

集成铁电学与铁电集成薄膜¹⁾

肖定全

(四川大学材料科学系,成都 610064)

介绍了集成铁电学的基本概念,评述了当前集成铁电材料与器件研究中的主要问题,概略叙述了作者提出的铁电集成薄膜及其在多功能器件和灵巧器件上的应用。

关键词 铁电学,铁电薄膜,集成铁电体,铁电器件

Abstract

The basic concepts and present status of integrated ferroelectrics, the major research aspects which are being carried out on integrated ferroelectric materials, and devices used in microelectronics, optoelectronics, and integrated optics are introduced briefly in this paper. In addition, ferroelectric integrated thin films and their applications in multifunctional and smart devices, proposed by the author, are also reviewed.

Key words ferroelectricity, ferroelectric thin films, integrated ferroelectrics, ferroelectric devices

一、铁电薄膜研究与集成铁电学的兴起

铁电材料是指本身具有自发极化、且其自发极化的取向能随外加电场的改变而改变的材料。铁电材料的重要特征,是其电极化与外加电场之间呈类似于铁磁材料的磁滞回线那样的关系。具有铁电性、且其厚度在数十纳米到数微米的薄膜材料,叫做铁电薄膜。铁电薄膜具有一系列重要的性质,如铁电开关特性、压电效应、热释电效应、电光效应、声光效应、光折变效应、非线性光学效应等。我们可以单独利用上述诸效应制作不同的功能器件,也可以综合利用两个或两个以上的效应,通过不同效应之间的交叉耦合,制作多功能器件,还可通过铁电材料与其他材料之间的集成或复合,制作 smart (灵巧)器件或集成器件。由于薄膜制备技术的发展,铁电薄膜材料的研究正向实用化方向发展,并已成为当前国际上高技术新材料

研究中活跃的研究领域之一。有关铁电薄膜的概略介绍,本文作者已在本刊作过介绍¹⁾,这里不再重述。

铁电薄膜是介电功能材料中的一个重要部分。不过,传统的介电功能材料和器件是与半导体材料和器件并行发展的,两者之间的交叉与联系不多。尽管早在 60 年代初期就有人提出将铁电材料的开关特性用于存储器之中,但因当时研制的铁电材料的电滞回线矩形度尚不够理想,稳定性也有待解决,而且,当时制备的铁电“膜”材料的开关电压(完成电畴反转所需的矫顽场)与半导体电路的工作电压相差甚远,因而铁电存储器的研究未能深入下去。80 年代中期以来,由于薄膜制备技术的发展,扫清了制备高质量铁电薄膜的技术障碍,特别是能在较低的衬底温度下淀积高质量的外延或择优取向的薄膜,使铁电薄膜工艺技术与半导体工艺技

1) 本文是作者在第 7 届全国电介质物理学术会议(1993 年 12 月,湖北大学)上作的大会邀请报告。

术的兼容成为可能。此外,微电子、光电子和传感器等相关技术的发展,也对铁电材料提出了小型、轻量、集成等更高的要求。正是在这种研究背景下,传统的半导体材料与陶瓷材料相结合而形成的交叉学科——集成铁电学(integrated ferroelectrics)出现了,并由此使铁电材料及压电铁电器件的研究和开发出现了两个重要的变化:一是由单晶器件向薄膜器件发展;二是由分立器件向集成化器件发展,而在这种集成化器件中,铁电薄膜已成为硅或砷化镓集成电路中的一个集成部分。

集成铁电学问世以后,立即在世界范围内引起了广泛的关注。自1989年以来,每年轮流在美国东、西部召开一次集成铁电学国际讨论会(International Symposium on Integrated Ferroelectrics,(简称为ISIF)。1994年3月将召开第六届ISIF会议。ISIF的主要议题是讨论铁电薄膜的制备、表征与应用,特别是与半导体的工艺兼容技术,以及铁电薄膜与半导体芯片集成后的器件应用。1992年,新创刊一个国际性学术杂志,杂志名称就是集成铁电体(integrated ferroelectrics)。在近年美国材料研究会(MRS)召开的春、秋季会议上,也多次辟专题讨论这一主题,足见国际上对这一研究领域的重视。

二、集成铁电学主要内容^[2-4]

1. 集成铁电学的含义

根据集成铁电学创始人之一的J.F.Scott和C.A. Poz de Araujo的定义,集成铁电学是研究铁电薄膜与半导体芯片实现直接接触时,在发生可控制的相互作用过程中所涉及的一系列科学技术问题。目前,这一概念已被科技界广泛接受。

