

晶粒尺寸及衬底应力对铁电薄膜特性的影响

王英龙[†] 张鹏程 刘虹让 刘保亭 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2010年10月20日收到; 2010年11月8日收到修改稿)

考虑衬底应力、畴壁运动和畴结构变化, 建立了修正的 Landau-Devonshire 热力学模型, 计算了生长在不同衬底上的含有纳米晶粒的 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PZT) 薄膜的电滞回线, 研究了矫顽场、剩余极化强度和相对介电常数对晶粒尺寸以及薄膜厚度的依赖关系. 结果表明, 矫顽场和相对介电常数对晶粒尺寸的依赖关系呈类抛物线状; 衬底压应力使矫顽场和剩余极化强度增大, 使相对介电常数减小; 随着厚度增加, 矫顽场先缓慢增加, 到 200 nm 急剧增加, 到 310 nm 再缓慢增加, 这一结果主要取决于介电常数对厚度的依赖.

关键词: 铁电体, 晶粒尺寸, 衬底应力, 薄膜厚度

PACS: 77.84.-s, 77.80.Fm, 77.84.Cg

1. 引言

铁电体作为一种重要的功能材料, 因兼具铁电性、压电性、热电性及高介电常数等多种特性, 而被广泛用于制造动态随机存储器^[1,2]、大容量电容器以及各种微波器件. 近年来, 随着新的材料制备和加工技术的发展和运用, 使得制备铁电超薄膜和纳米尺寸晶粒成为可能, 而纳米尺寸下的含晶粒铁电薄膜的特性也越来越受到人们的关注^[3-6]. 如居里温度、极化强度及介电特性等随铁电体尺寸的变化已经有较多讨论^[7-9], 而对矫顽场的讨论却较少报道. Landau-Devonshire 理论作为铁电体研究的重要基础理论之一, 因其具有简单、易于计算模拟等特性而被广泛应用. 但经典的 Landau-Devonshire 自由能理论得到的矫顽场与实验相差较大^[10-15], 很难定量比较. 最近, Kim 等人在对钽酸锂晶体的研究中, 提出了一种方法能够消除这种理论与实验上的差异^[16]. 但这种模型是基于单畴反转机理建立的, 不适用于模拟薄膜中的矫顽场. 因为, 铁电薄膜的厚度增加时, 会经历一个从单畴到多畴的转变过程. 关于矫顽场对厚度的依赖特性, 还有一种基于半经验指数关系进行拟合修正的方法^[17,18], 但这种方法不能模拟矫顽场对晶粒尺寸的依赖关系, 因为晶粒的纵向

尺寸与横向尺寸存在相互关联. Liu 等人通过考虑晶粒尺寸改变时畴壁移动和畴结构变化对自由能的贡献, 得到了无应力情况下矫顽场对晶粒尺寸的关系^[19], 为研究矫顽场随晶粒尺寸的变化提供了理论依据. 但 Liu 等人的工作并未给出铁电薄膜的电滞回线, 而电滞回线中包含了铁电体的各种重要特性, 如矫顽场, 剩余极化强度等, 是描述铁电体特性必不可少的曲线之一. 同时, 实验中薄膜都生长在一定的衬底上, 由于衬底与薄膜之间存在晶格失配, 而必然存在应力场与极化场间的相互作用. Matthews-Blakeslee 对多层外延薄膜中失配位错的形成和应力释放机理进行了研究, 得到了形成位错所需要满足的薄膜的临界厚度^[20]. 当薄膜的厚度降低到与临界厚度相比拟的时候, 位错的应力作用将不能被忽略. 本研究组曾经在修正的 Landau 自由能模型中引入等效衬底模型^[21], 研究了不含有晶粒的铁电薄膜的位错应力场与极化场的耦合, 从而讨论了薄膜电滞回线的厚度依赖关系^[22].

本文在 Liu 等人的 Landau-Devonshire 自由能理论的基础上, 引入了等效衬底模型, 选用典型的铁电体材料 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PZT), 对其电滞回线进行了模拟, 并得到矫顽场、剩余极化强度及相对介电常数对晶粒尺寸的依赖关系, 同时给出了衬底应力及薄膜厚度对它们的影响情况.

