

YMnO₃薄膜的铁电行为及其纳米尺度铁电畴的研究*

张润兰¹⁾²⁾ 邢辉¹⁾ 陈长乐^{1)†} 段萌萌¹⁾ 罗炳成¹⁾ 金克新¹⁾

1)(西北工业大学, 凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710072)

2)(西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054)

(2014年4月22日收到; 2014年5月27日收到修改稿)

六方YMnO₃是一种特殊的多铁性材料, 因其具有介电常数低、单一极化轴、无挥发性元素等特点, 在磁电领域具有独特的优势, 但目前关于YMnO₃薄膜的铁电性特别是畴结构的研究相对较少. 本文采用溶胶-凝胶法在Si(100)基片上制备了多铁性YMnO₃薄膜, 利用掠入射X-射线衍射、原子力显微镜对薄膜的结构及表面形貌进行了分析, 用压力显微镜(PFM)技术研究了纳米尺度畴结构及微区电滞行为, 并通过*I-V*、*P-E*曲线进一步研究了薄膜的漏电流和宏观电滞行为. 结果表明, 该薄膜为六方钙钛矿结构, YMnO₃晶粒大小均匀并且结晶性较好, 薄膜表面粗糙度为7.209 nm. PFM图显示出清晰的电畴结构, 结合典型的微区振幅蝴蝶曲线和相位电滞回线, 证实该YMnO₃薄膜具有较好的铁电性. 由于受内建电场的作用, 振幅曲线和相位曲线都向正向偏移, 表现出非对称特征. 该薄膜的漏电流密度低于10⁻⁶ A·cm⁻², 因而其电滞回线基本能够达到饱和.

关键词: YMnO₃, 铁电性, 压电力显微镜

PACS: 77.55.Nv, 77.84.-s, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.63.187701

1 引言

磁性材料和铁电材料在现代电子产业(如计算机等)、工业生产(如传感器等)领域都具有广泛的应用, 铁磁材料具有自发磁矩, 且磁矩可以随外加磁场变化而翻转, 从而实现信息存储; 铁电材料具有自发电极化, 这一电极化可以随外加电场变化而翻转, 可以作为随机读取存储器的重要材料^[1]. 多铁性材料是集铁电和磁性于一身的材料, 它弥补了纯铁电或铁磁材料的不足而同时呈现电和磁的有序性, 两者之间存在的磁电耦合效应更使得该类材料可能实现铁电性和磁性的相互调控^[2-6], 电场诱导的磁化反转或磁场诱导的极化反转, 近年来受到人们广泛的关注. 六方稀土锰氧化物(R_EMnO₃)

是一种集铁电性和反铁磁性于一体的单相多铁性材料, 其制备及物理性质的研究近年来已成为材料物理领域极其重要的一个方向^[7]. 六方YMnO₃是R_EMnO₃材料的典型代表, 空间群为*P6₃cm*, 其尼尔温度*T_N*约70 K, 铁电居里温度*T_C*约913 K. 因其介电常数低、单一极化轴、没有挥发性的Pb和Bi元素等特点, YMnO₃在磁电领域尤其是金属-铁电-半导体场效应器件上具有独特的优势^[8-10].

在六方YMnO₃中, MnO₅多面体为三角形双锥结构, 呈层状堆垛, 中间被Y³⁺隔开, 该MnO₅多面体容易发生弯曲并伴随着Y³⁺的位移, 产生了空间对称性的破缺, 从而产生铁电性^[10]. YMnO₃单晶的矫顽场和剩余极化强度分别是19 kV·cm⁻¹和4.5 μC·cm⁻²^[11]. 通常薄膜由于结晶性差、漏电流大的原因, 其极化强度更低^[12,13]. 目前为止, 对

* 国家自然科学基金(批准号: 61078057, 51202195, 511172183)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20126102110045)和西北工业大学基础研究基金(批准号: JC201271, JC20120246)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

YMnO₃ 的铁电性研究多集中在极化强度 (P), 电容 (C) 与电场之间的关系上 [14,15], 有关 YMnO₃ 的电畴结构及其翻转的研究报道较少, 直到 2010 年, Choi 等 [16] 采用导电原子力显微镜 [17] 发现了 YMnO₃ 单晶中呈 cloverleaf-like 的六次铁电畴结构.