2. 集成铁电器件

由集成铁电学的定义可知,集成铁电器件的基本结构是:

半导体芯片(衬底)加铁电薄膜(元件)。其中作为衬底的半导体集成电路芯片,提供必要

的控制、放大、传送、反馈等微电子学的功能;而作为多功能介电材料的铁电薄膜,与集成电路中特定的晶体管集成,并根据集成铁电器件的总的要求,通过铁电、压电、介电、热释电、电光、或非线性光学等效应,起存储、转换、调制、开关、传感或其他功能作用。

半导体集成电路芯片直接与铁电薄膜相结合,构成了一系列新的功能器件。具有代表性的几种集成铁电器件及其对材料的要求列在表1之中。表1给出了铁电随机存取存储器(FRAM)、高容量动态随机存取存储器(DRAM)、薄膜电容器和微型压电驱动器四种器件。其中,FRAM是一种非挥发性的存储器,目前,4K和16K的FRAM在国外已有商品出售,64K的FRAM基础试验已完成,正在进行商品评估,预计256K的FRAM也可能不久将有产品销售。除了这些器件外,集成铁电器件还有铁电场效应晶体管(FETs),声表面波器件等多种,在此不一一列举了。在这些器件中,有的已经商品化,有的不久将商品化。也就是说,在不久的将来,将有一大批集成铁电器件面世,这既是近年来铁电材料与器件研究的一个巨大推动力,也是铁电学发展到一个新阶段的重要标志。

集成铁电学的兴起和集成铁电器件的出现,也给我们一个重要启示,即传统的学科之间的交叉和互补,将有可能出现新兴的、颇具生命力的学科,这无疑对某些传统学科的改造具有借鉴意义。

3. 光电子学器件和集成光学器件

与集成铁电器件密切相关的是铁电薄膜光电子器件和集成光学器件,这些器件包括:利用薄膜的热释电效应制作的红外热释电单元探测器及网格化、非网格化阵列探测器;利用电光效应制作的光开关、光波导、光偏转器和光调制器;利用声光效应制作的声光偏转器;利用光折变效应制作的空间光调制器;利用非线性光学效应,特别是二次谐波效应(SHG)制作的薄膜型光学倍频器,等等。在这些器件中,也有的可以直接与半导体集成电路芯片集成,半导体

表 1 几种有代表性的集成铁电器件

器件名称	对材料的要求	首选材料	薄膜厚度 (μm)	制备与加工中的关键技术
铁电随机存储器 (非挥发性存储器) (FRAM)	(1) 剩余极化大 (2) 矫顽场低 (3) 耐疲劳性好 (4) $D-E$ 回线矩形度高	锆钛酸铅 钛酸铋	0.1—0.3	(1) 与硅技术兼容 (2) 电极材料的选择 (3) 阻挡层材料的选择 (4) 光刻
高容量动态随机存取存储器 (DRAM)	(1) 介电常数大 (2) 耐击穿场强高	钛酸钡 锆钛酸铅 钛酸锶钡	0.2—0.5	(1) 与硅技术兼容 (2) 在非平整表面上沉积均匀薄膜 (3) 电极材料的选择 (4) 光刻
薄膜电容器	(1) 介电常数大 (2) 介电损耗小 (3) 介电性随温度变化小 (4) 耐击穿场强高	锆钛酸铅 钛酸锶钡 铌镁酸铅	0.1—0.5	(1) 与衬底材料兼容 (2) 电极材料的选择 (3) 光刻
微型压电驱动器	(1) 压电系数大 (2) 机械损耗小	锆钛酸铅	1—10	(1) 与衬底材料的兼容 (2) 器件结构设计 (3) 光刻

表 2 几种有代表性的铁电薄膜光电子学器件和集成光学器件

器件名称	对材料的要求	首选材料	薄膜厚度 (μm)	制备加工中的关键技术
热释电红外单元探测器与阵列探测器	(1) 热释电系数大 (2) 介电常数低 (3) 介电损耗小 (4) 电阻率高	(1) 钛酸铅 (2) 钛酸铅钡 (3) 钽铌酸钾	1—5	(1) 外延或高度择优取向薄膜的制备 (2) 与衬底材料的兼容 (3) 适于半导体硅工艺的微细加工 (4) 光刻
光波导	电光系数大	(1) 铌酸锂 (2) 铌酸钾 (3) 锆钛酸铅钡 (4) 铌酸锶钡	0.2—2.0	(1) 外延薄膜生长 (2) 薄膜表面平滑、光洁 (3) 与衬底材料的兼容 (4) 光刻
空间光调制器	光折变性能好	锆钛酸铅钡	0.5—5.0	(1) 器件设计 (2) 与衬底材料的兼容 (3) 光刻
光学倍频器	(1) 非线性光学系数大 (2) SHG 系数大	(1) 铌酸锂 (2) 铌酸钾 (3) 偏硼酸钡 (4) 三硼酸锂	0.2—2.0	(1) 薄膜的外延生长 (2) 薄膜光学质量好 (3) 光刻

