

Ferroelectric Memories

# 铁电存储器

J. F. Scott 著

朱劲松 吕笑梅 朱 旻 译  
朱劲松 吕笑梅 校



清华大学出版社



Springer

Ferroelectric Memories

# 铁电存储器

J. F. Scott 著

朱劲松 吕笑梅 朱 旻 译  
朱劲松 吕笑梅 校



清华大学出版社  
北京



Springer

## 内 容 简 介

铁电存储器是近 10 余年研究出的一种重量轻、抗辐照、存取速度快、寿命长、功耗低的新型存储器,有极好的应用前景。本书是此领域的第一本专著,内容包括铁电基础知识,铁电存储器件的设计、工艺、检测、存储物理有关的问题(击穿、漏电流、开关机制、疲劳)以及铁电存储器件的应用。全书引用了 550 篇文献,概括了 2000 年之前人类在该领域所做的主要工作,其中包括著者本人的工作。本书内容新颖、实用,既有理论又有应用(侧重前者)。可供集成电路工程师、器件物理学家参考,也可以作为应用物理和工程类专业高年级本科生和研究生的教学参考书。

Translated from the English language edition:

J. F. Scott

Ferroelectric Memories

Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000

本书中文简体字版由施普林格出版公司授权清华大学出版社独家出版发行。未经出版者书面同意,不得以任何方式复制或抄袭本书的内容。

北京市版权局著作权合同登记号 图字: 01-2003-4333

### 图书在版编目(CIP)数据

铁电存储器/斯科特(Scott, J. F.)著;朱劲松,吕笑梅,朱旻译. —北京:清华大学出版社,2004. 9

书名原文: Ferroelectric Memories

ISBN 7-302-09014-9

I. 铁… II. ①斯… ②朱… ③吕… ④朱… III. 电子计算机—存储器—基本知识 IV. TP333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 067866 号

版权所有,翻印必究。举报电话: 010-62782989 13901104297 13801310933

出 版 者: 清华大学出版社 地 址: 北京清华大学学研大厦  
http://www.tup.com.cn 邮 编: 100084  
社 总 机: 010-62770175 客户服务: 010-62776969

组稿编辑: 王一玲

文稿编辑: 陈 力

印 刷 者: 北京市世界知识印刷厂

装 订 者: 三河市金元装订厂

发 行 者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 153×235 印张: 16.5 字数: 252 千字

版 次: 2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-09014-9/TN·198

印 数: 1~2000

定 价: 45.00 元

---

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话: (010)62770175-3103 或 (010)62795704

## 中译本序

很高兴看到我的著作《铁电存储器》的中译本出版,并且特别满意它是由这一科学领域中的专家朱劲松教授翻译的。自从本书在 2000 年出版以来,书中所描述的技术在工业应用中已取得重要的进展。现在每一个 Sony 游戏机(playstation 2)都包括一 32kb 的铁电随机存取存储器(FRAM),我相信这是由 Fujitsu 公司制造的(见图 0.1)。市场上已有韩国 Samsung 公司的 4Mb FRAM(见图 0.2(a)、(b)),且正在测试 32Mb(目前已有 32Mb 的 FRAM,并已研制出 64Mb 的 FRAM)单元尺寸为  $0.25\mu\text{m}^2$  的 PZT FRAM。还有日本 Matsushita-Panasonic 生产的 4Mb 的 SBT FRAM。德国 Infineon 和日本 Toshiba 正联合研发 8Mb 溅射的 PZT FRAM,而 Oki 电子和美国 Symetrix 近来也开发了一种非破坏性读出的  $0.25\mu\text{m}^2$  的 FRAM。在基础研究方面,我们剑

