

铁电薄膜铁电性能表征

摘要：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。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。本实验主要进行电滞回线的测量，了解非挥发铁电随机读取存储器的工作原理及性能表征。

关键词：铁电性、薄膜、电滞回线

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位移，使电荷正负中心不重合，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定性。

一、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. 了解非挥发铁电随机读取存储器的工作原理及性能表征。

二、实验原理

1. 铁电体的特点

（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 (12.2-1)，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 。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 。电场在正负饱和度之间循环一周时，极化与电场的关系如曲线 CBDFGH 所示此曲线称为电滞回线。

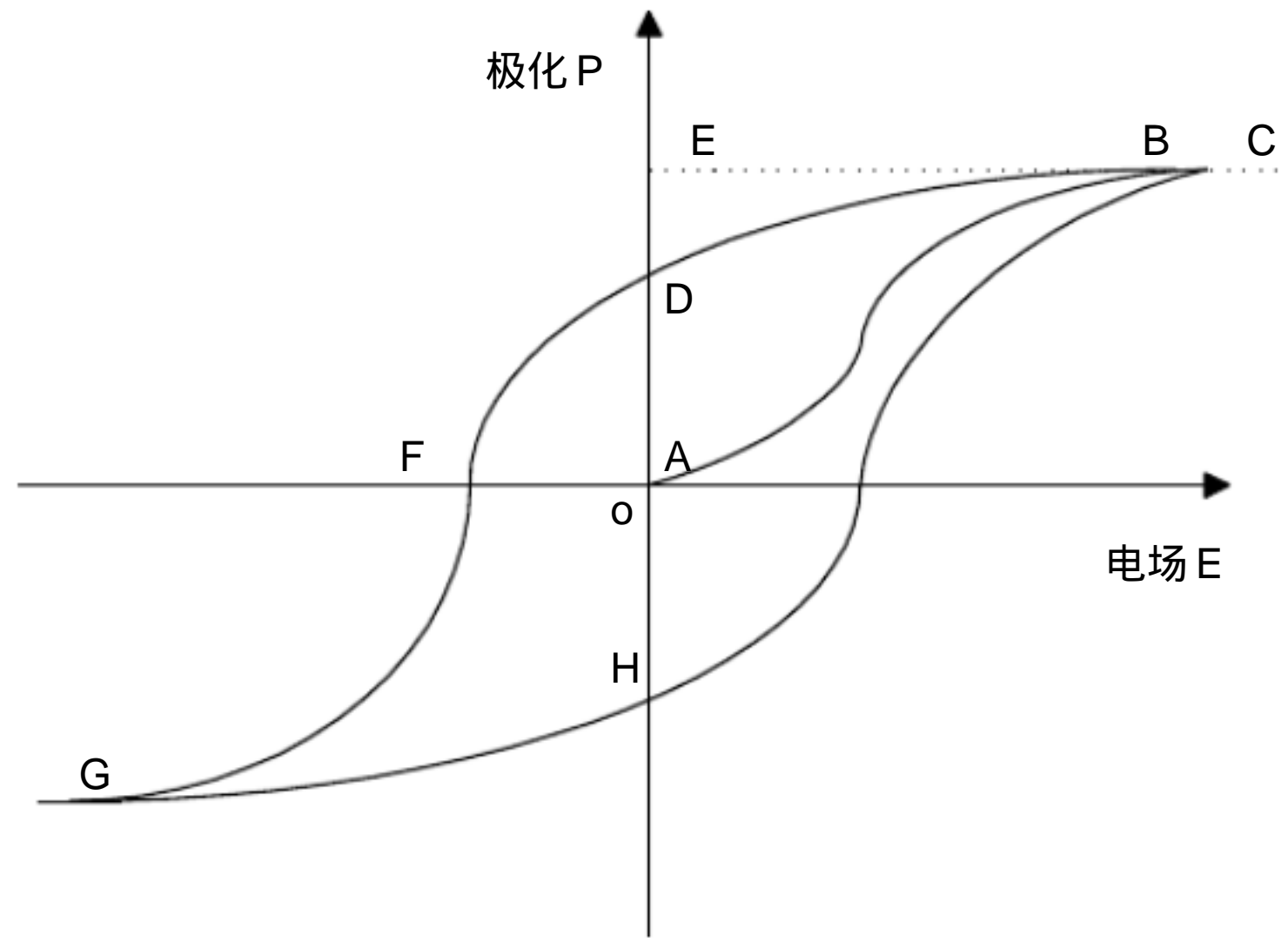


图 12.2-1 铁电体的电滞回线

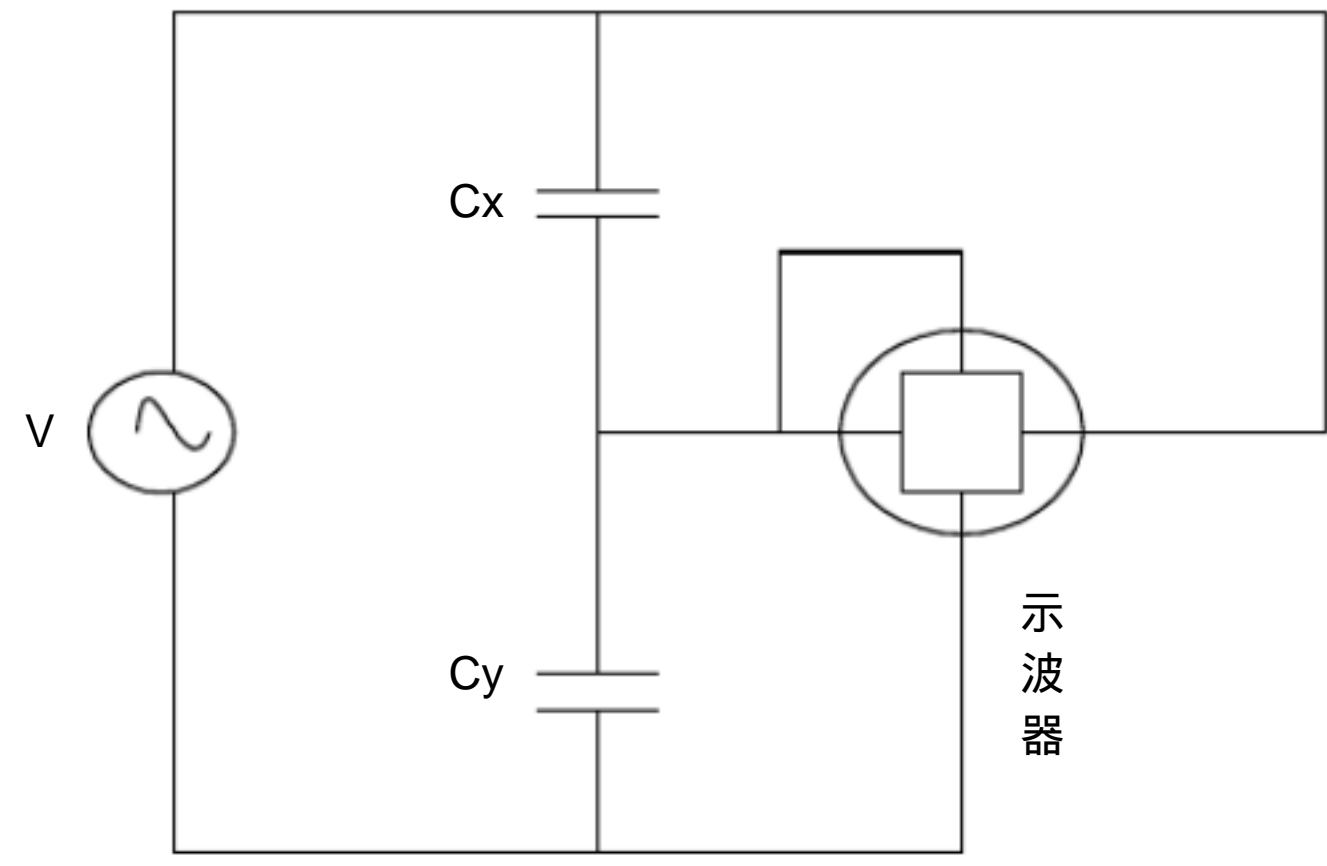


图 12.2-2 测量电路图

电滞回线可以用图 12.2-2 的装置显示出来（这就是著名的 Sawyer-Tower 电路），以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。

下面证明 V_y 和 P 的正比关系，因：

$$\frac{V_y}{V_x} = \frac{\frac{1}{\omega C_y}}{\frac{1}{\omega C_x}} = \frac{C_x}{C_y} \quad (12.2-1)$$

式中 ω 为图中电源 V 的角频率：

$$C_x = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}$$

ϵ 为铁电体的介电常数， ϵ_0 为真空的介电常数，S 为平板电容 C_x 的面积，d 为平行平板间距离，代入 (12.2-1) 式得：

$$V_y = \frac{C_x}{C_y} V_x = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C_y d} V_x = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C_y} E \quad (12.2-2)$$

根据电磁学：

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E \approx \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 \chi E \quad (12.2-3)$$

对于铁电体 $\epsilon \gg 1$ ，固有后一近似等式，代入 (12.2-2) 式，

$$V_y = \frac{S}{C_y} P$$

因 S 与 C_y 都是常数，故 V_y 与 P 成正比。

(2) 居里点 T_c

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) 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 12.2-1) 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

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0 C} + \varepsilon_\infty$$

(12.2-5)

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. 铁电储存应用

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 12.2-1 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 $\pm P_r$ 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、收费站刷卡等等方面，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 $P_r \sim n$) 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 $E_c < 100 kV/cm$ 。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 $10^{-7} A/cm^2$ 。

4. 铁电薄膜的制备方法

目前制备铁电薄膜的方法主要有：Sol-Gel 凝胶法、MOCV法、PLD法和溅射法。在这些制备方法中，每一种都有自身的特点。

(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一出现龟裂现象, 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。

(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) 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、BTQ 及 KTN等铁电薄膜。

