

# 铁电薄膜铁电性能表征

实验报告

张楚珩 (121120173)

zhangchuheng123@live.com

2015年12月4日

## 1 引言

铁电体是这样一类晶体:在一定温度范围内存在自发极化,自发极化具有两个或多个可能的取向,其取向可能随电场而转向。铁电体并不含“铁”,只是它与铁磁体具有磁滞回线相类似,具有电滞回线,因而称为铁电体。在某一温度以上,它为顺电相,无铁电性,其介电常数服从居里-外斯(Curie-Weiss)定律。铁电相与顺电相之间的转变通常称为铁电相变,该温度称为居里温度或居里点 $T_c$ 。铁电体即使在没有外界电场作用下,内部也会出现极化,这种极化称为自发极化。自发极化的出现是与这一类材料的晶体结构有关的。

晶体的对称性可以划分为32种点群。在无中心对称的21种晶体类型种除432点群外其余20种都有压电效应,而这20种压电晶体中又有10种具热释电现象。热释电晶体是具有自发极化的晶体,但因表面电荷的抵偿作用,其极化电矩不能显示出来,只有当温度改变,电矩(即极化强度)发生变化,才能显示固有的极化,这可以通过测量一闭合回路中流动的电荷来观测。热释电就是指改变温度才能显示电极化的现象,铁电体又是热释电晶体中的一小类,其特点就是自发极化强度可因电场作用而反向,因而极化强度和电场 $E$ 之间形成电滞回线是铁电体的一个主要特性。

自发极化可用矢量来描述,自发极化出现在晶体中造成一个特殊的方向。晶体中,每个晶胞中原子的构型使正负电荷重心沿这个特殊方向发生相对位移,使电荷正负重心不重合,形成电偶极矩。整个晶体在该方向上呈现极性,一端为正,一端为负。在其正负端分别有一层正和负的束缚电荷。束缚电荷产生的电场在晶体内部与极化反向(称为退极化场),使静电能升高,在受

机械约束时,伴随着自发极化的应变还将使应变能增加,所以均匀极化的状态是不稳定的,晶体将分成若干小区域,每个小区域内部电偶极子沿同一方向,但各个小区域电偶极子方向不同,这些小区域称为电畴或畴,畴的间界叫畴壁。畴的出现使晶体的静电能和应变能降低,但畴壁的存在引入了畴壁能。总自由能取极小值的条件决定了电畴的稳构型。

## 2 实验目的

1. 了解什么是铁电体,什么是电滞回线及其测量原理和方法。
2. 了解非挥发铁电体随机读取存储器的工作原理及性能表征。

## 3 实验原理

### 3.1 铁电体的特点

#### 3.1.1 电滞回线

铁电体的极化随外电场的变化而变化,但电场较强时,极化与电场之间呈非线性关系。在电场作用下新畴成核长,畴壁移动,导致极化转向,在电场很弱时,极化线性地依赖于电场 见图1,此时可逆的畴壁移动成为不可逆的,极化随电场的增加比线性段快。当电场达到相应于B点值时,晶体成为单畴,极化趋于饱和。电场进一步增强时,由于感应极化的增加,总极化仍然有所增大(BC段)。如果趋于饱和后电场减小,极化将循CBD段曲线减小,以致当电场达到零时,晶体仍保留在宏观极化状态,线段OD表示的极化称为剩余极化 $P_r$ (Permanent polarization)。将线段CB外推到与极化轴相交于E,则线段OE为饱和自发极化 $P_s$ 。如果电场反向,极化将随之降低并改变方向,直到电场等于某一值时,极化又将趋于饱和。这一过程如曲线DFG所示,OF所代表的电场是使极化等于零的电场,称为矫顽场 $E_c$ (Coercive field)。电场在正负饱和值之间循环一周时,极化与电场的关系如曲线CBDFGHC所示,此曲线称为电滞回线(Hysteresis loop)。

电滞回线可以用图2的装置显示出来(这就是著名的Sawyer-Tower电路),以铁电晶体作介质的电容 $C_x$ 上的电压 $V$ 是加在示波器的水平电极板上,与 $C_x$ 串联一个恒定电容 $C_y$ (即普通电