[†] E-mail: hdwangyl@mail.hbu.edu.cn

2. 理论基础

假定 PZT 薄膜生长在块材衬底上, 晶粒在贴紧衬底处生长, 其高度近似为薄膜厚度. 极化强度 P 和外电场 E 均垂直于薄膜表面. 引入电位移矢量 $D = \epsilon_0 E + P$ 以简化计算. 这里 ϵ_0 是真空介电常数. 因为假定了电场强度和极化强度的方向, 所以电位移矢量退化成本量来处理. 将弹性 Gibbs 自由能 G 按照 D 的幂次进行展开

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha D^2 + \frac{1}{4}\beta D^4 + \frac{1}{6}\gamma D^6, \quad (1)$$

其中, G 为系统的吉布斯自由能, α, β, γ 为与材料相关的展开系数, 可由实验确定. 考虑到当晶粒尺寸改变时, 畴壁将做微小移动 Δx , 从而引起自由能的变化, Liu 等人得到了 P 和 E 所满足方程^[19]

$$E = \frac{P_s \Delta x}{\xi} \left[\epsilon_0 \frac{d^2 E}{dP^2} (\alpha D + \beta D^3 + \gamma D^5) + \left(\epsilon_0 \frac{dE}{dP} + 1 \right)^2 (\alpha + 3\beta D^2 + 5\gamma D^4) \right], \quad (2)$$

其中, P_s 为自发极化强度, ξ 为畴壁特征宽度. 当 $E = E_c$ 时, 方程(2)满足边界条件

$$D \rightarrow 0, \frac{dE}{dP} = 0, \quad (3)$$

因此得到

$$E_c = \frac{\alpha P_s \Delta x}{\xi}. \quad (4)$$

为找到晶粒尺寸与矫顽场的关系, 需要引入平衡畴宽度 W_{eq} , 它可以通过对总自由能求极值得到

$$W_{eq} = \left(\frac{Kh\xi}{\epsilon^*} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

其中, K 为归一化系数, h 为薄膜厚度, $\epsilon^* = 2.71\epsilon_0 [1 + (\epsilon_x \epsilon_z)^{1/2}]$, ϵ_x, ϵ_z 分别为 x 和 z 方向上的介电系数. 在经典的陶瓷理论中, W_{eq} 正比于 d 的平方根, d 为晶粒的横向尺寸. 但在薄膜材料中, 这个关系不再适用. Kopal 等人给出了 W_{eq} 与晶粒尺寸 d 的关系为^[23]

$$\frac{A}{d} = \frac{1}{R^2} \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^3 (1 + \coth nR)} - \frac{1}{R} \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^3 (\sinh nR + \cosh nR)^2}. \quad (6)$$

这里引入参数 $R \propto Bd/W_{eq}$, $A \propto \epsilon_x / (P_s^2 \epsilon_z)$, $B \propto (\epsilon_x / \epsilon_z)^{1/2}$, 是为了使得方程表达更简洁.

综合(4),(5),(6)式, 可以得到矫顽场与晶粒

尺寸间的关系; 同时, 由(2),(4)式, 以及边界条件(3), 通过数值求解微分方程可以得到铁电体对应矫顽场为 E_c 时的电滞回线以及剩余极化强度.

考虑实际中的铁电体薄膜, 都是生长在一定的衬底上. 假设薄膜和衬底的晶格常数分别为 a_0, a_s . 由于衬底和薄膜的晶格常数不同, 就会存在晶格失配, 失配的程度可以用失配度 $f = (a_0 - a_s)/a_s$ 来度量. 晶格失配使得衬底和薄膜之间形成内应力, 需要通过某种物理机制释放出去, 才能保持晶体的稳定. 典型的释放机制就是形成失配位错. Matthews-Blakeslee 对多层外延膜的失配位错成因进行了分析, 得出决定位错形成的条件是最大弹性应变对应的应力等于位错线的张力, 并给出了形成位错的临界厚度 h_p 所满足的方程^[20]

$$h_p = \frac{b}{8\pi f(1 + \nu)} \left(\ln \frac{h_p}{b} + 1 \right), \quad (7)$$

其中 $\nu = |S_{12}/S_{11}|$ 为 Poisson 比, b 为 Burgers 矢量的模. 考虑到失配位错的应力场与极化场的耦合十分复杂, 本文作者通过引入等效衬底模型, 得到了由于应力场与极化场耦合而对展开系数的修正关系^[22]

$$\alpha^* = \alpha - x_m \frac{2Q_{12}}{S_{11} + S_{12}}, \quad (8)$$

其中 Q_{12} 是电致伸缩系数, S_{11}, S_{12} 是弹性顺度系数, x_m 为等效失配应变, 满足如下关系:

$$x_m = f \left(\frac{h_p}{h} - 2 \right). \quad (9)$$

由(8),(9)两式结合临界厚度 h_p , 将修正的结果代入(2)式, 就能得到在考虑衬底的适配位错的作用下, 电滞回线的变化.