(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。

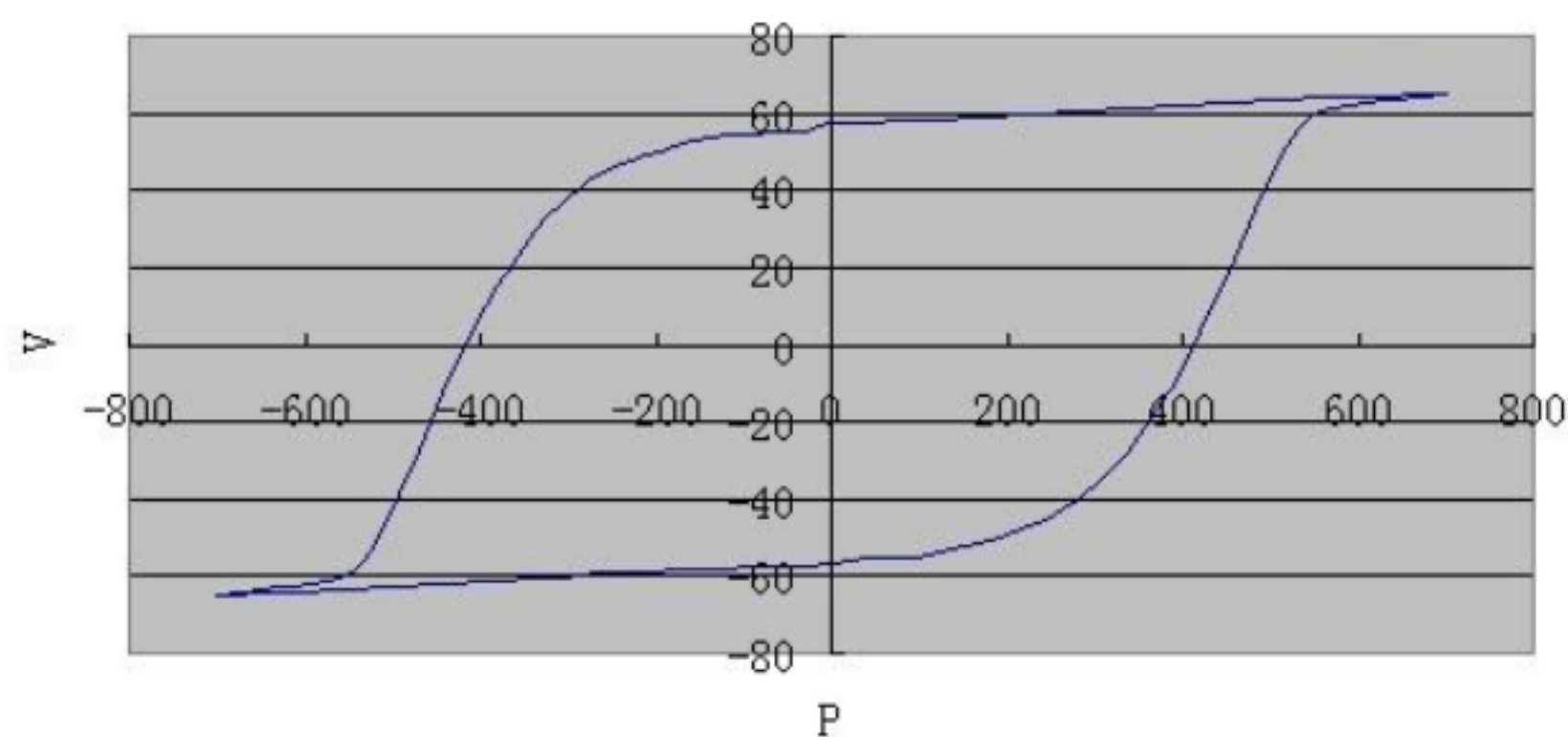
三、实验内容

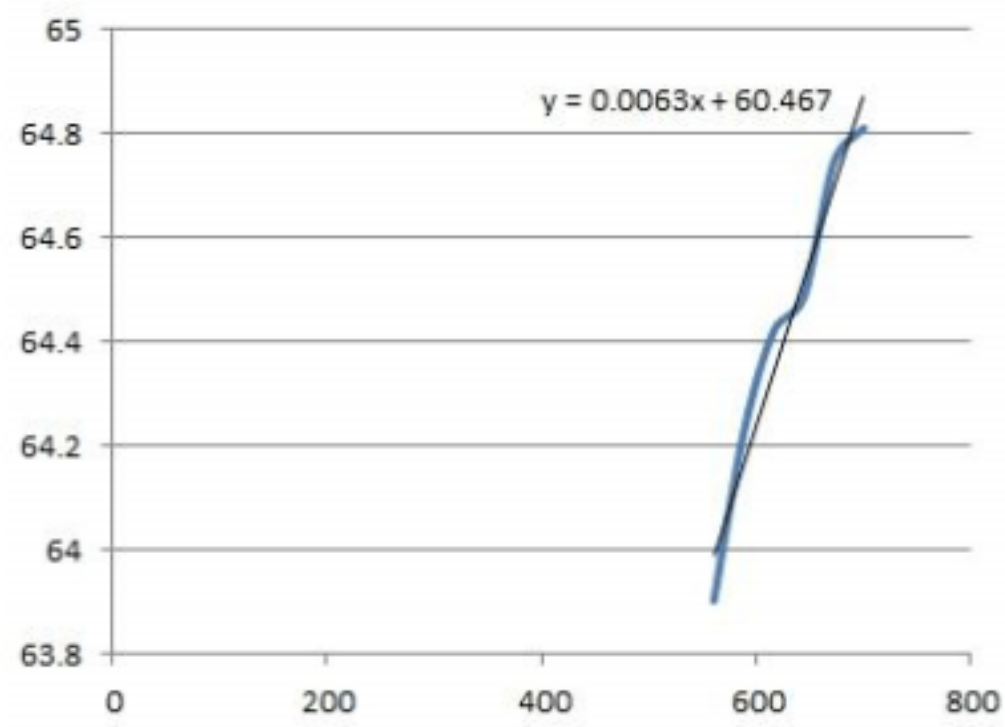
1. 通过铁电薄膜的电滞回线测量得到薄膜的永久极化 P_r 、矫顽场 E_c , 漏电流 I_k , 这是铁电薄膜的铁电性能的特征。
2. 研究铁电存储有关的性能, 测量用于存储记忆的铁电薄膜的开关疲劳性能及保持性能。

四、实验结果

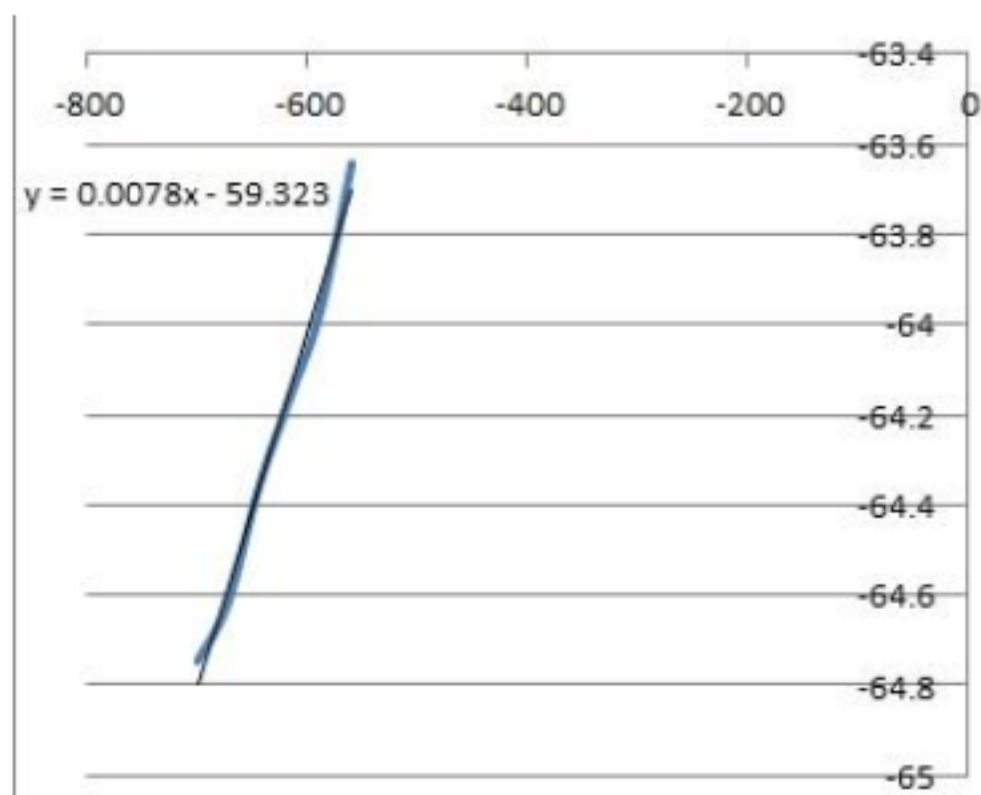
1. 当 $V_{max} = 700V$ 时, $P_r = 57.538(uc/cm^2)$, $-P_r = -56.369(uc/cm^2)$ 。其电滞回线拟合线如下

图:

