

钛酸铅铁电薄膜的表面层*

刘卫国 孔令兵 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究室, 西安 710049)

关键词 掠射角 X 射线衍射 铁电薄膜 表面层 应变

大量的实验和理论分析表明: 铁电体(包括块体和薄膜材料)都具有一个与体内性质不同的表面层^[1]. 表面层的存在对铁电体的性质有显著的影响, 如介电常数峰值降低, Curie 温度偏移, 相变点以上仍能观察到热释电效应等. 表面层对铁电薄膜性质的影响更加显著, 如单晶钛酸钡薄膜的相变表现出弥散特性、介电常数偏低、矫顽场强偏大等.

用掠射角 X 射线衍射法(Glancing angle X-ray diffraction) (GAXRD) 可以分析材料浅表层的结构特征^[2], 以区分表层与体内的结构差异.

本文用 GAXRD 法研究了钛酸铅(PbTiO_3) 薄膜的表面结构特征, 以期对铁电薄膜介电性质特殊性的起因有一个深入的认识.

1 实验

PbTiO_3 薄膜样品用金属有机物热分解法制备, 厚约 $0.8 \mu\text{m}$. GAXRD 在日本理学 2400 型 X 射线衍射仪上进行, 加速电压为 44 kV, 电流为 150 mA, 射线为 $\text{Cu K}\alpha_1$.

实验时改变掠射角获得一组 X 射线衍射谱, 由 GAXRD 原理可知: 不同的掠射角对应不同的射线穿透深度.

2 结果与讨论

图 1 为掠射角 0.2° , 0.5° , 1° , 2° , 5° 时测得的 PbTiO_3 薄膜的 XRD 谱.

分析时, 选择(001), (100), (111) 和 (002), (200) 特征峰加以研究. 计算了晶格常数、晶粒尺寸和晶格畸变(表 1). 计算晶格常数时用最小二乘法, 寻峰采用重心法; 计算晶粒尺寸时, 函数近似用 Gauss-Gauss 法, 线性展宽用 Gauss 法, 应变计算也用同样的方法.

表 1 晶格常数与掠射角的关系

掠射角/ $^\circ$	0.5	1	2	5
c 轴长度/nm	0.411 24	0.410 67	0.410 65	0.410 53
a 轴长度/nm	0.390 57	0.391 15	0.391 23	0.391 85
c/a	1.053 0	1.049 9	1.049 6	1.048 0

1994-09-05 收稿, 1994-11-15 收修改稿

* 国家“八六三”计划资助项目

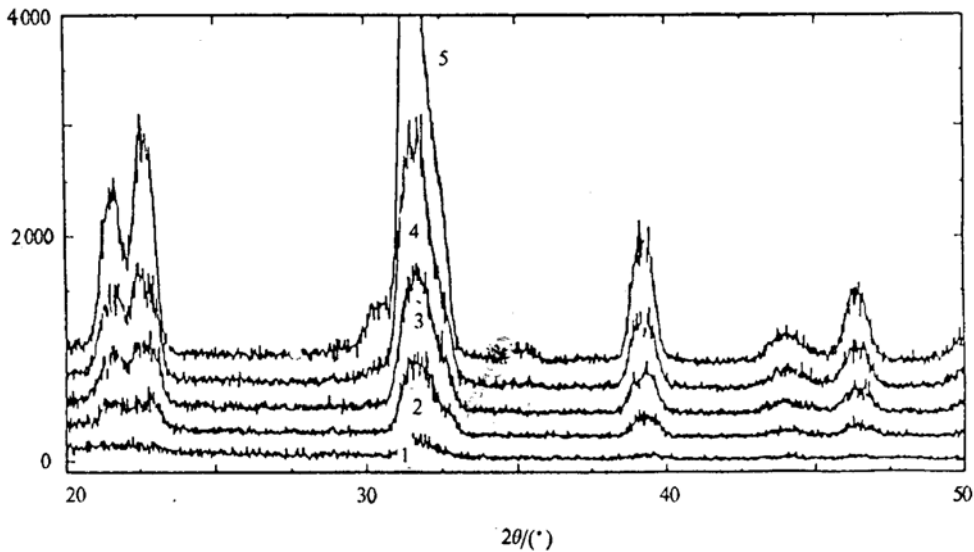


图1 GAXRD 结果

掠射角分别为: 1——0.2°, 2——0.5°, 3——1°, 4——2°, 5——5°

从表1可见: 在朝向衬底方向, c 轴长度减小而 a 轴长度增大, c/a 比在减小. 块状钛酸铅的 $c=0.415\ 32\ \text{nm}$, $a=0.389\ 93\ \text{nm}$, $c/a=1.065$, 在薄膜中, c 轴被压缩, a 轴被拉伸, 晶粒承受压应力作用. 薄膜所处应力状态是与薄膜同衬底间晶格失配造成的夹持相关的, 实验中所用衬底材料为 p -(111) 硅片. 在朝向薄膜外表面方向, 薄膜逐渐处于自由状态, 应力作用逐渐减小. 除了应力的原因, 表面组分的偏析也是影响晶粒结构的一个因素^[3].