压电力显微镜 (PFM) 是另一种有效的电畴测量技术, 具有较高的空间分辨率, 可以在大气环境下使用, 并实现无损检测. 它不仅能对表面形貌成像, 而且能同时得到相应区域的纳米尺度的畴信息, 还能得到压电系数和铁电反转极化信息 [18-20]. Jungk 等 [21,22] 通过 PFM 同样发现了 YMnO₃ 单晶的电畴结构. 除此之外, 很少有对 YMnO₃ 特别是多晶薄膜的电畴结构的研究. 本实验采用溶胶-凝胶旋涂法在半导体 Si(100) 衬底上成功制备了多晶态的 YMnO₃ 薄膜, 并利用 PFM 技术对该薄膜的表面形貌和铁电畴结构进行研究, 探讨纳米尺度下多晶 YMnO₃ 薄膜的铁电性及极化反转行为.

2 实验

本实验采用溶胶-凝胶旋涂法制备薄膜, 衬底采用 n-型的 Si(100) 单晶基片, 该基片电阻率较低, 可作为底电极使用. 以乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钇 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 乙二醇甲醚溶剂, 添加适量的柠檬酸为螯合剂, 制备出 0.1 M $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.1 M $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.3 M 柠檬酸的混合溶液, 静置一天, 即得到前驱体溶胶. 采用旋涂法在 Si 衬底上制备湿膜, 匀胶机转速为 1500 r/min, 匀胶时间 30 s, 将湿膜放入 453 K 的烘箱烘烤 4 min; 重复上述过程 5 次; 然后放入 723 K 的马弗炉中 15 min, 使有机溶剂挥发, 有机物分解; 最后在 1223 K 温度下退火处理 2 h, 得到薄膜样品.

采用台阶仪测定薄膜样品的厚度约为

270 nm. 薄膜样品的组织结构使用 Rigaku 公司的 D/Max2550VB+/PC X-射线衍射 (XRD) 装置, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$, 采用薄膜附件, 掠入射角设为 1.5° . 薄膜的表面形貌由 Asylum Research 的 MFP-3D-SA 型原子力显微镜 (AFM) 扫描观察, 并配备双频共振追踪压电显微镜 (DART-PFM). 压电/铁电测量采用针尖镀 Pt 的探针, 探针悬臂梁的参数: 长度 $l = 240 \mu\text{m}$, 谐振频率约 70 kHz, 弹性常数 k 约 $2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. P - E 电滞回线及漏电流测量采用美国 Radiant Technologies 公司的 Precision LC 铁电测试系统.

3 结果与分析

该 YMnO₃ 薄膜厚度仅为 270 nm, 采用常规 XRD 测试薄膜的结构时, 来自单晶硅基片的强大信号掩盖了薄膜的信号, 未能获得满意的 XRD 图谱. 因此改为掠入射方式 (GIXRD) 测试薄膜的结构, 由于入射角很小, X 射线和材料的作用区域较大, 提高了 X 射线对表层信息监测的灵敏度, 避免了来自衬底的强烈信号, 结果见图 1 (a). 可以看出, 其主要谱线与 YMnO₃ 的六角钙钛矿结构的特征谱线一致 (JCPDS 25-1079), 说明采用溶胶-凝胶旋涂法制备了六方结构的多晶膜. 与 YMnO₃ 粉体的标准衍射图谱相比, 该薄膜的 XRD 图中 (111) 面的衍射峰稍强, 表现出微弱的择优取向. 除此之外, 在 $2\theta = 26.57^\circ, 41.4^\circ$ 左右出现了一些非特征峰, 表明样品存在少量的杂相.

图 1 (b) 为 YMnO₃ 薄膜的 AFM 表面形貌图, 扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. 从图中可以看出, YMnO₃ 薄膜较为致密, 没有明显的空洞, 薄膜表面起伏较小, 其均方根粗糙度 (RMS) 为 7.209 nm, 具有较好的质量. YMnO₃ 晶粒大小基本一致, 直径仅几十纳米, 晶粒边界清晰, 表明薄膜的结晶度较好.