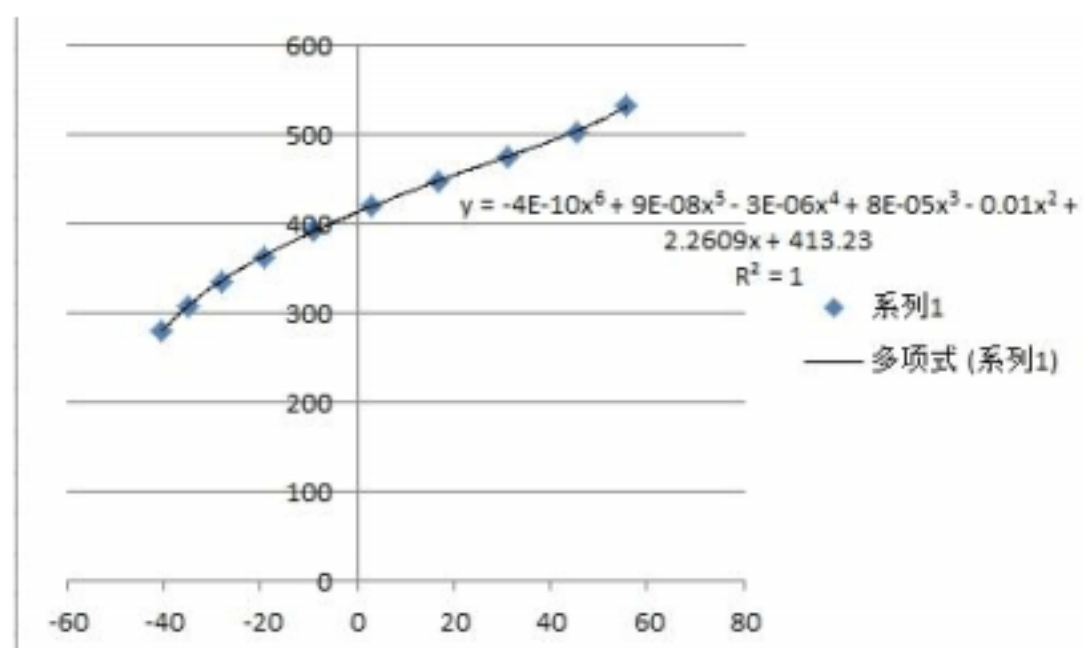




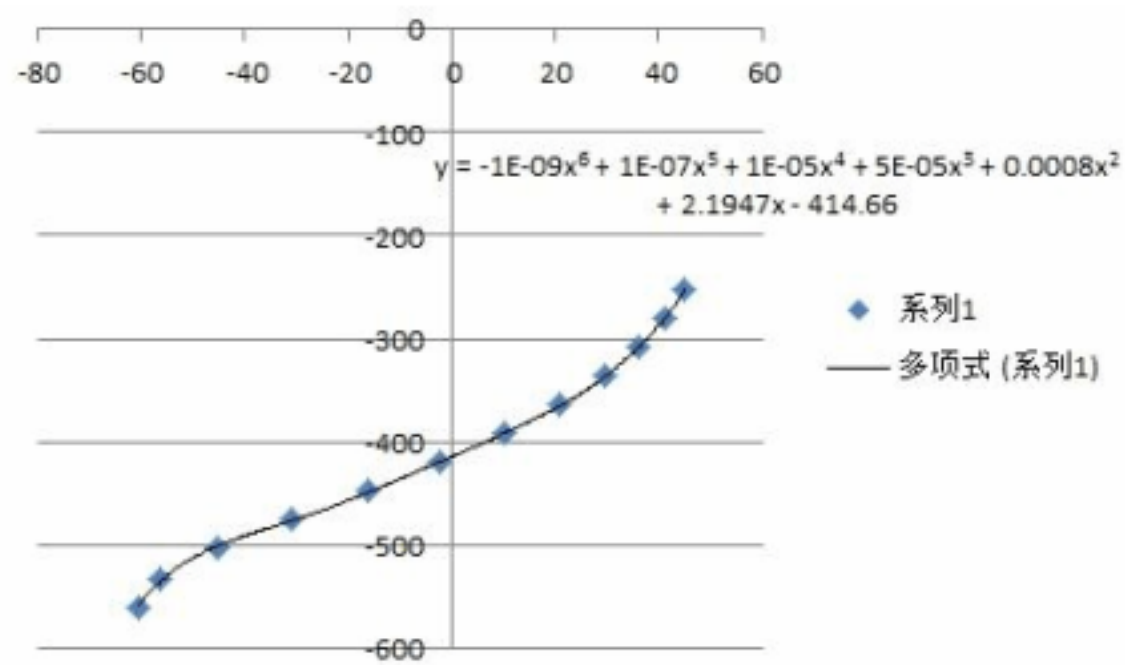
可得 $P_s=60.467$ (uc/cm²) 。



可得 $-P_s=-59.323$ (uc/cm²)



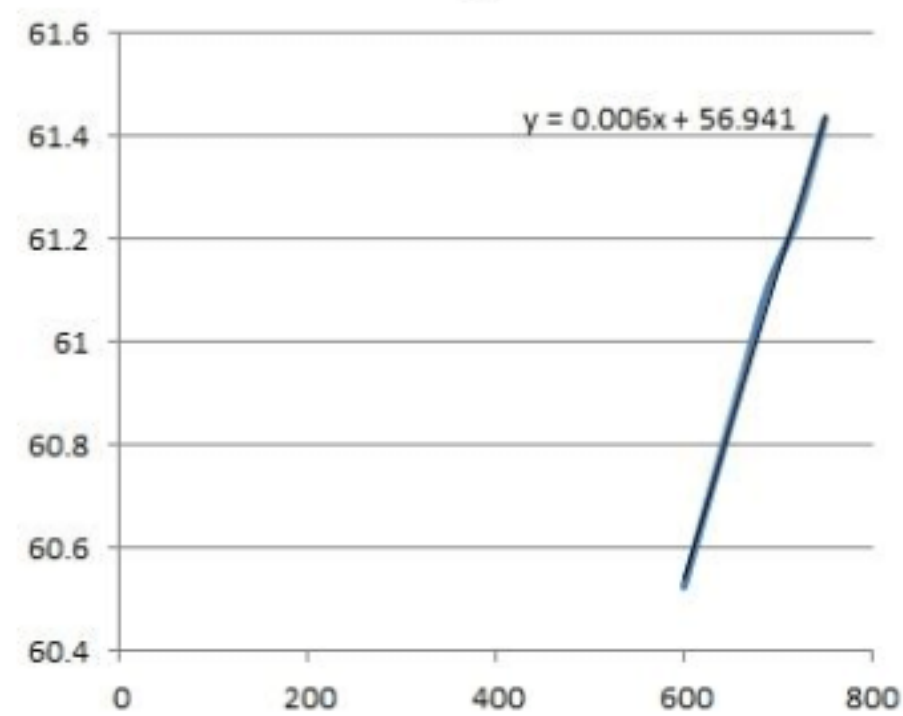
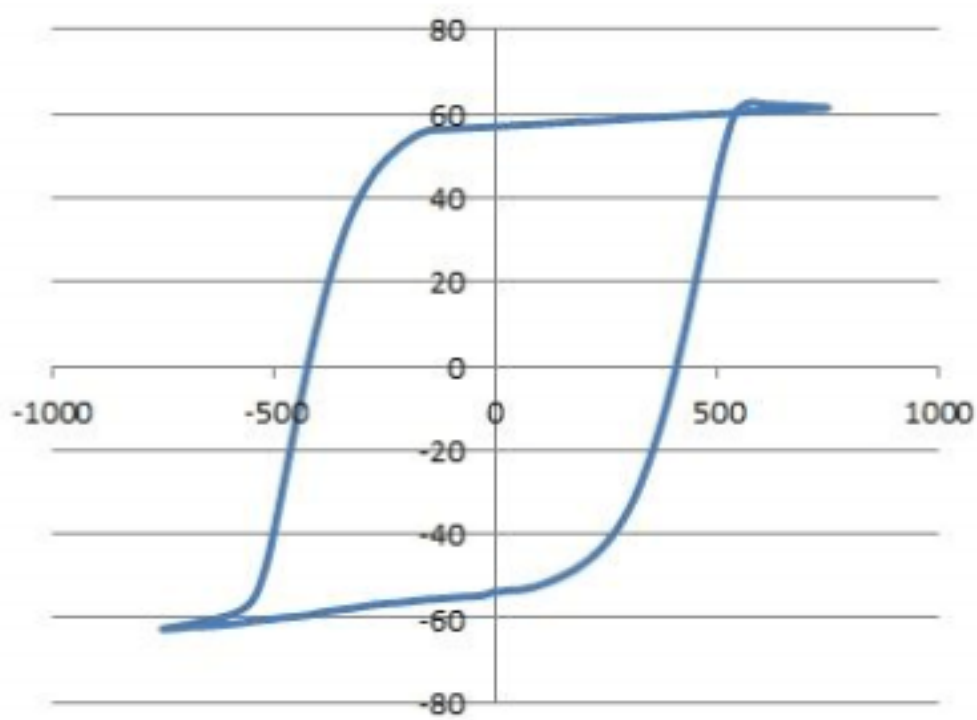
可得 $V_c=413.23v$



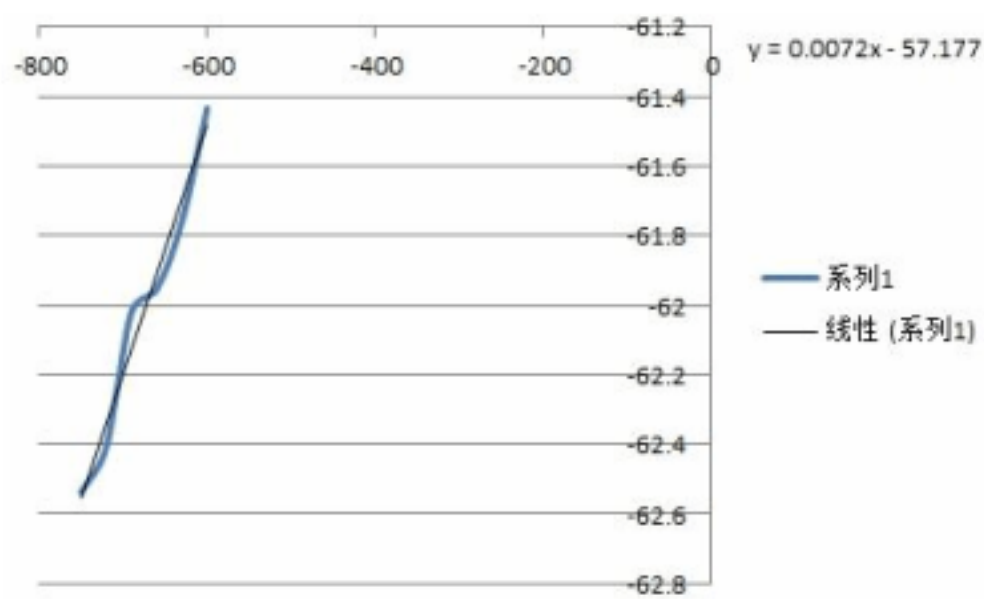
可得 $-V_c = 414.66\text{V}$

2. 当 $V_{\text{max}} = 750\text{V}$ 时, $Pr = 56.9536(\text{uc/cm}^2)$, $-Pr = -53.771(\text{uc/cm}^2)$ 其电滞回线拟合线如下

