

薄膜物理及其应用讲座

第六讲 铁电薄膜的物理性能和应用¹⁾

肖定全

(四川大学材料科学系,成都 610064)

摘要 铁电薄膜材料与器件是近年来高新技术研究的前沿和热点之一。文章概括介绍了铁电薄膜研究的现状,铁电薄膜的物理性能及其表征,铁电薄膜在微电子、光电子和集成光学等领域中的应用,并指出了当前铁电薄膜材料与器件研究中需要着重解决的一些问题。

关键词 铁电体,铁电薄膜,集成铁电学,物性表征

Abstract The research on ferroelectric thin films and their applications is one of the frontiers in high technology development. The current status, the characterization of physical properties, and the applications of ferroelectric thin films in microelectronics, photoelectronics and integrated optics are reviewed, and some problems in materials research, processing and device design are outlined in this paper.

Key words ferroelectrics, ferroelectric thin films, integrated ferroelectrics, characterization of physical properties

1 铁电薄膜——高新技术研究的前沿与热点之一

大家知道,自70年代以来,薄膜材料、薄膜科学与薄膜技术一直是高新技术研究中最活跃的研究领域之一,并已取得了突飞猛进的进展。薄膜材料与薄膜技术属于交叉学科,其发展几乎涉及所有的前沿学科,其应用与推广渗透到了各相关技术领域。正是由于薄膜材料和薄膜技术的发展,才极大地促进了微电子技术、光电子技术、计算机技术、信息技术、传感器技术、航空航天技术和激光技术的发展,也为能源、机械、交通等工业部门和现代军事国防部门提供了一大批高技术新材料和器件。可以毫不夸张地说,经过近20年薄膜材料、薄膜技术和薄膜制品的发展,已经形成了一个“腾飞的高技术产业”。

铁电薄膜是一类重要的薄膜材料,是目前高新技术研究的前沿和热点之一。究其原因,可以概括为三条。一是铁电薄膜具有一系列重要的特性,如介电性、铁电开关效应、压电效应、热释电效应、电光效应、声光效应、光折变效应和非线性光学效应,我们可以单独利用上述诸效应制作不同的功能器件,也可综合利用两个或两个以上的效应,制作多功能器件、集成器件或机敏(Smart)器件。二是自80年代中期以来,由于薄膜制备技术的发展,基本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术的兼容成为可能,并且使传统的电介质材料、器件与物理和半导体材料、器件与物理相结合,形

1) 国家“863”高技术计划资助项目。
1995年2月10日收到初稿,1995年3月20日收到修改稿。

成了一个新兴的学科分支——集成铁电学。三是微电子技术、光电子技术和传感器技术等的发展,对铁电材料提出了小型、轻量、可集成等更高的要求,从而使一大批新型铁电薄膜器件(或器件原型)不断涌现出来。因此,铁电薄膜和集成铁电器件在世界范围内引起了科技工作者、产业部门、甚至政府部门的关注。美国材料研究学会(MRS)年会近年已连续四次召开铁电薄膜讨论会,这是不多见的,足以看出国际上对这一研究领域的重视。

本文作者已对有关铁电薄膜的发展、主要制备技术、特性表征和部分应用等方面内容作过介绍^[1],并对集成铁电学的主要内容,集成铁电器件和相关材料,以及铁电集成薄膜作了专门阐述^[2]。本文侧重于介绍铁电薄膜的物理性质及其表征,铁电薄膜的应用分类,铁电器件的市场前景,以及当前需要着重解决的一些问题。

2 铁电薄膜的物理性能及其表征

2.1 物化结构性能表征^[3]

薄膜的物化结构性能表征主要包括三个方面:(1)薄膜的组分、组分沿薄膜表面和纵向的分布,以及薄膜中各组元的化学价态;(2)薄膜的结晶学性能,包括晶体结构与取向,晶格常数及其随温度的变化,外延生长及外延关系;(3)薄膜的形貌与显微结构,包括晶界、畴界和电畴取向等。