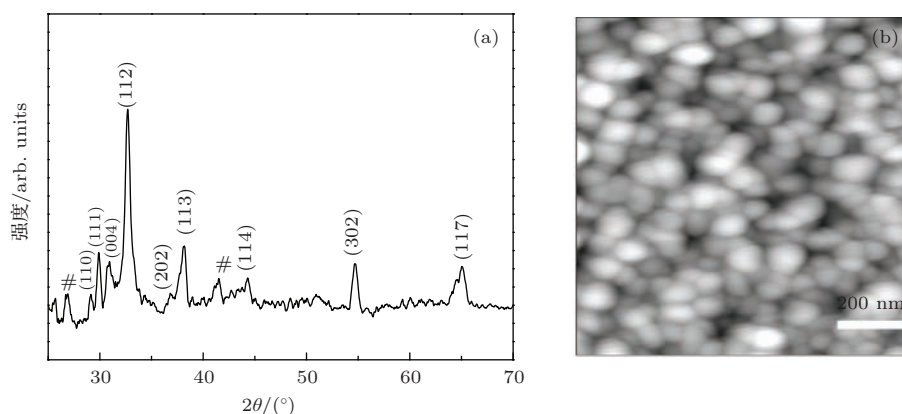


图 1 (网刊彩色) (a) YMnO₃ 薄膜样品的 GIXRD 图谱; (b) YMnO₃ 薄膜的 AFM 图

PFM对铁电畴成像的原理是基于探测铁电体在外加交流电压作用下由逆压电效应所引起的局域压电振动。电压施加于导电探针与底电极之间,产生谐振的微悬臂的振动信号由锁相放大器探测,信号的大小及相位取决于压电系数的大小和畴的极化方向,极化方向不同的区域在外加电压的作用下振幅和位相不同,从而在压电响应图像上表现为不同的衬度。图2(a)–(c)分别为YMnO₃薄膜的形貌图,以及对应的相位图和振幅图。相位图中暗色的区域(紫色)对应电畴中极化方向垂直平面向下,亮色区域(黄色)对应于极化方向垂直平面向上,灰色区域则表示极化方向平行于平面。图2(b)中明显地呈现出明暗两种不同的衬度,每

个YMnO₃晶粒只包含一个电畴,且畴界面清晰,因此晶粒基本表现为单畴结构,这与块状晶体的多畴结构不同。根据铁电体的尺寸效应,当铁电体的尺寸足够小时,铁电体将会发生由多畴向单畴的转变,甚至消失,如BaTiO₃颗粒的单畴临界尺寸为100 nm, PbTiO₃颗粒则为25 nm^[23]。另外,图中1, 2两晶粒在相位图中表现为相反的两种颜色衬度,表明1, 2区域为极化方向相反的电畴;当相邻晶粒区域的电畴方向相同时,多个相邻晶粒区域的电畴合成为同一电畴,如3, 4区域。图中出现的较强的振幅信号和相位衬度,表明YMnO₃薄膜具有明显的铁电性, YMnO₃晶粒内部具有自发极化的存在。