由于相对介电常数 ϵ_r 随外电场的变化而改变, 可由下式求得不同电场下的相对介电常数:

$$\epsilon_r(E) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dP}{dE}. \quad (10)$$

3. 结果与讨论

本文选用典型 PZT 实验参数, 如表 1 所示^[22], 薄膜厚度 $h = 100$ nm, 对矫顽场随晶粒尺寸的变化关系进行了模拟, 结果如图 1 中的实线所示, 图中, 横轴为晶粒的横向尺寸 d , 纵轴为矫顽场 E_c . 图 1 中的实线给出了无衬底应力作用下矫顽场随晶粒尺寸的变化. 如图可见, 曲线呈类抛物线形状, 与实验所得结果定性符合^[19]. 不失一般性, 选取晶粒

尺寸约为 23.5 nm 处的矫顽场 $E_c = 50$ kV/cm, 通过 (2) 式及其边界条件, 得到了对应的电滞回线, 结果显示在图 3 中. 由电滞回线及矫顽场随晶粒尺寸的变化曲线可以得到剩余极化强度随晶粒尺寸的变化曲线, 结果如图 4 中的实线所示. 图中, 横轴为晶粒尺寸 d , 纵轴为剩余极化强度 P_r . 如图可见, 剩余极化强度基本不随晶粒尺寸的改变而改变, 这是由于晶粒尺寸 d 是晶粒的横向尺寸, 晶粒尺寸的改变并不沿着剩余极化强度的方向, 因此晶粒尺寸的改变剩余极化强度的影响几乎可以忽略.

表 1 PZT 实验参数

物理量	数值
$\alpha / (\text{m/F})$	-8.34×10^7
$\beta / (\text{m}^5/\text{C}^2\text{F})$	-3.614×10^7
$\gamma / (\text{m}^9/\text{C}^4\text{F})$	1.859×10^8
$Q_{12} / (\text{m}^4/\text{C}^2)$	-2.95×10^{-2}
$S_{11} / (\text{m}^2/\text{N})$	1.5×10^{-11}
$S_{12} / (\text{m}^2/\text{N})$	-5×10^{-12}
a_0 / nm	0.3984

对于生长在不同衬底上的 PZT 薄膜, 取 Poisson 比 $\nu = 0.33$, Burgers 矢量 $\mathbf{b} = a_0[001]$. 取三种典型衬底 PbTiO_3 , SrTiO_3 和 KTaO_3 , 它们的晶格常数分别为 0.3899 nm, 0.3905 nm 和 0.3989 nm, 由 (7) 式可得它们形成位错的临界厚度分别为 1.098 nm, 1.268 nm 和 0.144 nm. 假定衬底改变时, (4) 式中的 $P_s, \Delta x, \xi$ 保持不变, 分别对三种衬底上生长的 PZT 薄膜的电滞回线进行模拟. 结果显示, 由于 PbTiO_3 和 SrTiO_3 的晶格常数小于 PZT 的晶格常数, 失配度分别为 2.18 % 和 2.02 %, 衬底和薄膜之间存在压应力作用. 在压应力场的作用下, 矫顽场及剩余极化强度均增大, 如图 2 的及图 3 所示, 其中, 图 2 中的点线为 SrTiO_3 衬底, 点划线为 PbTiO_3 衬底. 这一点同样可以从图 1 的矫顽场随晶粒尺寸的变化曲线中得到. 适配度越大, 矫顽场和剩余极化强度的增大幅度就越大, 如图 1 可见, PbTiO_3 (点划线) 的曲线要高于对应点的 SrTiO_3 (点线) 曲线. 由适配度 f 定义可知, f 与衬底晶格常数成反比, 因此矫顽场应随衬底晶格常数增大而减小, 正如图 1 中的插图所描述的一样. 插图中, 横轴代表了衬底晶格常数 a_s , 纵轴为矫顽场 E_c , 为保持一致, 仍使用以上计算中所使用的矫顽场的值. 同样的, 由于 KTaO_3 的晶格常数大于薄膜的晶格常数, 使得衬底

与薄膜之间存在拉应力场作用, 失配度为 -0.125%. 在拉应力的作用下, 矫顽场和剩余极化强度均减小, 如图 1、图 2 和图 3 中的虚线所示. 这一结果与普遍熟知的剩余极化强度 P_r 与 c/a 的关系相符合, 可以想象, 在压应力场的作用下, c/a 的值必然会增加, 而在拉应力场作用下 c/a 的值则会减小, 这是应力场对矫顽场及剩余极化强度的作用机理之一.

