

由 Pb 过量引起的镧钛酸铅铁电薄膜 性能异常的研究^{*}

宋志棠 任 巍 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料与器件研究所, 西安 710049)

(1996 年 11 月 25 日收到; 1997 年 3 月 21 日收到修改稿)

采用金属有机物热分解法制备了不同 La 含量和不同 Pb 过量的镧钛酸铅铁电薄膜. 在研究铁电性时发现: 薄膜样品在极化达到饱和之前, 电滞回线会出现束腰现象, 束腰现象只与薄膜中的 Pb 过量有关. 随 Pb 过量的增加和 La 含量的减少, 镧钛酸铅薄膜电滞回线的束腰程度加剧. 在 C-V 特性测试中发现: 在 Pb 过量的样品中, C-V 曲线会出现异常的四峰现象, 随偏压升高或频率增大, 异常程度逐渐减弱甚至会转变成正常的双峰. 进一步研究表明: 这两种实验现象是统一的, 可以用铁电薄膜电畴的钉扎效应解释. 由于 Pb 过量使正常的钙钛矿薄膜中出现了多余的 PbO 相, 多余的 PbO 相部分聚集在晶界和界面上, 另一部分存在于晶斑边界中. 它们构成了钉扎中心, 对电畴产生钉扎作用, 在极化电压不太高的情况下, 部分电畴不能克服钉扎力的作用, 因此产生上述异常现象. Pb 过量可能是铁电薄膜产生疲劳和老化的主要原因之一.

PACC: 7780D; 7780; 7755; 7770

1 引 言

镧钛酸铅(PLT)铁电薄膜具有优良的介电、铁电、热释电和光电等特性, 在动态随机存储器(DRAM)、红外探测器和电光器件等方面有着广阔的应用前景. 采用金属有机物热分解(MOD)法或 sol-gel 法制备 PLT 铁电薄膜具有化学计量比易控制、结晶温度低、与半导体技术兼容和成本低等特点, 目前已成为研究的重点对象之一^[1-4].

采用 MOD 法制备含铅钙钛矿铁电薄膜时, 通常在先体溶液配制时加入过量的 Pb, 主要是考虑到在热处理过程中, 由于 PbO 的挥发薄膜不能保持正常的化学计量比, 不能形成纯的钙钛矿相, 从而导致铁电薄膜的介电和铁电性能的下降. Khan 和 Desu^[1]研究了 La 含量为 28 mol% 和 Pb 过量在 0—20 mol% 之间的 PLT 薄膜的制备和性能, 通过对样品的电学和光学性质的研究发现: PLT 薄膜在 Pb 过量 5—10 mol% 之间有较好的介电性能、非常低的漏导和较高的剩余极化强度. Lefevre 等^[2]在研究 PZT 薄膜时, 通过在先体溶液中加入过量的 Pb、热处理过程中采用 Pb 气氛或在 PZT 薄膜上覆盖一层 PbO 薄膜这

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

三种不同的方法,来补偿 Pb 的损失和实现 PZT 薄膜在热处理过程中由萤石相完全转变为钙钛矿相,以提高 PZT 薄膜的铁电性能.文献[3]对不同 La 含量的 PLT 薄膜的介电和铁电性能进行了全面的研究,并用电子探针的方法,测得采用 MOD 法制备的 PLT 薄膜中 A, B 空位同时存在.

本文采用 MOD 法制备了具有不同 La 含量(0—30 mol%)和不同 Pb 过量(0—20 mol%)的 PLT 铁电薄膜.研究发现:由于 Pb 过量,薄膜样品在极化达到饱和以前,电滞回线会出现束腰现象, C-V 曲线会出现异常的四峰现象,这两种异常现象均是由于 Pb 过量引起的,可由铁电薄膜电畴的钉扎效应解释.

2 实 验

2.1 PLT 薄膜制备

按公式 $\text{Pb}_{1-x/100}\text{La}_{x/100}\text{Ti}_{1-x/400}\text{O}_3$, 取 $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ (记作 PLT x) 配制了不同 La 含量的 PLT 先体溶液, Pb 过量均为 10 mol%. 当 La 含量 x 为 10 mol% 时, 取 Pb 过量分别为 0, 5, 10, 15, 20 mol% 配制先体溶液. Pb 过量的百分比是相对于 ABO_3 中 A 位的总量. 所用原料为乙酸铅、硝酸铋和酞酸四丁酯, 用乙二醇乙醚为溶剂, 溶液的浓度为 0.5 mol/L, 详细制备过程可参见文献[4]. 所用基片为单晶硅或表面氧化的单晶硅片, 在上面溅射不同厚度钛和铂, 通过退火处理形成不同底电极的基片, 用甩胶机在 100 级超净的环境下匀胶得到湿膜. 用不同的热处理方式, 重复 8 次得到厚度在 1 μm 左右的 PLT 铁电薄膜.

热处理工艺采用不同的三种方式. (1) 传统热处理: 湿膜首先在烘箱内由室温升温到 180 $^{\circ}\text{C}$, 保温 0.5 h, 再第二次匀胶后在箱式炉里以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率由室温加热到 400 $^{\circ}\text{C}$, 保温 0.5 h, 如此重复 8 次. (2) 快速热处理: 湿膜在碘钨灯加热的石英管里以 0.1—0.2 min 的时间内加热到 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 保温 1—2 min, 如此重复 8 次. (3) 直接热处理: 箱式炉在 400 $^{\circ}\text{C}$ 保温, 湿膜直接放入炉内保温 10 min, 如此重复 8 次. 将以上三种方式获得的薄膜以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热到薄膜的结晶温度以上保温 1 h 得到多晶 PLT 薄膜.

2.2 性能测试

采用 TA2000 热分析仪对先体溶液进行了热分析. 薄膜的微观结构与形貌分析采用理学 D/Max2400 X 射线衍射仪和日立 S-2700 扫描电子显微镜. 采用带补偿的 Sayer-Tower 电滞回线测试系统测量薄膜的电滞回线, 正弦交变电压的峰—峰值在 30—120 V 之间, 频率为 1 kHz. 样品的介电常数与偏压关系(C-V 特性) 采用 HP4192A 低频阻抗分析仪测试, 测试频率一般为 10 kHz, 测试电压为 0.05 V 的正弦交流小信号叠加到一个在 ± 20 V 范围内作线性扫描的直流偏压上, 其中扫描电压步长为 0.5 V/步, 扫描速度为 0.5 V/s.

