

多晶铁电薄膜的相变^{*}

应力和晶粒尺寸效应

刘卫国 孔令兵 张良莹 姚 熹

(西安交通大学, 西安 710049)

(1994年10月31日收到)

用掠入射 X 射线衍射法观察到钛酸铅多晶铁电薄膜表面层与体内的相变温度不同, 表面层的结构参数也有异于体内; 唯象地把多晶铁电薄膜抽象为一个表面层为细晶粒、低应变层, 体内为粗晶粒、高应变层的两层结构, 根据应力和晶粒尺寸效应对铁电相变的影响, 解释了钛酸铅多晶铁电薄膜的相变特征.

PACC: 7780; 6890

1 引 言

铁电薄膜的相变不同于块状材料已有大量的理论和实验结果加以证实. 理论上, 已从有限、无限、尺寸效应、应力、电畴等多方面的因素出发, 讨论了铁电薄膜的相变特征^[1-6]; 实验上, 用 X 射线衍射、介电特征测试, 组分分析等手段证明了铁电薄膜相变的特殊性^[7-10]. 目前, 理论研究主要关注理想的微粉和薄膜体系; 而在实际中, 多种薄膜工艺所制备的薄膜均为多晶体, 很难获得单晶外延膜, 研究多晶铁电薄膜的相变特征、探讨其物理机制, 无疑对铁电薄膜的基础研究及应用研究是具有价值的.

本文采用掠入射 X 射线衍射方法, 研究了用改进的溶胶-凝胶法制备的多晶钛酸铅薄膜, 对观察到的实验现象, 建立了一个唯象的物理模型, 从应力和晶粒尺寸效应出发, 较好地描述了多晶铁电薄膜在相变过程中的特殊性.

2 实 验

钛酸铅多晶铁电薄膜采用改进的溶胶-凝胶工艺制备^[11], 用旋涂法多次甩膜制得厚度约为 $0.8\ \mu\text{m}$ 的薄膜, 衬底为 p-(111) 硅片, 底电极为平面直流溅射制备的 Pt 膜. 样品经 $500-700\ ^\circ\text{C}$ 空气中热处理得钙钛矿结构, 膜层为无择优取向的多晶体.

用日本理学 (Rigaku) 公司的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪对多晶 PbTiO_3 薄膜的晶

^{*} 国家高技术研究发展计划资助的课题.

体结构及四方-立方相转变进行了研究.

用薄膜附件提供的掠入射 X 射线衍射 (GAXRD) 方法^[12], 研究了沿厚度方向, 多晶 PbTiO_3 膜的四方相结构、晶格应变和晶粒尺寸. GAXRD 方法是固定 X 射线的入射角 (本研究中分别为 0.5° , 1° , 2° 和 5°), 作 2θ 扫描, 改变掠入射角即获得一组对应不同穿透深度的 XRD 谱, 从而获得厚度方向上的结构信息. 实验时, 采用 $\text{CuK}\alpha$ -1 射线源, 电压为 50 kV, 电流为 140 mA, 扫描步长为 0.02° , 速度为 $4^\circ/\text{min}$. 根据 GAXRD 结果, 计算了对应不同掠入射角 (即不同深度处) 的 c/a 比值、应变和晶粒尺寸. 结果示于图 1 和 2.

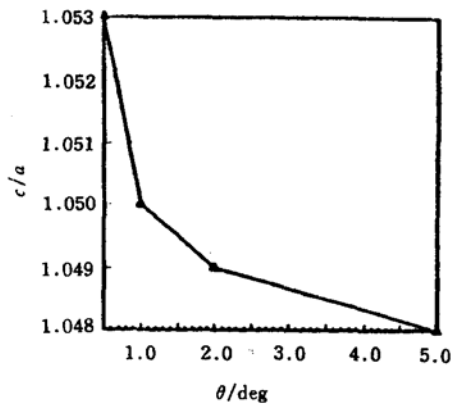


图 1 c/a 比值与掠射角 θ 的关系 $T=20^\circ\text{C}$

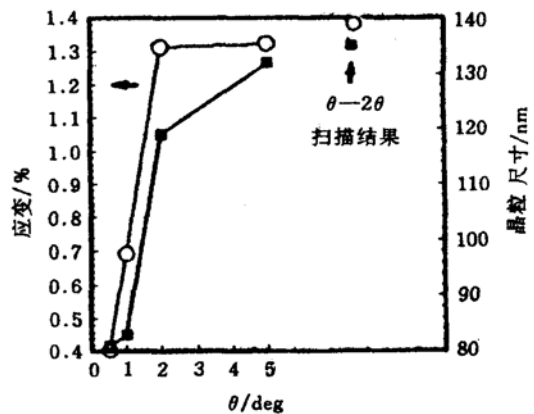


图 2 应变晶粒尺寸与掠射角 θ 的关系

用 D/max-2400 的高温附件, 研究了多晶 PbTiO_3 膜的表面层和整个薄膜的相变过程, 测试计算了室温至 490°C 范围内 c/a 比值的变化. 用 4° 的掠入射角观察了表面的相变情况, 用 $\theta-2\theta$ 联动方法观察了整个膜层的相变过程, 结果如图 3 和 4 所示.