2.1.1 组分及价态分析

分析薄膜的组分及组分的分布,大多采用能谱技术。通常采用的能谱技术,有基于电子的能谱,如电子探针微区分析(EPMA)、X射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES),以及基于质子的能谱,如二次离子质谱(SIMS)、卢瑟福背散射谱(RBS)等。通过这些能谱技术,不仅可以对薄膜的成分进行定性或定量的分析,还可对薄膜的成分(包括杂质)进行微区分析、表面均匀性分析和断面(纵向)均匀性分析。

EPMA、XPS、AES、SIMS和RBS等分析技术,大多有专著论述,我们在此不再赘述。所

需注意的是,在上述分析方法中,有的定量分析精度高,有的则不然,在实际工作中,往往需要采用两种或两种以上的方法作对比分析,以期获得可靠的分析结果;还需注意上述分析方法一般都是在薄膜淀积完了以后进行,要实现在制备过程中的原位(又叫在线)分析,往往需要昂贵的设备,如利用分子束外延(MBE)技术制备化合物半导体薄膜时,在MBE装置上配以质谱仪,即可在生长过程中对薄膜的成分进行原位分析。近来有人报道,在利用射频磁控溅射法制备锆钛酸铅镧(PLZT)铁电薄膜的过程中,利用薄膜淀积室内蒸气的发射光谱,由谱线的位置和谱峰的强度,可以确定PLZT薄膜中各组元的相对含量。

值得一提的是,利用XPS谱给出的结合能的关系,还可以分析薄膜中各组元的化学价态。我们最近采用XPS技术,结合AES和EPMA技术,分析了钛酸铅镧(PLT)铁电薄膜表面和“体”内的组分和各组分的化学价态,得出了含铅薄膜表面富铅的化学吸附方式,从本质上解释了不同制备工艺制备的含铅铁电薄膜表面富铅的本征特性,其实验研究方法和分析问题的思路,可供参考^[4]。

2.1.2 结晶学性能分析

铁电薄膜的结晶学性能分析的内容包括:相分析,如是单相还是复相,是钙钛矿相还是焦绿石相,是非晶、多晶还是单晶,晶格常数及其随温度的变化等;取向分析,即分析多晶铁电薄膜是随机取向,还是沿某些特定的晶轴方向有选择地取向;如需要制备单晶薄膜,首先要确定薄膜是否是单晶结构,并确定薄膜与衬底之间的外延取向关系。

结晶学性能分析采用的主要技术是衍射技术,包括X射线衍射(XRD)和电子衍射,特别是反射式高能电子衍射(RHEED)。有关XRD和RHEED分析技术,已有不少教材和专著予以介绍,有兴趣的读者可参阅相关资料。

在进行结晶学性能分析时,需要注意:薄膜的结晶学参数,往往不同于相应体材料的参数;判定多晶薄膜的主相和次相,特别是判定未

知相时,要由一组衍射谱去分析,且需与标准衍射图谱中相应衍射面的衍射强度进行比较;要判定单晶薄膜,需结合 XRD 和 RHEED,给出相应的外延关系。

2.1.3 形貌与微结构分析

铁电薄膜的形貌和微结构研究,无论是对铁电薄膜的性能分析还是器件应用,都是相当重要的。例如,铁电薄膜的疲劳和老化性能往往与微结构有密切的关系;当铁电薄膜用于随机存取存储器 (FRAM) 时,尽管不要求外延薄膜,但要求铁电薄膜的缺陷尽可能少,因为铁电薄膜的缺陷将严重影响薄膜的极化反转过程,也会大大降低薄膜的击穿电场强度;当利用铁电薄膜的光学性能制作光学器件时,则要求外延薄膜,因为多晶铁电薄膜的晶粒及晶粒边界,有可能成为光的散射中心。

铁电薄膜的形貌和微结构研究的内容很丰富,其中包括:表面与断面的形貌、晶粒尺寸、晶粒边界、多晶薄膜晶粒内或单晶薄膜中的电畴及其取向;薄膜的缺陷,如点缺陷、位错、孪晶、镶嵌、微裂纹;界面状况分析,如晶格失配、界面原子的互扩散等。