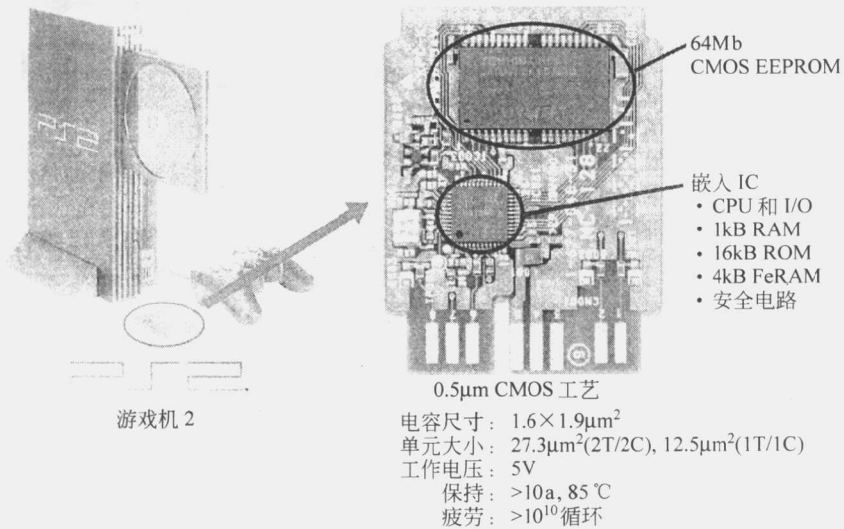


图 0.1 Sony 游戏机

635289/01

## II 铁电存储器

桥实验室和其他实验室发明的铁电纳米管(见图 0.2(c)、(d)),在 Si RAM 中可能开创出高纵横比(200 : 1)的沟槽。

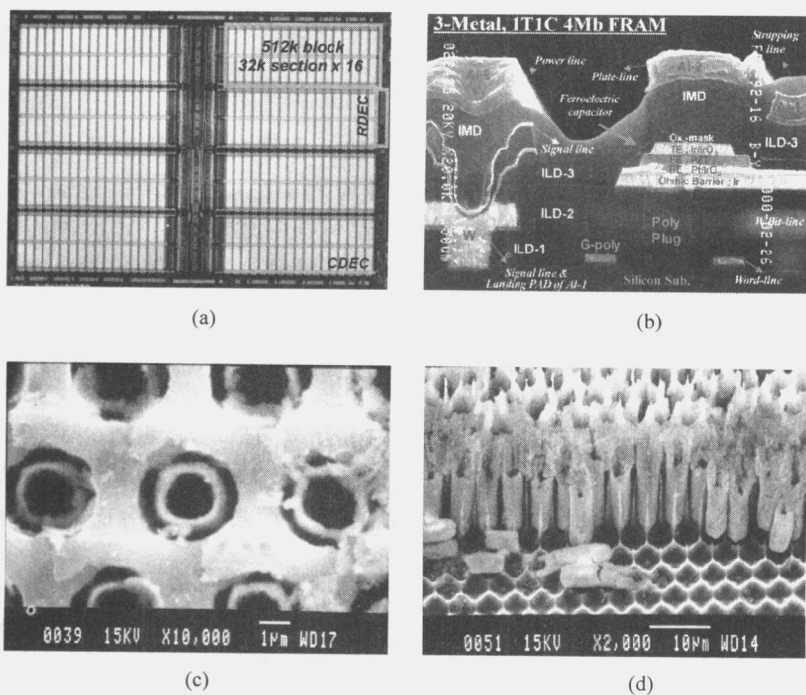


图 0.2

显然,本领域工业的未来是在亚洲,因而我希望本书的中译本对此将有所帮助(由 Sony 公司 Isobe 等人翻译的日文译本也将在本月出版)。

James F. Scott  
剑桥大学  
2003 年 3 月



## 译者序

铁电存储器是 20 世纪 80 年代末 90 年代初才开始发展的一种重量轻、抗辐照、存取速度快、功耗低、使用寿命长的新型存储器。由于其极好的应用前景,世界上几乎所有的大型微电子公司,如 IBM、Intel、Motorola、Ramtron、Symetrix、Sony、NEC、Hitachi、Panasonic、Fujitsu、Samsung、LG、Seimens、Philip、Infinion 等及诸多著名大学和研究机构都在此领域投入了大量人力物力。90 年代中期,市场上已有铁电存储器的产品出售。目前,韩国 Samsung 公司已研制出 64Mb 的存储器,相信不久将会出现更高密度的存储器并被更广泛地应用。

有关铁电存储的著作此前仅有一些会议文集或多个作者合作拼盘式的书籍,本书是该领域的第一本专著。作者英国剑桥大学 J. F. Scott 教授是铁电薄膜及铁电存储器研究的奠基者之一,也是当今仍活跃在本领域的权威之一。

本书具有如下特点:(1)书中不仅介绍了铁电存储器工作的特点、结构设计、制备工艺、测试、应用,也介绍了铁电性的基础知识及铁电存储记忆有关的原理,既有应用又有理论,并侧重后者。(2)由于本领域发展历史仅 10 多年,因而无同样专著可借鉴,本书完全是从现有文献及工作总结而得。文中引用 550 篇参考文献(几乎概括了直到 2000 年以前的有关工作)可体现其内容的先进性。(3)由于作者长期工作在此领域,在铁电存储研究的多个发展阶段都有贡献,因而书中有作者本人的诸多的研究成果也有对其他研究者工作的总结与评述。(4)本书的插图较多,这对加深读者的理解有帮助,而且许多图来自生产实践,颇具价值。