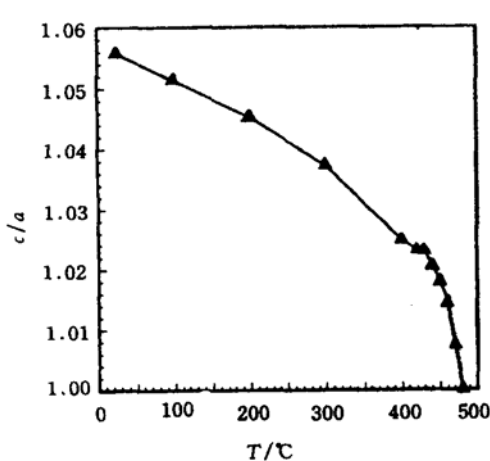


图 3 膜层相变过程中的 c/a 比值与温度 T 的关系

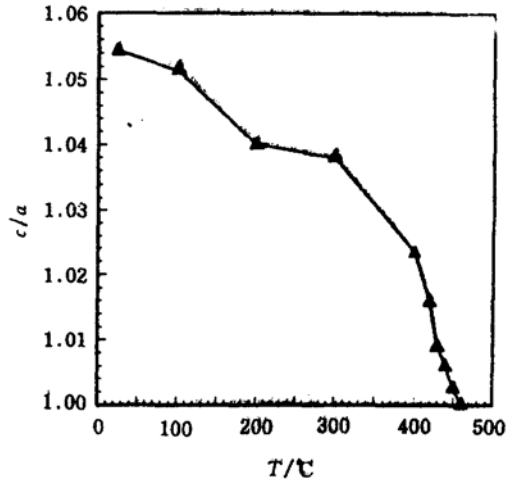


图 4 对应 4° 掠入射角的表面层相变过程的 c/a 比值与温度 T 的关系

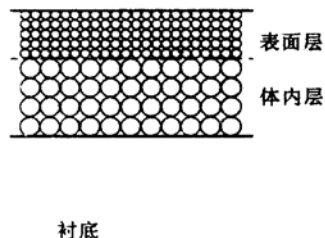
图 2 给出不同掠射角下的晶粒尺寸和应变,同时还示出根据 $\theta - 2\theta$ 联动扫描所得的晶粒尺寸和应变.从图 1,2 中可以看出如下趋势:沿厚度朝向表面方向, c/a 比值逐渐增大,但始终小于块状材料的 c/a 比值(1.063);晶格应变和晶粒尺寸朝向衬底方向逐渐增大,但小于整个膜层的平均值.晶粒尺寸沿厚度方向变化的趋势,对用溶胶-凝胶和金属有机物热分解法制备的铁电薄膜带有普遍性,对改性钛酸铅系铁电薄膜的扫描电子显微镜观察证明了这一点^[13],其结果表明:表层的晶粒是在底层晶粒之上成核长大的,薄膜由尺寸不同的晶粒堆迭而成,朝向表面方向,晶粒尺寸逐渐减小,这与 GAXRD 的结果是一致的.

从图 3 和 4 中可见这样的趋势:多晶钛酸铅薄膜的相变温度从衬底向表面方向是降低的,对应 4° 掠射角的薄层的相变温度为 460°C ,比整个膜层的相变温度低 20°C ,也低于块状材料的相变温度(490°C).

多晶 PbTiO_3 薄膜的结构和相变特征是由其应变和晶粒尺寸分布的不均匀性造成的.讨论多晶铁电薄膜的相变特征显然不能直接套用对理想薄膜所作唯象分析的结论,因为 GAXRD 的实验结果是一种平均的结果.所以本文试图从唯象的观点出发,讨论应力和晶粒尺寸效应对多晶铁电薄膜相变过程的影响.