3 实验结果

3.1 热分析

在 PLT 先体溶液的热分析中,有机溶剂挥发会出现大量失重,同时产生强烈的吸热峰,使得其他热失重过程不太明显.为此首先将 Pb 过量 10 mol% 的 PLT15 先体溶液在 120 ℃ 保温 24 h 处理后再作热分析,图 1 为它的差热分析(DTA)和热失重(TG)曲线.从 TG 曲线上可很明显地看出有 4 个热失重过程.在 135 ℃ 左右的失重是由剩余有机溶剂的挥发引起的.在 300 ℃ 左右的失重对应于乙酸铅分解而生成 $(\text{PbO})_2$ 和其他有机物的热分解和氧化,在 DTA 曲线上出现放热峰,在 Chen 等^[5,6]的研究中也得到了类似的结果.在 480 ℃ 左右的失重是 NO_3^- 根热分解引起的,在 497 ℃ 的放热峰也是由 NO_3^- 根热分解产生的.因为在固体硝酸镧中, NO_3^- 根的分解氧化温度在 430 ℃,同时其他先体也出现与 497 ℃ 所对应的放热峰,放热峰强度随镧含量的增大而增强,表明它们是由 NO_3^- 根的分解氧化产生的.750 ℃ 左右的失重是对应于 PbO 的挥发.根据以上实验结果,当热处理温度在 600 ℃ 以下时,样品不会产生 PbO 的大量挥发.其他先体的 DTA 与 TG 曲线与图 1 基本相同.

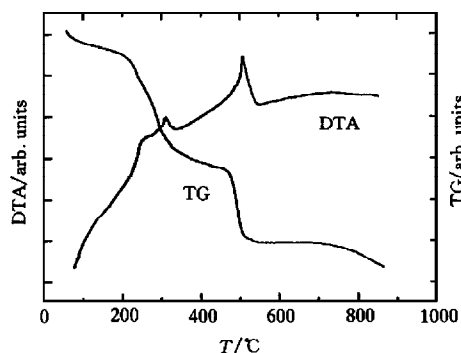


图 1 PLT15 先体的 DTA 与 TG 曲线 Pb 过量 10 mol%

3.2 微观结构和形貌

薄膜的微观结构受到先体溶液中的颗粒、薄膜的基片、电极和热处理工艺等因素的影响.根据热分析结果,实验中确定 PLT 薄膜热处理的最佳温度为 550 ℃,保温时间为 1 h.图 2 给出不同 Pb 过量的 PLT10 薄膜的 X 射线衍射图,样品是在快速热处理工艺下制备的.与 PLT10 粉体的 X 射线衍射图相比较,PLT 薄膜呈(100)择优取向,并且取向程度随 Pb 过量的增加有增大的趋势.这种现象是否与薄膜中部分过量 Pb 可能富集在薄膜与基片界面形成一层 PbO 有关?从文献[5,6]可知,在 Pt(111)底电极与 PZT 铁电薄膜之间有一层 PbO 的过渡层可提供(100)钙钛矿的晶格匹配生长面.由于 PLT10 薄膜在快速热处理下样品沿(100)择优取向,所以很有可能在 Pt(111)底电极与 PLT 铁电薄膜之间有一层 PbO.不同 La 含量的 PLT 薄膜的 X 射线衍射图参见文献[7].

图 3 列出了一组 Pb 过量为 10 mol% 的 PT 薄膜和不同 La 含量 PLT 薄膜 SEM 照片.可以看出,PT 薄膜是由纳米晶粒组成的. PLT 薄膜随着 La 含量的增加,晶粒由大到小.当 La 的含量在 15 mol% 以上时,晶粒细小形成照片中尺寸为 1 μm 左右的晶斑,这些晶斑呈拱顶形,与原来 La 含量为 15 mol% 以下的薄膜呈平坦形貌形成明显的对比.采用