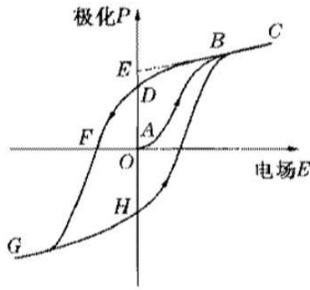


图 1: 铁电体的电滞回线

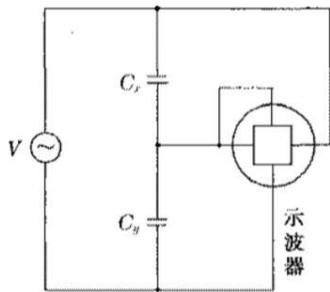


图 2: 电滞回线的显示

容),  $C_y$ 上的电压 $V_y$ 加在示波器的垂直电极板上, 很容易证明 $V_y$ 与铁电体的极化强度 $P$ 成正比, 因而示波器显示的图象, 纵坐标反映 $P$ 的变化, 而横坐标 $V_x$ 与加在铁电体上外电场强成正比, 因而就可直接观测到 $P - E$ 的电滞回线。

### 3.1.2 居里点

当温度高于某一临界温度 $T_c$ 时, 晶体的铁电性消失。这一温度称为铁电体的居里点。由于铁电体的消失或出现总是伴随着晶格结构的转变, 所以是个相变过程, 已发现铁电体存在两种相变: 一级相变伴随着潜热的产生, 二级相变呈现比热的突变, 而无潜热发生, 又铁电相中自发极化总是和电致形变联系在一起, 所以铁电相的晶格结构的对称性要比非铁电相为低。如果晶体具有两个或多个铁电相时, 最高的一个相变温度称为居里点, 其它则称为转变温度。

### 3.1.3 居里-外斯定律

由于极化的非线性, 铁电体的介电常数不是常数, 而是依赖于外加电场的, 一般以OA曲线(图1)在原点的斜率代表介电常数, 即在测量介电常数时, 所加外电场很小, 铁电体在转变温度附近时, 介电常数具有很大的数值, 数量级

达 $10^4 \sim 10^5$ 。当温度高于居里点时, 介电常数随温度变化的关系为

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} + \epsilon_{\infty} \quad (1)$$

### 3.1.4 铁电体的分类

铁电体的分类方法有很多, 按照所含的基本单元的不同可划分为以下几种:

1. 含氧八面体的铁电体
2. 含氢键的氧八面体
3. 含其他离子基团的铁电体
4. 铁电聚合物与铁电液晶

其中含氧八面体的铁电体是铁电体研究的一个主要方向, 根据其空间排列方式, 铁电体还可以从结构上进一步分为

1. 钙钛矿结构: 通式 $ABO_3$
2. 焦绿石结构: 通式 $A_2B_2O_7$
3. 乌青铜结构: 通式 $AB_2O_6$
4. Bi系层状钙钛矿结构, 又称Aurivllius结构: 通式 $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$

### 3.2 铁电体的应用

铁电体具有介电、压电、热释电、铁电性质以及与之相关的电致伸缩性质、非线性光学性质、电光性质、声光性质、光折变性质、铁电记忆存储性能等等, 都与其电极化性质相关, 特别是电介质的热释电与铁电性质都与其自发极化相关。由于铁电体具有上述性质, 因而在诸多高技术中有着很重要的应用。利用其压电性能可制作电声换能器, 用于超声波探测, 声纳, 稳频谐振器, 声表面波器件等; 利用其热释电性质可制作红外探测器, 红外监视器, 热成像系统等; 利用非线性光学效应可制作激光倍频、三倍频、和频、差频器; 利用电光性质可制作激光电光开关、光偏转器、光调制器等; 利用声光效应可制作激光声光开关、声光偏转器、声光调制器等; 利用光折变效应可制作光存储器件; 而铁电材料的铁电性可制作铁电记忆存储器。

### 3.3 铁电记忆存储器

铁电记忆存储器 (Ferroelectric Memory) 是利用铁电体所具有的电滞回线性质。如图1所示, 当加到铁电体上电场为零时, 铁电体上仍保持有一定的极化强度 $+P_r$  (或 $-P_r$ ), 这个极化电荷的符号取决于该电体上原加场的符号。若原来加的正场, 则当外场变为零场时, 铁电体上为正的剩余极化 ( $+P_r$ ) 而若是从负场变到零场, 则此时剩余极化为负 ( $-P_r$ )。正是利用这无外场时所有的两个稳定极化 $P_r$ 作为计算机编码0 ( $+P_r$ ) 和1 ( $-P_r$ ), 这就是铁电记忆及逻辑电路的基础。

