。这些参数的测量采用类似于体材料的一些测试方法,但对电光系数和非线性光学系数的测量,由于薄膜远较体材料薄,需要加以特殊考虑。

在铁电薄膜的表征中,还需要注意薄膜的缺陷、老化、疲劳等的表征研究,此外薄膜的衬底、缓冲层以及表面和界面的研究也应引起重

视。

## 四、铁电薄膜的应用

铁电薄膜具有铁电性(开关特性)、压电性、热释电效应、电光效应、声光效应、热光效应、光折变效应、倍频效应、其他非线性光学效应等。我们可以单独利用其中一种性质制作器件,也可通过交叉耦合,综合利用两种或两种以上的性质制作器件,还可与其他材料的功能效应结合,作成集成器件。图3给出了铁电薄膜相关应用示意图<sup>[6]</sup>。

自80年代中期铁电薄膜的制备技术获得突破性进展以来,人们一直在研究铁电薄膜的实际应用。例如,人们已将锆钛酸铅(PZT)或锆钛酸铅镧(PLZT)薄膜应用于大容量电容器,非挥发性场效应晶体管(FETS)以及全内反光(TIR)开关<sup>[7]</sup>,光波导<sup>[8]</sup>,声表面波器件<sup>[9]</sup>,红外探测器<sup>[10]</sup>,二次谐波发生(SHG)和四波混频(FWM)之中。

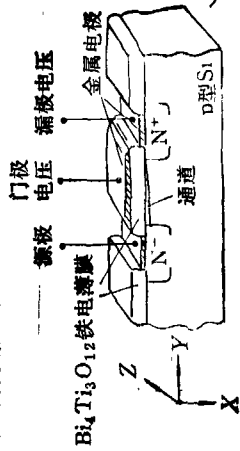
下面扼要介绍一下铁电薄膜在光电子技术和非挥发存储记忆中应用的几个例子。

### 1. 热释电红外探测器(包括单元探测器与非网格化和网格化线列阵探测器)<sup>[10]</sup>

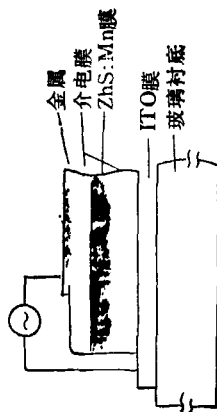
光电子技术中的一个重要方面是光的探测,特别是红外光的探测。按原理分,红外光探测有量子型和非量子型两种。前者主要利用半导体材料,如PbS, InSb, HgCdTe等,后者主要利用热释电材料。相对于量子型红外探测器、热释电红外探测器具有响应光谱宽、可室温操作等优点,因而可以满足常温下对物体进行热成像的需要。热释电薄膜相对于热释电体材料,又具有分辨率高等优点,因而是制作高性能热释电红外探测器的比较理想的材料。

图4为一种薄膜型热释电红外探测器的结构示意图。薄膜材料选用 $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x}O_3$ 系列( $x=0.05\sim 0.15$ )。采用射频磁控溅射法在(100)MgO单晶衬底上淀积一层厚 $0.2\mu m$ 的(100)取向的Pt极,再淀积 $1\sim 8\mu m$ 厚、(001)取向的PLT膜,再在其上淀积一层Ni-Cr感

