

突破半导体器件功耗瓶颈的光学声子软化理论

曹茹月 骆军委[†]

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

2024-11-30收到

[†] email: jwluo@semi.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20250207

CSTR: 32040.14.wl20250207

1 背景介绍

第一次量子革命揭示了量子力学的基本原理，诞生了激光器和晶体管等半导体器件，催生了包括集成电路、光电子器件、传感器、分立器件在内的四大类半导体技术。至今已有11项半导体成果获得诺贝尔物理学奖以及1项获得诺贝尔化学奖，其中，晶体管被认为是20世纪最伟大的发明之一。晶体管由源极、漏极、栅极、沟道和栅介电层组成，在源极与漏极之间加上偏压后，栅极隔着氧化物栅介电层控制源极与漏极之间半导体沟道的导电开关状态。Dennard缩放定律^[1]要求每一代技术的晶体管尺寸缩小30%、面积减半、功耗减半，以确保单位面积内集成晶体管的数量每两年翻一倍，该定律与摩尔定律一同推动了集成电路的发展。

在Dennard定律中，要求栅介电层等比例减薄，这可能会引发量子隧穿效应，增加功耗并降低性能。在20世纪末人们预计，晶体管的传统SiO₂栅介电层将在2012年左右减薄到只剩5个原子层^[2]，硅芯片的摩尔定律将终结。为应对这一挑战，物理学家提出了高 k （高介电常数）栅介电层技术。例如，HfO₂的介电常数是SiO₂的5.6倍，5.6倍厚的HfO₂栅介电层拥有与SiO₂栅介电层相同的栅控能力，从而遏制量子隧穿效应并显著降低功耗。这种创新使晶体管的小型化得以延续，从而拯救了摩尔定律。

如今，受限于晶体管功耗难以继续等比例降低，摩尔定律再次接近物理极限。科学家们致力于寻找比HfO₂拥有更高介电常数和更大禁带宽度的新型高 k 介电材料。更高的介电常数能够允许

更厚的栅氧化层，而更大的禁带宽度则提供了更高的电子隧穿势垒，从根本上抑制栅极漏电流。然而，传统材料的介电常数与禁带宽度呈反比关系^[3]，难以同时满足以上要求，如图1(a)所示，介电常数越高，禁带宽度往往越小。打破这一限制需要从原子结构和电子行为的基本原理入手，通过改变认知来寻找新途径。

另一种方案是采用负电容晶体管(NCFET)，通过铁电/电介质栅堆叠突破传统晶体管在室温下60 mV/dec的亚阈值摆幅限制，从而降低工作电压和功耗。另外，现代计算机中的存储依赖电容器中的高电压(1)和低电压(0)状态，需持续供电，否则会导致数据丢失。这种“易失性”存储方式是高能耗的主要原因之一。科学家正在发展在断电情况下仍能保持信息的存储状态的“非易失性”存储器，以显著降低能耗并提高设备可靠性。铁电材料因其可切换的自发极化特性成为潜在的解决方案，其两种稳定极化状态可对应“0”和“1”存储状态，从而可以实现无需持续供电的存储方式。但铁电材料受限于Born有效电荷引起的界面退化效应^[4]，导致其自发极化在超薄状态下往往会减弱甚至完全消失。这一现象严重限制了铁电材料在纳米尺度器件的大规模集成应用。因此，如何在纳米尺度上保持铁电性，成为科学家们亟待解决的难题。

最近，中国科学院半导体研究所骆军委团队在理论上阐明，岩盐矿结构的rs-BeO反常地同时拥有超高介电常数和超大带隙，这个特性来源于晶格相邻氧原子的电子云高度重叠，产生了强烈的库仑排斥力，显著拉升原子间距并降低原子键强度，从而软化了光学声子模。在此基础上，他们提出通过拉升原子键长度、降低原子键强度的方式实现光学声子软化的新理