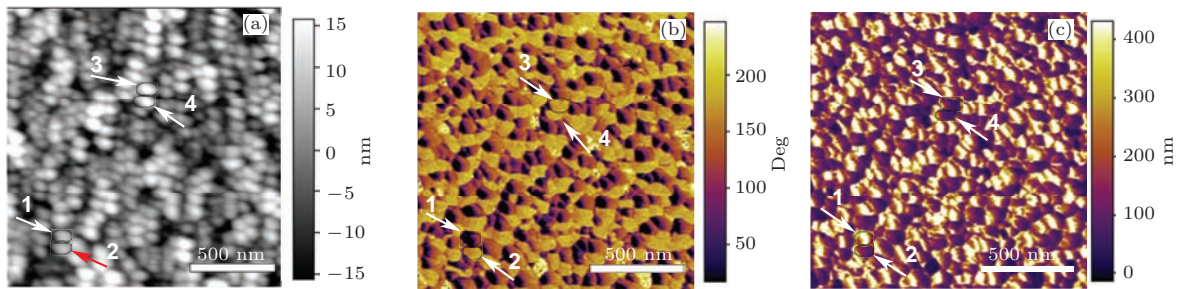


图2 (网刊彩色) YMnO₃薄膜的PFM图 (a) 形貌图; (b) 压电相位图像; (c) 压电振幅图像

为研究YMnO₃薄膜的电畴翻转行为,我们将导电探针作为一电极端,半导体Si基片作为另一电极端,利用接触模式在两电极之间加直流偏压,获得了薄膜的微区振幅、相位与电压的曲线关系,如图3(a)所示。图中的振幅-电压关系和相位-电压关系分别呈现明显的蝴蝶曲线和电滞回线形状,显示出薄膜的压电性和铁电性。相位的翻转接近180°(从60°到240°),表明铁电畴可发生完全的极化反转。另一方面,振幅和相位曲线相对正反电压呈非对称性,都向着正方向偏移,这是因为构成的探针/薄膜/底电极结构为一非对称电极结构,薄膜内部产生了内建电场(E_i)。根据公式^[24]

$$E_i = [(+V_c) + (-V_c)]/2d, \quad (1)$$

其中 d 为薄膜的厚度, $+V_c$ 以及 $-V_c$ 分别代表正的矫顽电压以及负的矫顽电压。通过计算,得到 E_i 值约为29 kV·cm⁻¹。

压电系数与电压的关系可由压电响应振幅曲线提供。根据公式^[25]

$$d_{33} = \frac{A - A_0}{V - V_0}, \quad (2)$$

其中 A_0 和 V_0 分别为振幅-电压曲线交点处的值,获得了YMnO₃薄膜的 d_{33} - V 曲线,见图3(b)。在扫

描过程中,薄膜最大有效压电系数约为40 pm·V⁻¹,表现出较好的压电性能。

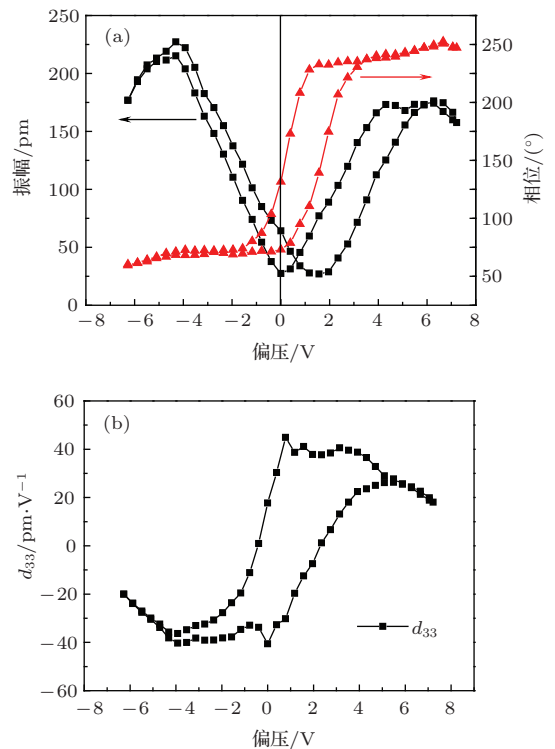


图3 (a) YMnO₃薄膜的振幅-电压曲线及相位-电压电滞回线; (b) YMnO₃薄膜的 d_{33} 曲线

铁电体的漏电流能影响材料的宏观铁电性,因此在测量电滞回线之前,我们在薄膜表面点上银胶作为两顶电极,首先研究YMnO₃薄膜样品的漏电流行为,结构为两个Ag/YMnO₃/Si的类似平板电容器的串联形式,由此获得的*I-V*曲线见图4.经计算,当外场电压为30 V时,薄膜的漏电流密度低于10⁻⁶ A·cm⁻².随着电场的增加,漏电流相应增大,当电压大于30 V时,反向漏电流急剧增大,材料容易被击穿.另外,反向加压时的电流略大于正向电压电流表明弛豫电流的存在.

