

外加电场对铁电薄膜相变的影响*

吕业刚^{1)2)†} 梁晓琳¹⁾ 龚跃球²⁾ 郑学军²⁾ 刘志壮¹⁾

1) (湖南科技学院电子工程系, 永州 425100)

2) (湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2010 年 2 月 6 日收到; 2010 年 3 月 7 日收到修改稿)

采用热力学非线性理论, 研究了外加电场对立方基底 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (PZT) 铁电薄膜相变的影响. 通过数值计算, 得到了“失配应变-外加电场”相图, 及外加电场与极化强度的关系. 当外加电场达到 186 kV/cm 时, 能使生长在 SrTiO_3 基底上 PZT 铁电薄膜从单斜 r 相转变为 c 相. 在实验上, 采用扫描探针显微镜通过对 PZT 薄膜施加不同的极化电场来研究了它的电畴翻转. 从得到的压电响应相图可以看出, 绝大多数的电畴是清晰可见的. 当外加极化电场达到 200 kV/cm 时, 处于单斜 r 相的电畴被翻转到 c 相的极化方向, 这与前面理论计算的结果比较符合.

关键词: 铁电薄膜, 相变, 扫描探针显微镜, 失配应变

PACC: 7780F, 7780D, 6370K, 6116P

1. 引 言

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) 铁电薄膜因在压电传感、热电探测及铁电存储等器件方面有着广泛的应用而成为国际上研究的热点^[1,2]. 在理论上研究 PZT 薄膜的铁电性质大多数是基于朗道-德文热力学理论的一种非线性函数. 诸多学者采用此方法研究了应力和应变对薄膜物理性质的影响, 并取得了重大进展^[3-5]. 然而, 以往的研究中, 并没有考虑外加电场对铁电薄膜相变的影响. 当运用扫描力显微镜或铁电分析仪对铁电薄膜进行性能测试时, 它们会给铁电薄膜附加一个外加电场. 所以采用一种理论去揭示这种电场带来的影响是很有必要的, 可以为我们今后对铁电薄膜的结构、铁电性能测试提供指导. 纳米尺度的电畴结构及运动直接决定了铁电薄膜的应用方向. 观测畴结构强而有力的手段——扫描探针显微镜, 其电响应模式已成为国际上一种标准的方法来研究铁电现象, 如畴的动态演化, 疲劳, 相变等^[6-9]. 本文对 PZT 薄膜施加不同的极化电场, 通过扫描探针显微镜的压电响应模式来观察电畴的翻转情况, 并与前面理论计算的结果进行比较. 将非线性理论与压电响应显微镜结合起来研究铁电薄膜相变, 为揭示铁电畴翻转导致铁电相变的

行为提供了新视角, 对提高铁电薄膜物理性质的物性认识有重要的意义

2. 理 论

2.1. 铁电薄膜的热力学理论

设铁电薄膜外延生长在一个比较厚的基底上, 基底与薄膜相互密合而形成均匀的界面^[10,11]. 设立方基底与薄膜之间的失配应变为 s_1, s_2 , 剪切应变为 s_6 . 采用 Voigt 矩阵记法, 在笛卡尔坐标系中定义 x_3 轴垂直于薄膜与基底的界面. 在薄膜/基底系统中基底的厚度足够大, 那么平行于界面的失配应变 s_1, s_2 是恒定不变的^[11]. 基于朗道-德文的热力学理论, 用来研究大块铁电材料的标准弹性吉布斯自由能函数 G , 对研究受基底约束的铁电薄膜不再适用^[12,13]. 若考虑基底约束的弹性能, 则自由能函数 G 修正为 \tilde{G} , 即 $\tilde{G} = G + s_1\sigma_1 + s_2\sigma_2 + \dots + s_6\sigma_6$ (σ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 6$) 是机械应力). 可以用修正后的自由能函数 \tilde{G} 来研究铁电薄膜的热力学平衡极化状态. 定义薄膜与基底失配应变为 $s_m = (b^* - a_0)/a_0$, b^* 是立方基底的有效晶格常数, a_0 是自由薄膜在顺电相时的晶格常数^[14,15]. 假设铁电薄膜外延生长在立

* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 10825209) 资助的课题.