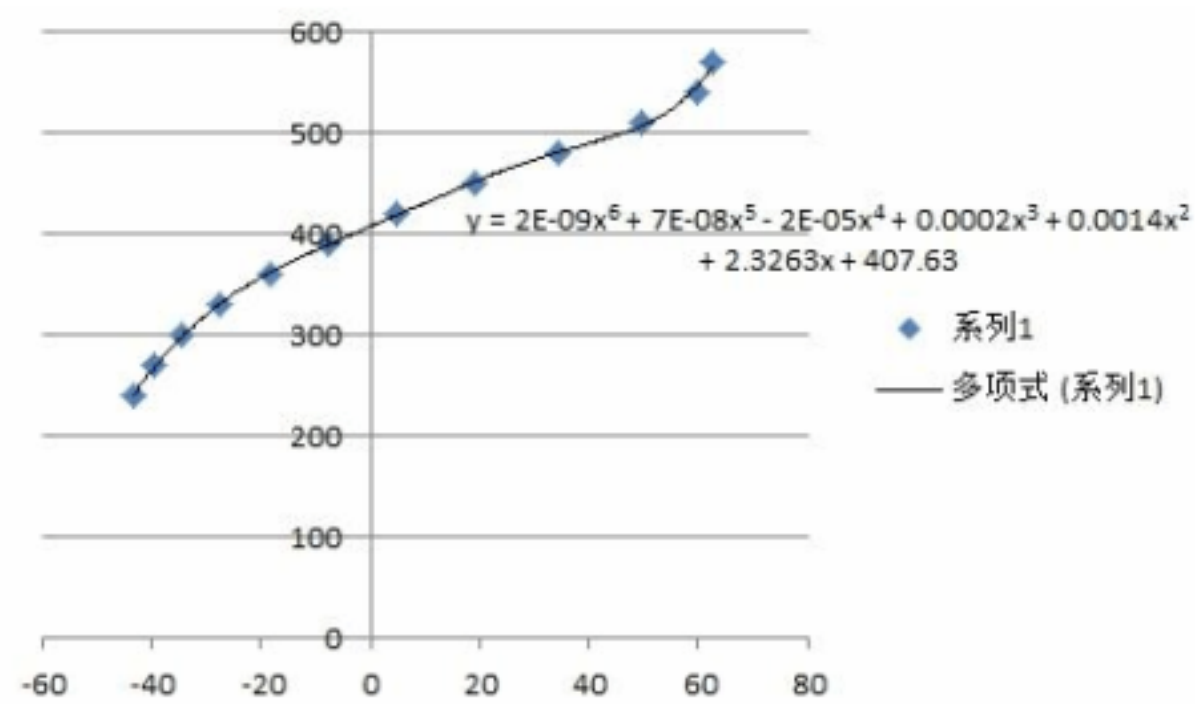
图:



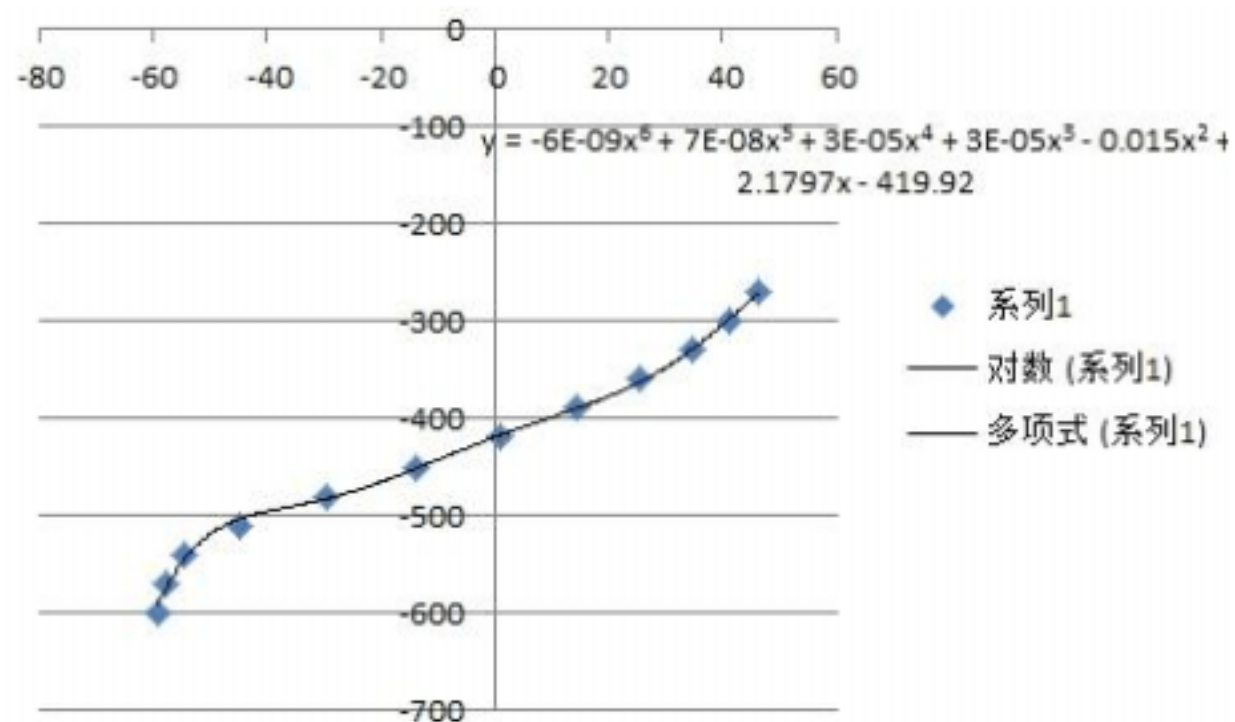
可得 $Ps = 56.941(\text{uc/cm}^2)$ 。



可得 $-P_s = -57.177 (\text{uc/cm}^2)$.