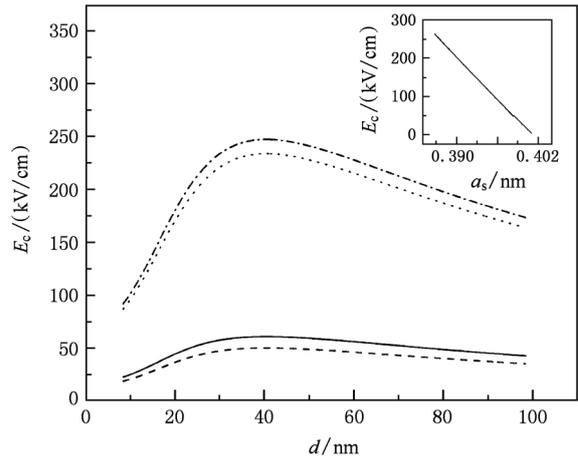


图 1 矫顽场对晶粒尺寸的依赖关系

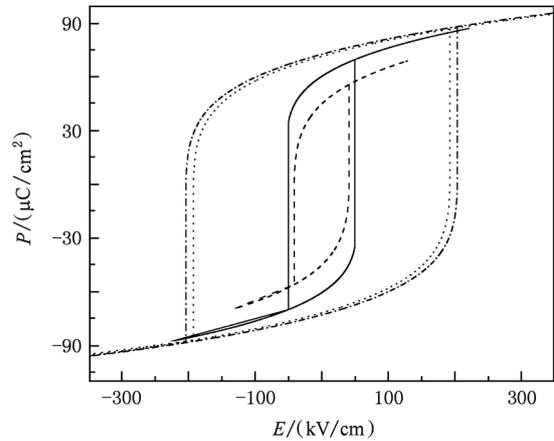


图 2 典型衬底上 PZT 的电滞回线

与矫顽场和剩余极化强度不同, 铁电体的介电常数随晶粒尺寸的变化则是开口向上的类抛物线形状. 模拟结果显示在图 4 和图 5 中, 图中, 横轴为晶粒尺寸 d , 纵轴为相对介电常数 ϵ_r . 在压应力场作用下, 如 PbTiO_3 衬底 (点线) 和 SrTiO_3 衬底 (点划线), 介电常数相对无应力场时会减小, 相反, 在拉应力场下会增大, 如 KTaO_3 衬底. 图 4 与图 5 表明了铁电体的介电特性是非线性的, 且在低

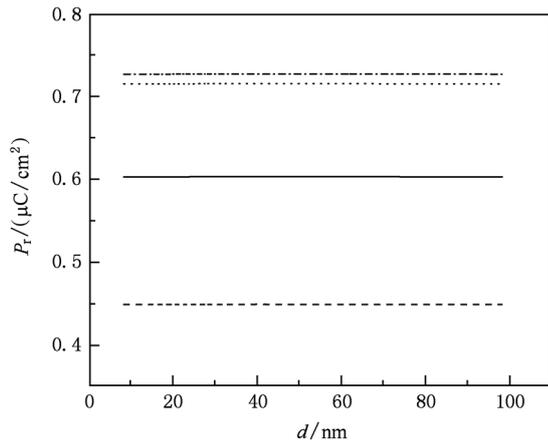


图3 剩余极化强度对晶粒尺寸的依赖关系

场情况下, 具有更高的介电常数, 但从数值上仍然可以看出, 铁电体的相对介电常数比常见的电介质要高出一到两个数量级. 数值模拟的结果也表明, 较小的晶粒在拉应力场的作用下会具有更高的介电常数.