本书适合作为微电子器件工程师及相关领域的研究人员的参考书,也非常适合作为凝聚态物理、微电子、材料、应用物理及相关的工程类专业高年级学生及研究生的教材。

2000 年 3 月,本人在德国 Aachen 参加第 12 届国际集成铁电会议时,正值 Scott 教授在会场介绍即将出版的本书,当即为其简介所吸

#### IV 铁电存储器

---

引,因为迄今在此领域尚未有一本专著。同年12月,在香港理工大学第三届亚洲铁电会议上,Scott教授与译者商定将本书译成中文,并在大会上发布了这一信息。目前国内虽无进行铁电存储器生产的厂家,但是进行铁电薄膜研究的大学、研究所却非常多,而且正如作者在中译本前言所说的,“本领域工业的未来在亚洲”。韩国 Samsung、LG、Hynix,日本 Sony、NEC、Fujitsu、Hitachi、Mitsushita、Panasonic,美国 Ramtron 等公司生产的大量的产品将对我国有影响,必将推动我国的研究、生产、应用。这也是翻译本书的目的之一。

译者于2004年4月5日参加了在韩国召开的第16届国际集成铁电学会议。来自19个国家及地区的377名代表出席了会议(提交了390篇论文)。与会的代表对于在不久的将来用铁电存储器部分取代闪存等存储器充满信心。而 Samsung 公司则将目标直接瞄准移动电话及智能卡市场。本次会议决定,第17届国际集成铁电会议将于2005年4月在中国上海召开。

J. F. Scott 教授非常支持译者的工作,并积极协调本书的出版,帮助解决翻译中的问题,还特意为中译本写了前言并附上最新的结果,特此表示感谢。

本书的翻译工作分工如下:全书主要由朱劲松翻译,吕笑梅参与了第6、7、8、17章的翻译,朱旻参与了第2、4、5章的翻译。在本书的翻译过程中,陈坤基教授、黄信凡教授和李爱东副教授阅读了部分译文并提出了修改意见,王小敏、沈宝玲等也给予了大量的帮助,在此一并表示感谢。本书的翻译还得到了国家973项目(2002CB613303),国家自然科学基金(90207027)的支持。

本书中很多内容是对研究论文的引述和总结,有些至今尚无定论,只是研究人员对研究结果的理解和看法。在翻译过程中,已经对一些问题与作者进行了探讨并作了修正,但由于译者知识水平有限,译文中难免出现一些不足之处,恳请读者予以指正。

朱劲松

于南京大学固体微结构物理国家重点实验室

2004年4月

## 原 版 序

前面的这张照片是我于 1970 年 11 月在 Drummond 街爱丁堡 (Edinburgh) 大学古老的自然哲学系前拍摄的。这是 Dr. K. Alexe Mueller(左)与 William Cochran 教授(中)和 Roger A. Cowley 教授(右)的首次会面,也是一个历史性的时刻。我非常愉快地与 Cowley 和 Cochran 在一起度过了这一年(我与 Bill 共用一个办公室)。在这一年中,我搞清了在室温下为什么一些晶体在苏格兰被认为是铁电体而在美国却不是的原因。我们所在的这座大楼是无暖气的,而在地下室的实验室里,夏季和冬季都保持在  $10^{\circ}\text{C}$  左右。

在本书中,我努力将铁电薄膜存储器器件物理的现有知识跟电路设计、材料淀积和表征、检测协议方面的信息结合在一起。我希望本书能为在工业界和政府实验室中工作的工程师和器件物理学家提供有用的参考,并且希望本书对大学工程和应用物理类专业的本科高年级学生或研究生在这一专题的学习中有所帮助。

仅以此书献给在近代铁电性研究中最有影响的四个人——这张照片上的三个人以及 Dr. Helen Megaw,她在剑桥所进行的铁电晶体研究中所起的开创作用是我应继承的。

特别感谢 1984—1992 年期间我在 Symetrix 公司的同事 Carlos Araujo 和 Larry McMillan,没有他们,这一工作将永远不会开始。

