

## 铁电薄膜、多层膜及异质结构研究\*

朱信华 刘治国

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

**摘要** 综述了铁电薄膜、多层膜和异质结构研究的新进展,分析了铁电薄膜不同制备方法的优缺点,重点介绍了铁电薄膜在铁电存储器、微电子机械系统及热释电红外探测器方面的应用,指出了目前铁电薄膜器件设计研究需要重点解决的一些问题。

**关键词** 铁电薄膜,多层膜,异质结构,制备,应用,薄膜器件

### FERROELECTRIC THIN FILMS, MULTILAYERED FILMS AND HETEROSTRUCTURES

Zhu Xinhua Liu Zhiguo

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** Recent studies on ferroelectric thin films, multilayered films and heterostructures are reviewed. The advantages and disadvantages of different processing methods for ferroelectric thin films are discussed. Applications of the films, especially in ferroelectric memories, microelectromechanical systems and pyroelectric infrared detectors are described. Some key problems are outlined.

**Key words** ferroelectric thin films, multilayered films, heterostructures, processing methods, applications, thin film devices

## 1 引言

铁电体是具有自发极化,而且自发极化矢量的取向能随外电场的改变而改变方向的材料。这类材料的主要特征是具有铁电性,即电极化强度与外电场之间具有电滞回线的关系。具有铁电性且厚度尺寸为数十纳米到数微米的膜材料叫铁电薄膜,它具有良好的铁电性、压电性、热释电性、电光及非线性光学等特性,可广泛应用于微电子学、光电子学、集成光学和微电子机械系统等领域,成为国际上新型功能材料研究的一个热点。自50年代中期,人们就试图制备铁电薄膜和铁电体存储器。由于受当时薄

膜工艺技术的限制,铁电存储单元的厚度只能薄至 $100\mu\text{m}$ 左右,完成电畴反转所需要的开关电压高达 $100\text{V}$ ,这与集成电路(IC)的源电压( $5\text{V}$ )相差甚远,将使存储单元占据很大的空间,大大降低了存储密度。此外,由于铁电体材料的疲劳和存储单元间的“干扰脉冲”(即在一个单元寻址时,邻近单元有时也会突然发生开关)等问题,铁电存储器的研究未能深入下去。80年代中期以来,铁电薄膜制备技术出现了一系列突破,发展了多种制备薄膜的方法,如 Sol

\* 国家攀登计划、江苏省自然科学基金和南京大学固体微结构物理国家重点实验室开放课题资助项目  
1998 - 03 - 18 收到初稿,1998 - 09 - 07 修回

- Gel 凝胶法、脉冲激光沉积法 (PLD)、金属有机物化学气相沉积法 (MOCVD) 等方法,成功地制备出性能优良的铁电薄膜,即使膜厚薄至 70nm,仍然具有良好的铁电性,很容易工作在 3—5V 的电压下,可以与硅或 GaAs 电路相集成.因此,铁电薄膜制备工艺技术与 IC 工艺技术的兼容成为可能,这大大地促进了铁电薄膜的制备与器件应用研究的发展.

近年来,在铁电薄膜的基础研究和应用基础研究方面取得一些令人振奋的进展.本文将综合近几年国内外有关铁电薄膜、多层膜及异质结构的研究报道,对铁电薄膜材料及器件应用研究的最新进展进行评述,重点介绍铁电薄膜在铁电存储器、微电子机械系统及热释电红外探测器方面的应用.

