

PZT 铁电薄膜纳米尺度畴结构的扫描力显微术研究^{*}

曾华荣[†] 李国荣 殷庆瑞 唐新桂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2002 年 9 月 9 日收到 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

利用扫描力显微术中压电响应模式原位研究了(111)择优取向的 PZT60/40 铁电薄膜的纳米尺度畴结构及其极化反转行为. 铁电畴图像复杂的畴衬度与晶粒中的畴排列和晶粒的取向密切相关. 直接观察到极化反转期间所形成的小至 30nm 宽的台阶结构. 该台阶结构揭示了(111)取向的 PZT60/40 铁电薄膜在极化反转期间其畴成核与生长机理主要表现为铁电畴的纵向生长机理.

关键词: 畴结构, 反转机理, PZT 薄膜, 扫描力显微术

PACC: 7780D, 7780F, 6855, 6116P

1. 引言

铁电薄膜材料因具有铁电性、压电性、热释电性, 以及非线性光学效应等特性而在非易失性铁电存储器(FeRAMs)、微电子机械系统(MEMS)等有着极其广泛且重要的应用前景^[1,2]. 目前, 铁电薄膜材料的研究及开发取得了实质性的进展, 如高密度的铁电存储器的单元尺寸已降低到 30—100nm^[3], 在如此小的亚微米尺度上迫切需要了解材料的纳米尺度微区物理性能如铁电畴的形成、极化反转机理、极化疲劳和极化保持特性等. 这对以纳米尺度铁电电容器研制的高密度 FeRAMs 和 MEMS 显得尤为重要.

扫描力显微镜(scanning force microscope, SFM)源于原子力显微镜(AFM)的一类与力作用技术相关的仪器总称^[4,5], 其工作特点是利用探针与样品之间不同的相互作用力来研究表面或界面的纳米尺度物理及化学性质. 在铁电材料领域, SFM 现已成为观察和控制铁电畴结构的一种潜在的强有力的研究技术^[6-9]. SFM 与传统铁电畴的研究方法如偏光显微镜^[10]、SEM^[11]、TEM^[12]、SEAM^[13]等相比, 具有一些无可比拟的优点. 制样简单(试样无需预处理)、操作环境简易(在大气环境下即可进行)、成像迅速(扫描及成像同步进行)、铁电畴分辨率高(纳米级分辨率)、

畴结构无损性. 最近, 利用 SFM 研究铁电薄膜材料尤其是 PZT 薄膜材料的畴结构控制、极化反转、极化疲劳及极化保持特性等已取得了显著的进展^[14-17]. 然而, 对于极化反转期间的畴成核和生长机理仍存在分歧. Tagantsev, Gopalan 及 Chai 认为在铁电晶体或铁电薄膜中, 畴反转机理以横向畴生长机理为主^[18-20], 而 Hong 和 Kuroda 等人的研究表明该主要机理为畴纵向生长机理^[15,21]. 本实验旨在通过研究(111)取向生长的 PZT 铁电薄膜中纳米尺度畴结构及其极化反转行为来揭示极化反转期间的畴成核与生长机理.

2. 实验

2.1. 薄膜制备

PZT60/40($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$)铁电薄膜采用溶胶-凝胶技术制备. 适量的三水醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、异丙醇锆 $[\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3]_4$ 分别溶解于乙二醇甲醚溶液中 $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]$, 然后加热至 70 °C, 搅拌 30min, 冷却到室温后, 再加入钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$, 并加热至 70 °C, 且继续搅拌 30min, 从而形成 PZT 前驱液. 该前驱液的浓度和 pH 值由乙二醇甲醚和冰醋酸调节至 0.3M 和 4. 将 PZT 前驱液经过甩胶沉积在 $\text{P}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上, 转速

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2002CB613307)和国家高技术研究发展计划(批准号 2001AA325030)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: huarongzeng@mail.sic.ac.cn

为 4000r/min ,每次匀胶完毕 ,将湿膜样品在 350 ℃的热平台上热分解 10 min ,该步骤反复几次直至所需厚度.最后将其在 600℃ 下通氧进行快速热处理 (RTA) 5min ,获得晶化完整的、厚度为 250nm 的 PZT 薄膜.薄膜的结构及铁电性分别采用 RAX-10 x 射线衍射仪及 RT66A 铁电标准测试仪来测定.