J. F. Scott

剑桥

2000 年 3 月

# 符号及缩略词表

|              |                                                                 |
|--------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\alpha$     | 铁电开关激活场;在稍高于 $T_0$ 温度,表征比热发散的临界指数                               |
| $\alpha'$    | 在稍低于 $T_0$ 温度,表征比热发散的临界指数                                       |
| $A$          | 记忆单元的横向面积                                                       |
| $a$          | 点阵常数或具有跃迁导电性的铁电半导体中电子的跃迁距离                                      |
| $a'$         | 调节长度(电极附近电荷扩散区)                                                 |
| $a_0, b_0$   | 电容器表面的横向尺寸, $a_0 < b_0$                                         |
| ANNNI        | 轴向次近邻 Ising(伊辛)模型                                               |
| $\beta$      | 电导激活能; $T_c$ 附近,表征 $P(T)$ 的临界指数                                 |
| BMF          | 氟酸钡镁 $\text{BaMgF}_4$                                           |
| BST          | 钛酸钡锶 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$                   |
| $C$          | 电容                                                              |
| CMOS         | 互补金属—氧化物半导体                                                     |
| $\chi$       | 半导体电子亲和势,电容率                                                    |
| $C_v$        | 比热                                                              |
| CVD          | 化学汽相淀积                                                          |
| $\delta$     | 铁电薄膜表面 $\frac{dP}{dZ}$ 中的特征长度;在 $T_c$ 处表征 $P$ - $E$ 关系的<br>临界指数 |
| $D$          | 位移矢量,畴的维度(1,2 或 3)                                              |
| $d$          | 薄膜厚度                                                            |
| $d_d$        | 耗尽宽度                                                            |
| $\Delta$     | 铁电材料中的陷阱能,从导带向下测量                                               |
| $\Delta\Phi$ | 镜像场约化项                                                          |
| $d'$         | 从阴极和阳极延伸的枝晶状微小短针尖之间的距离                                          |
| dc           | 直流电                                                             |
| DRAM         | 动态随机存取存储器                                                       |
| $e$          | 电子电荷                                                            |

## X 铁电存储器

---

|             |                                                      |
|-------------|------------------------------------------------------|
| $E$         | 电场                                                   |
| $\epsilon$  | 相对介电常数                                               |
| $E_B$       | 击穿场                                                  |
| $E_c$       | 矫顽场                                                  |
| EBDW        | 电子束直接写入                                              |
| ECR         | 电子回旋共振                                               |
| EEPROM      | 电可擦除只读存储器                                            |
| EXAFS       | 扩展 X 射线吸收精细结构                                        |
| $F$         | 亥姆霍兹(Helmholtz)自由能                                   |
| FeRAM,      | 铁电随机存取存储器                                            |
| FRAM        |                                                      |
| FET         | 场效应晶体管                                               |
| $\Phi_m$    | 金属功函数                                                |
| $\Phi_B$    | 肖特基(Schottky)势垒高度                                    |
| $\Phi_{FE}$ | 铁电功函数                                                |
| $\gamma$    | 在稍高于 $T_0$ 温度时表征等温极化率的临界指数                           |
| $\gamma'$   | 在稍低于 $T_0$ 温度时表征等温极化率的临界指数                           |
| $h$         | 普朗克常数                                                |
| $i$         | 位移电流密度                                               |
| $J$         | 漏电流密度                                                |
| $j$         | 表征开关时间对电场依赖关系的指数                                     |
| JFET        | 面结型场效应晶体管                                            |
| $k$         | 表征矫顽场与频率关系的指数                                        |
| $K$         | 热导率                                                  |
| $k_B$       | 玻耳兹曼常数                                               |
| $K_s$       | 用于铁电存储记忆读出操作的表面电荷密度对剩余极化的比率                          |
| $\lambda$   | 电子有效自由程                                              |
| $L$         | 最大位移电流 $i(t)$ 乘以其达最大值的时间 $t_{max}$ 再除以自发极化 $P_s$ 的比值 |
| $m$         | 表征开关的温度依赖的指数                                         |
| $m^*$       | 有效质量                                                 |