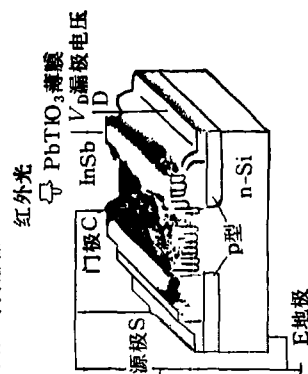
(a) 非挥发性记忆



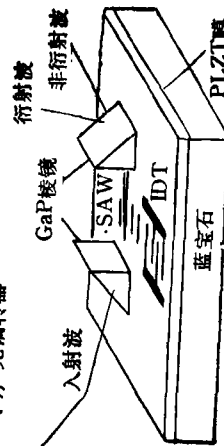
(b) AC电致发光



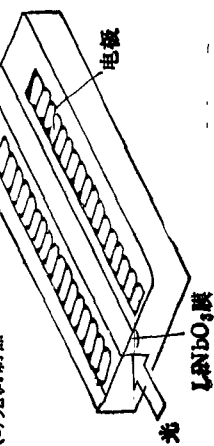
(c) 红外传感器



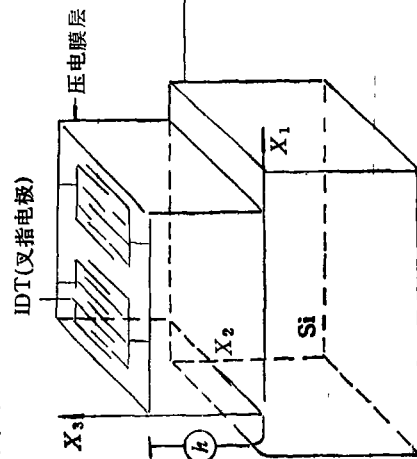
(d) 声光偏转器



(e) 光调制器



(f) 声表面波延迟线



铁电薄膜

铁电性

热释电性

声光效应

压电性

声光效应

图3 铁电薄膜的相关应用示意图

光电极。这样得到的单元探测器的探测率  $D^*$  在 500K, 带宽为 1Hz, 重复频率为 25Hz 时达  $5 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。具有高分辨率的一维或二维阵列红外探测器, 可望用于导弹的末制导, 单兵手持热象仪和一般民用红外探测之中。

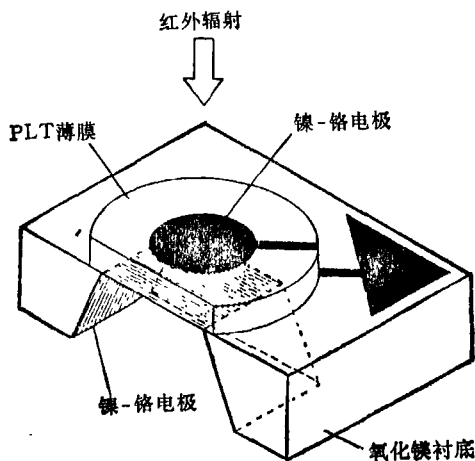


图4 薄膜型热释电红外探测器结构示意图

## 2. 全内反光开关<sup>[7]</sup>

铁电薄膜与 Si, GaAs 等半导体集成, 可应用于集成光学、光电子学、光成像等领域, 主要有集成光学电路、电光开关、空间光调制器、电致发光、二次谐波发生及其他光混频和光信号处理等。在这些方面应用的薄膜材料主要有 PZT, PLZT,  $\beta$ -BBO (偏硼酸钡), LBO (三硼酸锂) 等。

图5为全内反光(TIR)开关示意图。利用在蓝宝石衬底上外延生长的 PLZT 薄膜的电光调制特性, 做成有四条波导槽的光束

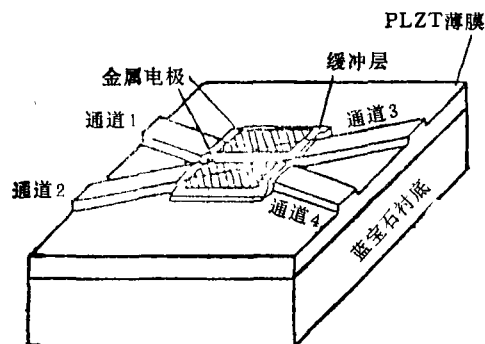


图5 全内反光开关示意图

开关。其驱动电压为 4.7V, 开关速度高于 1GHz。工作时, 当入射光从通道 1 进入, 两平行电极间的电压大于 4.7V 时, 入射导波光进入通道 4; 而当两电极间不加电压, 入射导波光进入通道 3。当入射光波长为 6328 Å 时, 这种 TIR 开关的插入损失为 7dB。当波长大于 1 μm 时, 插入损失可减小到 2dB 或更小。这种用 PLT 制作的光波导开关, 具有较大的电光效应和高稳定工作状态, 比掺 Ti 的 LiNbO<sub>3</sub> 波导器件性能优越。

## 3. 铁电薄膜随机存取存储器<sup>[11,12]</sup>

铁电薄膜随机存取存储器 (ferroelectric random access memories, 简称 FRAM) 是利用铁电材料固有的双稳态极化特性——电滞回线制备的永久性 (又称为非挥发性) 存取存储器。这种存储器可望满足计算机对高速度、高密度和永久存储器的要求。80 年代中期以来, 由于掌握了亚微米 (2000~5000 Å)、大面积 ( $\phi 50\text{mm}$  左右) 的均匀及少缺陷铁电薄膜的制备技术, 薄膜沉积温度降到 450°C 以下, 薄膜材料极化反转的工作电压在 2—5V 之间, 因而可与半导体兼容。1987 年以来, 美国的 Krysalis 公司, 日本的 NEC 公司先后推出了 16K 和 64K 的 FRAM 器件。有关专家认为, FRAM 是最近 3—5 年来最引人注目的技术之一。预计到 1995 年, FRAM 将在国际上存储器市场中占据 48% 的份额。