2.2. SFM

实验中采用的 SFM 为 SPA 300/SPI3800(Seko Inc. Jpn.) ,对铁电畴结构成像采用的工作模式为压电响应模式. SFM 的压电响应模式对铁电畴的成像原理是基于探测铁电体在外加 ac 电压 $V_{ac} = V_0 \sin \omega t$ 作用下由逆压电效应所引起的局域压电振动 ,电压施加于探针与样品底电极之间 ,探针实际上起到一个可动上电极的作用 ,而与样品一起产生谐振的微悬臂的弯曲信号可由 lock-in 技术探测 ,信号的大小及相位取决于压电系数的大小和方向 ,这意味着极化取向相反的区域在 ac 电场下彼此反向振动 ,从而在压电响应图像上表现为不同衬度的区域.所有扫描均在大气环境下室温下进行 ,SFM 的微悬臂材料为镀金的 Si_3N_4 (Olympus Opt. Inc.) ,其弹性常数为 $0.1Nm^{-1}$,探针直径约为 20nm ,畴成像电压幅度为 1V ,频率为 4kHz.

3. 结果与讨论

3.1. 结构与铁电性

图 1 为 PZT60/40 薄膜沉积在 P(111)/Ti/SiO₂/Si (100)基片的 x 射线衍射 (XRD) 结果.可以看出 ,在 600℃ 处理下 PZT60/40 薄膜已完全晶化为纯钙钛矿相 ,并且表现为 (111) 择优取向. PZT 薄膜 (111) 取向生长机理源于在薄膜的热处理或退火过程中在 Pt 与 PZT 薄膜之间所形成的一层籽晶过渡层 Pt₃Pb ,该籽晶层与 P(111) 具有较好的晶格匹配 ,从而诱导了 PZT 薄膜的 (111) 择优取向生长^[22]. 图 2 为 PZT60/40 薄膜的极化强度与电场的电滞回线图 ,薄膜显示具有良好的铁电性 ,其剩余极化 (P_r) 和矫顽电压 (V_c) 分别为 $55.7\mu C/cm^2$ 和 2.1V.

3.2. 纳米尺度畴成像

图 3 (a) 为 PZT60/40 薄膜的形貌图 ,可以看出薄膜具有致密的多晶结构 ,平均晶粒尺寸约为 800nm.