---

|            |                                               |
|------------|-----------------------------------------------|
| MBE        | 分子束外延                                         |
| MOD        | 金属有机分解                                        |
| MOSFET     | 金属氧化硅场效应晶体管                                   |
| $\mu$      | 迁移率                                           |
| $n$        | 载流子浓度                                         |
| $N$        | 每单位面积微短路或成核位置或空间电荷密度                          |
| $N_s$      | 双极开关循环次数                                      |
| NDRO       | 非破坏读出                                         |
| NV         | 非挥发的                                          |
| $P_+, P_-$ | 在铁电体表面 $\delta$ 函数极化                          |
| $P_i$      | 荷电缺陷引起的极化                                     |
| $P_r$      | 剩余极化                                          |
| $P_s$      | 自发极化                                          |
| $P_{tr}$   | 俘获空穴密度                                        |
| PLD        | 脉冲激光淀积                                        |
| PLZT       | 掺镧锆钛酸铅                                        |
| PT         | 钛酸铅 $\text{PbTiO}_3$                          |
| PZT        | 锆钛酸铅 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ |
| $\Pi$      | 压力                                            |
| $Q$        | 品质因素                                          |
| $q$        | 总电荷                                           |
| $R$        | 成核率(每秒每立方厘米的位置)                               |
| RAM        | 随机存取存储器                                       |
| RBS        | 卢瑟福(Rutherford)背散射                            |
| READ       | 译码并输出储存在存储器中的信息                               |
| RIE        | 反应离子刻蚀                                        |
| RTA        | 快速热退火                                         |
| $\rho$     | 电荷密度                                          |
| $\sigma$   | 电导率                                           |
| $\sigma_0$ | 高温极限下的电导                                      |
| SBN        | 铌酸锶铋 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$     |
| SBT        | 钽酸锶铋 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$     |

---

|              |                                                           |
|--------------|-----------------------------------------------------------|
| SBTN         | 铌铈酸锶铋 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ |
| SCLC         | 空间电荷限制电流                                                  |
| SRAM         | 静态随机存取存储器                                                 |
| $\tau$       | 约化温度 $(T_c - T)/T_c$                                      |
| $\tan\delta$ | 损耗正切(损耗因子)                                                |
| $t_B$        | 击穿时间                                                      |
| $t_C$        | 薄膜温度 $dT/dt$ 增加或外场 $dE/dt$ 增加的上升时间                        |
| $T_C$        | 居里(Curie)温度                                               |
| TDDB         | 与时间有关的介电击穿                                                |
| TEM          | 透射电子显微镜                                                   |
| $t_N$        | 成核时间                                                      |
| $t_s$        | 开关时间                                                      |
| $U$          | 势能                                                        |
| UPS          | 紫外光电子能谱                                                   |
| $v$          | 畴壁速度                                                      |
| $V$          | 电压                                                        |
| WRITE        | 数据编码并输入存储器                                                |
| XPS          | X射线光电子能谱                                                  |
| XRD          | X射线衍射                                                     |
| $\xi$        | 在体材料中铁电极化的相关长度                                            |
| YBCO         | 钇钡铜氧化物                                                    |
| $z$          | 从表面或界面进入薄膜中的深度                                            |

# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| <b>1 导 言</b>                | 1  |
| 1.1 铁电体的基本性质:体材料            | 2  |
| 1.1.1 朗道-德冯谢亚理论             | 7  |
| 1.1.2 软模理论                  | 11 |
| 1.1.3 临界指数                  | 12 |
| 1.1.4 三临界点                  | 13 |
| 1.1.5 无公度铁电体和 ANNNI 模型      | 16 |
| 1.2 铁电薄膜:退极化场和有限尺寸效应        | 18 |
| 1.2.1 小颗粒                   | 22 |
| <b>2 RAM 的基本性质</b>          | 23 |
| 2.1 系统设计                    | 25 |
| 2.2 实际器件                    | 41 |
| 2.3 测试                      | 44 |
| 2.3.1 脉冲测试                  | 45 |
| 2.3.2 $i(t)$ 瞬态电流           | 47 |
| 2.3.3 漏电流测试                 | 48 |
| 2.3.4 保持测试                  | 48 |
| 2.3.5 印记测试                  | 49 |
| 2.3.6 电容-电压关系 $C(V)$ 测试     | 49 |
| <b>3 DRAM 和 NV-RAM 的电击穿</b> | 51 |
| 3.1 热击穿机制                   | 56 |
| 3.2 Von Hippel 方程           | 59 |
| 3.3 枝晶状击穿                   | 66 |
| 3.4 击穿电压不对称和漏电流不对称          | 73 |