铁电记忆存储是铁电体极少数利用铁电体的铁电性能去工作, 而不是其他性能 (如热电、压电、电光等) 的应用。在非挥发性铁电存储器应用中, 即使电源突然中断, 其储存的信息也可保持。铁电体不仅作为一个电容, 而且其本身也作为一个存储单元。铁电存储器由于其尺寸小 (是通常可擦除随机只读存储器的20%), 抗辐照 (特别适用于军用和航天使用), 存储读取速度快, 容易与硅工艺相容, 因而有很好的前景。目前铁电随机存储器已有商品销售, 由其为核心的智能卡及作为嵌入式芯片已用于众多家电的控制器如洗衣机、游戏机、电视频道存储记忆器、复印机、收费站刷卡等等, 随大存储量的产品出现将在数码相机、随身听中使用, 市场前景看好。

铁电材料的铁电性能最为重要的表征是其电滞回线所反映的铁电性能, 包括饱和极化 $P_s$ , 永久极化 $P_r$ , 矫顽场 $E_c$ 等, 而对于用于铁电存储器的铁电薄膜来讲, 除此之外还有漏电流 $I_k$ , 铁电疲劳性能 (永久极化与开关次数关系 $P_r \sim n$ ) 及铁电保持性能 (永久极化与时间关系 $P_r \sim t$ )。通常要求永久极化 $P_r < 10\mu C/cm^2$ , 低矫顽场 $E_c < 100kV/cm$ 。好的疲劳特性, 在铁电翻转 $10^{10}$ 次时, 永久极化很少变化。在 $10^5$ 秒内可较好的保持电荷, 漏电流小于 $10^{-7} A/cm^2$ 。

### 3.4 铁电体的制备

铁电薄膜制备方法多种多样, 常见的大致可以分为两类: 一类属于物理气相沉积 (PVD) 方法, 常见的有脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser Deposition, PLD)、激光分子束外延 (Laser-Molecular Beam Epitaxy) 等; 另一类属于化学气相沉积法 (CVD), 常见的有金属有机源气相沉积 (MOCVD) 和原子层化学气相沉积 (AL-

CVD)。此外还有热蒸发法、湿氧化法等其他制备方法。下面简要介绍几种常见的制备方法。

#### 3.4.1 Sol-Gel凝胶法

Sol-Gel凝胶法是将金属的醇盐或其他有机盐溶解于同一溶剂中, 经过水解、聚合反应形成溶胶。通过甩胶在基片上形成薄膜, 经过干燥和退火处理, 形成铁电薄膜。此方法能够精确控制膜的化学计量比和掺杂, 易于制备大面积的薄膜, 适于大批量生产, 设备简单, 成本低, 可与微电子工艺技术相兼容。但这种方法易有不足之处, 如膜的致密性较差, 干燥处理过程中薄膜易出现龟裂现象, 薄膜结构和生长速率对基片和电极材料很敏感。迄今为止, 利用该方法已制备出PT、PZT、PLZT、BT、ST、BST等多种铁电薄膜。

#### 3.4.2 MOCVD法

MOCVD法是将反应气体和气化的金属有机物前体溶液通过反应室, 经过热分解沉积在加热的衬底上形成薄膜。此法的主要优点是薄膜生长速率快, 可制备大面积薄膜, 能精确控制薄膜的化学组分和厚度。但这种方法受制于金属有机源 (MO) 的合成技术, 难以找到合适的金属有机源, 仅能用于少数几种薄膜的制备。采用此方法已制备出PT、PZT、PLZT、BT及LN等铁电薄膜。

#### 3.4.3 PLD法

PLD法是20世纪80年代发展起来的一种新型薄膜沉积技术。它利用高功率的准分子脉冲激光照射到一定组分比的靶材上, 使靶表面的数十米厚的物质转变为羽辉状等离子体, 沉积到衬底上形成薄膜。这种方法的主要优点是: 能源无污染; 薄膜成分与靶材完全一致, 因而可严格控制; 衬底温度较低, 可获得外延单晶膜; 成膜速率快。但这种方法难以制备大面积均匀性好的薄膜。目前利用PLD方法已制备了PT、PZT、BTO、及KTN等铁电薄膜。