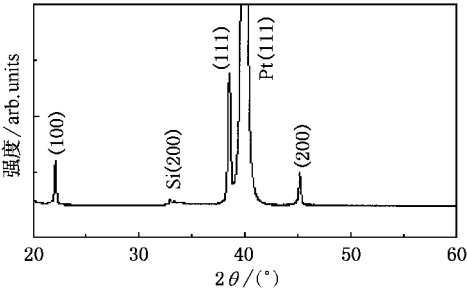


图 1 PZT60/40 薄膜的 XRD 谱图

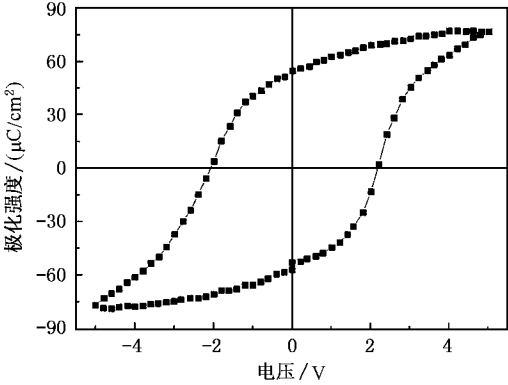


图 2 PZT60/40 薄膜的极化强度-电场的电滞回线图

图 3 (b) 为同时得到的相应的压电响应图像. 图 3 (b) 表明畴结构呈现复杂的衬度. 在一些区域可观察到约 100nm 宽的亮/暗窄带 (如图 3 (b) 箭头所示) , 这些区域无疑是极性相反的区域. 但大多数晶粒显示灰度畴衬度. 针对压电响应图像中的灰度衬度 , Gruverman 等人提出以下几点可能的起因^[8] : 1) 可能存在几个极化取向随机的晶粒堆积在垂直于膜平面的方向上 ; 2) 极化矢量平行于膜平面的 a 畴 ; 3) 极化矢量偏离膜平面垂直方向的畴 ; 4) 不具有压电性能的非晶态或非铁电结构. 基于 XRD 结果 , 可排除原因 4) , 因为 XRD 显示薄膜为纯钙钛矿相 , 无第二相存在. 根据压电响应原理 , a 畴的压电响应信号应为零 , 而相应的压电响应图像的线扫描的非零信号排除了 a 畴对灰度畴衬度的贡献. 据有关相图^[23] , 室温下的 PZT60/40 相结构对应三方铁电相 , 其自发极化矢量方向位于 < 111 > 方向. XRD 结果表明 , 尽管薄膜显示 (111) 择优取向 , 但薄膜仍显示出一定的 (100) 取向. 这意味着对于 (111) 取向的晶粒其极化矢量平行于膜平面的法向 , 而对于呈三方相结构的 (100) 取向的晶粒却不存在沿原型 (100) 方向的自发极化 , 从而表现为灰度畴衬度. 因此 , PZT60/40 薄膜

的压电响应图像中的复杂畴衬度可归因于晶粒的结晶取向和畴排列所致.

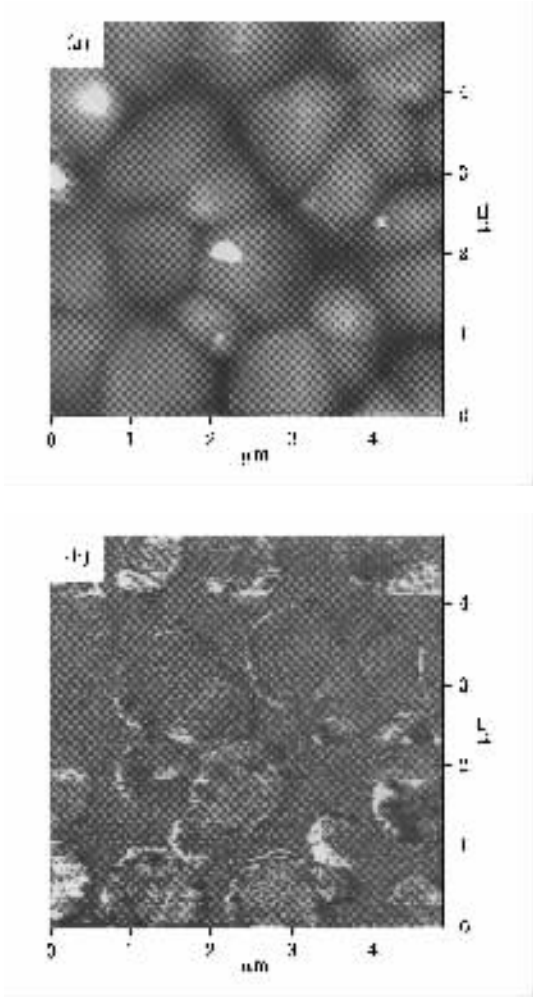


图 3 同时获得的 PZT60/40 薄膜的形貌图 (a) 和压电响应图 (b)

3.3. 纳米尺度畴反转

为进一步理解铁电薄膜中的畴反转机理,利用 SFM 研究了 PZT60/40 薄膜中的极化反转行为. SFM 探针先后施加 -1.5V 和 $+1.5\text{V}$ 电压对图 3 区域先后扫描. 在每次施加偏压扫描后,利用压电响应模式对畴成像信号采集以获得畴反转信息. 图 4 为其对应压电响应图像. 必须指出,同时获得的形貌图像与图 3 (a) 完全相同. 对比图 4 (a) 与 (b),发现二者畴图像衬度差异较大. 如晶粒 A 下半部分的畴衬度在 $+1.5\text{V}$ 偏压作用下已反转形成了衬度分明的亮、暗畴带. 很明显,这些亮、暗畴带对应极性相反的区域,其反转畴的宽度约为 70nm . 而晶粒 A 的上半部分的畴衬度在反转期间却未发生明显的变化,这可能是该区域存在较强的畴钉扎效应,该效应一般认为是

源于该区域的缺陷和空间电荷效应. 类似的未反转畴区在其他晶粒中也表现得较明显. 可见, SFM 不仅为畴钉扎效应所引起的未反转极化提供了直接的实验证据,而且也提供了一条直接的线索来理解铁电薄膜中的极化反转特性的退化行为.