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| <b>4 漏电流</b> .....                           | 74  |
| 4.1 Schottky 发射 .....                        | 74  |
| 4.2 铁电薄膜 Schottky 理论的修正 .....                | 78  |
| 4.3 电荷注入 .....                               | 80  |
| 4.4 空间电荷限制电流 SCLC .....                      | 80  |
| 4.5 负电阻率 .....                               | 85  |
| <b>5 电容-电压关系 <math>C(V)</math></b> .....     | 89  |
| 5.1 支持薄耗尽层的方面 .....                          | 92  |
| 5.1.1 Richardson 系数 $A^{**}$ .....           | 92  |
| 5.1.2 Schottky 势垒高度对电子亲和势的依赖 .....           | 97  |
| 5.1.3 出现在 Schottky 方程中的介电常数 $\epsilon$ ..... | 98  |
| 5.1.4 Schottky 修正的 SCLC 理论 .....             | 100 |
| 5.1.5 空间电荷限制电流 .....                         | 101 |
| 5.2 支持完全耗尽薄膜的论据.....                         | 101 |
| 5.3 Zuleeg-Dey 模型 .....                      | 102 |
| 5.4 混合模型.....                                | 105 |
| 5.5 基于 XPS 的能带结构匹配关系 .....                   | 106 |
| 5.6 离子空间电荷限制电流.....                          | 109 |
| <b>6 开关动力学</b> .....                         | 114 |
| <b>7 电荷注入和疲劳</b> .....                       | 126 |
| 7.1 Dawber 模型 .....                          | 127 |
| 7.2 钙钛矿铁电体中氧空位有序的疲劳机制.....                   | 133 |
| <b>8 频率依赖</b> .....                          | 137 |
| 8.1 Ishibashi-Orihara 理论 .....               | 138 |
| 8.2 界面效应.....                                | 139 |
| <b>9 制备过程中的相序</b> .....                      | 140 |
| 9.1 Sr 缺损的优化薄膜 .....                         | 141 |

---

|                                                       |            |
|-------------------------------------------------------|------------|
| 9.2 Bi 元素的作用 .....                                    | 142        |
| <b>10 SBT 族 Aurivillius 相层状结构 .....</b>               | <b>143</b> |
| 10.1 RBS 研究 .....                                     | 144        |
| 10.2 重离子束研究 .....                                     | 145        |
| 10.3 表面科学技术(XPS,UPS) .....                            | 148        |
| <b>11 淀积和工艺 .....</b>                                 | <b>154</b> |
| 11.1 溶胶-凝胶旋涂淀积 .....                                  | 155        |
| 11.2 溅射 .....                                         | 156        |
| 11.3 金属-有机化学汽相淀积 MOCVD .....                          | 157        |
| 11.4 脉冲激光淀积 PLD .....                                 | 160        |
| 11.5 金属-有机分解 MOD .....                                | 162        |
| 11.6 分子束外延 MBE .....                                  | 163        |
| <b>12 非破坏性读出器件 .....</b>                              | <b>164</b> |
| 12.1 铁电场效应管(FET) .....                                | 164        |
| <b>13 基于超导体的铁电器件:相控阵雷达和<br/>10GHz~100GHz 器件 .....</b> | <b>168</b> |
| <b>14 薄膜黏结 .....</b>                                  | <b>174</b> |
| <b>15 电子发射和平面显示器 .....</b>                            | <b>177</b> |
| <b>16 光学器件 .....</b>                                  | <b>179</b> |
| <b>17 纳米相器件 .....</b>                                 | <b>181</b> |
| 17.1 刻蚀 .....                                         | 181        |
| 17.2 表面液滴外延 .....                                     | 184        |
| 17.3 利用 Bi 表面液滴优化 SBT 的化学配比 .....                     | 185        |
| 17.4 边缘场 .....                                        | 190        |

|                       |            |
|-----------------------|------------|
| 17.5 钛酸铋 .....        | 192        |
| <b>18 缺点和不足 .....</b> | <b>195</b> |
| 18.1 高制备温度 .....      | 195        |
| 18.2 毒性 .....         | 195        |
| 18.3 表面和界面现象 .....    | 196        |
| 18.4 半选择干扰脉冲 .....    | 196        |
| 18.5 疲劳 .....         | 196        |
| 18.6 印记 .....         | 196        |
| 18.7 尺度 .....         | 197        |
| 18.8 短期瞬态电流 .....     | 197        |
| 18.9 击穿 .....         | 197        |
| 18.10 漏电流 .....       | 198        |
| 18.11 抗辐照强度 .....     | 198        |
| 18.12 前景 .....        | 199        |
| <b>习题 .....</b>       | <b>202</b> |
| <b>参考文献 .....</b>     | <b>208</b> |
| <b>索引 .....</b>       | <b>235</b> |