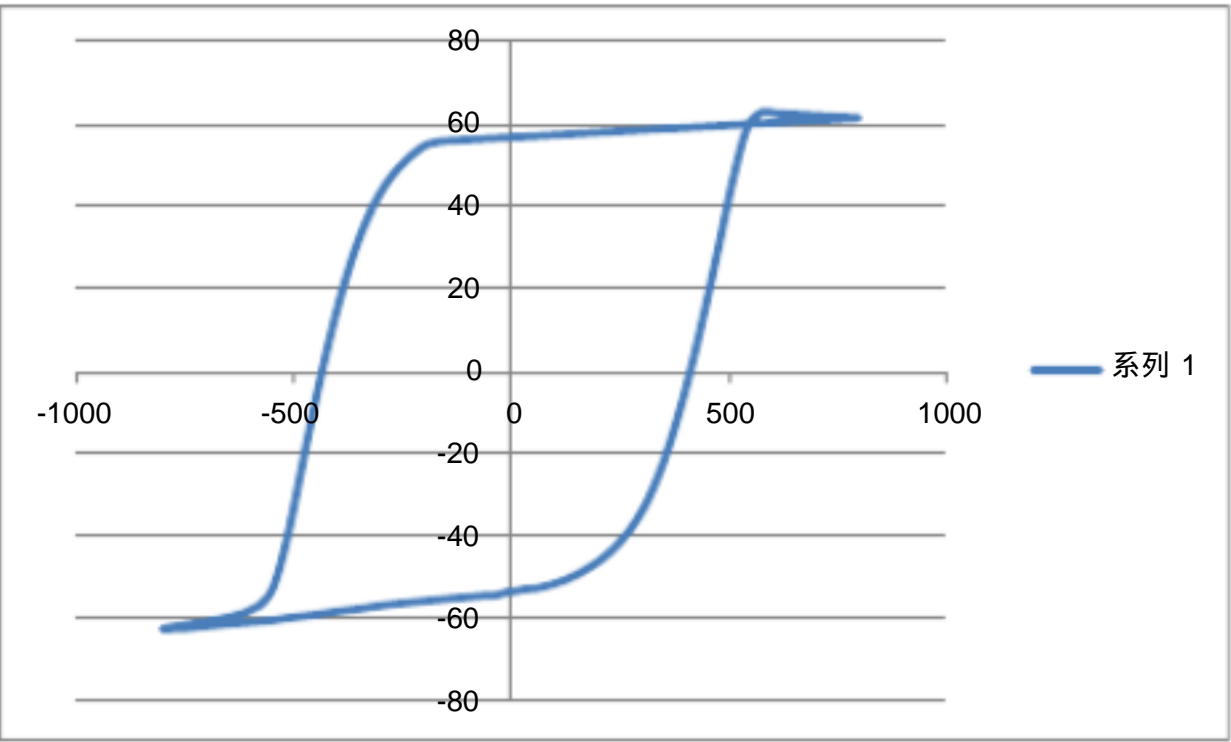


可得 $V_c = 407.63\text{V}$

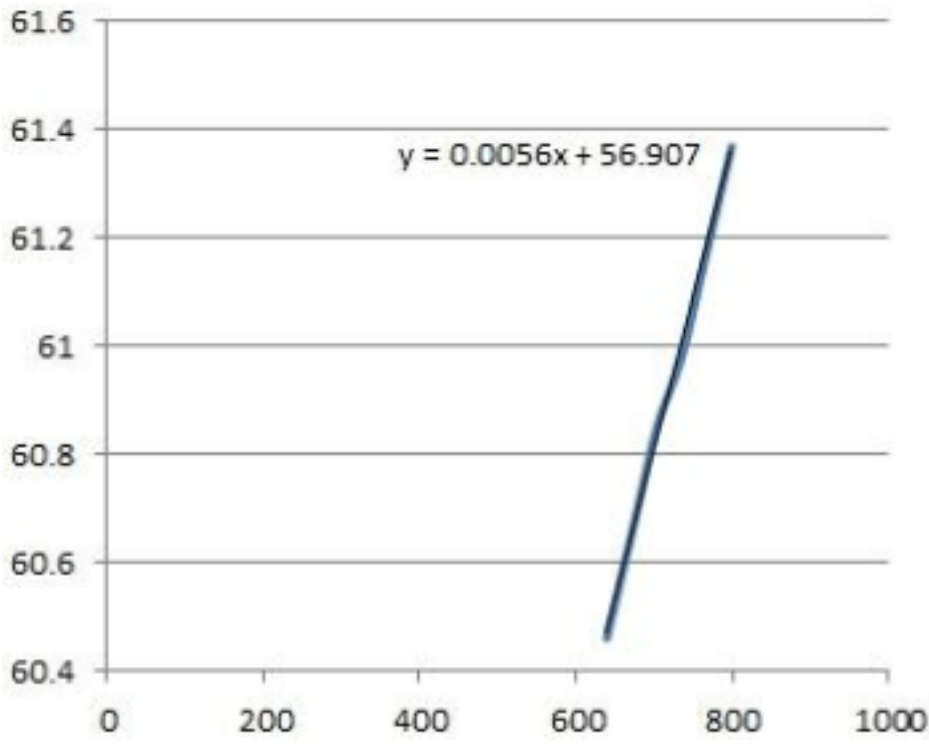


可得 $-V_c = -419.92\text{V}$

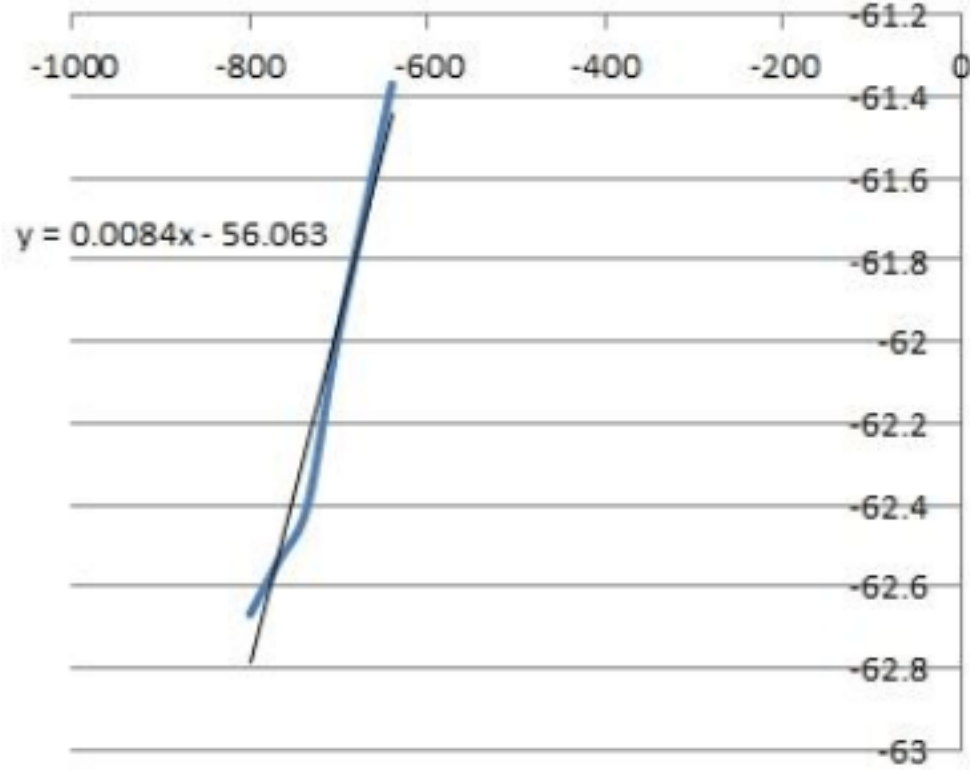
3. 当 $V_{\text{max}} = 800\text{V}$ 时, $P_r = 56.6938 (\text{uc/cm}^2)$, $-P_r = -53.706 (\text{uc/cm}^2)$ 其电滞回线拟合线如下



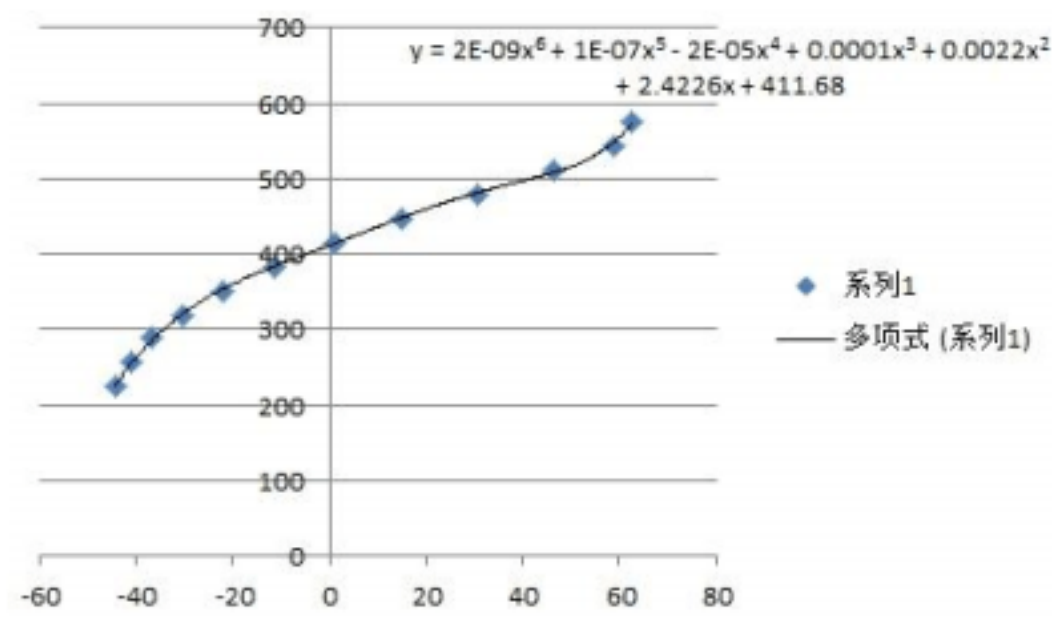
图：



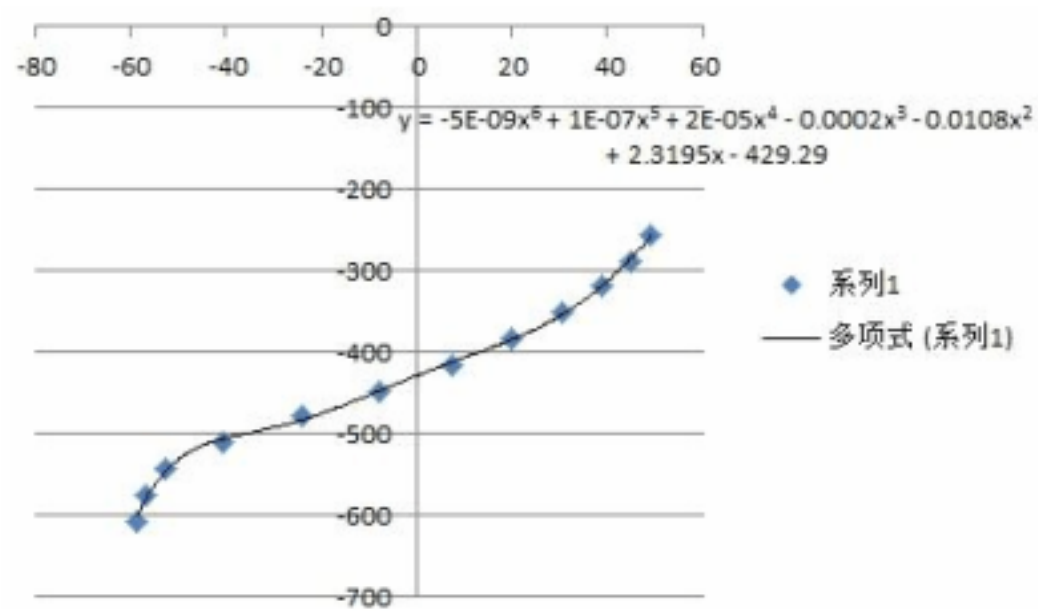
Ps=56.907(uc/cm2)



-Ps=-56.063(uc/cm2)