集成电路芯片提供必要的微电子学功能。除了上述这些应用外，近年来还开发了若干新型铁电薄膜型光电子学器件，如铁电光学图象比较仪、可擦重写铁电光盘 (ferroelectric optical disc, 简记为 FOD), 等等。表 2 给出了几种铁电薄膜光电子学和集成光学器件以及这些器件对材料的要求。

4. 相关的铁电薄膜材料

物理

由表 1 和表 2 可知，在集成铁电器件，以及铁电薄膜光电子学和集成光学器件中使用的薄膜材料，主要有两大类：一类是锆钛酸铅钡 (PLZT) 系，包括钛酸铅 (PT)、钛酸铅钡 (PLT)、锆钛酸铅 (PZT) 等；另一类是铌酸盐、硼酸盐系，包括铌酸锂、铌酸钾、三硼酸锂、偏硼酸钡等。这一类材料主要用于集成光学器件之中。

5. 当前需要进一步解决的主要问题

由铁电薄膜与硅半导体集成技术相结合而发展起来的集成铁电学及相关集成铁电器件,已成为铁电学研究中最活跃的领域之一,亦已成为信息科学技术中的研究内容之一,受到了材料物理、凝聚态物理、陶瓷学、微电子学和信息科学等领域中众多科学家的关注。要进一步发展集成铁电学,当前需进一步解决如下一些问题:

(1) 进一步完善在硅和砷化镓等芯片衬底上低温原位制备高质量铁电薄膜的技术;

(2) 寻求更优质的铁电薄膜材料。在1992年国际集成铁电体讨论会议上,美国 Colorado 大学物理系的 J.F. Scott 教授等人宣布研制成功一种比锆钛酸铅(PZT)更好的铁电材料,该材料在开关 10^{12} 次后剩余极化几乎不变,迄今为止,这种新材料尚未公开。

(3) 电极材料的研究值得重视。表1中所列几种集成铁电器件中,其关键技术都有电极材料的选择。最近的研究表明,电极材料可能是影响器件应用及失效的重要因素,应从结构、热学性能、稳定性、材料的功函数、电极材料与膜材料的匹配等方面,去寻找合适的电极材料。一些陶瓷材料,如 YBCO 陶瓷膜和 LaSrCoO 陶瓷膜可能是候选的电极材料。事实上,超导薄膜与铁电薄膜的集成已经引起人们的注意,在有的国际会议上,已把这方面的研究列入大会征文主题之中;

(4) 应当重视集成铁电器件应用基础研究,包括器件物理、器件设计和新的原理探索等;

(5) 集成铁电器件的产品开发和商用产品的综合评价。

三、铁电集成薄膜

前面已经指出,随着铁电薄膜的发展而兴起的集成铁电学,是研究铁电薄膜与半导体集成电路芯片直接接触时,在发生可控制的相互作用过程中所涉及到的科学技术问题。但铁

电材料和其他相关功能材料都具有交叉耦合效应^[5-6],即在这些材料中,会出现弹(声)-热-电-磁-光等物理场之间的相互作用和相互耦合。这些相互作用和相互耦合,在“体”材料中,已作过较为深入的研究,并在此基础上发展了“晶体物理学”的学科分支,开发了一大批功能性器件。随着铁电薄膜的发展,我们自然会联想到,在薄膜材料中,这些不同物理场之间的相互作用和相互耦合是怎样进行的?会出现什么新的现象或效应?能用来制作哪些功能性器件?