3 模 型

根据 GAXRD 的结果,可以把多晶铁电薄膜抽象为图 5 所示的二层结构,分别为表面层和体内层.在表面层,晶粒尺寸较小,且承受较小的应力(小的应变);在体内层,晶粒尺寸较大,且承受较大的应力(大的应变).应该注意:实验得出的应变和晶粒尺寸是渐变的,并不存在一个将表面层和体内层截然分开的界线,但图 5 的模型有助于较为清晰地分析应力和晶粒尺寸效应对多晶铁电薄膜相变的影响;这样处理也是与实验结果不相违背的.



根据图 5 的模型,表面层的相变主要受晶粒尺寸效应的影响;而体内层的相变则主要受应力的影响.但应该注意到,晶粒尺寸效应会影响整个膜层的相变特性.

图 5 多晶铁电薄膜的唯象模型

晶粒尺寸对相变的影响可以通过在 Landau 自由能中引入表面自由能项来唯象地讨论^[14],自由能的 Euler-Lagrange 方程在球坐标中可写为

$$D \left(\frac{d^2 P}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP}{dr} \right) = A(T - T_{0\infty})P + BP^3 + CP^5, \quad (1)$$

边界条件为

$$\frac{dP}{dr} + \delta^{-1}P = 0, \quad r = d/2. \quad (2)$$

(1), (2) 式中 P 为自发极化强度, δ 为外推长度,对一级相变的多晶 PbTiO_3 膜, $B < 0$, $C > 0$, $T_{0\infty}$ 为块体的居里-外斯温度. (1), (2) 式无解析解,数值解的结果表明:随晶粒尺寸

减小, PbTiO_3 四方-立方相转变温度将会降低. 对钛酸铅微粉的实验研究获得了一个经验公式^[15]

$$T_c(d) = 766 - 256/(d - 8.8) \quad (\text{K}) \quad (3)$$

式中 $d(\text{nm})$ 为微粉粒径. (3) 式结果可绘成图 6, 从图 6 可见, 在临界尺寸之上, 相变温度随晶粒尺寸的减小而减小, 这正是 (1), (2) 式所预示的. 根据这一结论, 结合图 2 的结果, 可以预料, 对于小晶粒、低应变的表面层, 在晶粒尺寸效应作用下, 其四方-立方相变温度将低于体内, 正如图 4 的结果.

图 5 中体内层的相变同样受到晶粒尺寸的影响, 但由于晶粒尺寸相对表面层为大, 且处于高应变状态, 所以应力效应对其相变的影响将是占主导地位的.

若晶粒所受应力值为 p , 则自由能可写为

$$E(p, P, T) = Sp^2 + KpP^2 + E(P, T), \quad (4)$$

式中 $E(P, T)$ 为无应力时的自由能^[16].

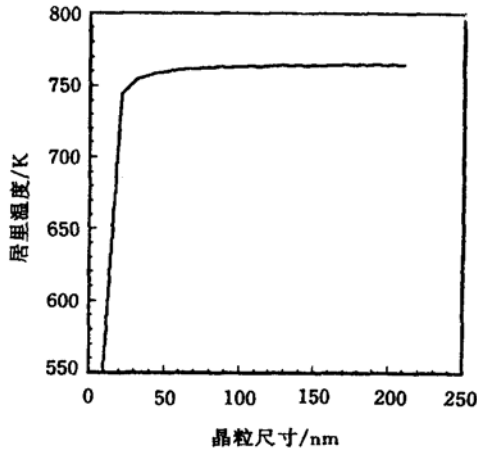


图 6 相变温度的尺寸效应

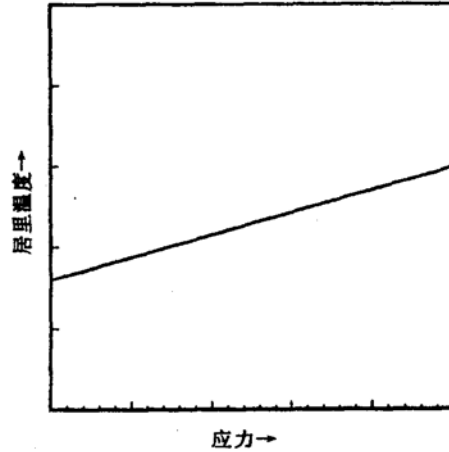


图 7 相变温度的应力效应

由 (4) 式可得

$$T_c = T_c^0 + Kp, \quad (5)$$

即相变温度与应力间有线性关系.

由 (4) 式还可得自发极化强度的平方与应力间也有类似 (5) 式的线性关系

$$P_s^2 = -\frac{4\pi}{CB} [T - (T_c^0 + Kp)]. \quad (6)$$

(4)~(6) 式中, S, K 为弹性系数和电致伸缩系数的函数, C 为居里-外斯常数, T_c^0 为无应力时的居里温度.