大量的理论与实验研究表明,铁电薄膜的漏电流来源于两个方面,即薄膜本身以及界面电导[26].插图为正向电压下*I-V*曲线的对数形式以及线性拟合曲线.由图中可以看出,当电压较低时,拟合曲线的斜率为1.06,表明薄膜和电极之间的欧姆接触行为,此时对电流的贡献来源于YMnO₃薄膜本身;当电压增加,拟合曲线的斜率为2.0,即电流与电压的平方成正比,满足Mott-Gurney定律[27]:

$$I = \frac{9\epsilon_0\epsilon_r\mu A}{8d^3}V^2, \quad (3)$$

其中,ε₀为真空介电常数,ε_r为相对介电常数,*A*为电极面积,*d*为膜厚,μ为迁移率,表明电压增加,其导电行为符合空间电荷限制传导(space-charge-limited conduction, SCLC)机制[28].这是因为在欧姆接触的情况下,随着外加电场的增加,由电极向膜内注入的电子(或空穴)浓度增加,当注入电子(或空穴)浓度大于本征激发电子(或空穴)浓度时,注入电子(或空穴)在铁电膜内形成空间电荷累积区,这时流过膜电子(或空穴)就会受到空间电荷的限制.

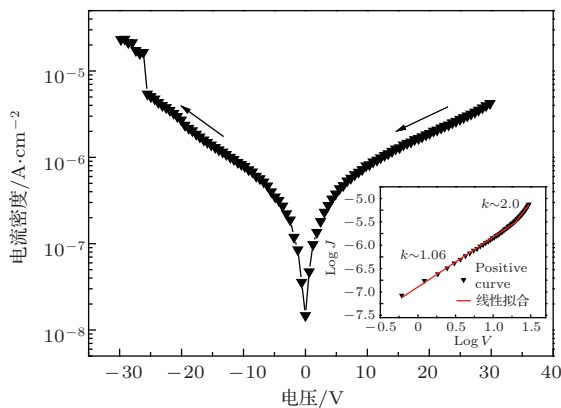


图4 YMnO₃薄膜的漏电流曲线,插图为正向电流的线性拟合曲线

图5(a)为YMnO₃薄膜样品在不同频率下测得的电滞回线. *P-E*曲线表现出明显的铁电滞后

性,并且回线趋于饱和,表明薄膜呈现出良好的铁电特性.相比于单晶材料[11],该YMnO₃薄膜的剩余极化强度(*P_r*)偏低而矫顽场偏高,当测试频率为2 kHz时,测得2*P_r*值约为0.38 μC·cm⁻²,矫顽电压约100 kV·cm⁻¹.这是因为薄膜的结晶性比单晶材料差,薄膜内部的各种缺陷容易造成畴壁的钉扎[14],导致薄膜材料的剩余极化强度较低,而矫顽场比较大.另外,电滞回线显示出微弱的频率依赖性,随着测试频率的增加,电滞回线形状相对变好,说明薄膜中存在空间电荷效应产生的极化,这种极化载流子会随着频率的增大被消除.