与传统存储器相比, FRAM 具有明显的优点, 如它具有永久存储的能力, 即断电时也能保持存储的信息, 读写周期短 (理论上可短于 1ns), 开关耐久力强 (理论上可达  $10^{13}$  读/写次数), 抗辐射损伤能力强。铁电材料的介电常数大, 故制成的存储器体积更小, 集成度也可更高。人们预计, 随着 FRAM 的发展, 铁电薄膜在微电子学中将获得更广泛的应用。

随着铁电薄膜的合成与制备技术和检测与表征技术的日臻完善, 铁电薄膜的生长机制和结构研究等知识的不断丰富, 以及新器件设计原理的出现, 铁电薄膜的压电性、热释电性、电

光特性等正在被越来越广泛地研究和应用。目前国内有一些高等学校和研究单位已开展了这方面的研究工作,所用的方法主要有射频(RF)磁控溅射,多离子束溅射,sol-gel,MOCVD等。主要研究的材料有PT,PZT,PLZT, Bi,Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>以及一些压电材料如ZnO, AlN等。四川大学发展了多离子束反应共溅射技术(MIBRES)并用以制备了PLT系列薄膜,西安交通大学用sol-gel和RF磁控溅射技术制作了钛酸铅和其他铁电薄膜,中国科学院上海硅酸盐研究所采用RF磁控溅射技术制作了PLZT铁电薄膜,华中理工大学和湖北大学则采用sol-gel方法制备了BaTiO<sub>3</sub>和PZT等铁电薄膜,南京大学和山东大学正在发展利用MOCVD方法制备铁电薄膜的技术,四川压电与声光研究所正在研究利用改进的RF磁控溅射方法制备PZT薄膜等。可以预期,我国铁电薄膜的制

备、表征和应用研究将取得较大进展。

- [1] R. A. Roy et al., *Ferroelectric Thin Films*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA Vol. 200, (1990), 141.
- [2] W. J. Takei et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 7(1969), 442.
- [3] Xiao Dingquan and Yao Xi, *Ferroelectrics*, 108(1990), 53.
- [4] M. S. Ameen et al., *Ferroelectric Thin Films*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, Vol. 200, (1990), 65.
- [5] K. Sreenivas and M. Sayer, *J. Appl. Phys.*, 64(1988), 1484.
- [6] A. Mansingh, *Ferroelectrics*, 102(1990), 69.
- [7] K. Wasa et al., *J. Lightwave Technol.*, LT-2(1984), 710.
- [8] T. Kawaguchi et al., *Appl. Opt.*, 23(1984), 2187.
- [9] H. Adachi et al., *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, 24-1 (1985), 121.
- [10] U. Takayama et al., *J. Appl. Phys.*, 61(1987), 411; 68(1988), 5868.
- [11] S. Baker, *VLSI Design*, No. 5(1988), 116.
- [12] D. Bondurant and F. Gnadinger, *IEEE Spectrum*, No. 7(1989), 30.

## 水声学中的信号处理

李启虎

(中国科学院声学研究所,北京 100080)

综述了水声学及水声信号处理的历史发展概况及它们在军事及民用方面的重要作用,介绍了与水声信号处理有关的换能器、布阵理论、波束成形理论、卡尔曼滤波、自适应滤波、目标识别、专家系统等课题,同时介绍水声信号处理中的一些现代技术,如FFT,Zoom FFT,LOFAR, DEMON及高分辨力谱分析的基本知识。

在我们人类居住的地球上,海洋的面积占70%,利用和开发海洋,长期以来就是人类社会活动的重要内容。

在人们所熟知的各种辐射形式中,以声波在海水中的传播为最佳。因为海水是电的良导体,无论是光波或电磁波在海水中传播时衰减很大,由于声波相对地来说容易传播,因此在利用和开发海洋的事业中,人们广泛地利用水声。

最早提到声音不仅存在于空气之中,而且也存在于海水之中的文献是意大利文艺复兴时期多才多艺的大师达·芬奇的一本笔记。达·

芬奇不仅留下了《最后的晚餐》、《蒙娜利沙》等不朽的传世之作,同时还是一位造船工程师。在1490年,也就是在哥伦布发现美洲大陆的前二年,他写道:“如果使船停航,将长管的一端插入水中,而将管的另一开口放在耳朵旁,则能听到远处的航船。”这实在是现代被动声呐的雏型。

水声的第一次定量测量,大约是在1827年进行的。由瑞士物理学家D. Collaton和法国数学家C. Sturm合作在日内瓦湖测量声音在淡水中的传播速度,他们通过测定闪光和水下