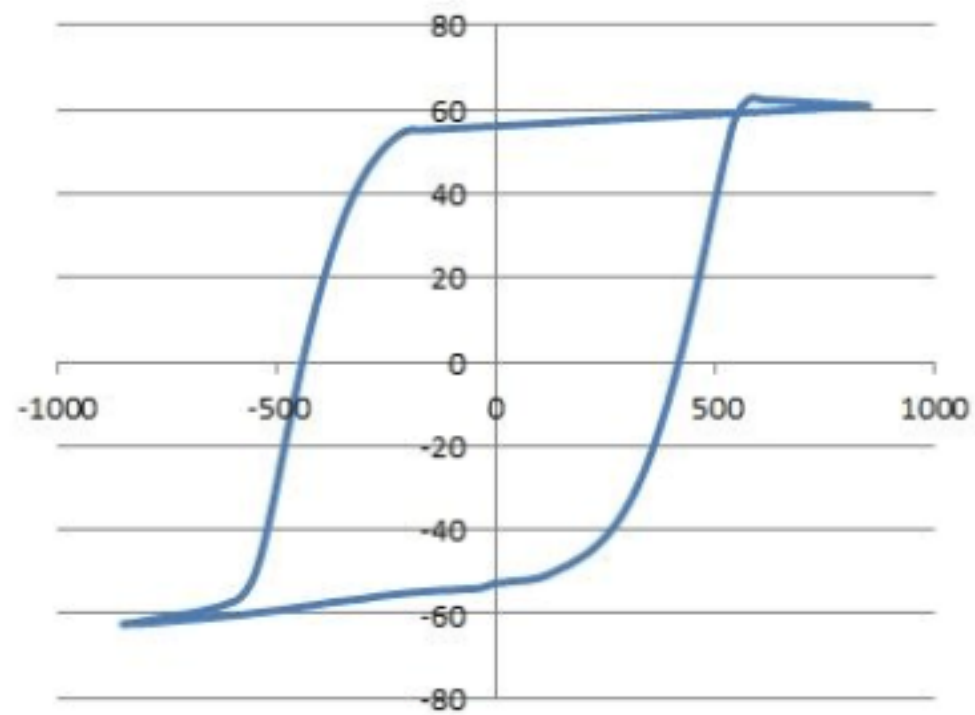
$V_c = 411.68\text{v}$

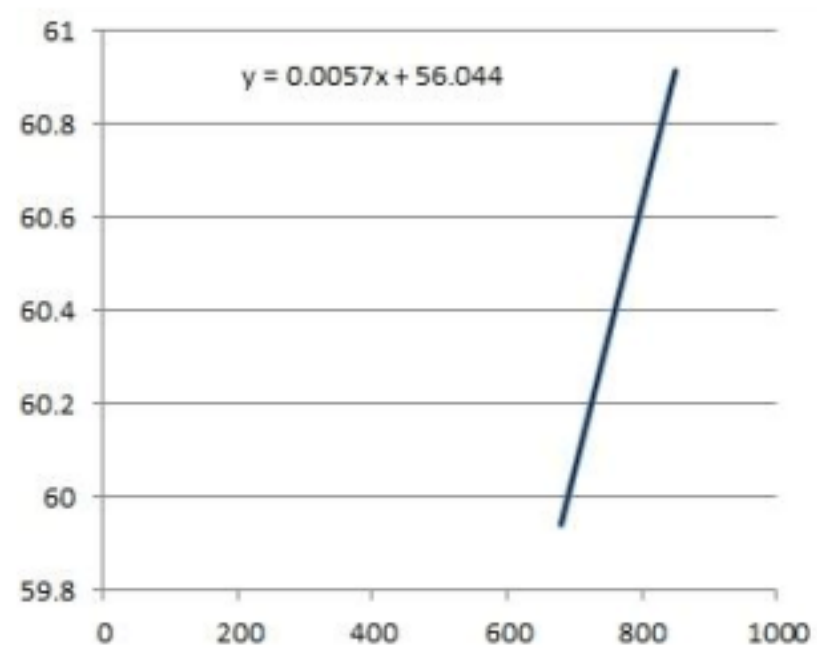


$-V_c = -429.29\text{v}$

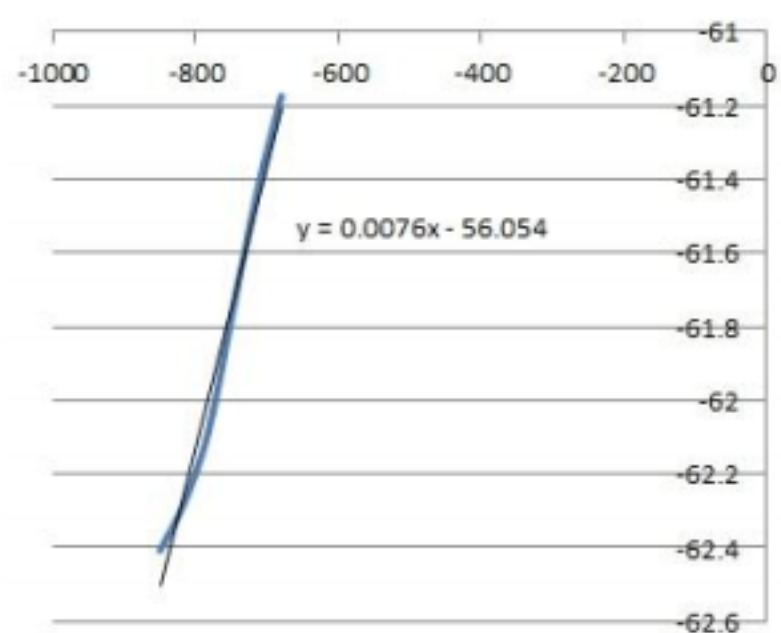
4. 当 $V_{\max} = 850\text{V}$ 时, $Pr = 56.1093(\text{uc/cm}^2)$, $-Pr = -52.797(\text{uc/cm}^2)$, 其电滞回线拟合线如下

图：

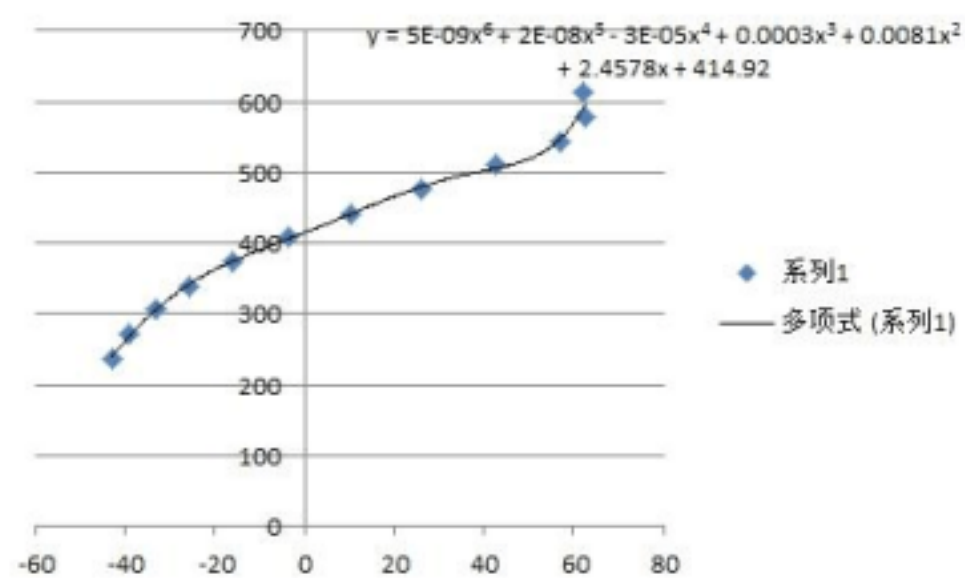




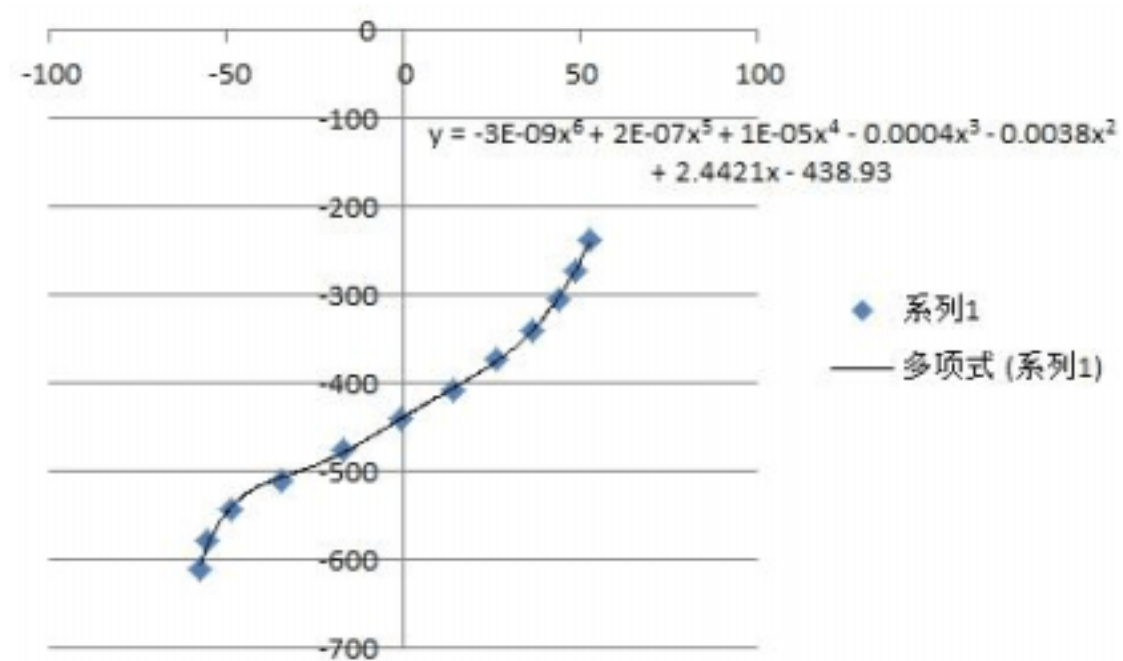
Ps=56.044(uc/cm2)



-Ps=-56.054(uc/cm2)



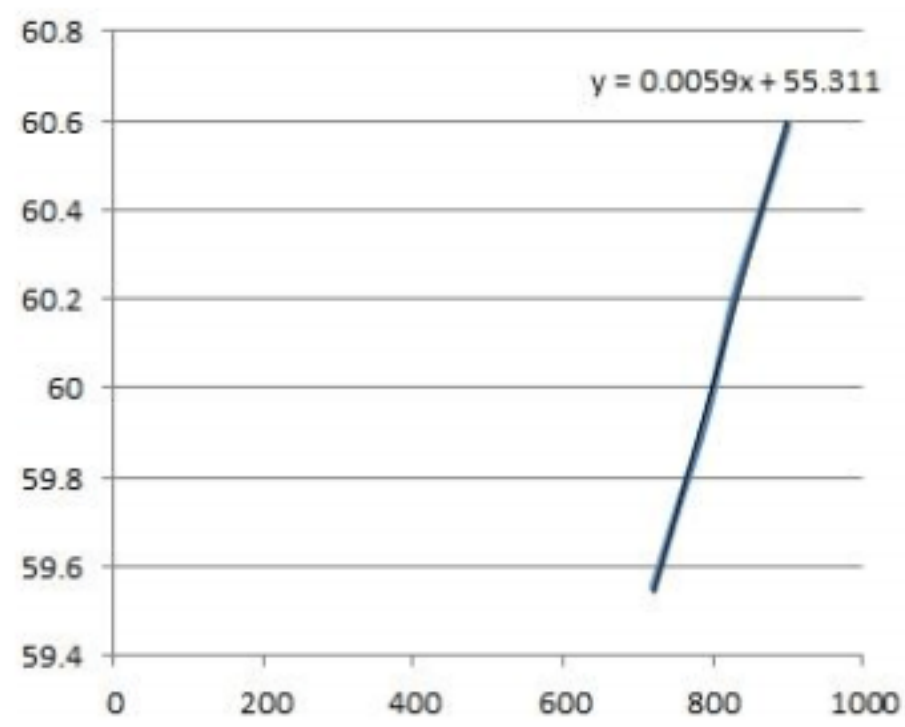
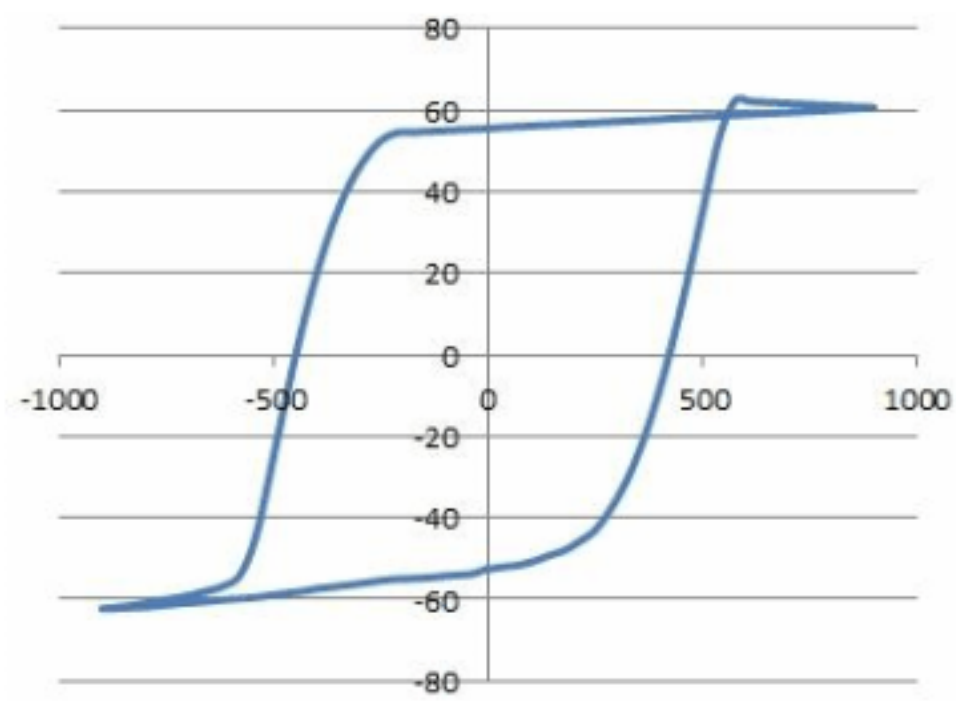
Vc=414.92V