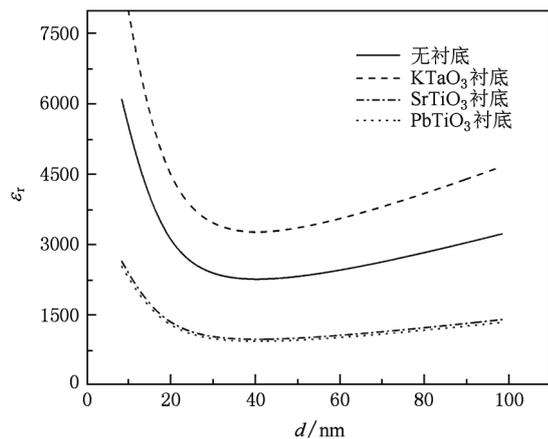


图4 不同衬底上 E 趋近于零时的相对介电常数随晶粒尺寸 d 的变化

当薄膜的厚度改变时, z 方向上的相对介电常数也随之改变^[24], 但 x 方向上的相对介电常数可视为常数. 因此, 薄膜的厚度的变化就通过参数 B 对矫顽场 E_c 产生了影响. 同样的, 由(9)式可知, 薄膜厚度的变化还影响到等效失配应变, 从而改变应力场与极化场的耦合情况. 图6给出了矫顽场随薄膜厚度的变化曲线, 图中, 横轴为薄膜厚度 h , 纵轴为矫顽场 E_c . 图6中的实线综合了以上两种机理的影响, 如图可见, 矫顽场随厚度的增加而增加. 当厚度达到一定值时, E_c 饱和, 不再随厚度有明显变化. 为了区分两种机理的作用情况, 图6中

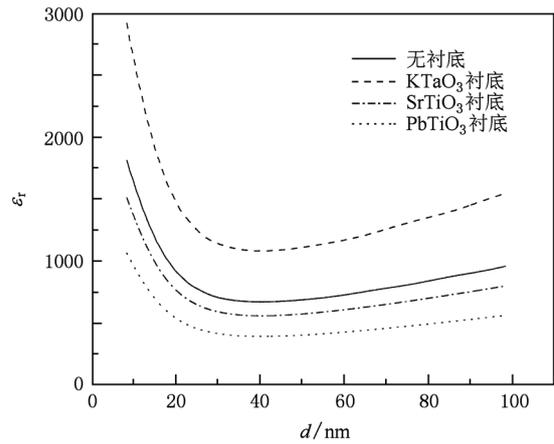


图5 不同衬底上 P 趋于饱和时的相对介电常数随晶粒尺寸 d 的变化

的虚线给出了未考虑应力场作用时矫顽场随厚度的变化情况. 同时, 在图6的插图中, 也给出了不考虑厚度对介电常数的影响时, 矫顽场对薄膜厚度的依赖关系曲线. 由插图可见, 矫顽场随薄膜厚度的减小而减小, 但这一响应过程较为缓慢, 这是由于薄膜厚度远大于位错形成的临界厚度所致. 同时, 从(9)式也可以看出, 等效失配应变与薄膜厚度成反比, 只有当薄膜厚度接近临界厚度 h_p 时, 这一影响才会变得明显. 对比图6中的实线和虚线可知, 二者形貌大致相同, 这是由于厚度远大于位错形成的临界厚度, 导致应力场随厚度的变化所产生的影响被湮没, 主要机理体现为厚度通过 ϵ_z 的变化对矫顽场产生的影响. 但虚线中对应各点的矫顽场 E_c 都因应力场的作用而显著增强. 这一结果表明, 当薄膜厚度变化时, 影响矫顽场主要的因素是 ϵ_z 随薄膜厚度的变化引起的, 而应力场对矫顽场的

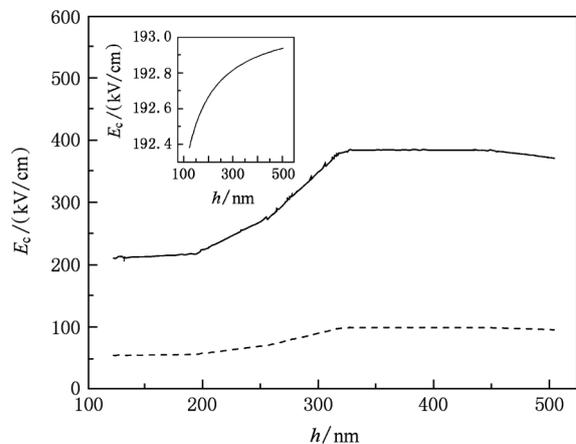


图6 矫顽场对薄膜厚度的依赖关系

影响作用在于对其的增强效应.