† E-mail: lvyegang@163.com

方基底的(001)面,则有 $s_1 = s_2 = s_m$. 因为薄膜的厚度远小于基底的厚度,所以剪切力 s_6 可以近似为零^[16]. 由边界条件可知, $\sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = 0$. 应力 ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_6$) 和应变 (s_3, s_4, s_5) 都是极化分量 p_i ($i = 1, 2, 3$) 的函数. 利用应力应变关系 $s_i = -\partial G/\partial \sigma_i$, 可求得应力 ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_6$) 的表达式. 再将这些表达式代入修正的自由能函数 \tilde{G} , 可得

$$\begin{aligned} \tilde{G} = & \frac{(s_m - s_{12}\sigma_3)^2}{s_{11} + s_{12}} - \frac{1}{2}s_{11}\sigma_3^2 \\ & + a_1^*(p_1^2 + p_2^2) + a_3^*p_3^2 + a_{11}^*(p_1^4 + p_2^4) \\ & + a_{12}^*p_1^2p_2^2 + a_{13}^*(p_1^2p_3^2 + p_2^2p_3^2) \\ & + a_{33}^*p_3^4 + a_{111}(p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) \\ & + a_{112}[p_1^4(p_2^2 + p_3^2) + p_2^4(p_1^2 + p_3^2) \\ & + p_3^4(p_1^2 + p_2^2)] + a_{123}p_1^2p_2^2p_3^2 \\ & - p_1E_1 - p_2E_2 - p_3E_3, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 α_{ij}^* 是归一化的系数^[13], s_{ln} 是弹性顺度系数, Q_{ln} 是电致伸缩系数, a_1 是介电刚度系数, a_{ijk} 是高阶的介电刚度系数. E_i ($i = 1, 2$) 是平行于界面的电场强度, E_3 是垂直于界面的外加电场强度. 介电刚度系数 a_1 可以由居里-外斯定律 $a_1 = (T - \theta)/2\epsilon_0 C$ 得到, θ 和 C 是居里-外斯常数, ϵ_0 为真空介电系数^[3].

2.2. 理论计算结果

对于外延生长在立方基底上的 PZT 铁电薄膜, “失配应变-外加电场”相图可以利用前面介绍的非线性热力势函数计算出来. 由于铁电薄膜受到上下电极的夹持作用,所以在方程(1)式中平行于界面的电场 E_i ($i = 1, 2$) 可以忽略^[13]. 在数值计算中,需要用到的 PZT 薄膜有关参数,如介电刚度 a_1, a_{ij} , a_{ijk} , 弹性顺度 s_{ln} , 及电致伸缩系数 Q_{ln} 的值参见文献[12,13]. 外延生长在立方基底上的 PZT 薄膜可能出现的相有:1) 顺电相(p 相, $p_1 = p_2 = p_3 = 0$); 2) c 相($p_1 = p_2 = 0, p_3 \neq 0$); 3) a 相($p_1 \neq 0, p_2 = p_3 = 0$); 4) ac 相($p_1 \neq 0, p_2 = 0, p_3 \neq 0$); 5) aa 相($p_1 = p_2 \neq 0, p_3 = 0$); 6) r 相($p_1 = p_2 \neq 0, p_3 \neq 0$). 利用数值计算

方法,可得到每相所对应的修正自由能 \tilde{G} 的极小值. 经计算发现, p 相, a 相和 ac 相没有极小值,它们在薄膜中是不稳定的,所以“外加电场-失配应变”相图是由 c, aa 及 r 相组成. 在外加电场-失配应变平面内,对任意一点都可以选出自由能最小所对应的相,也就是最稳定的相. 由此计算得到 PZT 铁电薄膜的“外加电场-失配应变”相图,如图 1. 从图 1