#### 3.4.4 溅射法

溅射法包括直流溅射、射频磁控溅射和离子束溅射。溅射法的主要优点是工艺比较成熟, 沉积温度较低, 可获得外延膜。但这种沉积膜速率较慢, 组分和结构的均匀性比较难于控制。

## 4 实验内容

### 4.1 实验主要内容摘要

测量铁电薄膜样品的电滞回线，画出电滞回线及得到铁电薄膜材料的饱和极化 $\pm P_s$ 、剩余极化 $\pm P_r$ 、矫顽场 $\pm E_c$ 。

### 4.2 实验步骤

1. 准备工作：首先开启计算机，阅读仪器说明书。
2. 初始化：在低电压（100V）下运行测量软件，开启测量仪，并检查探针位置是否正确。
3. 确定高压区间 $\Delta V$ ：调整高电压和低电压，观察能出现标准电滞回线的最大和最小的电压值，并记录为 $V_{max}$ 和 $V_{min}$ ，高压区间为 $\Delta V = V_{max} - V_{min}$ 。值得注意的是，软件中输入的高压值在本次试验的试验仪上通常达不到，因此需要输入比目标电压更高一些的电压值，电压值以实际高压为准。备注：高压区间指的是保持标准电滞回线的最低和最高电压。
4. 测量电滞回线：在刚刚确定的那个电压范围内，选择五个电压值，间隔为 $\Delta V/5$ ，分别测量在这五个电压值下的电滞回线，并且保留电滞回线测量数据。
5. 拷贝并带回电滞回线测量数据，以便于后续数据处理使用。
6. 实验结束后，先关闭测量仪，后关闭计算机。
7. 用电滞回线测量数据，计算相应的数据 $P_r$ 、 $P_s$ 、 $E_c$ 。

### 4.3 试验结果与数据处理

根据实验中得到的数据，我们可以画出相应的电压 $V_y$ （正比于极化 $P$ ）对于外加电压 $U$ （正比于电场 $E$ ）的图，相应的作图如图3所示。值得注意的是，我们作图的数据并不直接是极化相对于电场强度的关系，而是电压 $V_y(mV) \sim U(V)$ 的关系，它们与我们需要测试的量成正比关系，因此图形形态上一样。

下面我们对于实验数据进行处理，可以得到不同高压下的自发极化 $P_s(nC/cm^2)$ 随外加电压 $U(V)$ 的变化关系、剩余极化 $P_r(nC/cm^2)$ 随外加电压 $U(V)$ 的变化关系以及矫顽场 $E_c(V)$ 随外加电压 $U(V)$ 的变化关系。我们将相应的关系作图画出，如图4所示。值得注意的是由电压 $V_y$ 到极化 $P$ 的换算由具体的测试仪器参数决定，下图中作图所用到的极化值由测试软件算出。

### 4.4 实验结果讨论与分析

在实验中，我们观察到如下一些显著的现象：

1. 电滞回线总体上呈现出中心对称的形态，在一些细节处表现出不对称的特征。例如在穿越负 $V_y$ 轴处出现的跳变等。
2. 随着外加电压的增大，电滞回线形态上“由胖变瘦”，与坐标轴围成的面积变大。
3. 随着外加电场的增大，自发极化 $P_s$ 、剩余极化 $P_r$ 和矫顽场 $E_c$ 总体上都增大，并且对于剩余极化 $P_r$ 和矫顽场 $E_c$ 而言，其正向比负向的绝对值要大。

对于上述的某些现象给出一些相应的分析：

1. 我们得到的大体中心对称形态的电滞回线与我们预期的标准电滞回线形态上吻合，说明本次试验装置的设置大体正确。
2. 从理论上来说，电滞回线的产生是因为畴壁在外场作用下翻转是存在极化弛豫。铁电体由于极化弛豫会产生极化损耗，该行为不可逆，会产生能量损耗，能量损耗的量度可以由 $P - E$ 回线围成的面积计算得出。通过量纲分析， $P$ 的量纲为 $C/m^2$ ， $E$ 的量纲为 $V/m$ ，因此他们乘积 $A = P \times E$ 的量纲为 $J/m^3$ ，与能量成正比，其含义为损耗的能量。因此我们可以得出结论，随着外加电压的增大，电场反转的损耗也增大。另外，对于顺电体来说，极化强度与电场呈线性关系，因此没有极化损耗，表现为 $P - E$ 曲线围成的面积为零，因此无法观察到回线。
3. 电滞回线的形态有以下三个因素共同作用形成：电畴反转过程提供的极化电荷 $Q_s$ （这里的 $Q$ 代表电荷，它是由等效电路分析方法中得到的，详见文献[1]）、线性感应极化过