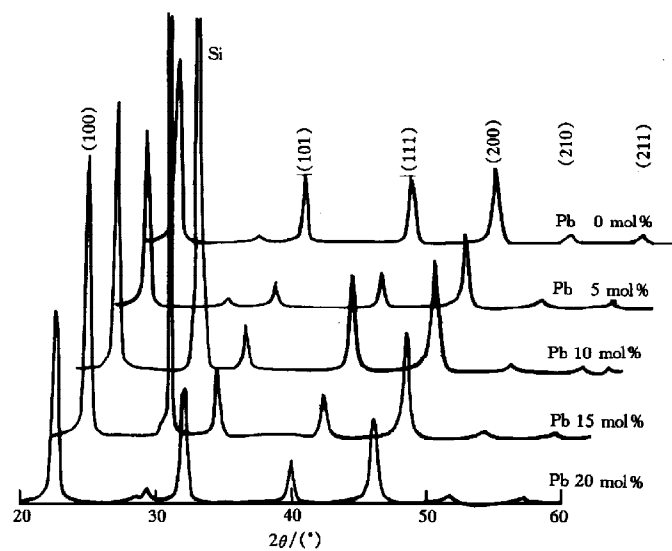


图2 不同Pb过量的PLT10薄膜的XRD图

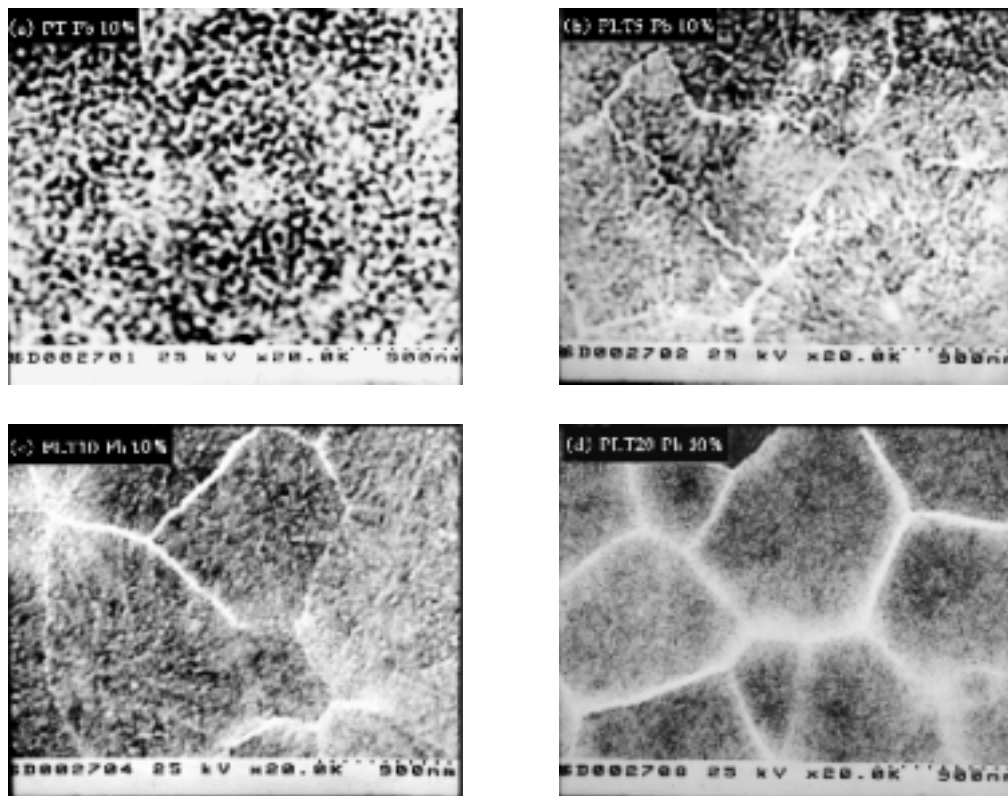


图3 PT(a), PLT5(b), PLT10(c)和 PLT20(d)薄膜的SEM照片 Pb过量10 mol%

日立 S2700SEM 的能谱仪对 Pb 过量为 10 mol% 的 PLT25 薄膜样品晶斑与晶斑边界的元素作半定量分析表明:在晶斑上 Pb/(La + Pb) 的重量比为 60%, 在晶斑边界上为 67%。从热分析 TG 曲线上看, PbO 的大量挥发发生在 750 ℃ 左右, 而样品的最终热处理温度则在 600 ℃ 以下。据此可以认为所掺入的大部分过量 Pb 仍然存在于薄膜中没有挥发, 它们中的一部分分布在晶粒或晶斑的晶界中, 而另一部分可能存在于底电极与薄膜的界面中。

3.3 薄膜铁电性能

在薄膜样品的表面用掩膜方法溅射了一层直径为 1 mm 的 Au 膜, 它与底电极 Pt 构成了 Au/PLT/Pt 的平行板电容器结构, 用于测试薄膜铁电性能与 C-V 特性。

图 4 为正弦交变电压峰—峰值 V_{p-p} 为 30 V 时, 不同 Pb 过量的 PLT10 薄膜的电滞回线。当薄膜组成符合化学计量比, 即 Pb 不过量时, 电滞回线为正常的未饱和曲线, 如图 4(a) 所示。当 PLT 薄膜中的 Pb 过量时, 电滞回线出现了束腰现象, 即电滞回线的中间部分向内收缩。随 Pb 过量的增加, 束腰程度加剧, 见图 4(b)–(d)。

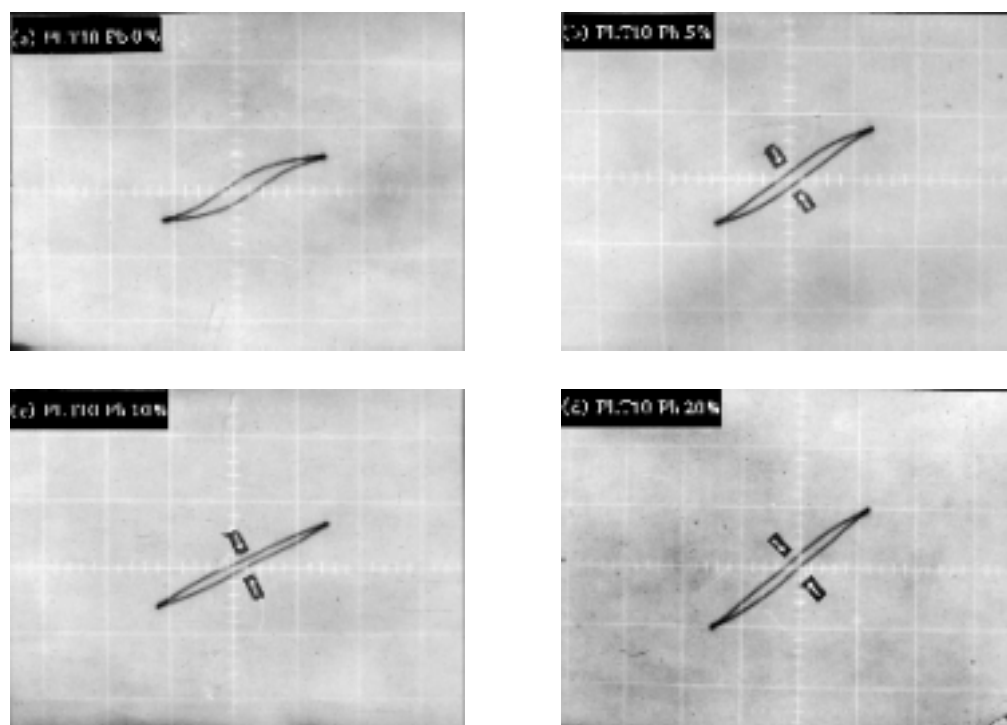


图 4 不同 Pb 过量的 PLT10 薄膜的电滞回线

图 5 给出了 V_{p-p} 为 30 V 时, 不同 La 含量的 PLT 薄膜的电滞回线。从图 5 可看出, 由于 Pb 过量, 薄膜在不同程度上都出现了束腰现象。随 La 含量增大, 薄膜的束腰程度逐渐减弱, 且剩余极化强度 P_r 和矫顽场强 E_c 减小。