## 2 铁电薄膜材料

从晶体结构来看,目前研究的铁电薄膜材料有 4 种:(1)含氧八面体的;(2)含氢键的;(3)含氟八面体的;(4)含其他离子基团的.以开关效应为基础的铁电随机读取存储器 (FeRAM) 中  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 基铁电薄膜是较常用的材料.由于 PZT 系铁电材料耐疲劳性能较差以及铅的公害问题,近年来人们对新材料体系进行了开发和研究,发现了铋系层状结构的  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) 铁电薄膜<sup>[1]</sup>.这类薄膜材料具有良好的抗疲劳特性,用其制作的 FeRAM,在  $10^{12}$  次重复开关极化后,仍无显著疲劳现象,且具有良好的存储寿命和较低的漏电流.以高容量为主要要求的动态随机存储器 (DRAM) 常采用高介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 的铁电薄膜作为电容器的介质材料.选用高介电常数的铁电薄膜 ( $\epsilon_r$  高达  $10^3$ — $10^4$ ) 作为电容介质,可大大降低平面存储电容的面积,有利于制备超大规模集成 (ULSI) 和 DRAM.目前研究的介质膜有 PZT,  $\text{SrTiO}_3$  (ST),  $\text{BaTiO}_3$  (BT) 和  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (BST) 等.由于工作在铁电相的铅系铁电薄膜 (如 PZT) 具有易疲劳、老化及漏电流大、不稳定等缺点,目前介质膜的研究主要集中在高  $\epsilon_r$  的顺电相

BST 薄膜.在光电子学应用方面,  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZT) 铁电薄膜是最受关注的材料.由于它具有良好的光学和电学性能,调整其化学组成可以满足电光、弹光及非线性光学等多方面的要求.此外, PLZT 还可用于集成光学,是一类很有希望的光波导材料.但 PLZT 铁电薄膜的化学组成复杂,且性能对组分的变化很敏感,这很不利于薄膜的制备. KTN 亦是一类很有希望用于光电子学的薄膜材料.在光学非线性和光折变效应方面, KTN 比 PLZT 更好一些,而且在薄膜制备方面不像 PLZT 那样要求苛刻. PLZT 和 KTN 均为钙钛矿结构材料.钨青铜结构的  $\text{SBN}[(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6]$  等铁电晶体是主要的电光材料,这类材料的薄膜化已有一些报道<sup>[2]</sup>.随着光电子学的发展,这类铁电薄膜将日益受到人们的重视.

## 3 多层膜与异质结构

由铁电薄膜和微电子技术相结合而发展起来的集成铁电学已成为当前国际铁电学研究中最活跃的领域.铁电薄膜异质结构是集成铁电器件的核心,对这类异质结构物理性质的了解就成为提高集成铁电器件性能及开发新器件的关键.在最初期的半导体/铁电体/金属异质结构中,半导体和金属分别采用传统使用的 Si 和 Pt.由于它们在结构和性质上与钙钛矿结构的铁电体大相径庭,界面反应和界面的多种缺陷导致器件的疲劳和失效,成为困扰集成铁电学发展的一大难题.近年来人们采用在铁电薄膜/衬底及铁电薄膜/电极之间添加缓冲层,制备多层膜和外延异质结构的方法,来改善铁电薄膜的电性能,取得了一些满意的实验结果<sup>[3]</sup>. Ramesh 等人<sup>[4]</sup>利用  $\text{SrRuO}_3$ , LSCO 等具有金属电导率的钙钛矿结构化合物制备了与 PZT 等钙钛矿结构铁电体完全兼容的外延薄膜电极,成功地实现了电极/铁电薄膜界面的结构匹配,大大延长了制得的铁电存储器的疲劳寿命. Mathews 等人<sup>[5]</sup>在《Science》上报道了 PZT/LCMO ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ : P 型半导体材料) 外延