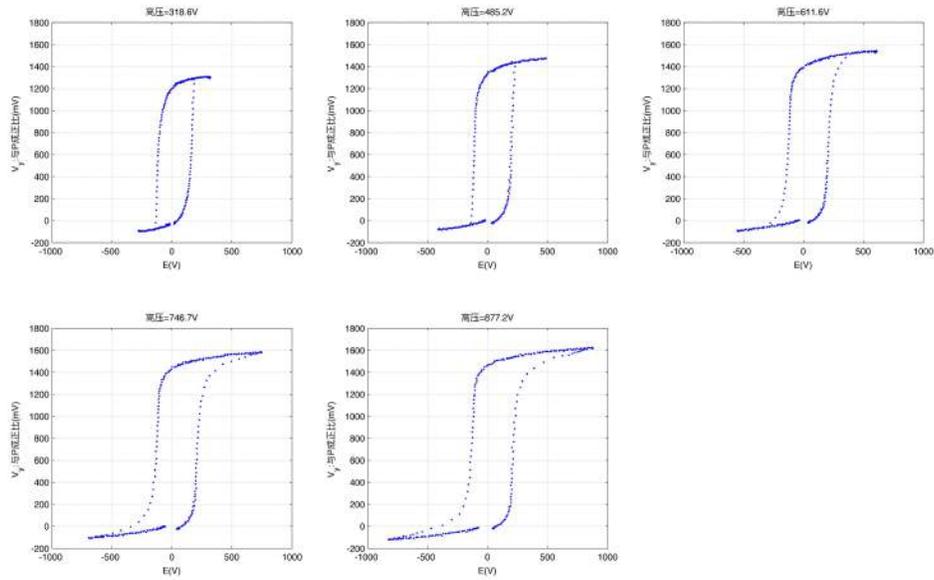


图 3: 不同高压下的 $V_g(mV) \sim U(V)$

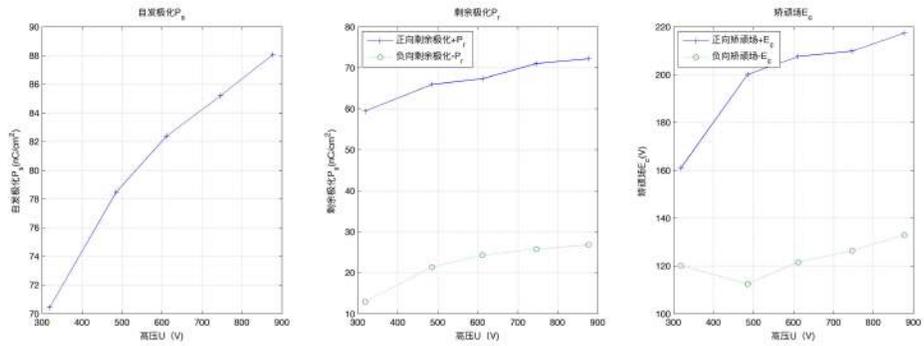


图 4: 1) 自发极化 $P_s(nC/cm^2)$ 随外加电压 $U(V)$ 的变化关系; 2) 剩余极化 $P_r(nC/cm^2)$ 随外加电压 $U(V)$ 的变化关系; 3) 矫顽场 $E_c(V)$ 随外加电压 $U(V)$ 的变化关系;

程提供的电荷 $Q_i$ 、漏电电导和感应极化损耗提供的电荷 $Q_r$ 。其中 $Q_s$ 是我们感兴趣的、可以形成一个回线的部分，它是由于电畴反转引起的； $Q_r$ 使得回线的饱和支、上升支和下降支发生倾斜； $Q_i$ 使得回线的饱和支畸变形成一个环状端。

4. 为了消除上述提到的 $Q_r$ 和 $Q_i$ 的不良影响，可以在基础的Sawyer-Tower电路的基础上，采取频率补偿法、电阻补偿法、移相补偿法、线性补偿法等方法以得到更为准确的电滞回线。

## 参考文献

- [1] 姚熹. 电滞回线的测量——Sawyer-Tower 电路的改进. 西安交通大学学报, 1980.
- [2] 沙振舜, 黄润生 新编近代物理实验. 南京大学出版社, 2002.