正是基于这样的考虑,我们最近提出了铁电集成薄膜(ferroelectric integrated thin films)的研究方向,并很快得到了国际上同行的认可^[7]。所谓铁电集成薄膜,是指将铁电薄膜与相关功能薄膜(如压电薄膜、非线性光学薄膜等)集成在一起,基于这些薄膜中弹(声)-热-电-磁-光场之间的交叉耦合效应或非线性效应,制作多功能器件或灵巧(smart)器件。当然,这种铁电集成薄膜还可进一步与半导体集成电路衬底进行二次集成,以制备更“灵巧”(very smart)的多功能器件。

显然,这里所指的铁电集成薄膜与集成铁电学是两个完全不同的概念。铁电集成薄膜研究的科学意义在于,研究铁电薄膜及相关功能薄膜集成后的交叉耦合效应和非线性效应;其技术意义在于,发展用于微电子学和光电子学之中的多功能薄膜器件和灵巧薄膜器件。

图1和图2分别给出了可能制备的透射式和反射式薄膜光学倍频器和空间光调器原理图^[8]。已有文献报道^[9,10],铁电薄膜(PLZT)具有很强的二次谐波发生特性。可以相信,在三硼酸锂(LBO)薄膜和偏硼酸钡(β -BBO)薄膜中也具有二次谐波发生性能。假如这些薄膜与压电薄膜(如 ZnO)集成在一起,就可以用作光学倍频器及空间光调制器。如图1所示,利用叉指电极可以激发 ZnO 压电薄膜的声表面波。当入射光通过 PLZT (或 LBO, β -BBO) 薄膜后,光的频率将发生改变,变为二倍于入射光频率的倍频光,而这种倍频光通过声表面波传播区,由于声光调制,倍频光的方向将发生

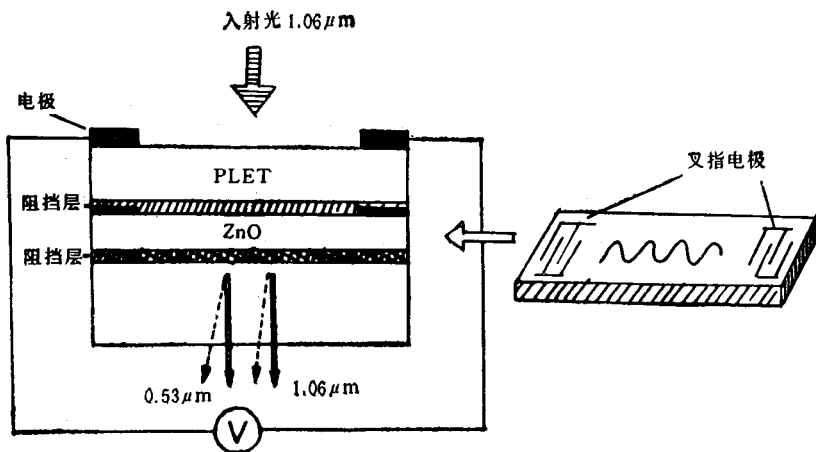


图1 透射式铁电集成薄膜空间光调制器原理图(右边插图给出了一种可能的电极配置方式)

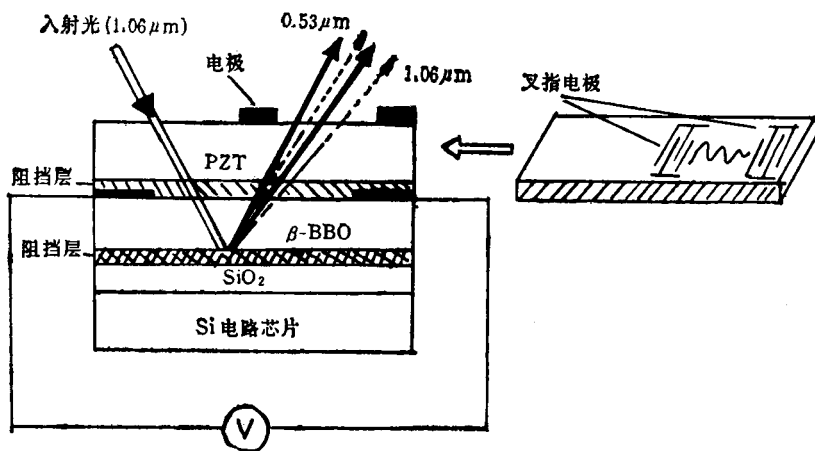


图2 反射式铁电集成薄膜空间光调制器原理图(右边插图中给出了一种可能的电极配置方式)

变化(声光衍射)。这样,该铁电集成薄膜就能起到倍频和声光调制的作用。图2与图1的不同之处在于,反射的倍频光再通过声表面波传播区。显然,在具体的器件设计中,需要特别注意铁电薄膜及相关功能薄膜的组态与几何结构,不同作用的电极的配置,阻挡层和界面的影响,以及有关的边界条件,并需计算或估算所要求的物理效应的大小。多层薄膜的制备工艺亦需给以重视。近期发展起来的脉冲激光闪蒸(Pulsed Laser Ablation, 简称为PLA),可能是一种较好的制备铁电薄膜的方法。