论, 指出该新方法可以解决传统铁电材料面临的强 Born 有效电荷引起的界面退极化效应。他们利用新理论成功解释了 Si 上外延 $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 和 ZrO_2 介电薄膜的厚度减至 2—3 nm 时才出现铁电性的“逆尺寸效应”^[5]。

2 rs-BeO 的反常性质

如图 1(a) 所示, 研究团队发现, rs-BeO 的介电常数高达 $271\epsilon_0$, 带隙达到 10.6 eV^[6], 显著优于常见高 k 材料 HfO_2 的 $25\epsilon_0$ 和 6 eV。这一优异性质使 rs-BeO 成为下一代电子器件中高性能绝缘材料的潜在候选者。然而, 这种性能的来源并非传统的长程库仑相互作用, 而是由短程力的显著减弱引发的一种独特机制。

氧化物材料的介电常数与其带隙呈反比关系, 这是因为介电常数和带隙对键长有相反的依赖关系。根据经典弹簧振子模型, 立方结构中静介电常数公式为^[7]

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{Ne^2 Z_T^{*2}}{\omega_{\text{TO}} M_T \omega_{\text{TO}}^2},$$

其中 ϵ_∞ 为电子贡献介电常数, Z_T^* 为 Born 有效电荷, N 为原子密度, M_T 为原子约化质量。由此可知, 介电常数与横向光学声子 (TO 模) 频率 ω_{TO} 具有相反的依赖关系。如图 1(b) 所示, 与同族其他氧化物相比, rs-BeO 的较低 TO 模频率导致其具有超高介电常数, 远超理论预期。这一现象与其闪锌矿结构 (zb-BeO) 形成鲜明对比。根据声子理论, TO 模取决于原子间的力常数 (IFC)^[8]。如图 1(c) 所示, rs-BeO 的短程力常数显著低于其他氧化物, 这主要源于其 Be-O 键的特殊几何结构。由于 Be 原子的极小尺寸及其 O-Be-O 键角仅为 90° , 导致相邻氧离子之间的距离非常近, 使得电子云高度重叠。这种电子云重叠引发了强烈的库仑排斥力, 导致晶格膨胀, 拉伸了 Be-O 键, 使键长远超经验预测值 11%^[9]。因

此, 当短程键强显著降低时, TO 模软化引起了 rs-BeO 介电常数的异常增大。

3 HfO_2 和 ZrO_2 薄膜铁电相变的理论起源

传统铁电材料如钙钛矿^[10] 受限于强 Born 有效电荷引起的界面退极化效应, 难以应用于大规模

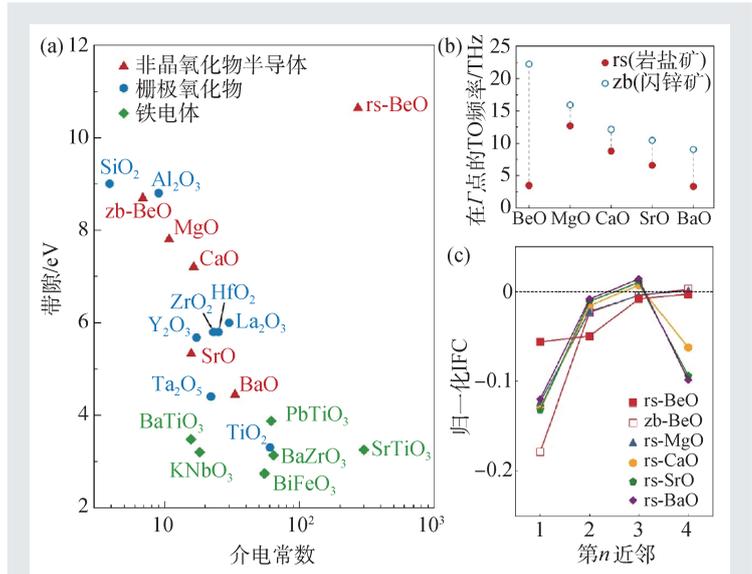


图1 rs-BeO 的反常现象 (a) 不同氧化物的带隙与静态介电常数的关系; (b) rs 结构和 zb 结构的 IIA 族氧化物的 TO 频率在 Γ 点的分布; (c) rs 结构的 BeO、MgO、CaO、SrO 和 BaO 以及 zb-BeO 的原子间力常数 (IFC) 与第 n 近邻 ($n=1, 2, 3, 4$) 到中心氧原子的关系