图 6 为 Pb 过量 10 mol% 的 PLT10 薄膜在不同正弦极化电压下的电滞回线。随着极

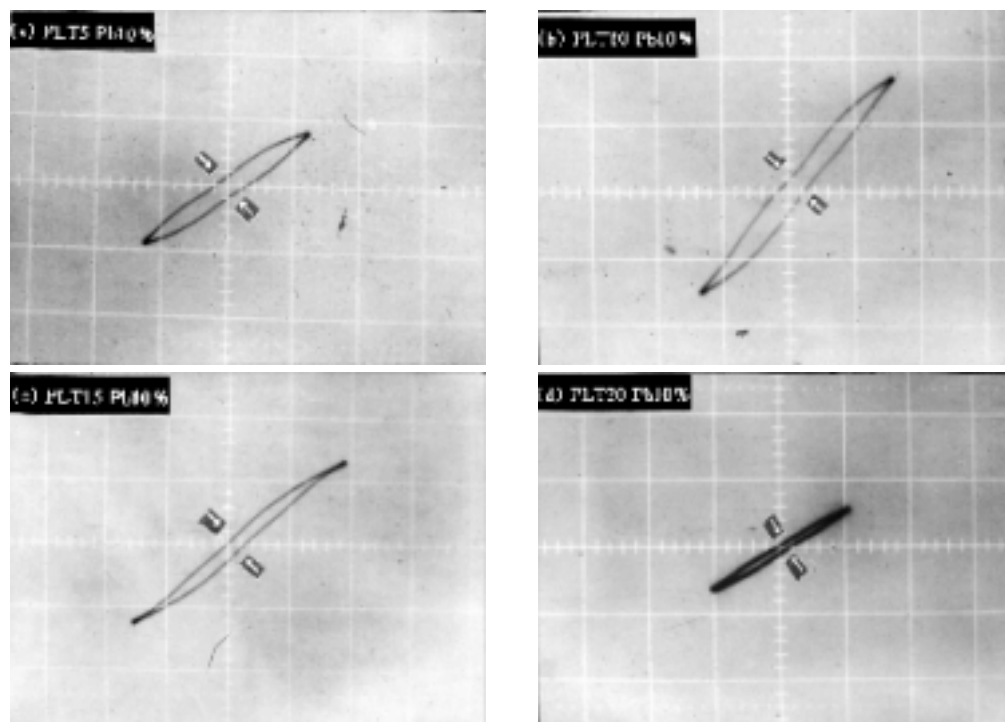


图 5 不同 La 含量的 PLT 薄膜在未饱和极化下的电滞回线 Pb 过量 10 mol%

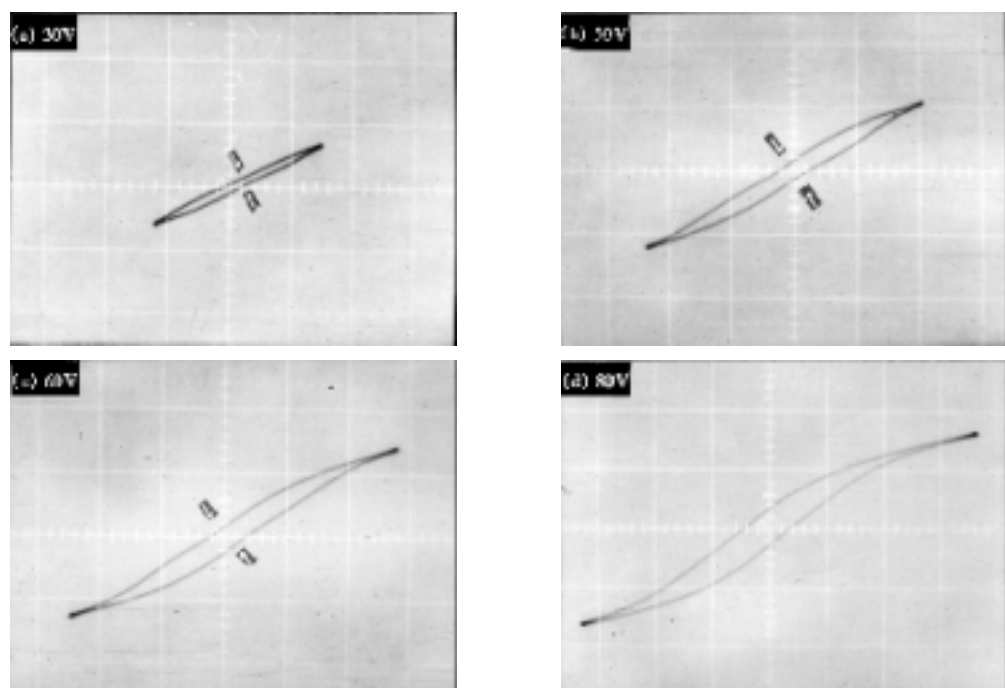


图 6 PLT10 薄膜在不同电压下的电滞回线 Pb 过量 10 mol%

化电压的增加,薄膜电滞回线由未饱和时的束腰曲线逐渐变成饱和时的正常曲线。

对其他样品电滞回线的测试结果表明:对不同的热处理方式、不同原料、不同薄膜厚度($0.4\text{—}1.5\text{ }\mu\text{m}$)、不同热处理温度($450\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$)和不同电极厚度(Pt/Ti/SiO₂/Si, 其中 Ti 层厚度在 $15\text{—}120\text{ nm}$)的 PLT 薄膜,只要 Pb 过量,样品在极化未达到饱和之前,电滞回线均会出现不同程度的束腰现象。

3.4 薄膜 C-V 曲线

1) 不同 Pb 过量的影响 图 7 是不同 Pb 过量的 PLT10 薄膜的 C-V 曲线。Pb 不过量时 PLT10 薄膜的 C-V 曲线如图 7(a)所示,这就是正常的 C-V 曲线,正向扫描与反向扫描所对应的峰值位置基本上以原点的中垂线而对称,峰值大小不等可能是由于薄膜与上下电极形成的两个界面不同造成的。当薄膜中 Pb 过量时, C-V 曲线出现了异常的四峰现象,如图 7(b)—(d)所示。当偏压从负向正作正向扫描时,在偏压为 0 V 之前出现了一个

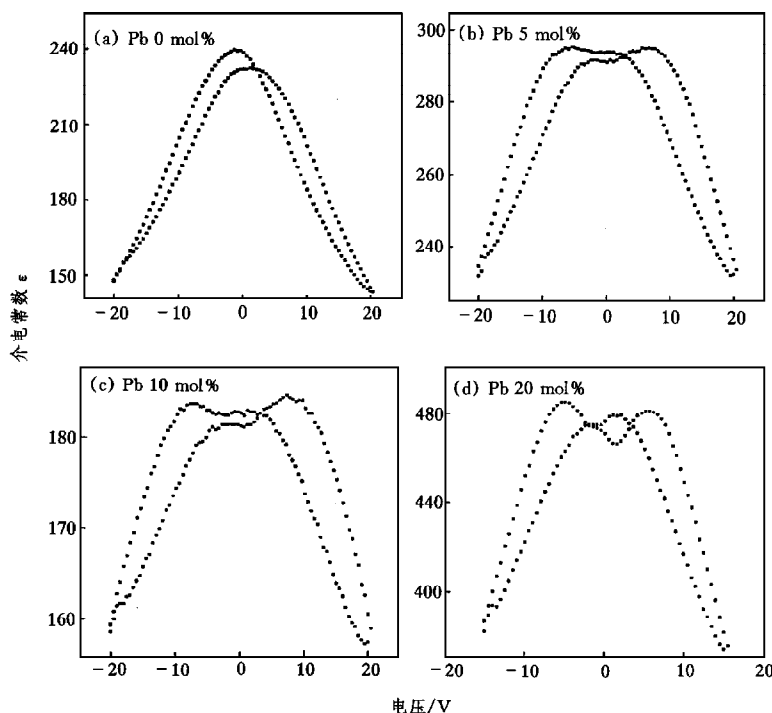


图 7 不同 Pb 过量的 PLT10 薄膜的 C-V 曲线

峰值,偏压大于 0 V 后出现了第二个峰值,后一峰值要比前一峰值大。当偏压从正向负作反向扫描时,在偏压为 0 V 之前出现了一个峰值,偏压小于 0 V 后出现了第二个峰值,同样后一峰值要比前一峰值大。正向扫描与反向扫描曲线中的小峰与小峰和大峰与大峰位置基本上以原点中垂线对称。