4. 结 论

本文应用等效衬底模型对 Landau-Devonshire 自由能理论进行了修正, 模拟了生长在不同衬底上的 PZT 薄膜的电滞回线, 给出了矫顽场、剩余极化强度及相对介电常数对晶粒尺寸的依赖关系, 同时

讨论了薄膜厚度通过不同机理对矫顽场的影响. 结果表明, 在衬底晶格常数大于薄膜的晶格常数时, 存在拉应力作用, 矫顽场和剩余极化强度减小而相对介电常数增大; 在衬底薄膜晶格常数小于薄膜的晶格常数时, 存在压应力作用, 矫顽场和剩余极化强度增大而相对介电常数减小. 在本文讨论的薄膜厚度范围内, 厚度通过相对介电常数对矫顽场的影响是主要机理, 而应力场对厚度的响应较小.

- [1] Chang C Y, Juan T P, Lee J Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 072917
- [2] Liu B T, Maki K, Agganval S, Naganraj B, Nagarajan V, Salamanca-Riba L, Ramesh R, Dhote A M, Auciello O 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3599
- [3] Zheng F G, Chen J P, Li X W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3067 (in Chinese) [郑分刚、陈建平、李新碗 2006 物理学报 **55** 3067]
- [4] Zeng H R, Yu H F, Chu R Q, Li G R, Yin Q R, Tang X G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1437 (in Chinese) [曾华荣、余寒峰、初瑞清、李国荣、殷庆瑞、唐新桂 2005 物理学报 **54** 1437]
- [5] Tao Y M, Jiang Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 1149
- [6] Ai S T 2006 *Chin. Phys.* **15** 1364
- [7] Zhong W L, Wang Y G, Zhang P L, Qu B D 1994 *Phys. Rev. B* **50** 698
- [8] Wang Y G, Zhong W L, Zhang P L 1994 *Phys. Rev. B* **53** 11439
- [9] Ricinchi D, Tura D, Mitoseriu L, Okuyama M 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 1601
- [10] Ducharme S, Fridkin V M, Bune A V, Palto S P, Blinov L M, Petukhova N N, Yudin S G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 175
- [11] Bratkovsky A M, Levanyuk A P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 019701
- [12] Ducharme S, Fridkin V M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 019702
- [13] Moreira R L 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 179701
- [14] Ducharme S, Fridkin V M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 179702
- [15] Fridkin V M, Ducharme S 2001 *Phys. Solid State* **43** 1320
- [16] Kim S, Gopalan V, Gruverman A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2740
- [17] Dawber M, Chandra P, Littlewood P B, Scott J F 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** L393
- [18] Chandra P, Dawber M, Littlewood P B, Scott J F 2004 *Ferroelectrics* **313** 7
- [19] Liu J S, Zhang S R, Zheng H Z, Yang C T, Yuan Y 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172101
- [20] Mattews J W, Blakeslee A E 1974 *J. Cryst. Growth* **27** 118
- [21] Alpay S P, Misirlioglu I B, Sharma A, Ban Z G 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 8118
- [22] Wang Y L, Wei T R, Liu B T, Deng Z C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2931 (in Chinese) [王英龙、魏同茹、刘保亭、邓泽超 2007 物理学报 **56** 2931]
- [23] Kopal A, Bahnik T, Fousek J 1997 *Ferroelectrics* **202** 206
- [24] Udayakumar K R, Schuele P J, Chen J, Krupanidhi S B, Cross L E 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3981

Effects of grain size and substrate stress of ferroelectric film on the physical properties

Wang Ying-Long[†] Zhang Peng-Cheng Liu Hong-Rang Liu Bao-Ting Fu Guang-Sheng

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 20 October 2010; revised manuscript received 8 November 2010)

Abstract

A modified Landau-Devonshire thermodynamic model is presented, with the contributions of substrate stress, domain wall motion and domain structure transition taken into account. The hysteresis loops of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PZT) films, which are deposited on different substrates, containing nano-scale grain is calculated, and the thickness and grain size dependences of coercive field, remnant polarization and relative permittivity are researched. The results demonstrate that the grain size is dependent on coercive field and relative permittivity as shown in paraboliclike curve, that the pressure stress of substrate enhances the coercive field and remnant polarization, but reduces the relative permittivity, and that the coercive field increases slowly first with the thickness of film, then increases sharply between 200 nm and 310 nm of the thickness, and slowly again after 310 nm. This result is due to the thickness dependence of relative permittivity.

Keywords: ferroelectric, grain size, substrate stress, thickness

PACS: 77.84.-s, 77.80.Fm, 77.84.Cg

[†] E-mail: hdwangyl@mail.hbu.edu.cn