上可以看出,外加电场能使铁电薄膜发生铁电相变,薄膜/基底之间的失配应变影响着薄膜初始的稳定相. 较大的正失配应变使薄膜处于极化方向平行于界面的 aa 相,而负失配应变使薄膜处于极化方向垂直界面的四方 c 相. 当外加电场增大时,正失配应变使铁电薄膜发生 aa/r 相的相变;负失配应变使薄膜发生 c/r 相的相变. 在没有施加外加电场的时, PZT 铁电薄膜处于单斜 r 相. 在界面内外都有极化强度的单斜 r 相已经被 Kelman 等通过实验所观测到^[17]. PZT 铁电薄膜外延生长在立方基底 SrTiO_3 上时,失配应变为 -3×10^{-3} ^[13]. 从图 1 可以看出,在没有外加电场时, PZT 薄膜处于单斜 r 相. 随着外加电场的增大,达到 186 kV/cm 时可使 PZT 薄膜从单斜 r 相转变至四方 c 相.

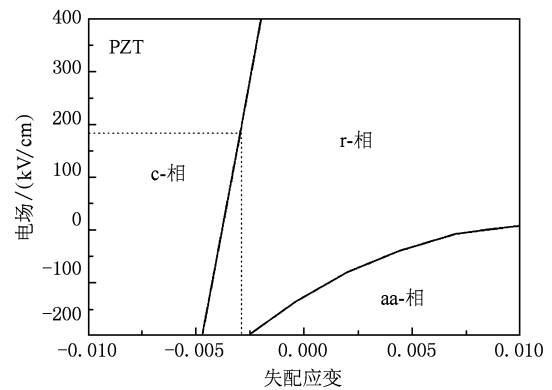


图 1 立方基底 PZT 铁电薄膜的失配应变-外加电场相图

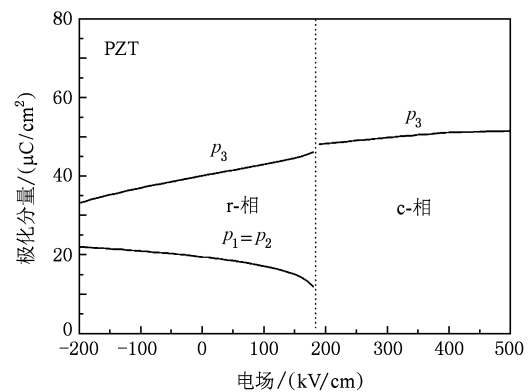


图 2 室温下 PZT 薄膜的极化强度与外加电场的关系

外加电场作用下,薄膜的相变是由序参量——极化强度引起的. 利用(1)式可以计算出外加电场和极化强度之间的关系(如图 2 所示). 从图 2 可以看出,极化强度随着外加电场的增大而增大. 在 r 相,极化强度变化得急剧一些. 在外加电场作用下, r

相中原先偏离垂直膜平面方向的电畴翻转至与膜平面垂直的方向,使得垂直膜平面方向的电畴逐渐增多,而与膜平面平行的电畴越来越少.这些畴的翻转有利于垂直膜平面方向上的极化,而对与膜平面平行方向极化的贡献减少,因此垂直膜平面方向上的极化强度急剧增大,而与膜平面平行的极化强度呈减小趋势,当电场强度增大至 200 kV/cm 后,薄膜处于 c 相,极化强度的变化比较平缓;在电场强度达到 400 kV/cm 时,极化达到了饱和(如图 2 所示).

3. 实验与讨论

以立方结构的 SrTiO_3 为基底,采用溶胶凝胶法,在氧气的氛围中以退火温度为 750° 进行退火处理,制备出膜厚约 300 nm 的 PZT 铁电薄膜,具体制备流程参见其他文献[18].再利用 DI MultMode/NS-4 型(美国 Veeco 公司)扫描探针显微镜(SPM)的压电响应模式,采样信号是振幅为 1 V ,频率为 30 kHz 的交流信号 $V_{ac} = V_0 \sin(\omega t)$,将它施加到 SPM 的探针与样品底电极之间,对选择的 $800 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$ PZT 薄膜区域进行成像,获得样品的表面形貌图和压电响应相位图.