2) 不同 La 含量的影响 图 8 给出了 Pb 过量 $10\text{ mol}\%$ 时不同 La 含量的 PLT 薄膜的 C-V 曲线。对于 PT 薄膜,它的 C-V 曲线呈双峰倒置形状,这不仅与 Pb 不过量的 C-V 曲

线有差别,而且与 Pb 过量的 PLT 薄膜的异常四峰曲线不同,如图 8(a)所示.与图 8(b)中的 PLT5 薄膜的 C-V 曲线相比较,可以认为:由于 PT 薄膜的矫顽场强 E_c 比较大,在 ± 20 V 的偏压下,无法将 C-V 曲线的全貌显示出来.图 8(a)中的两个波谷对应着 PLT5 薄膜 C-V 曲线中四峰之间形成的两个波谷.从图 8(a)~(f)可看出:当 Pb 过量为 10 mol% 时,随 La 含量的减少,薄膜的 C-V 曲线异常程度加剧.PT 薄膜的 C-V 曲线是实验中所观察到的异常程度最为严重的曲线.

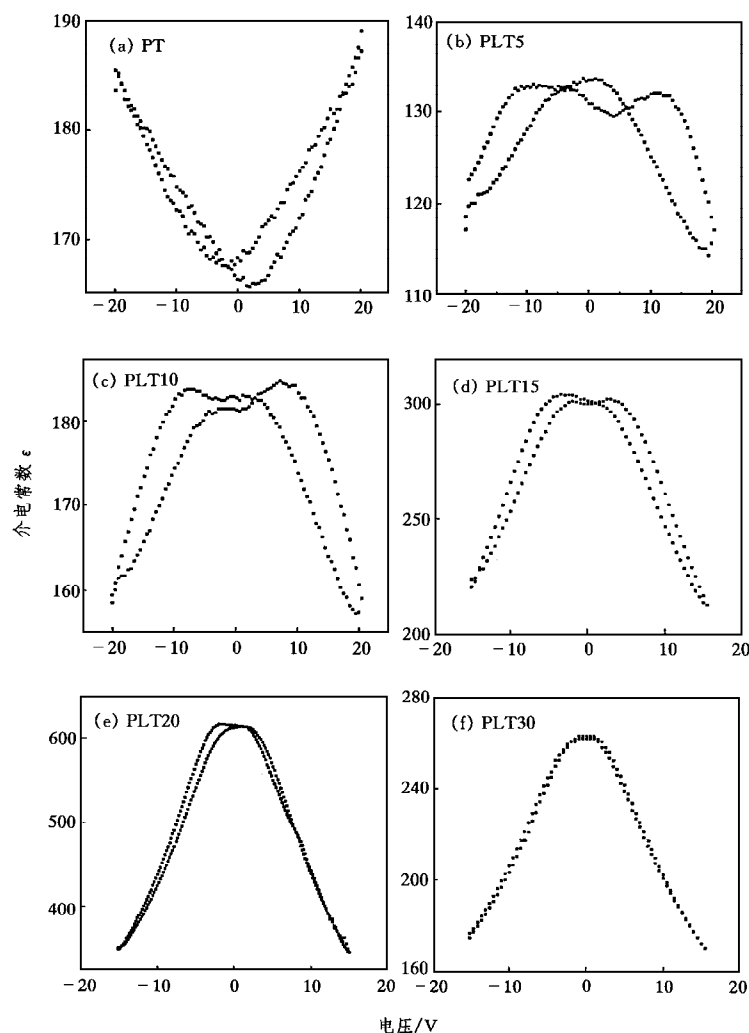


图 8 不同 La 含量的 PLT 薄膜的 C-V 曲线 Pb 过量 10 mol%

3) 偏压和频率的影响 图 9(a)给出了当 Pb 过量 20 mol% 时 PLT10 薄膜在不同偏压下的 C-V 曲线.随着偏压的增大, C-V 曲线由异常的四峰曲线逐渐转化为正常的双峰曲线.在 ± 25 V 偏压下,PLT10 薄膜为正常的双峰曲线,如图 9(a3)所示.在上述样品中,

固定偏压在 ± 20 V, 改变频率得到的一组 C-V 曲线如图 9(b) 所示. 在低频下, C-V 曲线为异常的四峰曲线. 随着频率的升高, C-V 曲线逐渐由异常的四峰曲线转变为正常的双峰曲线. 当频率升到 1 MHz 时, 虽然在 C-V 曲线上的一些点由于损耗突然增大而偏离了正常的位置, 但总体上仍可以看作是正常的 C-V 曲线.