研究形貌与微结构的基本技术是电子显微技术,如采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 或高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 等进行观察。文献[5,6]分别给出了利用 SEM 和 TEM,HRTEM 研究铁电薄膜的形貌和微结构的一些实例。也有的研究者利用其他显微技术(如采用原子力显微镜,简称为 AFM)来分析铁电薄膜的形貌。

2.2 铁电薄膜的电学性能及其表征

作为一类铁电材料,铁电薄膜电学性能研究的内容与一般铁电材料的相同,相应的名词、术语的含义^[7]也一样,只是考虑到薄膜材料的特殊性,研究的方法和技术有所不同^[8]。

铁电薄膜的电学性能主要指其介电性、压电性、热释电性和铁电性,主要的电学参数有电阻率(或电导率)、介电常数、介电损耗、介电常数随温度的变化(介电温谱)、介电常数随频率的变化(介电频谱)、电滞回线及其矩形度、自发

极化强度 (P_s)、剩余极化强度 (P_r)、矫顽电场强度 (E_c)、机电耦合系数、压电系数、热释电系数、相关材料应用时的品质因数等。

铁电薄膜的介电性能(包括介电常数、介电损耗、介电温谱和介电频谱)大多采用阻抗分析仪(如惠普公司生产的阻抗分析仪)进行测试和表征。美国 Radiant Technology Inc. 近年专门设计推出了 RT6000 系列(如 RT66A)铁电电滞回线商品型测试仪,用以测量铁电薄膜的铁电性,既方便,又实用,但价格比较昂贵。该测试仪不仅可给出铁电薄膜电滞回线的形状,还可同时给出自发极化 (P_s)、正负剩余极化 ($\pm P_r$)、正负矫顽场 ($\pm E_c$) 和电阻率(或电导率)的数值。利用在铁电薄膜表面上制作叉指电极对以激励和检测声表面波,并根据叉指电极对的斯密斯阻抗特性曲线,可以计算铁电薄膜的机电耦合系数,从而了解薄膜的压电特性^[9]。不过,这种测试铁电薄膜压电特性的方法所要求的工艺条件较高,也较复杂。表征铁电薄膜热释电性能的主要参数是热释电系数,通过测试薄膜在调制入射光束或改变辐照温度时的热释电电流,计算出薄膜的热释电系数^[10]。

2.3 铁电薄膜光学性能的表征

铁电薄膜的光学性能主要包括光学常数、电光系数和二次谐波发生 (SHG) 系数。

2.3.1 光学常数的测定

通常采用光谱仪(如 Perkin Elmer 300 型光谱仪)来测试铁电薄膜的光学透射谱,特别是在紫外到近红外波段 (200nm—2.5 μ m) 的光学透射谱,然后根据透射谱来计算薄膜的光学常数。由于测得的透射谱是入射的单色光在空气与薄膜、薄膜与衬底,以及衬底与空气等界面经多次反射、折射后,入射光的透过率(或出射光的强度)与波长的关系,所以,该透射谱中包含了薄膜在所测波段内的光学常数的信息。利用文献[11]给出的方法,由透射谱中邻近的干涉振荡峰极值所在的波长,可以计算出薄膜的厚度、折射率 n 、消光系数 k 和吸收系数 α 。我们利用此方法并予以简化,计算了 ZnO 薄膜的光学常数^[12],此外,还分别选择 Al₂O₃ 和 Si 晶片

作为衬底,制备了 (Pb,La)TiO₃ 铁电薄膜,测定了薄膜从紫外到远红外波段 (200nm—52.6 μm) 的光学透射谱,计算了薄膜在紫外到近红外波段的 n, κ, α 与波长的关系,获得了薄膜在远红外波段与晶格振动有关的吸收峰的信息^[13]。