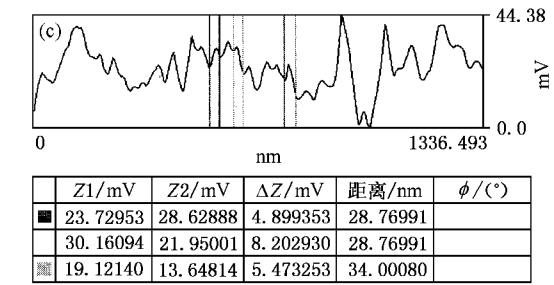
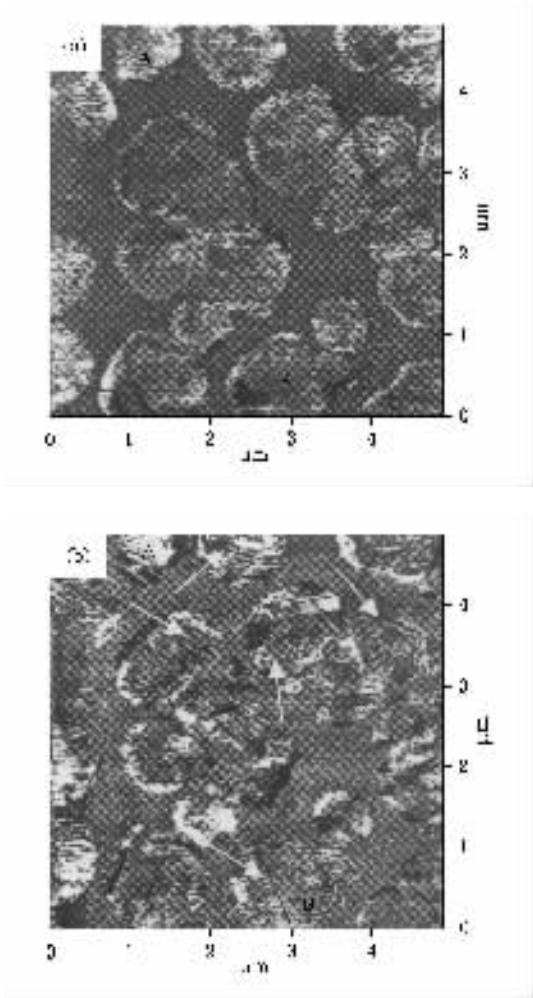


图 4 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 扫描区域的压电响应图 (a) 为针尖电压为 -1.5V (b) 为针尖电压为 $+1.5\text{V}$ (c) 为图 (b) 中晶粒 B 的线扫描压电响应信号

图 4 (a) 与 (b) 另一重大差别是在图 4 (b) 中出现台阶状的畴结构, 而图 4 (a) 中却丝毫未呈现类似结构. 一般而言, 铁电体的极化反转过程包含以下几个

方面.畴的成核、畴的纵向生长、畴的横向扩张、畴的融合.据此,我们认为图 4(b)中所出现的清晰的台阶结构是铁电薄膜中极化反转的直接证据.在图 4(b)中,外加电场沿薄膜厚度方向向下,将在薄膜/电极界面处产生畴核,同时这些新生的畴核在外加电场作用下将朝膜表面纵向生长.由于畴核具有较低能量^[24],故将在已存在的畴壁上产生畴壁的横向运动.畴核在膜中的进一步长大,在已有的畴壁上形成台阶.而成核也有可能发生在这些新生的台阶面上,结果观察到台阶结构,如图 4(b)箭头所示.对图 4(b)中出现台阶结构的晶粒进行线扫描信号分析,发现各晶粒中的台阶结构的宽度近乎相等.其中晶粒 B 中的台阶宽度最小,其台阶宽度约为 30nm,如图 4(c)所示晶粒 B 的压电响应的线扫描信号.等距台阶状畴结构的出现说明了在极化反转期间畴的横向生长速度大于畴的纵向生长速度,从而使得在纵向生长期间每个台阶结构的宽度保持不变,而这正是 Kuroda 所提出的畴的纵向生长机理的特征^[21].因此,在图 4(b)中所观察到的等距台阶状图案表明纵向畴生长机理在(111)择优取向的 PZT 薄膜中畴反转期间占主导作用.在铁电薄膜中,通常都认为平行