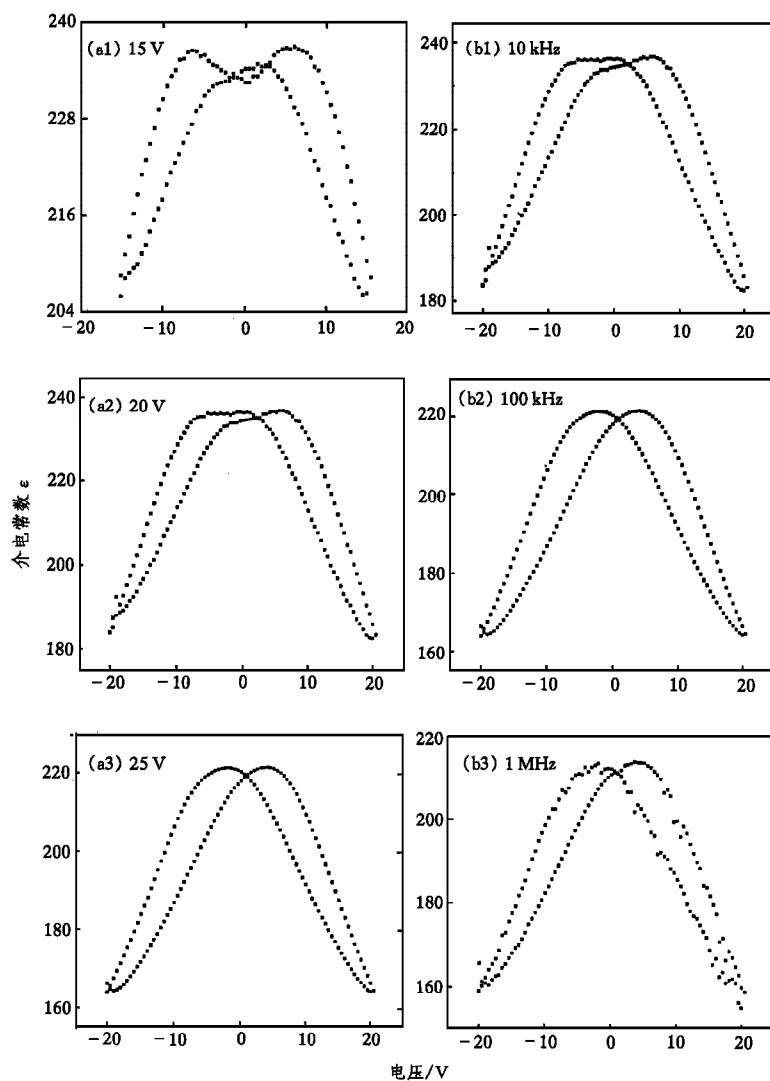


图9 不同偏压下(a)与不同频率下(b)的 PLT10 薄膜 C-V 曲线 Pb 过量 20 mol%

其他样品 C-V 曲线的测试结果表明: 在传统热处理和快速热处理条件下得到的 Pb 过量和 Pb 不过量的 PLT10 薄膜的 C-V 曲线, 与图 7 中直接热处理薄膜测得的结果基本相同, 当 Pb 不过量时 C-V 曲线呈正常双峰, 而当 Pb 过量时 C-V 曲线出现了异常的四峰现象. 当 Pb 过量 15 mol% 时, 在不同厚度 Ti 的 Pt/Ti/SiO₂/Si 底电极上的 PLT10 薄膜

C-V曲线均为异常的四峰曲线,并且随 Ti 层厚度的增加,异常程度有轻微的增大.

4 结果讨论

4.1 电滞回线异常与 C-V 曲线异常是统一的

从不同薄膜样品在极化未饱和之前的电滞回线的异常与 C-V 曲线的异常现象所得到的结论基本上是一一对应的,说明这两类实验事实是统一的,它们从两个侧面反映了由于 Pb 过量使得 PLT 铁电薄膜在极化未饱和之前铁电电畴在电场作用下的反转情况.

图 10 为 Pb 不过量时 PLT 铁电薄膜的正常电滞回线和 C-V 曲线.电滞回线表明极化强度 P 和电场强度 E 之间呈非线性关系.根据公式 $D = \epsilon_0 E + P$, 有 $\epsilon = dD/dE = \epsilon_0 + dP/dE \approx dP/dE$ (后一等式仅对铁电薄膜成立).在测试 C-V 曲线时,将 0.05 V, 100 kHz 的交流小信号叠加在 ± 20 V 的直流偏压上,所得介电常数为可逆介电常数.可逆介电常数通常小于或等于在同一电场下的微分介电常数^[8].由于不可逆因素对 PLT 铁电薄膜的影响较小,铁电薄膜的微分介电常数就是电滞回线在该电场强度时的斜率.所以根据 C-V 曲线得到的介电常数可以近似地等于电滞回线在所对应点下的斜率.

PLT 薄膜电滞回线与 C-V 曲线的关系可用电畴的反转过程来解释.电滞回线是反映薄膜的极化强度随电场的变化情况.对于新鲜薄膜,电畴取向通常是任意的,它在外电场的作用下,重新定向并不是连续发生的,当施加的电场强度达到薄膜的矫顽场强 E_c 时,电畴开始转向电场方向,此时极化强度变化很大,图 10(a)中电滞回线的 A, B 两点对应于图 10(b)中 C-V 曲线的 A', B' 两点(介电常数极大值).随着电场强度的增大,沿电场方向定向的电畴增多,使得极化强度随电场的变化越来越小,这样电滞回线上的 C, D 两点对应着 C-V 曲线的 C', D' 两点(介电常数极小值).

从数学分析的角度看,电滞回线的 CBD 过程对应着 C-V 曲线的 C'B'D' 过程.在 A' 和 B' 两点对应着介电常数 ϵ 的极大值,根据 $\epsilon \approx dP/dE$, 有 $d\epsilon/dE = d^2P/dE^2 = 0$, 因此 A 和 B 两点分别对应着 $P = P(E)$ 函数的两个拐点.在 CBD 段中, CB 段向上凹(即 $d^2P/dE^2 > 0$), BD 段向上凸(即 $d^2P/dE^2 < 0$).在 DAC 段中, DA 段向上凸(即 $d^2P/dE^2 < 0$), AC 段向上凹(即 $d^2P/dE^2 > 0$).

图 11(b)给出了 Pb 过量 10 mol% 的 PLT5 薄膜的 C-V 曲线示意图.在从 A' 点到 E' 点的正向扫描过程中,经历了 B', D' 两个波峰和 C' 点的一个波谷,应有三个极值点.在 B', C' 和 D' 点有 $d\epsilon/dE = d^2P/dE^2 = 0$, 所以在电滞回线中从 A 点到 E 点的过程中相应地有三个拐点.由于 C-V 曲线中的 B' 与 D' 点为极大值, C' 点为极小值,所以在电滞回线中的 AB 段和 CD 段有 $d\epsilon/dE = d^2P/dE^2 > 0$, 即 AB 曲线和 CD 曲线向上凹;而在 BC 段和 DE 段有 $d\epsilon/dE = d^2P/dE^2 < 0$, 即 BC 曲线和 DE 曲线向上凸.用同样的分析方法可以分析 C-V 曲线中从 E' 点到 A' 点的反向扫描过程.以此为依据可画出 Pb 过量 10 mol% 的 PLT5 薄膜的电滞回线示意图,如图 11(a)所示.它与当 V_{p-p} 值为 30 V, 频率为 10 kHz 时测得的电滞回线(图 5(a))的形状是一致的.这样就从数学上证明了 C-V 曲线的四峰现象与电滞回线的束腰现象是一致的.