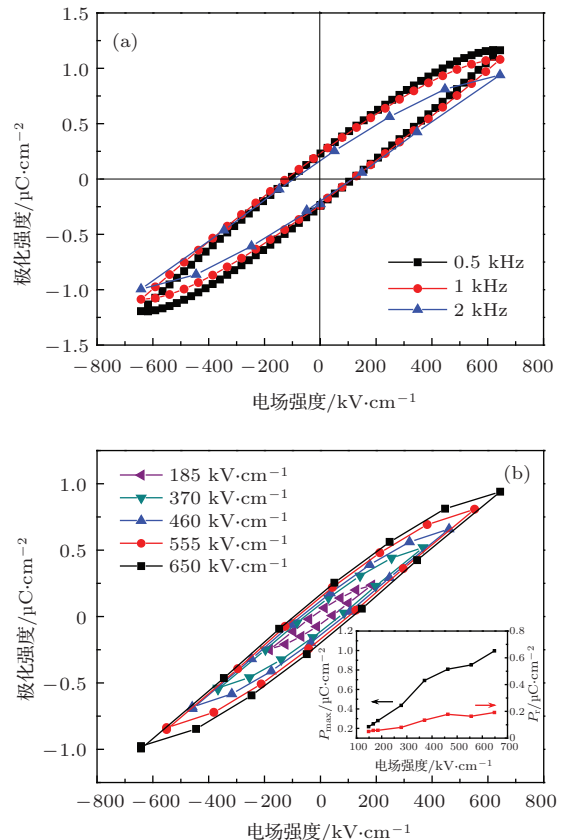


图5 (a)不同频率下YMnO₃薄膜的电滞回线;(b)2 kHz下YMnO₃薄膜的电滞回线;插图为最大极化强度、剩余极化强度和电场的关系曲线

图5(b)是在2 kHz频率、不同电场下样品的电滞回线图,插图为最大极化强度*P_{max}*和剩余极化强度*P_r*值与外加电场的关系曲线.薄膜的*P_{max}*,*P_r*均开始随着外加电场的增大而增大,这是由于高电场提供了高的能量,这种高电能对电偶极矩产生了强大的“电学驱动力”所致的[29].370 kV·cm⁻¹之后两者的变化趋于缓慢,表明薄膜的极化基本达到饱和.图中*P_{max}*值在650 kV·cm⁻¹的电场下又有异常增大,从上述分析得知,当外加电场增加时,该铁电薄膜的漏电流行为满足SCLC机制,即注入

电子(或空穴)在铁电膜内形成空间电荷累积区,产生空间电荷效应,导致极化值的增大. 尽管如此,其剩余极化 P_r 值并没有明显的改变.

4 结 论

采用溶胶-凝胶旋涂法,在 n-Si(100) 单晶基片上制备了六方钙钛矿结构的多晶 YMnO_3 薄膜,薄膜结晶性较好,晶粒尺寸仅几十纳米. PFM 图显示出较强的振幅信号和相位衬度,由于铁电体的尺寸效应,晶粒基本表现为畴畴结构. 微区电滞回线表明该薄膜铁电畴可发生完全的极化反转,并且由于内建电场的存在,曲线表现出非对称性. 薄膜内部产生的最大有效压电系数达到 $40 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$. I - V 特性研究表明,薄膜的漏电流密度低于 $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,当电压较低时,薄膜导电行为表现出欧姆行为;电压增加,其导电行为符合空间电荷限制传导机制. P - E 曲线显示薄膜具有良好的铁电性,当测试频率为 2 kHz 时, $2P_r$ 值约 $0.38 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$,矫顽电压约 $100 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,当外加电场达 $370 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,极化基本达到了饱和.