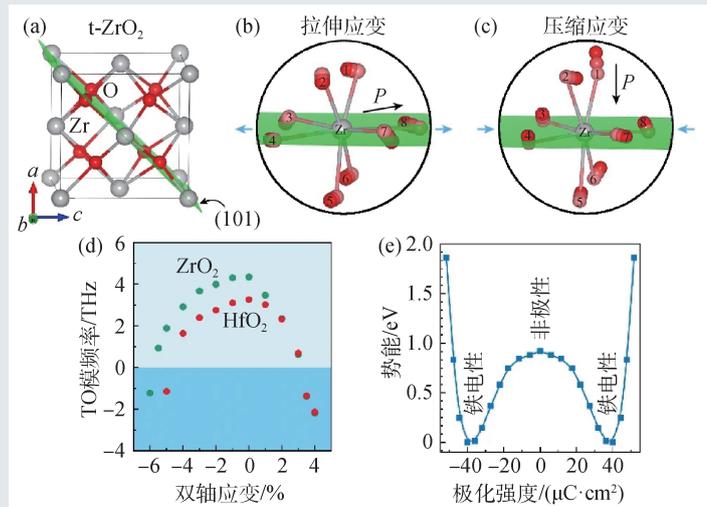


图2 在 $\text{ZrO}_2(101)$ 面施加双轴应变的动力学特性 (a) t- ZrO_2 (四面体结构) 的晶胞; (b, c) 在 (101) 面施加拉伸和压缩双轴应变后 Zr 离子周围氧原子的位移; (d) HfO_2 和 ZrO_2 的 Γ 点最低 TO 模频率随 (101) 面双轴应变的变化趋势; (e) 在 +3.5% 拉伸应变作用下, o- ZrO_2 (正交相) 势能面随极化强度的变化

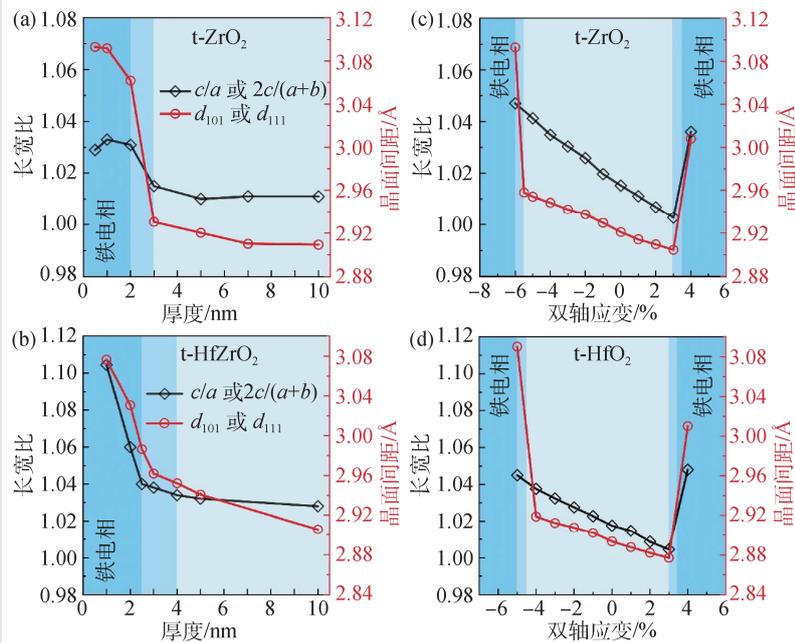


图3 (a, b)实验测量中 ZrO_2 和 $Hf_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 超薄膜在不同厚度下的长宽比和晶面间距的变化; (c, d)第一性原理计算块体 ZrO_2 和 HfO_2 在双轴应变作用下的长宽比和晶面间距的变化