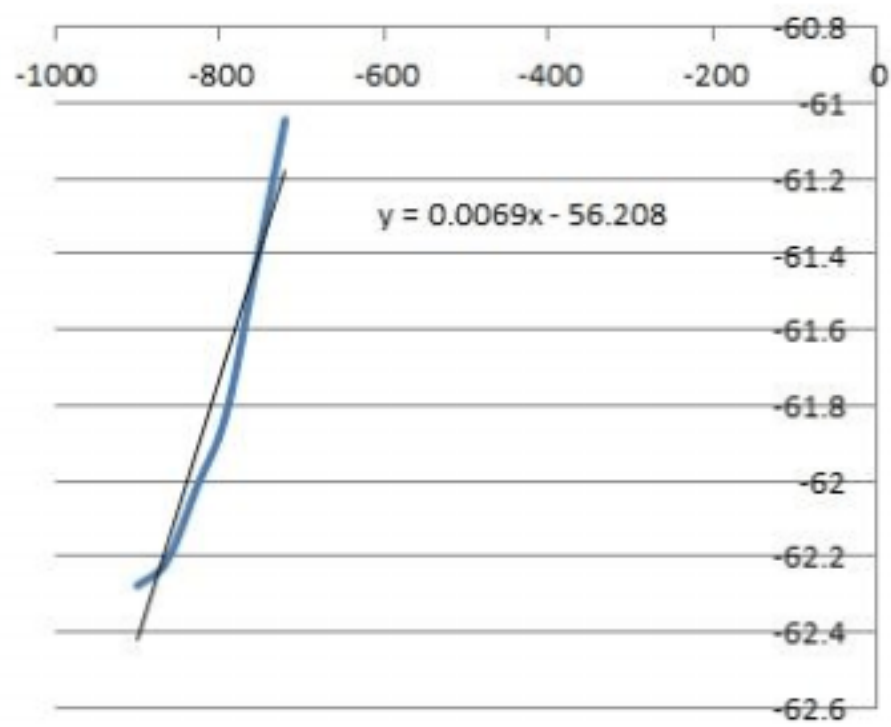
-Vc=-438.93V

5. 当 $V_{\max} = 900V$ 时, $Pr=55.5249(uc/cm^2)$, $-Pr=-52.602(uc/cm^2)$, 其电滞回线拟合线如下