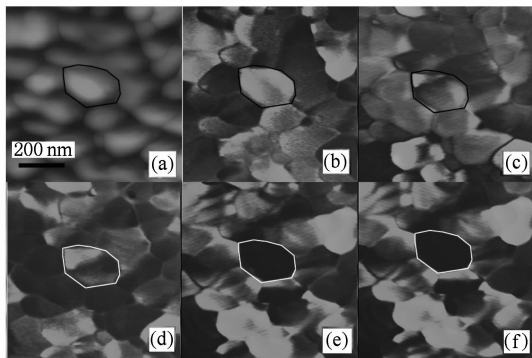


图 3 样品的表面形貌和压电响应相位图 (a) PZT 薄膜的表面形貌图;(b) 初始的压电响应相位图;(c) —(f) 对标记晶粒施加极化电压分别为 $+2 \text{ V}$, $+4 \text{ V}$, $+6 \text{ V}$, $+8 \text{ V}$ 下的 PZT 压电响应相位图

图 3(a) 和(b) 是 PZT 薄膜的表面形貌图和初始的压电响应相位图.压电响应相位图中,亮衬度表明此电畴的方向是垂直膜平面并指向上电极的方向,黑衬度电畴的方向与亮衬度电畴的相反,灰衬度电畴表示在膜平面内外都有极化强度.黑白衬度电畴对应于立方 c 相,而灰衬度电畴对应于单斜 r 相.从图 3(a) 和(b) 可以看出,只有一小部分晶粒

呈单畴结构,大多数晶粒的电畴连成了一片.许多电畴穿越了晶界,形成了片状畴.为了与前面的理论计算结果对比,选择灰衬度的晶粒,即初始处于 r 相的晶粒,并用圈标出(如图 3 所示).对该晶粒施加 $+2 \text{ V}$, $+4 \text{ V}$, $+6 \text{ V}$ 和 $+8 \text{ V}$ 极化电压后,分别得到相应的压电响应相位图(如图 3(c), (d), (e) 和 (f)).该晶粒在膜平面内外都有极化,极化强度将随着外电场作用而变化.在探针和薄膜的底电极之间施加 $+2 \text{ V}$ 的极化电压对该晶粒进行极化,该晶粒的压电响应相位图衬度灰色区域面积变大,颜色变深(如图 3(c) 所示).这说明该晶粒在 $+2 \text{ V}$ 的极化电压下电畴逐渐偏向垂直膜平面方向,但衬度并没有变亮或变黑,所以该晶粒仍然处于 r 相.当直流偏置增大至 $+4 \text{ V}$ 时,该晶粒衬度下半部分颜色变得更深(如图 3(c)),说明晶粒的电畴继续翻转至垂直膜平面的方向.但在晶粒的上半部分,其衬度却变亮了些,说明电畴翻转至与极化电场相偏离的方向.这是由于晶界的影响使得反相畴成核,然后畴核横向生长和纵向扩张合并的结果.但衬度颜色没有变成亮色或者黑色(如图 3(d)),极化只是偏向垂直膜平面方向,并没有全部指向此方向,所以该晶粒仍然处于 r 相.当直流偏置增大至 $+6 \text{ V}$ 时,该晶粒的衬度变成黑色(如图 3(e)),表明晶粒中的电畴翻转至垂直膜平面方向,所以该晶粒处于 c 相.也就是说在极化电压为 $+6 \text{ V}$ 的时候,晶粒发生了由 r 相到 c 相的相变.当极化电压增大至 $+8 \text{ V}$ 时,该晶粒衬度仍然为黑色(如图 3(f)),表明晶粒仍然处于 c 相.由 SPM 测得该晶粒发生 r 相到 c 相相变的电压为 6 V ,薄膜的厚度约为 300 nm ,所以发生 r/c 相变时电场强度为 200 kV/cm ,与我们前面用非线性热力学方法计算的结果(186 kV/cm)相一致.从而采用的实验手段在一定程度上验证了理论计算的正确性.