集成的纳米尺度器件。由于该光学声子模软化驱动的铁电相变不依赖于传统铁电相变所需的强库仑作用,因此可以有效避免界面退极化效应。近年来,实验发现氧化锆(ZrO_2)和掺杂的氧化铪($Hf_{0.8}Zr_{0.2}O_2$)超薄膜表现出一种反常的“逆尺寸效应”,即当薄膜厚度减小至约2—3 nm时,会发生铁电相变^[11, 12]。这一发现为铁电材料在纳米电子器件中的应用开辟了新可能。

通常认为,在晶格失配的 SiO_2/Si 基底上外延生长的 ZrO_2 薄膜中,双轴应变仅在超薄薄膜(小于3 nm)中得以保持。当薄膜厚度超过临界值时,应变通过晶格位错和晶界的形成得到松弛,导致薄膜变为多晶状态。厚度依赖的双轴应变^[13]是超薄 ZrO_2 薄膜中铁电性的关键驱动力。我们的第一性原理计算表明,当在(101)晶面施加+3.5%双轴拉伸或-6.0%压缩应变时(图2(a)—(c)),键拉伸会使得最近邻原子间的力常数出现大幅降低,TO模显著软化,频率降至接近或低于零(图2(d))。这种声子模软化引发了极化畸变和铁电性的出现,在+3.5%的拉伸应变下,极化强度可达 $39.9 \mu C/cm^2$,如图2(e)所示。

为了与实验结果进行直接对比,研究团队进

一步分析了超薄 ZrO_2 薄膜的长宽比 $[2c/(a+b)$ 或 $c/a]$ 和晶面间距($o-d_{111}$ (正交相)或 $t-d_{101}$ (四方多晶型))的应变依赖性。这些参数被认为是 ZrO_2 和 HfO_2 薄膜中区分反铁电t相与铁电o相的重要结构特征。如图3(a), (b)实验数据所示,当薄膜厚度减小至2—3 nm时,长宽比和晶面间距均出现急剧增加,表明从t相转变到o相。根据图3(c), (d)的第一性原理计算结果,当双轴拉伸应变达到约+3.2%或压缩应变达到-5.8%时,预测的长宽比和晶面间距会发生跳变,与实验测得的范围高度一致。

4 小结

这项研究系统揭示了rs-BeO的反常介电性能的物理起源,为理解其独特性质提供了理论依据。由于离子半径差异、应变、掺杂和晶格畸变等因素都可能导致原子键长度的增加和原子键强度的降低,从而软化光学声子模,这为设计晶体管高 k 介电层和发展兼容CMOS工艺的超高密度铁电和相变存储等新原理器件提供了新的思路。

参考文献

- [1] Dennard R H, Gaensslen F H, Yu H N *et al.* IEEE J. Solid-State Circuits, 1974, 9: 256
- [2] Schulz M. Nature, 1999, 399: 729
- [3] Robertson J. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2004, 28: 265
- [4] Stengel M, Spaldin N A. Nature, 2006, 443: 679
- [5] Cao R, Yang Q L, Deng H X *et al.* Nature, 2024, 634: 1080
- [6] Yim K, Yong Y, Lee J *et al.* NPG Asia Mater., 2015, 7: e190
- [7] Harrison W A. Elementary Electronic Structure. Singapore: River Edge; NJ: World Scientific, 1999
- [8] Lee S, Esfarjani K, Luo T *et al.* Nat. Commun., 2014, 5: 3525
- [9] Shannon R D, Prewitt C T. Acta Crystallogr. B, 1969, 25: 925
- [10] Cohen R E. Nature, 1992, 358: 136
- [11] Cheema S S, Shanker N, Hsu S L *et al.* Science, 2022, 376: 648
- [12] Cheema S S, Kwon D, Shanker N *et al.* Nature, 2020, 580: 478
- [13] Bousquet E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 037601