由以上结果可知, 对应力大的体内层, 四方-立方相转变温度在应力作用下将会升高, 如图 7 所示.

图 5 的二层唯象模型, 清楚地揭示了影响多晶铁电薄膜相变的两个因素, 即晶粒尺寸和应力的作用, 从而解释了多晶 PbTiO_3 铁电薄膜的相变温度沿厚度方向的变化趋势, 即

朝向表面时相变温度降低.

4 讨 论

应该看到,图 1—4 的实验结果所指出的多晶 PbTiO_3 中的晶粒尺寸和应变沿厚度方向的变化是渐变的,并没有图 5 中的明显界线将表面层与体内层截然分开.因此,即对于具有明显一级相变特征的 PbTiO_3 薄膜,其相变过程也是弥散的,即相变发生在一个温区,介电常数在相变温区内也将呈弥散性,这一点已有大量的实验事实证明^[17].即使是单晶外延的铁电薄膜,应力的作用仍然使其相变弥散^[18].如果把图 5 的模型进一步细分为更多的薄层,以至在这样的薄层中,晶粒和应力都是均匀一致的,则可以利用二层模型的方法,统计地实现对实验事实的分析,从而获得更接近真实的结论.从这一点上讲,图 5 提供的二层模型是清晰、有效的.

5 结 论

用掠入射 X 射线衍射法,从实验上确证了多晶 PbTiO_3 铁电薄膜的表面朝向体内方向,有相异的结构参数和相变温度,晶粒尺寸和应变逐渐增大,相变温度逐渐升高.

根据实验结果,建立了一个二层结构的唯象模型,其中表面层具有小晶粒、低应变的特征;体内层具有大晶粒、高应变的特征.从晶粒尺寸效应和应力作用出发,圆满地解释了多晶 PbTiO_3 铁电薄膜的相变特征.

- [1] T. C. Lubensky and M. H. Rubin, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3885.
- [2] K. Binder, *Ferroelectrics*, **35**(1981), 99.
- [3] D. R. Tilly and B. Zeks, *Solid State Commun.*, **49**(1984), 823.
- [4] I. P. Batra, P. Wurfel and B. D. Silverman, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 3257.
- [5] J. F. Scott, H. M. Duiker, P. D. Beale, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler and S. Eaton, *Physica*, **B150**(1988), 160.
- [6] K. Binder and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.*, **B6**(1972), 3641.
- [7] V. K. Seth, G. J. Gatins and W. A. Schulze, *Ferroelectrics*, **87**(1987), 243.
- [8] H. Terauchi, Y. Watanabe, H. Kasatani and K. Kamigaki, *Ferroelectrics*, **137**(1992), 33.
- [9] S. B. Desu and C. K. Kwok, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **200**(1990), 267.
- [10] J. F. Scott and M. S. Zhang, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 4044.
- [11] N. Tohge, S. Takahashi and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 67.
- [12] 刘卫国、孔令兵、张良莹、姚 熹, 科学通报, 待发表.
- [13] 孙 平, 西安交通大学博士论文(1993).
- [14] Y. G. Wang, W. L. Zhong and P. L. Zhang, *Solid State Commun.*, **90**(1994), 329.
- [15] W. L. Zhong, B. Jiang, P. L. Zhang, J. M. Ma, H. M. Cheng, Z. H. Yang and L. X. Li, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**(1993), 2619.
- [16] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, Oxford, 1962).
- [17] 任 巍, 西安交通大学博士论文(1993).
- [18] K. Iijima, T. Tarashima, K. Yamamoto, K. Hirata and Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 527.

PHASE TRANSITION IN POLYCRYSTALLINE FERROELECTRIC THIN FILMS STRESS AND SIZE EFFECTS

LIU WEI-GUO KONG LING-BING ZHANG LIANG-YING YAO XI

(*Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

(Received 31 October 1994)

ABSTRACT

It is experimentally investigated by glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) that the phase transition temperature and structure parameters of surface layer and differing from those of bulk layer in polycrystalline PbTiO_3 ferroelectric thin film. The polycrystalline ferroelectric thin film is phenomenologically treated as a double layers structure; the surface layer is characterized as fine crystalline and low stressed, the bulk layer is characterized as large crystalline and high stressed. According to the influences of size and stress effects, the feature of phase transition of PbTiO_3 polycrystalline ferroelectric thin film is described.

PACC: 7780; 6890