异质结,并由此制作出全钙钛矿结构的铁电场效应管,结构如图 1 所示.由于 LCMO 还具有特大巨磁电阻效应,这种异质结更具有很大的发展潜力.最近,人们对同为钙钛矿结构因而结构兼容的铁电体/高温超导体及铁电体/金属性导电氧化物异质结构具有极大的兴趣.这是由于在前者中,利用铁电体的极化场可对超导载流子浓度及输运特性产生重要的影响,而超导体的超导/正常态转变可影响铁电体的极化行为,这将导致丰富的新物理现象,为人们揭示铁电体自发极化的微观起源提供新的途径;而后者将为集成铁电器件提供优异的电极材料.全钙钛矿结构微电子器件(如 PZT/LCMO FET)的出现,立即引起了国际铁电学家们的关注.国内关于全钙钛矿半导体/铁电体/金属异质结构的研究已有一些基础.南京大学固体微结构国家重点实验室已成功地制备了全钙钛矿结构铁电体/金属性导电氧化物外延异质结构,并对该结构及其某些物性进行了研究<sup>[6]</sup>,同时亦制备了具有半导体性的钙钛矿氧化物 LSCO 等,并研究了其电学特性<sup>[7]</sup>.

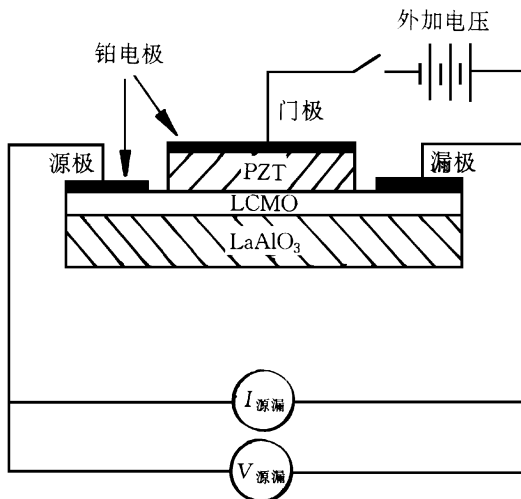


图 1 全钙钛矿结构的铁电场效应管及测量电路的结构示意图

## 4 铁电薄膜制备技术

目前制备铁电薄膜的方法主要有:(1) Sol

- Gel 凝胶法;(2) MOCVD 法;(3) PLD 法;(4) 溅射法.上述制备方法中,每一种都有自身的特点,下面对此作一简要评述.

### 4.1 Sol - Gel 凝胶法

Sol - Gel 凝胶法是将金属的醇盐或其他有机盐溶解于同一种溶剂中,经过水解、聚合反应形成溶胶.通过甩胶在基片上形成薄膜,经过干燥和退火处理,形成铁电薄膜.此方法能够精确控制膜的化学计量比和掺杂,易于制备大面积的薄膜,适于大批量生产,设备简单,成本低,可与微电子工艺技术相兼容.但这种方法亦有不足之处,如膜的致密性较差,干燥处理过程中薄膜易出现龟裂现象,薄膜结构和生长速率对基片和电极材料很敏感.迄今为止,利用该方法已制备出 PT, PZT, PLZT, BT, ST, BST 等多种铁电薄膜.

### 4.2 MOCVD 法

MOCVD 法是将反应气体和气化的金属有机物前体溶液通过反应室,经过热分解沉积在加热的衬底上形成薄膜.此法主要优点是薄膜生长速率快,可制备大面积薄膜,能精确控制薄膜的化学组分和厚度.但这种方法受制于金属有机源(MO)的合成技术,难以找到合适的金属有机源,仅能用于少数几种薄膜的制备.采用此方法已制备出 PT, PZT, PLZT, BT 及 LN 等铁电薄膜.

### 4.3 PLD 法

PLD 法是 80 年代发展起来的一种新型薄膜沉积技术.它利用高功率的准分子脉冲激光照射到一定组分比的靶材上,使靶表面的数十纳米厚的物质转变为羽辉状等离子体,沉积到衬底上形成薄膜.这种方法的主要优点是:能源无污染;薄膜成分与靶材完全一致,因而可严格控制;衬底温度较低,可获得外延单晶膜;成膜速率快.但这种方法难以制备大面积均匀性好的薄膜.目前利用 PLD 方法已制备了 PT, PZT, BTO 及 KTN 等铁电薄膜.