2.3.2 电光系数的测定

铁电薄膜都具有电光效应。通常采用测量入射光在通过施加电场的材料后引起的位相延迟的改变来计算材料的电光系数,即

$$\Delta(\Delta n) = \lambda_0 \Delta\phi / 2\pi d, \quad (1)$$

式中 $\Delta\phi$ 是入射光通过电光材料后引起的位相延迟的改变量, d 是材料在通光方向上的厚度, λ_0 是入射光的波长(通常选用 He-Ne 激光,故 $\lambda_0 = 0.633\mu\text{m}$), $\Delta(\Delta n)$ 是由于施加电场后引起的材料双折射的改变量。由 $\Delta(\Delta n)$ 可计算材料的电光系数。对一次电光效应,有

$$\Delta(\Delta n) = -\frac{1}{2} n^3 r E, \quad (2)$$

对二次电光效应,有

$$\Delta(\Delta n) = -\frac{1}{2} n^3 R E^2, \quad (3)$$

在(2)式和(3)式中, E 为施加的外电场强度, n 为材料的折射率, r 和 R 分别是一次(线性)和二次电光系数。

由于入射光通过铁电薄膜的光程很小,所以由双折射的改变所引起的位相延迟改变量很小,测试时应予以特别注意。文献[14,15]中给出的测试系统可供借鉴。中国科学院上海硅酸盐研究所罗维根、丁爱丽研究组开展了利用磁光法测定铁电薄膜电光系数的研究,建立了相应的测试系统,可以进行铁电薄膜电光系数的测定。

2.3.3 二次谐波发生 (SHG) 的测定^[16,17]

所谓二次谐波发生 (SHG),是指入射到介质中的光波与介质发生相互作用后,产生倍频光,从而使入射光的频率增加一倍的现象。铁电薄膜也可用作二次谐波发生。测试铁电薄膜的二次谐波发生可以直接通过测试倍频光的强度来进行。根据淀积铁电薄膜的衬底是否透

明,可以分别选用透射式(适用于透明衬底)或反射式(适用于非透明衬底)的方法。所测出的二次谐波的强度 $I^{(2\omega)}$ 与在薄膜上所施加的电场强度间呈明显的二次函数关系。当外加电场强度等于零时,测得的二次谐波强度就是零场(又叫本征)二次谐波发生。

3 铁电薄膜的应用^[1,2,18-20]

自铁电薄膜的制备技术在 80 年代中期获得突破性进展以来,人们一直致力于研究铁电薄膜在微电子技术、光电子技术和集成光学中的应用。已经提出或制备了一大批相关器件。表 1 给出了铁电薄膜按相应的物理效应的应用分类。

表 1 铁电薄膜按物理效应的应用分类

铁电薄膜的物理效应	主要应用示例
介电性	薄膜陶瓷电容器,与硅太阳能电池集成的储能电容器,动态随机存取存储器(DRAM),微波器件(谐振器、探测器、波导),AC 电致发光器件,薄膜传感器
压电性	声表面波(SAW)器件,微型压电驱动器,微型压电马达
热释电性	热释电探测器及探测器阵列
铁电性	铁电随机存取存储器(FRAM),铁电激光光盘,铁电神经网络元件,铁电记录信用卡
电光效应	全内反光开关,光波导,光偏转器,空间光调制器,光记忆与显示器
声光效应	声光偏转器
光折变效应	空间光调制器
非线性光学效应	光学倍频器(二次谐波发生)

表 1 中列出的铁电薄膜的应用,有的已开发成产品,但多数尚处于实验室研究阶段。不过,这些器件的应用前景是肯定的,其潜在市场也是可观的。例如,作为小型轻量、可在室温下工作、具有广谱响应、且分辨率较高的薄膜型热释电红外探测器及探测器阵列,在军事及民用上均有一定的市场;陶瓷电容器一直是微电子

技术和光电子技术中的重要元件。为了适应微电子技术小型化、集成化和平面组装的要求,国内外都在致力于发展多层陶瓷电容器(MLC)。目前制作多层陶瓷电容器大多采用流延的工艺技术,而流延工艺所能制备的单层介质厚度最薄为 $10\mu\text{m}$ 左右,要进一步减小膜厚(如到 $5\mu\text{m}$ 左右),只能靠铁电薄膜,若这一方面的研究取得突破,其市场份额将会相当大;铁电薄膜存取存储器(FRAM)目前已有64K位的产品,据介绍在实验室已能作出256K位的器件,如能制作出1M位的FRAM,其市场将是巨大的,即使做不到,64K和256K的FRAM,也会占有相当大的市场份额。