参考文献

- [1] Wang K F, Liu J M, Wang Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1098 (in Chinese) [王克峰, 刘俊明, 王雨 2008 科学通报 **53** 1098]
- [2] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [3] Martin L W, Chu Y H, Ramesh R 2010 *Mater. Sci. Eng. R* **68** 89
- [4] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Ge C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3491 (in Chinese) [仲崇贵, 蒋青, 方靖淮, 葛存旺 2009 物理学报 **58** 3491]
- [5] Song Y Q, Zhou W P, Fang Y, Yang Y T, Wang L Y, Wang D H, Du Y W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 077505
- [6] Zhang Y, Deng C Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3910
- [7] Chen Q, Zhong C G, Yuan G Q, Dong Z C, Fang J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 127502 (in Chinese) [陈强, 仲崇贵, 袁国秋, 董正超, 方靖淮 2013 物理学报 **62** 127502]
- [8] Yoo D C, Lee J Y, Kim I S, Kim Y T 2002 *J. Cryst. Growth* **234** 454
- [9] Smolenskii G A, Bokov V A 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 915
- [10] Van-Aken B B, M Palstra T T, Filippetti A, Spaldin N A 2004 *Nat. Mater.* **3** 164
- [11] Kim S H, Lee S H, Kim T H, Zyung T, Jeong Y H, Jang M S 2000 *Cryst. Res. Technol.* **35** 19
- [12] Fujimura N, Sakata H, Ito D, Yoshimura T, Yokota T, Ito T 2003 *Appl. Phys.* **93** 6990
- [13] Kim K T, Kim C 2004 *J. Euro. Ceram. Soc.* **24** 2613
- [14] Kim J Y, Cho K C, Koo Y M, Hong K P, Shin N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 132901
- [15] Zhou L, Wang Y P, Liu Z G, Zou W Q, Du Y W 2004 *Phys. Status Solidi(a)* **201** 497
- [16] Choi T, Horibe Y, Yi H T, Choi Y J, Wu W, Cheong S W 2010 *Nat. Mater.* **9** 253
- [17] Wu W D, Horibe Y, Lee N, Cheong S W, Guest J R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 077203
- [18] Kalinin S V, Bonnell D A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 125408
- [19] Fan F, Luo B C, Duan M M, Xing H, Jin K X, Cheng C L 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 7412
- [20] Zeng H R, Yu H F, Tang X G, Chu R Q, Li G R, Yin Q R 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **120** 104
- [21] Jungk T, Hoffmann A, Fiebig M, Soergel E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 012904
- [22] Li J, Yang H X, Tian H F, Ma C, Zhang S, Zhao Y G, Li J Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 152903
- [23] Zhong W L, Wang Y X, Wang C L 2001 *Ferroelectrics* **262** 11
- [24] Gruverman A, Rodriguez B J, Nemanich R J, Kingon A I 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2734
- [25] Yang Y C, Song C, Wang X H, Zeng F, Pan F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012907
- [26] Parashar S, Raju A R, Rao C N R, Victor P, Krupanidhi S B 2003 *J. Phys. D* **36** 2134
- [27] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* **3** 79
- [28] Wang J W, Zhang Y, Jiang P, Tang W H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4199 (in Chinese) [王君伟, 张勇, 姜平, 唐为华 2009 物理学报 **58** 4199]
- [29] Wang X H, Deng X Y, Bai H L, Zhou H, Qu W G, Li L T, Chen I W 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 438

Study on ferroelectric behaviors and ferroelectric nanodomains of YMnO₃ thin film*

Zhang Run-Lan¹⁾²⁾ Xing Hui¹⁾ Chen Chang-Le^{1)†} Duan Meng-Meng¹⁾
Luo Bing-Cheng¹⁾ Jin Ke-Xin¹⁾

1) (Shaanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

(Received 22 April 2014; revised manuscript received 27 May 2014)

Abstract

Hexagonal YMnO₃ is a special kind of multiferroics which shows unique advantages in magneto-electric field due to its low permittivity and only *c*-axis polarization. However, its ferroelectric properties, especially domain structures, have not been intensively investigated. In this study, YMnO₃ film about 270 nm in thickness is prepared on Si(100) substrate by sol-gel spin coating. Structure and morphology of the film are characterized by grazing incidence X-ray diffraction and atomic force microscopy. Domain structure and its reversal behavior on a nanoscale are examined by piezoresponse force microscopy (PFM). The leakage current and ferroelectric property are also investigated. The results show that the film displays a hexagonal perovskite structure with good crystallinity and has smooth surface with a root-mean-square roughness of 7.209 nm. PFM images and typical local piezoresponse loops reveal the good piezoelectric and ferroelectric properties of the YMnO₃ film at room temperature. Meanwhile, the offsets of amplitude loop and phase loop are observed due to the internal electric field. Leakage current density of YMnO₃ film is lower than 10⁻⁶ A·cm⁻², so saturated hysteresis loop can be obtained.

Keywords: YMnO₃, ferroelectricity, piezoresponse force microscopy

PACS: 77.55.Nv, 77.84.-s, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.63.187701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61078057, 51202195, 511172183), Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20126102110045), NPU Foundation for Fundamental Research, China (Grant Nos. JC201271, JC20120246).

† Corresponding author. E-mail: chenchl@nwpu.edu.cn