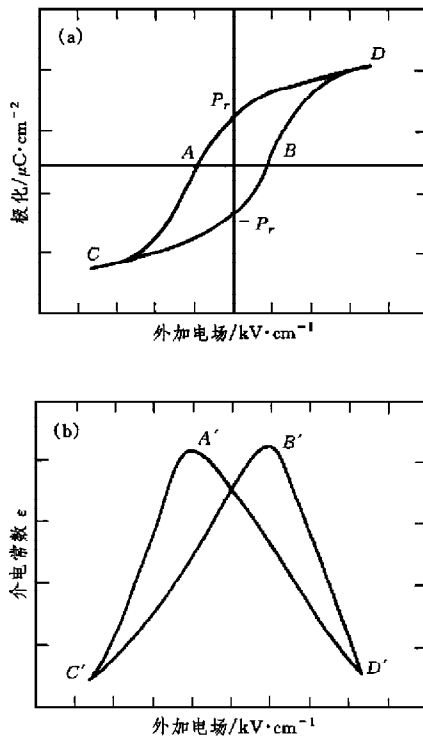


图 10 Pb 不过量的 PLT 薄膜的电滞回线(a)和 C-V 曲线(b)的示意图

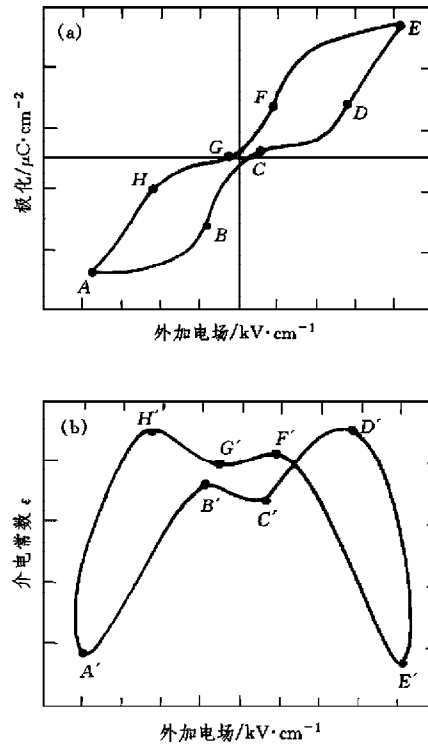


图 11 Pb 过量 10 mol% 的 PLT5 薄膜 C-V 曲线 (b)以及根据它所绘出的电滞回线(a)示意图

4.2 电滞回线与 C-V 曲线的异常现象是由过量 Pb 对电畴的钉扎引起的

电滞回线束腰与 C-V 曲线四峰现象可以由钉扎效应解释.在超导体中,钉扎力来自缺陷,将缺陷叫作钉扎中心,钉扎中心越多,使磁化曲线上造成的滞后就越大^[9].同时超导体与夹杂物的界面形成一个镜,而镜像吸引力也是引起钉扎的一个原因.

对于 PLT 薄膜,在 Pb 不过量的情况下,由杂质形成的缺陷、晶界缺陷、电极与薄膜之间的界面缺陷和多次成膜形成的层与层之间的界面缺陷等缺陷的存在并没有造成上述异常现象.只有当 Pb 过量时才出现异常现象.这种异常现象可以看作是在畴壁、晶界、晶斑边界和界面上的过量 Pb 形成的 PbO 相对铁电畴库仑力的作用,具体表现为对电畴的钉扎.文献[3]采用电子探针测得在用 MOD 法制备的 PLT 薄膜中 A, B 空位同时存在.根据本文中 X 射线衍射和能谱分析结果可知,在 Pb 过量的 PLT 薄膜中晶界和晶斑的边界以及薄膜和电极的界面上可能存在有 PbO 相.参照文献[5,6]给出的 PZT 薄膜中钙钛矿相和 PbO 相离子排列方式,我们尝试给出 Pb 过量的 PLT 铁电薄膜中 PbO 相与钙钛矿相离子的排列,如图 12 所示.这方面的工作需作进一步的实验验证.

4.3 PbO 钉扎中心的形成过程

对 Lefevre 和 Speck 等^[2]提出的 PZT 薄膜成核和生长模型改进后可以用来描述 Pb

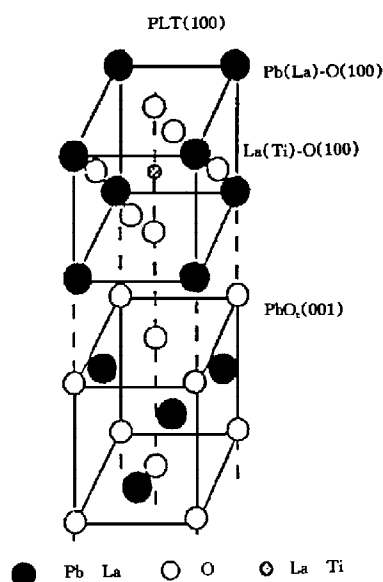


图 12 PLT 钙钛矿相与 PbO 相的离子排列方式示意图

过量 PLT 薄膜中 PbO 钉扎中心的形成过程。

对于 Pb 不过量的 PLT 薄膜, 在热处理过程中直接生成钙钛矿结构的晶核并不断长大, 如图 13(a) 所示。而对于 Pb 过量的 PLT 薄膜, 因为钙钛矿相对 Pb 有一个容忍度 (在超出正常计量比的 1%—2%), 钙钛矿结构的晶核在生成和生长过程中要把多余的 Pb 离子排除出去, 如图 13(b) 所示。从本文的热分析结果可知, 由于 PbO 的大量挥发是在 750 °C 左右, 600 °C 以下的热处理温度不会造成 PLT 薄膜中 PbO 的大量挥发。这样部分过量 Pb 出现在晶界和晶斑的边界, 以 PbO 相形式存在, 构成了铁电电畴的钉扎中心。另外, 在热处理过程中过量 Pb 离子有可能扩散到底电极与薄膜之间形成一层 PbO 膜, 它同样会对电畴产生钉扎作用。

4.4 实验结果解释

PLT 薄膜的钙钛矿晶粒在生成和生长过程中, 伴随着 Pb 离子的扩散。扩散到底电极与薄膜界面上的 Pb 离子, 以 PbO 相形式存在于界面, 而扩散到薄膜表面 Pb 离子可能挥发出来。这样薄膜与底电极之间的 PbO 含量应比薄膜与上电极之间的 PbO 含量高, 造成上下界面中 PbO 相对电畴反转的钉扎作用力不同, 因此产生了电滞回线在水平方向的漂移、束腰两侧电滞回线所围面积不等现象。