于电场方向畴的生长(纵向生长)速度远高于垂直于电场方向畴的生长速度(横向生长)^[18-20].然而,最近 Hong 及 Colla 的研究揭示出与上述相反的情形,即在铁电薄膜中纵向生长速度远低于横向生长速度^[15].本文的研究证实了 Hong 等人所提出的理论在(111)择优取向的 PZT 薄膜中的有效性,即纵向畴的生长机理是整个反转期间速率限制性机理,决定了该取向薄膜中的极化反转期间的畴成核与生长的过程.

4. 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了(111)择优取向的 PZT60/40 铁电薄膜.利用 SFM 中的压电响应模式原位研究了薄膜中纳米尺度畴结构及其极化反转行为.铁电畴图像复杂的畴衬度与晶粒中的畴排列和晶粒的取向密切相关.观察到极化反转期间所形成的小至 30nm 宽的台阶结构,该台阶结构反映了(111)取向的 PZT60/40 铁电薄膜在极化反转期间其畴成核与生长机理主要表现为铁电畴的纵向生长机理.

-
- [1] Polla D L and Francis L F 1998 *Annu. Rev. Mater.* **28** 563
 - [2] Li Z Q, Chem M, Shen W B and Li J D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2477 (in Chinese) [李智强、陈敏、沈文彬、李景德 2001 物理学报 **50** 2477]
 - [3] Scott J E 1998 *Ferroelect. Rev.* **1** 1
 - [4] Binning *et al* 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 930
 - [5] Shen D H 2001 *Chin. Phys.* **10** S163
 - [6] Ahn C H *et al* 1997 *Science* **276** 1100
 - [7] Zavala G *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 7840
 - [8] Gruverman A L *et al* 1998 *Annu. Rev. Sci.* **28** 101
 - [9] Xie Z *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1923
 - [10] Lines M E and Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon) p89
 - [11] Bihan L 1989 *Ferroelectrics* **97** 19
 - [12] Nakatani N 1989 *Ferroelectrics* **97** 27
 - [13] Zhang B Y *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1916
 - [14] Hong J W *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5078
 - [15] Hong S B *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 607
 - [16] Christman J A *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8031
 - [17] Ganpule C S *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3275
 - [18] Tagantsev A K 1996 *Ferroelectrics* **184** 79
 - [19] Chai F K *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 2505
 - [20] Gopalan V and Mitchell T E 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 941
 - [21] Kuroda A *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1565
 - [22] Huang Z *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7355
 - [23] Xu Y H 1978 *Ferroelectric and Piezoelectric Material* (Beijing: Science Press) p126 (in Chinese) [许煜寰 1978 铁电与压电材料 (北京: 科学出版社) 第 126 页]
 - [24] Miller R C and Weinreich G 1960 *Phys. Rev.* **117** 1460

SFM investigation of nanoscale domain structure in ferroelectric PZT thin films^{*}

Zeng Hua-Rong[†] Li Guo-Rong Yin Qing-Rui Tang Xin-Gui

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures , Shanghai Institute of Ceramics ,
Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

(Received 9 September 2002 ; revised manuscript received 18 November 2002)

Abstract

Nanoscale domain structures and polarization reversal behaviour in (111)-oriented PZT60/40 thin film were investigated in-situ with scanning force microscopy piezoresponse mode. Complex domain contrast is related to the arrangement of domains in grains and to the orientation of the grains in the film. The step structure of ~ 30 nm in width was directly observed , which was formed during the polarization reversal process. The presence of the step structures reveals that the forward domain growth mechanism prevails in the polarization switching process of PZT60/40 thin films.

Keywords : domain structure , switching mechanism , PZT thin film , scanning force microscopy

PACC : 7780D , 7780F , 6855 , 6116P

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No.2002CB613307) , and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA325030).

[†] Corresponding author. E-mail : huarongzeng@mail.sic.ac.cn