### 4.4 溅射法

溅射法包括直流溅射、射频磁控溅射和离子束溅射.溅射法的主要优点是工艺比较成熟,沉积温度较低,可获得外延膜.但这种方法设备

物理

成本较高,沉积膜速率较慢,组分和结构的均匀性比较难于控制。

## 5 应用与器件研究

铁电薄膜主要应用于制造各种存储器件、传感器与换能器件以及光电子学器件。本文主要介绍铁电薄膜在铁电存储器、微电子机械系统及热释电红外探测器方面的应用。

### 5.1 铁电存储器

铁电薄膜在存储器中的应用有多种不同的形式,所用的材料及其性能有很大的差别,现简要分述如下。

(1) FeRAM. 它是利用铁电薄膜的双稳态极化特性——电滞回线制备的非易失性存储器,具有高速、抗辐照性、非挥发性和高密度存储等优点,并且与 IC 工艺相兼容,是一种理想的存储器。在计算机、航天航空、军工等领域具有广阔的应用前景。FeRAM 是当前铁电薄膜存储器的主要研究和开发方向,世界上许多大的半导体公司对此都十分重视。如美国的 Ramtron 公司在 1995 年开发出 4—6kbit 的并行和串行结构的 FeRAM 产品。该公司与 Symetrix 共同组建联合体,计划在 1998 年推出 16Mbit FeRAM 产品,投放市场。

(2) DRAM. 它是目前计算机中用量最大的半导体存储器,是在集成电路的硅平面工艺基础上发展起来的。为了提高其存储密度,必须采用高密度的平面布图。目前限制 DRAM 存储能力的关键因素是存储单元(电容器)的单位面积电荷存储密度  $Q_c$  ( $Q_c = \frac{Q}{d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 V}{d}$ , 其中  $d$  是介质膜厚度,  $V$  是从“0”状态到“1”状态电压的改变量)。传统的 DRAM 采用  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  或  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  作为电容器介质,目前能达到的最大容量为 16Mbit。为提高 DRAM 的集成度,必须减小平面电容器所占的面积,同时又要保持介质膜的综合电气特性,只有采用高介电常数的铁电薄膜材料作为电容器介质才能达到上述目的。近年来,高  $\epsilon_r$  的 BST 介电薄膜在新一代

DRAM (Gbit 级) 中的应用成为研究的热点。

### 5.2 微电子机械系统(MEMS)

微电子机械系统是由制作在半导体基 IC 表面上的微小机械和机电器件构成的。这些器件采用铁电、压电薄膜制备可改进它们的性能。在 MEMS 中,微型机敏传感器 (micro smart sensors) 和微执行器 (microactuators) 是两个重要的组成部分。微型机敏传感器要求传感过程中带有某些智能化的特征,这就要求传感技术和微电子技术必须结合起来。由于铁电薄膜制备技术与半导体工艺技术的兼容已成为现实,为发展微型机敏传感器提供了技术性可能。利用集成微加工技术(如光刻、腐蚀等工艺)对沉积在硅表面的 PZT 铁电薄膜进行加工处理,如通过腐蚀方法可形成悬臂梁结构,制成高灵敏度的微型加速度传感器。近年来,由于集成铁电学的发展,开辟了用铁电薄膜制备微执行器的新方向。这方面引人注目的一个新进展就是压电薄膜型微型超声马达的出现。压电薄膜微型马达是压电陶瓷薄膜工艺与硅微电子工艺相结合的产物,它具有驱动电压低 (3—5V)、体积小、转矩大等优点,而且能与 IC 电路相兼容。Muralt 等人<sup>[8]</sup>利用 Sol - Gel 凝胶法在 Pt/Ta/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  底电极上制备出 20—30 $\mu\text{m}$  厚的 PZT 压电薄膜,作为微马达的振子产生旋转的表面驻声波,同时利用硅微加工技术制作了微型转子并装配成 PZT 压电薄膜型微型马达,结构如图 2 所示。这种微型马达的驱动电压仅为 1—3V,工作频率 25—100kHz,转速 100—200r/min,可在 IC 电路的标准电压下工作。这