4 当前铁电薄膜研究需注意解决的几个问题

铁电薄膜的研究已取得了令人鼓舞的进展,铁电薄膜的应用已展示出十分诱人的前景。但是,也应该清醒地认识到,铁电薄膜要在应用上取得大的突破,特别是在高新技术领域占住阵地,在商品经济市场占有一定份额,还有大量的研究工作要做。这些工作既包括基础性研究,也包括新材料制备、器件结构设计和工艺技术研究,还包括新的制备装置或设备的开发。下面仅举数例,即可窥见一斑。

4.1 疲劳机制的研究和抗疲劳新材料的开发

铁电薄膜在随机存取存储器(FRAM)上的应用,是其重要的应用领域。可以说,正是这种非挥发(永久性记忆)、高密度、耐辐射损伤的存储器的需求,才极大地促进了铁电薄膜的发展。FRAM利用的是铁电开关特性,即铁电薄膜中的电畴在外加电场作用下出现反转,薄膜中的剩余极化由一个方向转到与之恰好相反的方向。铁电薄膜在反复开关一定次数[如百万(10^6)次]后,将出现疲劳(fatigue)现象,使薄膜的剩余极化降低,铁电滞后回线矩形度变差等,以致使器件不能正常工作。这种现象叫做开关疲劳。实际使用时要求开关次数在万亿(10^{12})次以上,至少也要到百亿(10^{10})次以上。显

然,铁电薄膜的开关疲劳是需要解决的重要问题。

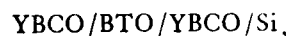
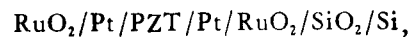
引起开关疲劳的机制尚不十分清楚,也可能对不同材料有不同的疲劳机制。近年来,人们一直对疲劳机制进行实验研究和模型分析,这些研究包括导电机理(电子导电还是离子导电)、极化反转机制、漏电电流的形成、电子捕获机制、氧的迁移与空位、铅的挥发、微结构的影响、电极的影响等的分析和研究。

几年前,曾有人宣布研制出代号为“Y1”的没有疲劳的铁电薄膜材料,但Y1究竟是什么材料,一直处于高度保密之中。在美国MRS 1994年秋季会议的铁电薄膜分会上,几家公司公布了Y1的配方,即层状化合物 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$,其中若Ta部分为Nb取代,可以得到Y系列的材料,如Y2, Y3, ……。据报道,这类铁电体尽管疲劳很小,甚至接近于零,但仍有许多问题有待解决,例如该化合物结构复杂,膜的质量和均匀性有待提高,FRAM的集成度还不太高,等等。

4.2 电极材料和异质结构(多层结构)对铁电薄膜性能的影响

利用铁电薄膜制作器件时,总是要在薄膜的两面制作电极。为了与半导体芯片集成,或因其他特殊要求,还需要制备具有异质结构的铁电薄膜材料。

铁电薄膜器件对电极材料总的要求是:在所使用的温度和所设计的器件结构下,有相当高的电导率;能阻止氧和硅通过电极的扩散;与硅无相互作用;能与硅平面工艺兼容等。已研究过的电极材料涉及贵金属及导电氧化物。从器件使用成本、稳定性等要求看,人们似乎更倾向于导电氧化物,如钇钡铜氧化物(YBCO)、镧锶钴氧化物(LSCO)、氧化铷(RuO_2)等。利用不同的电极材料,已制备出具有不同层状结构和多层电极结构的薄膜材料,如:



其中PZT, BTO, PLZT分别表示锆钛酸铅、钛

酸铈、铈钛酸铅镧铁电薄膜。这些多层电极结构和异质结构对铁电薄膜在使用中的影响,是人们正大力研究的问题。

4.3 工艺技术的研究与微电机系统的开发

铁电薄膜的应用,包括 FRAM、DRAM、热释电探测阵列、压电马达、薄膜陶瓷电容器等,在器件制作上都与平面工艺技术相关,特别是与所谓的微机械系统(micro-electro-mechanical system, 简记为 MEMS) 紧密相关,而要发展 MEMS, 需要相当大的投入,对工艺技术水平要求也很高。