4. 结 论

本文采用热力学非线性理论,研究了外加电场对立方基底 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (PZT) 铁电薄膜相变的影响.通过数值计算,得到了“失配应变-外加电场”相图,及外加电场与极化强度的关系.外加电场可以改变铁电薄膜极化矢量的大小和方向,使铁电薄膜发生相变.当外加电场达到 186 kV/cm 时,能使生长在 SrTiO_3 基底上 PZT 铁电薄膜从单斜 r 相转变

为 c 相. 在实验上, 采用扫描探针显微镜通过对 PZT 薄膜施加不同的极化电场来研究了它的电畴翻转. 从得到的压电响应相图可以看出, 绝大多数的电畴

是清晰可见的. 当外加极化电场达到 200 kV/cm 时, 处于单斜 r 相的电畴被翻转到 c 相的极化方向, 这与前面理论计算的结果比较符合.

-
- [1] Scott J F 1996 *Ferroelectrics* **183** 51
- [2] Wang L H, Yu J, Wang G Y, Gao J X, Zhao S L 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 1207 (in Chinese) [王龙海、于 军、王耕波、高峻雄、赵素玲 2008 物理学报 **57** 1207]
- [3] Wu X M, Lu X M, Chen A P, Yin Y, Ma J, Li W, Kan Y, Qian D, Zhu J S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 092904
- [4] Zhang D M, Yan W S, Zhong Z C, Yang F X, Zheng K Y, Li Z H 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1316 (in Chinese) [张端明、严文生、钟志成、杨风霞、郑克玉、李智华 2004 物理学报 **53** 1316]
- [5] BAN G Z, Alay S P 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9288
- [6] Jesse S, Baddorf A P, Kalinin S V 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062908
- [7] 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、段庆瑞、唐新桂 2005 物理学报 **54** 1437]
- [8] Anbusathaiah V, Nagarajan V, Aggarwal S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 132912
- [9] Wang L H, Yu J, Liu F, Zheng C D, Li J, Wang Y B, Gao J X, Wang Z H, Zeng H Z, Zhao S L 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2590 (in Chinese) [王龙海、于 军、刘 峰、郑朝丹、李 佳、王 耘波、高峻雄、王志红、曾慧中、赵素玲 2006 物理学报 **55** 2590]
- [10] Emelyanov A Y U, Pertsev N A, Kholkin A L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 214108
- [11] Zembilgotov A G, Pertsev N A, Bottger U, Waser R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 052903
- [12] Haun M J, Furman E, Jang S J, Cross L E 1989 *Ferroelectrics* **99** 13
- [13] Pertsev N A, Kukhar V G, Kohlstedt H, Waser R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 054107
- [14] Pertsev N A, Zembilgotov A G, Tagantsev A K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1988
- [15] Speck J S, Pompe W 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 466
- [16] Wang J, Zhang T Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 192905
- [17] Kelman M B, Schloss L F, McIntyre P C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1258
- [18] Zheng F G, Chen J P, Li X W 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 3067 (in Chinese) [赵分刚、陈建平、李新碗 2006 物理学报 **55** 3067]

Effect of external electric field on phase transitions of ferroelectric thin films *

Lü Ye-Gang^{1)2)†} Liang Xiao-Lin¹⁾ Gong Yue-Qiu²⁾ Zheng Xue-Jun²⁾ Liu Zhi-Zhuang¹⁾

1) (*Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425100, China*)

2) (*Faculty of Material and Photoelectric Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

(Received 6 February 2010; revised manuscript received 7 March 2010)

Abstract

A nonlinear thermodynamic theory is used to investigate the effect of external electric field on the phase transitions of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (PZT) thin films epitaxially grown on dissimilar cubic substrates. The “misfit strain-external electric field” phase diagram and the relationship between electric field and polarization are constructed for PZT thin films. The external electric field can transform the monoclinic *r* phase into the *c* phase, when its value reaches 186 kV/cm for PZT thin film grown on the SrTiO_3 substrate. On the other hand, the domain switching of PZT thin film is investigated experimentally by scanning probe microscopy (SPM) via varying the applied polarizing electric field. The piezo-phase images reveal that most ferroelectric domains are clearly detectable. In the *r* phase, the domains can be reversed into the direction of polarization of the *c* phase, when the applied electric field increases to 200 kV/cm, which is close to the theoretical value (186 kV/cm).

Keywords: ferroelectric thin film, phase transition, scanning probe microscopy, misfit strain

PACC: 7780F, 7780D, 6370K, 6116P

* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 10825209).

† E-mail: lvyegang@163.com