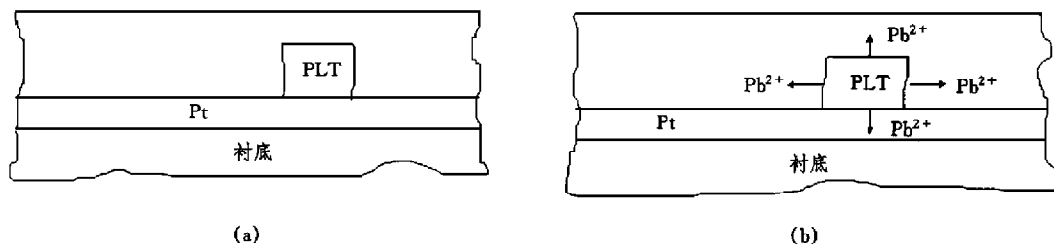


图 13 PLT 薄膜的成核和生长模型示意图 (a) 为 Pb 不过量, (b) 为 Pb 过量

根据库仑定律, 存在于晶界、晶斑边界以及底电极与薄膜界面上的 PbO 相与铁电电畴的距离不同, 所以对铁电电畴库仑力的作用效果也不相同。晶界和晶斑边界的 PbO 对电畴的作用力比电极与薄膜界面上的 PbO 对电畴的作用力要大得多, 由此而产生的钉扎作用使得薄膜的电滞回线和 C-V 曲线出现了异常的束腰和四峰现象。

电滞回线和 C-V 曲线异常的束腰和四峰现象随 Pb 含量的增加有增强趋势, 则是因为 PbO 相构成的钉扎中心, 随 PbO 量的增大对电畴的钉扎力增强。

从 Pb 过量为 10 mol% 的不同 La 含量 PLT 薄膜 SEM 照片 (图 3) 上看, 随 La 含量的

增加晶粒由大到小,最后由细小的晶粒形成晶斑.如果晶粒到晶斑的转变过程看作是晶界处的 PbO 相减少,Pb 离子向晶斑边界扩散的过程,那么电滞回线和 C-V 曲线异常程度随 La 含量的减少而加剧就可解释为:PLT 薄膜在 La 含量低的情况下,在细小晶粒周围晶界上的 PbO 相对电畴的反转有较强的钉扎力,所以电滞回线和 C-V 曲线异常程度较大.随 La 含量的增加,晶粒变小逐渐形成大的晶斑,晶界上的 Pb 离子向晶斑边界扩散.由于晶斑边界上的 PbO 相对电畴的钉扎作用比晶界上的 PbO 相对电畴的钉扎作用要小,所以电滞回线束腰和 C-V 曲线四峰的异常程度随 La 含量的增大有减弱的趋势.同时也有 PLT 薄膜的铁电性随 La 含量的增加而减弱的因素.

电滞回线随交变电压 V_{p-p} 值增大由束腰转变为正常的电滞回线,C-V 曲线随偏压的升高由异常的四峰转变成正常的双峰.这都是因为钉扎作用力是有限的,当外电场对电畴的作用力超过钉扎对电畴的作用力时,电畴的反转可以正常进行,薄膜极化则由亚稳态发展到稳定态.

当电滞回线交变电压 V_{p-p} 值和 C-V 曲线偏压固定不变时,电压频率升高增加了电畴反转的概率,可动摇 PbO 对电畴的钉扎作用.这使得原来在较低频率下不能反转的电畴在高频下得到了反转,导致了电滞回线和 C-V 曲线的束腰和四峰异常现象会随频率升高而减弱,甚至会变成正常的电滞回线和 C-V 曲线.

5 结 论

采用 MOD 法制备了不同 La 含量和不同 Pb 过量的 PLT 铁电薄膜.PLT 薄膜在极化没有达到饱和和以前,电滞回线会出现束腰现象,束腰现象只与薄膜中的 Pb 过量有关,随 Pb 过量的增加和 La 含量的减少,PLT 薄膜电滞回线的束腰程度有所加剧.C-V 曲线会出现异常的四峰现象,并且随偏压升高或频率增大,异常程度减弱甚至会转变为正常的双峰.从数学和物理的角度说明了电滞回线和 C-V 曲线异常的束腰和四峰现象是统一的,从两个侧面反应了 PLT 铁电薄膜在电畴反转过程中的 PbO 相的钉扎作用.由于 Pb 过量使得在钙钛矿薄膜中出现了多余的 PbO 相,多余的 PbO 相一部分聚集在晶界和界面上,一部分存在于晶粒构成的晶斑边界中,它们构成了钉扎中心,对电畴产生钉扎作用.在极化电压不太高的情况下,部分电畴不能克服钉扎力的作用,因而产生上述异常现象.Pb 过量造成的钉扎效应可能是铁电薄膜产生疲劳和老化的主要原因之一.

- [1] R. A. Khan and S. B. Desu, *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 2777.
- [2] M. J. Lefevre, J. S. Speck *et al.*, *J. Mater. Res.*, **11**(1996), 2076.
- [3] W. Ren *et al.*, *Integrated Ferroelectrics*, **15**(1997), 271.
- [4] 宋志棠、任 巍、张良莹等, *功能材料*, **28**(1997), 150.
- [5] S. Y. Chen and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 2332.
- [6] S. Y. Chen and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 2337.
- [7] Y. Liu, W. Ren, L. Y. Zhang *et al.*, *Ferroelectrics*, **152**(1994), 195.
- [8] 张良莹、姚 熹, *电介质物理*(西安交通大学出版社,西安,1992),第 429 页.
- [9] 张裕恒、李玉芝, *超导物理*(中国科学技术大学出版社,合肥,1991),第 315 页.

A STUDY OF ABNORMAL ELECTRIC PROPERTIES OF LEAD LANTHANUM TITANATE THIN FILMS CAUSED BY EXCESS PbO

SONG ZHI-TANG REN WEI ZHANG LIANG-YING YAO XI

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

(Received 25 November 1996; revised manuscript received 21 March 1997)

ABSTRACT

Lead lanthanum titanate (PLT) thin films with excess PbO were prepared by metal-organic decomposition (MOD) process. The C-V characteristics and ferroelectric properties of the PLT films were investigated as functions of amount of excess PbO. The normal P-E hysteresis loops and butterfly-shape C-V curves were obtained for the PLT films with stoichiometric composition. While abnormal ferroelectric and C-V properties were observed in the PLT films with excess PbO. The P-E hysteresis loops were pinched before the polarization of the films reached the saturation. Instead of two peaks (butterfly-shape) in the normal C-V curves, the C-V curves had four peaks. The abnormal behavior of the hysteresis loops and C-V curves became more serious with increasing amount of excess PbO in the films. The results can be explained by the ferroelectric pinning effect. A part of excess PbO may be accumulated at boundaries of crystalline grains and clusters and the interface between the bottom electrode and the film during the annealing process of the films. PbO may act as the pinning centers and has a strong effect on the ferroelectric domains. If the biased voltage is not large enough, then part of the electric domains cannot overcome the force of the pinning, and abnormal ferroelectric and C-V properties will be observed. Excess PbO may be one of the main causes of fatigue and aging of ferroelectric thin films.

PACC: 7780D; 7780; 7755; 7770