在用唯象理论分析表面层对铁电薄膜相变行为的影响及表面层自身的相变行为时^[4~6] 都基于这样的认识: 在厚度方向上, 铁电薄膜的自发极化强度分布不均匀. 对块状材料, 已从实验上证实了自发极化空间分布的不均匀, 而对薄膜材料, 实验证实难度较大. 铁电体自发极化的强度显然是一个与晶格畸变方式及程度相关的量, GAXRD 观察到的厚度方向上晶格的不均匀畸变必然导致自发极化分布的不均匀.

表2同时列出了计算所得晶粒尺寸和应变大小, 基本的趋势是: 朝向衬底方向, 晶粒尺寸变大, 晶粒发生的应变增大.

表2 晶粒尺寸、应变与掠射角的关系

掠射角/(°)	0.5	1	2	5
晶粒尺寸/nm	8.1	8.3	11.9	13.2
应变/%	0.405 6	0.693 6	1.312 6	1.323 2

用金属有机物热分解法(MOD)制备 PbTiO_3 时, 采用了多次甩膜和多次分步热处理的方法, 最终形成的薄膜是多个薄层堆迭的结果. 在用 MOD 法制备的 PbTiO_3 薄膜中, 用高分辨电子显微镜观察到了薄层间界¹⁾; 在 PLZT 薄膜中用扫描电子显微镜观察到圆形结果斑点由表面向底层逐级增大的现象²⁾. 这些结果与 GAXRD 测得的结果是一致的, 这种现象与 MOD

1) 任 巍. 用金属有机物热分解法制备钛酸铅系铁电薄膜及其性质研究. 西安交通大学博士学位论文, 1992

2) 孙 平. PLZT 铁电薄膜的制备与性质研究. 西安交通大学博士学位论文, 1993

法工艺过程有关,同时也与薄膜的组成分布及应力状态等因素相关。

应变的分布是容易理解的,在厚度方向上晶粒所受的夹持不同造成晶格畸变的差异。

若将铁电薄膜抽象为“表面层/体内/界面层”的“夹心”结构,则 GAXRD 的结果为表面层的存在提供了直接的证据,但绝不存在这样一个界线将表面与体内截然分开,所以表面层的性质与体内的差异应是渐变的。虽然定量地给出晶格畸变与自发极化强度的关系很困难,但 GAXRD 确定的 PbTiO_3 薄膜在厚度方向上晶格畸变的不均匀,必然导致自发极化分布的不均匀,即在“夹心”结构中,每一组成层的极性强弱是不同的。这种极化不均匀是引起 PbTiO_3 一类的铁电薄膜介电常数峰值弥散、矫顽场增大, Curie 点漂移的一个重要原因。

GAXRD 方法为铁电薄膜表面层结构表征提供了一个有效手段。由于组成与结构是相关的,对铁电薄膜表面层的认识,可以借助组分分析手段得到全面地深化。

参 考 文 献

- 1 Jona F, Shirane G. *Ferroelectric Crystals*. Oxford: Pergamon, 1962
- 2 Tarey R D, Rastog R S, Chopra K L. Characterization of thin films by grazing incident X-ray diffraction. *The Rigaku Journal*, 1987, 4(1/2): 11~15
- 3 Desu S B, Kwok C K. Characterization of ferroelectric thin films by ESCA. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 200: 267~273
- 4 Wang C L, Zhong W L, Zhang P L. The Curie temperature of ultra-thin ferroelectric films. *J Phys: Condens Matter*, 1992, 3: 4 743~4 749
- 5 Binder K. Surface effects on phase transition in ferroelectrics and antiferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1981, 35: 99~104
- 6 Lubensky T C, Rubin M H. Critical phenomena in semi-infinite systems II. mean-field theory. *Physical Rev*, 1975, B12(9): 3 885~3 901