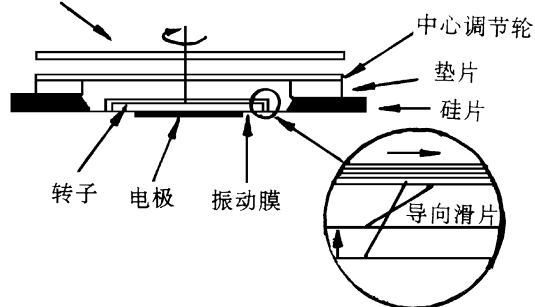


图2 PZT 压电薄膜微型马达结构示意图

一进展使得铁电薄膜制备微型驱动器的研究异常活跃,成为 MEMS 研究的热点之一。

### 5.3 热释电红外探测器件

铁电薄膜在红外上的应用尤其是军用一直受到人们的关注。传统的红外探测器是  $Hg_x Cd_{1-x} Te$  等半导体光量子型探测器。为提高探测的信噪比,这类探测器需要在低温下工作,成像系统必须配有制冷装置,使用极其不便。与之相比,热释电红外探测器具有响应光谱宽,可在室温下操作等优点,能满足常温下对物体热成像的需要。热释电薄膜相对于热释电体材料,又具有小型轻量、分辨率高、反应快、能与微电子技术相集成的优点,因此,铁电薄膜成为制作高性能薄膜型热释电红外探测器的首选材料。用于热释电红外探测器的铁电薄膜要求自发极化强度( $P$ )的温度变化率  $dP/dT$  要尽可能高。由

于这种器件不需要开关,矫顽场强( $E_c$ )可以相对高些, $r$ 则以  $10^2$  量级为好, $r$ 太高,探测器的灵敏度下降,而  $r$ 太低,则信噪比下降。PZT 或掺杂改性的 PT 铁电薄膜是较为理想的材料。1991 年,日本三菱公司将铁电薄膜用作铁电场效应管(FET)的栅极,尝试制作可在室温下工作的 CCD 红外探测器。在第 9 届国际铁电学会议上,德国西门子公司等联合研制的薄膜型红外热释电线列和焦平面阵列受到人们的关注。美国德州仪器公司利用陶瓷薄化技术已制备了  $280 \times 340$  单元的热释电红外成像焦平面。随着集成铁电学的发展,利用微电子机械技术制作的具有高分辨率的二维阵列薄膜型热释电红外探测器(结构如图 3 所示)不断涌现出来,它可在室温下实现红外凝视成像及跟踪,从根本上改变目前红外光电子学的面貌。