随着铁电薄膜的研究和发展,一个新兴的交叉学科——集成铁电学已经引起了人们极大的关注,一大批集成铁电器件、铁电薄膜光电子器件和集成光学器件正不断地研制出来,并

逐步实现商品化。一些新的研究方向正在不断出现。铁电集成薄膜,以及由这类薄膜发展起来的多功能器件和灵巧型器件,就是可能的新的研究方向之一。

- [1] 刘益民、朱建国、肖定全,物理,21-11(1992),671.
- [2] J.F.Scott and C.A. Paz de Araujo, *Science*, 246 (1989), 1400.
- [3] S.L. Swartz and V.E. Wood, *Condensed Matter News*, 1-3(1992),4.
- [4] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo and L.D. McMillian, *Condensed Matter News*, 1-3(1992), 16.
- [5] J.F.Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Press, U.K., (1957).
- [6] 肖定全、王民,晶体物理学,四川大学出版社,(1989).
- [7] D.Q. Xiao, J.G. Zhu and Z.H. Qian, Presented at the 8th International Meeting on Ferroelectricity, Gainsburg, M.D. USA, 8-13 Aug.1993; Accepted for Publication in *Ferroelectrics*.
- [8] 肖定全、朱建国、钱正洪,中国专利,93239048·X,

(1993).
[9] L.L. Boyer et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7 (1989), 1999.

[10] L.L. Boyer, A.Y. Wu and J.R. McNeil, eds. E. R. Myers and A.I. Kingon, *Proc. of mat. Res. Soc. Symp.*, 200(1990), 97.

量子围栏——扫描隧道显微术的又一杰作

蒋平 梁励芬 董树忠

(复旦大学李政道物理学综合实验室,应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

介绍了一项扫描隧道显微术的最新成就。用扫描隧道显微镜操纵吸附在 Cu(111) 表面的铁原子,形成由 48 个铁原子组成的空心围栏,这一量子围栏能将所包围的表面态电子禁锢在其内部,从而可以用 STM 与 STS 同时研究禁锢电子的状态密度对空间和能量的分布。预期这一成果将在许多方面促进今后研究工作的进展。

关键词 量子围栏,表面态,态密度,扫描隧道显微术

Abstract

A recent development in building quantum corrals on Cu(111) surface by using adatom sliding technique is briefly reviewed. A circular enclosure of 48 Fe adatoms on Cu(111) surface was built by M. Crommie et al. last year. The electronic structure of surface state electrons confined in such "Quantum Corrals" was studied with STM and STS. It was demonstrated that quantum states of the corrals could be resolved both spatially and spectroscopically. This new technique has opened up a long list of experimental opportunities to the researchers.

Key words quantum corral, surface state, density of states, scanning tunneling microscopy

扫描隧道显微术 (STM) 是一项使其创始人荣获诺贝尔物理学奖的重大成就。从一开始, STM 就成为表面科学强有力的研究手段。短短十多年来,从确定表面形貌到操纵表面原子, STM 已在许多方面发挥了巨大作用。近年来其应用更扩大到化学、生物学等其他范围,日益为科学界所瞩目。最近的一项发展又一次引起学术界的轰动,很可能由此开拓出一个全新的研究领域,显示出这一重要技术的勃勃生机。

1993 年 5 月份,位于美国加州圣荷塞阿玛丹的 IBM 研究中心的 M. Crommie 等人,在液氮温度用电子束将 0.005 单层的铁原子蒸发到清洁的 Cu(111) 表面,然后用扫描隧道显微镜操纵这些铁原子,使它们排成一个由 48 个原子组成的圈。圆圈的平均半径为 71.3 \AA , 相邻

铁原子之间的距离平均为 9.5 \AA , 因而估计每个铁原子都处在 Cu(111) 表面的空位,这样一个原子圈的作用非同小可,虽然由分立原子组成而并不连续,却能够围住圈内处于 Cu 表面的电子,从而引发出一系列引人入胜的结果。现在人们将这一铁原子圈称为量子围栏^[1]。

贵金属 Cu, Ag, Au 的电子结构有一个共同的特点,就是在(111)表面存在表面电子态,其费米能量恰好位于体能带结构沿 Γ -L (沿 [111] 方向)的禁带之中。因此处于此表面态的电子既由于功函数的束缚不能逸入真空,又由于体能带的限制而不能深入体内,便形成只能在平行于表面方向运动的二维电子气,类似于调制掺杂的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 界面。这些表面态电子的运动会受到表面台阶、吸附原子等