尽管制备铁电薄膜本身的工艺技术已日臻成熟,但要开展器件应用研究和器件结构设计,进行铁电薄膜与电极、阻挡层等多层结构的制作,仍需下大的功夫。铁电薄膜及器件的工艺过程,包括退火、氧化、刻蚀等对性能的影响,也要深入地加以研究。

参 考 文 献

- [1] 刘益民、朱建国、肖定全,物理, 21(1992),671.
 [2] 肖定全,物理, 23(1994),577.
 [3] L. Eckertova, Physics of Thin Films, New York and London, (1986), 148.
 [4] Z.H. Qian et al., J. Appl. Phys., 74(1993),224.
 [5] Y.H. Xu et al., Ferroelectric Thin Films, Materials Research Society Symposium Proceedings,

Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 200(1990), 13.

- [6] M.S. Ameen et al., *ibid.*, 65.
 [7] 肖定全、王民,晶体物理学,四川大学出版社, (1989), 60.
 [8] K. Sreenivas and M. Sayer, J. Appl. Phys., 64 (1988), 1484.
 [9] H. Adachi, T. Mitsuyu and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 24-1(1985), 121.
 [10] R. Takayama et al., J. Appl. Phys., 61(1987), 411.
 [11] H. Adachi et al., J. Appl. Phys., 60 (1986), 736.
 [12] 袁洪等,薄膜科学与技术,5(1992),44.
 [13] D. Q. Xiao et al., Phys. Stat. Sol. (a), 145 (1994), K67.
 [14] H. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 42(1983), 867.
 [15] A.Y. Wu et al., Ferroelectric Thin Films, Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 200(1990), 261.
 [16] L.L. Boyer et al., J. Vac. Sci. Technol. A 7(1989), 1199.
 [17] L.L. Boyer, A.Y. Wu and J.R. McNeil, Ferroelectric Thin Films, Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 200 (1990), 97.
 [18] S. Baber, VLSI System Design, May (1988), 116.
 [19] T. Kawaguchi et al., Appl. Opt., 23 (1984), 2187.
 [20] L.M. Sheppard, Ceramic Bulletin, 70(1992),85.

(上接第 416 页)

参 考 文 献

- [1] P. N. Kean et al., Opt. Lett., 14(1989),39.
 [2] J. Goodberlet et al., Opt. Lett., 14(1989), 1125.
 [3] J. Mark et al., Opt. Lett., 14(1989), 48.
 [4] C. P. Yakymyshyn et al., Opt. Lett., 14 (1989), 621.
 [5] E.P. Ippen et al., J. Opt. Soc. Am. B., 6(1989), 173.
 [6] M. Morin et al., Opt. Lett., 14(1989), 1119.
 [7] D. E. Spence et al., Opt. Lett., 16(1991), 42.
 [8] J. Squier et al., Opt. Lett., 16(1991), 324.
 [9] J. P. Likforman et al., Appl. Phys. Lett., 58 (1991), 2061.

- [10] C. P. uang et al., Opt. Lett., 17(1992), 139.
 [11] N. H. Rizvi et al., Opt. Lett., 17(1992), 279.
 [12] J. M. Jacobson et al., Opt. Lett., 17 (1992), 1608.
 [13] P. F. Curley et al., Opt. Lett., 18(1993), 54.
 [14] Melanie. T. Asaki et al., Opt. Lett., 18 (1993), 977.
 [15] G. Gabetta et al., Opt. Lett., 16(1991), 1756.
 [16] G.P.A. Malcolm and A.I. Ferguson, Opt. Lett., 16 (1991), 1967.
 [17] N. Sarura et al., Opt. Lett., 16(1991), 153.
 [18] P. F. Curley and A. I. Ferguson, Opt. Lett., 16 (1991), 1016.
 [19] Y.M. Liu et al., Opt. Lett., 17(1992), 1219.
 [20] A. E. Siegman, Lasers (University Science Books), Millvalley, Calif, (1986), 786.