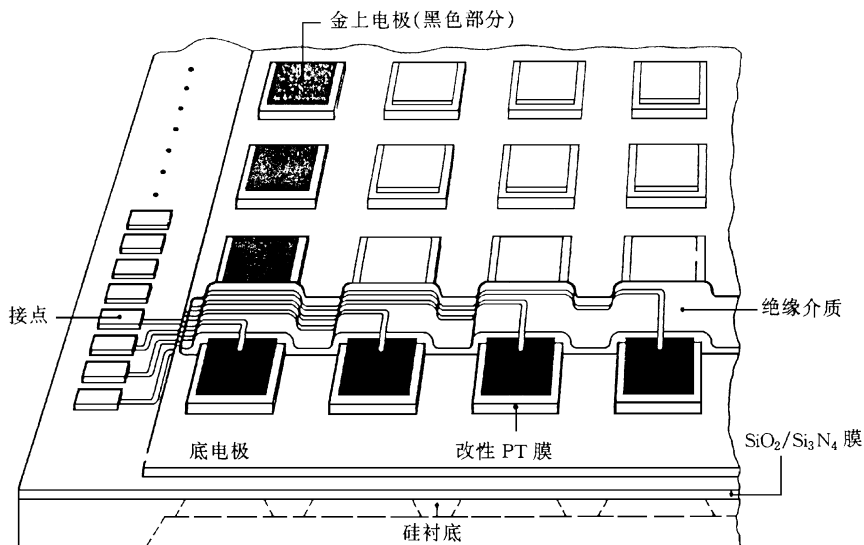


图 3 大面积集成二维阵列薄膜型热释电红外探测器结构示意图

## 6 结束语

铁电薄膜的应用前景十分诱人,近年来,人们对铁电薄膜、多层膜和异质结构的研究已取得可喜的进展,但铁电薄膜要在实际应用上取得重大突破,还有大量的研究工作要做。这些工作既包括铁电薄膜的基础性研究工作,如疲劳

机理、漏电机理、材料中的各种缺陷及缺陷控制、界面控制及电极材料对铁电性能的影响机理等,也包括铁电薄膜应用基础研究工作,如新材料体系的开发、薄膜制备新技术及器件结构设计与应用的研究。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] C. A. P. DE Araujo J. D. Cuchiare, L. D. McMillan et al. , *Nature*, 374 (1995) , 627.

- [ 2 ] O. Auciello, K. D. Gifford, A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2873.
- [ 3 ] X.L. Guo, Z. G. Liu, X. Y. Chen et al., *J. Phys. D*, **29**(1996), 1.
- [ 4 ] R. Ramesh J. Lee, T. Sands et al., *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2511.
- [ 5 ] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan et al., *Science*, 276(1997), 238.
- [ 6 ] T. Yu, Y. F. Chen, Z. G. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 2092.
- [ 7 ] Z. G. Liu, X. Y. Chen, J. M. Liu et al., *Solid State Communi.*, **91**(1994), 671.
- [ 8 ] P. Murali, M. Kohli, T. Maeder et al., *Sensors & Actuators A*, **48**(1995), 157.

## 薄膜场致发光显示的研究进展\*

许秀来 徐征 徐叙

(北方交通大学光电子技术研究所,北京 100044)

**摘要** 描述了薄膜场致发光(TFEL)显示的电学和光学性质.介绍了夹层结构,它等效于齐纳二极管组成的线路.分析了影响亮度和效率的因素,主要是发光中心浓度、电子的能量和发光体的结晶状态.为了提高电子能量,提出了分层优化方案,它具有明显的优越性;为改善发光层的结晶状态,提出了厚膜场致发光(TDEL).对场致发光的机理进行了讨论,描述了多色和全色 TFEL 器件的材料和结构的研究进展.

**关键词** 电致发光,薄膜,平板显示

### THIN FILM ELECTROLUMINESCENCE DISPLAYS

Xu Xiulai Xu Zheng Xu Xurong

(Institute of Optoelectronics Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044)

**Abstract** The electrical and optical properties of thin film electroluminescence (TFEL) displays are described. A simple Zener model for TFEL devices is used to discuss the factors influencing luminance and efficiency, from which it is concluded that the layered - optimization structure has the most advantages, and a thick dielectric electroluminescence device can improve the crystallinity of phosphor. The basic mechanism of TFEL devices is described. The development and prospects of multi-color and full-color electroluminescence flat panel displays are reviewed.

**Key words** electroluminescence, thin film, flat panel display

## 1 引言

用平板显示取代阴极射线显示一直是显示器件的发展趋势.场致发光是实现平板显示的一条优越途径,自它被发现以来,以其视角大、全固化、适应温度范围大等优点一直显示出强大的生命力.

1936年,Destriau<sup>[1]</sup>发现了本征的场致发光,即把发光材料放在高电场中产生发光的有

趣现象.直到1957年,Sylvania电器公司的工程师们表演了他们的“粉末型”和“弥散型”的场致发光屏,这才引起了从事照明工程及研究发光材料工作者的兴趣.

1974年,日本SHARP公司的T. Inoguchi

\* 国家自然科学基金和国家863高技术资助项目  
1998-04-03收到初稿,1998-09-03修回