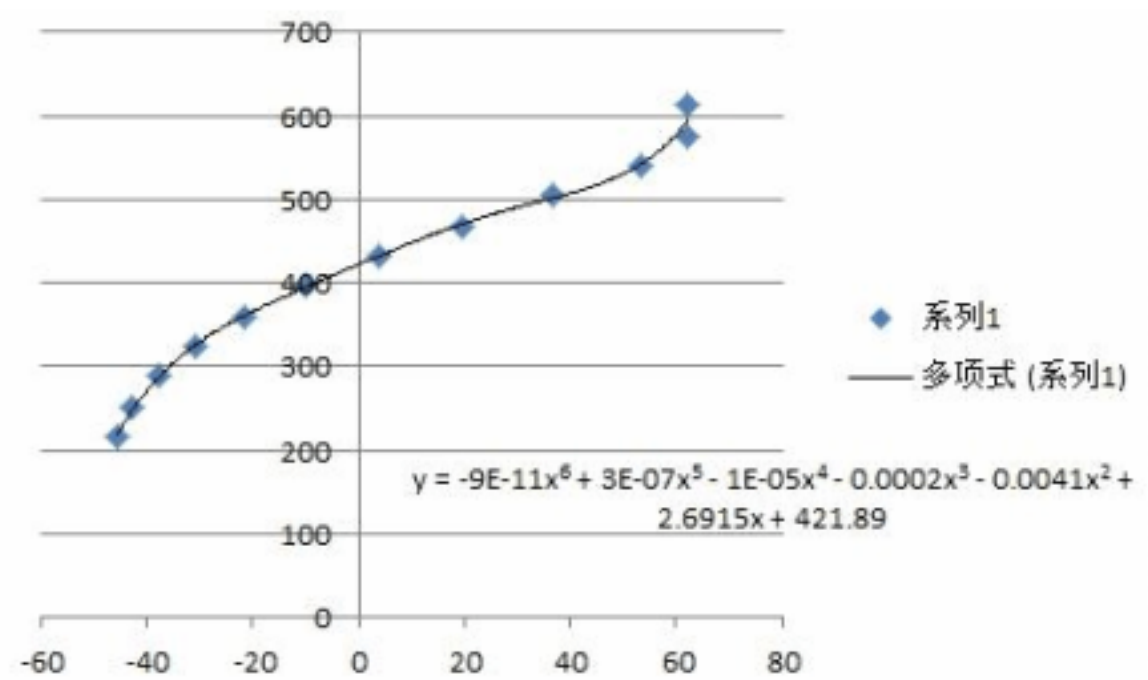
图：



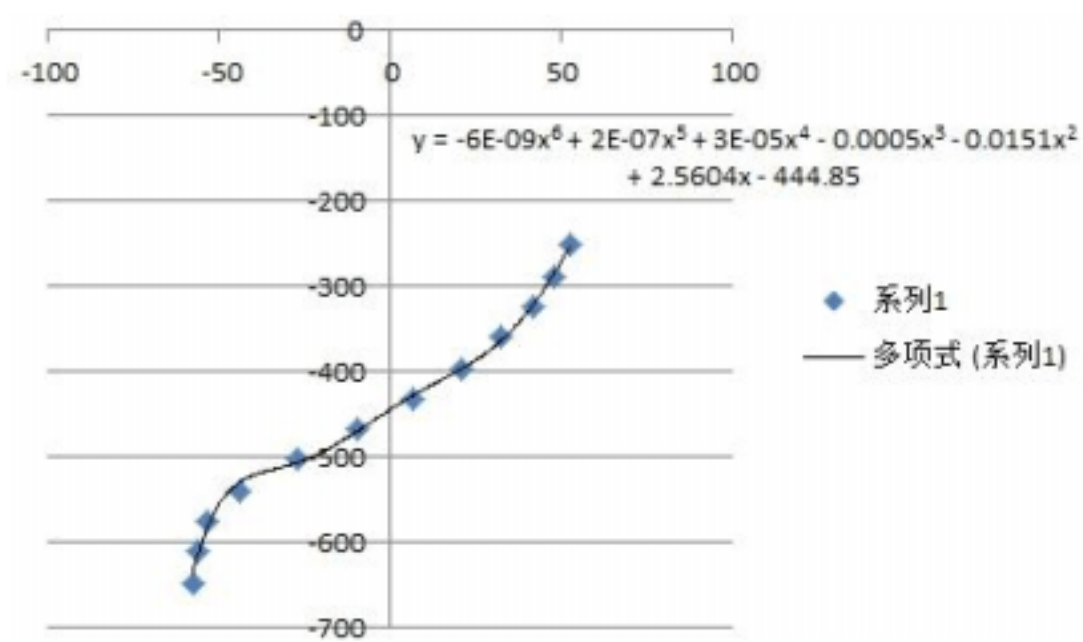
$Ps=55.311(uc/cm^2)$



$-Ps=-56.208(uc/cm^2)$



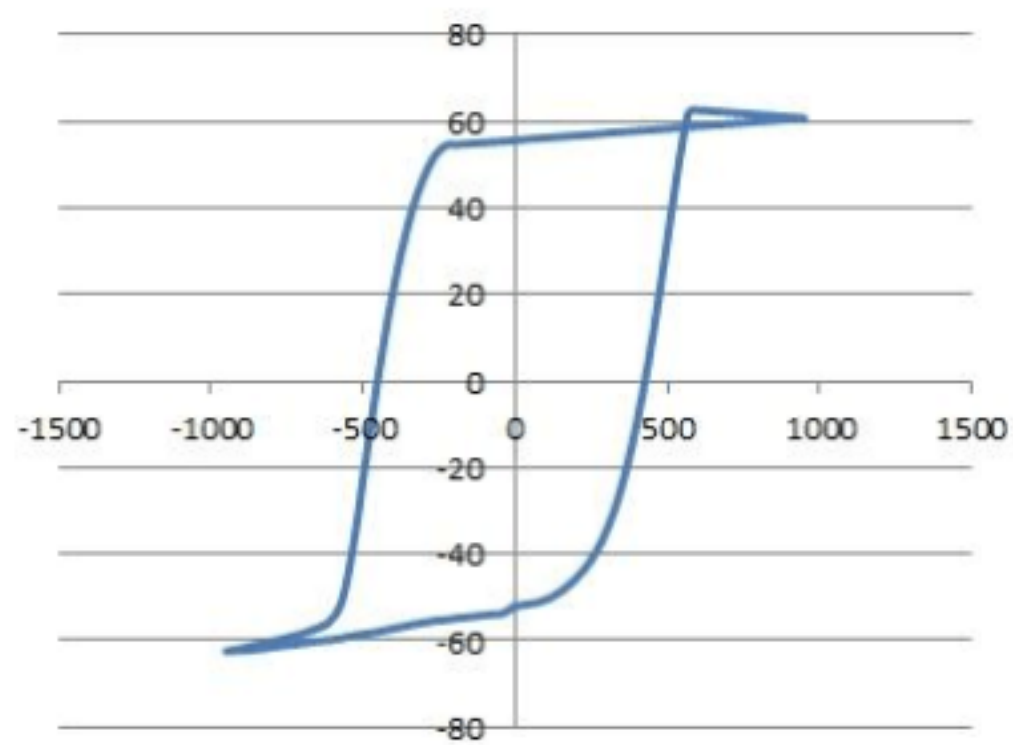
$V_c=421.89\text{v}$

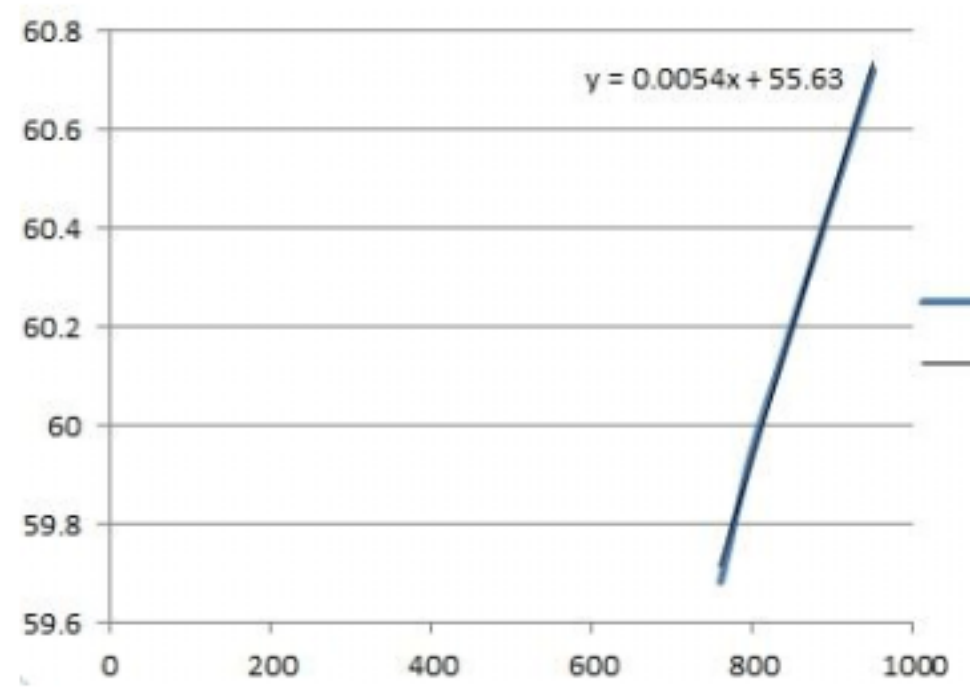


$-V_c=-444.85\text{V}$

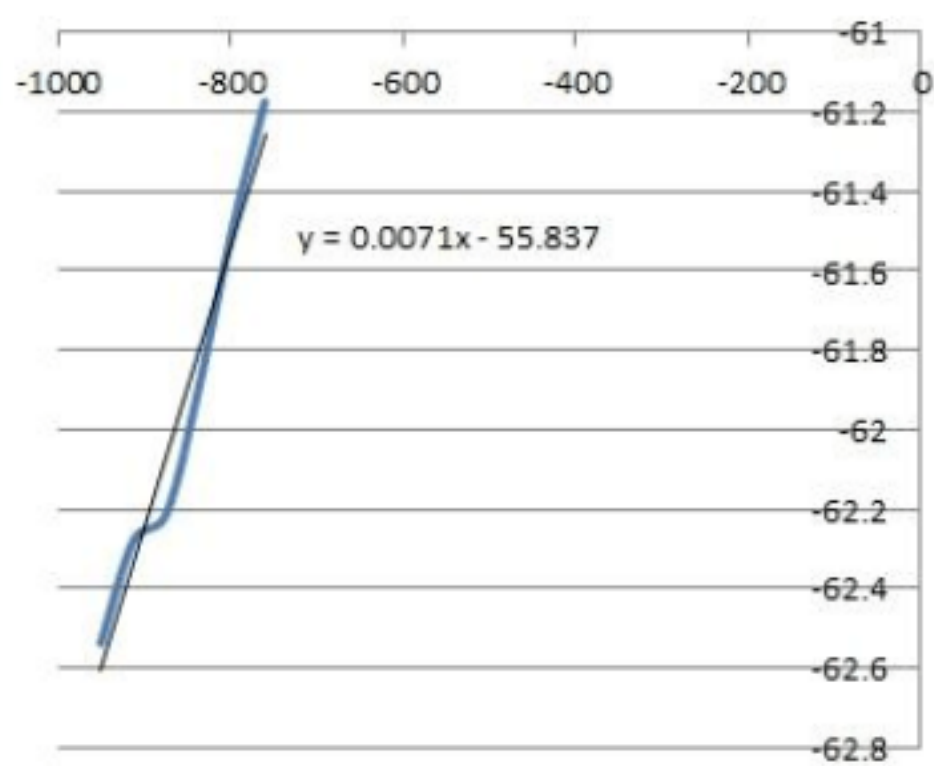
6. 当 $V_{\max} = 950\text{V}$ 时, $\text{Pr}=55.5898(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$, $-\text{Pr}=-52.083(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$, 其电滞回线拟合线如下

图:

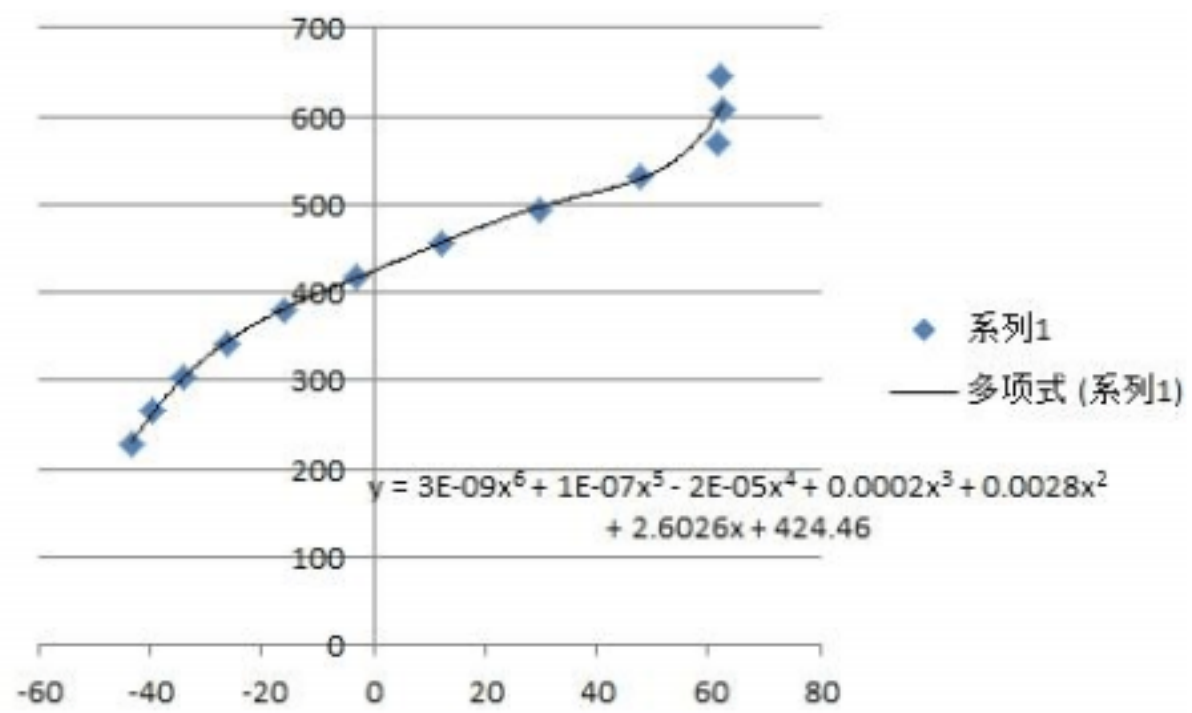




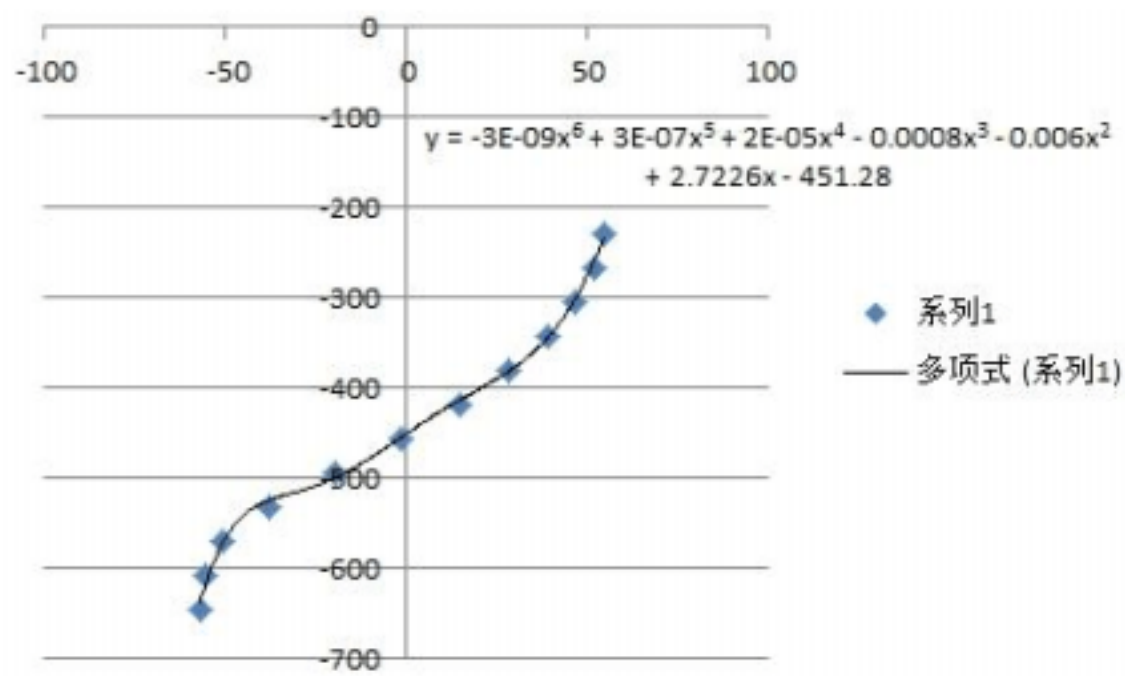
Ps=55.63(uc/cm2)



-Ps=-55.837(uc/cm2)



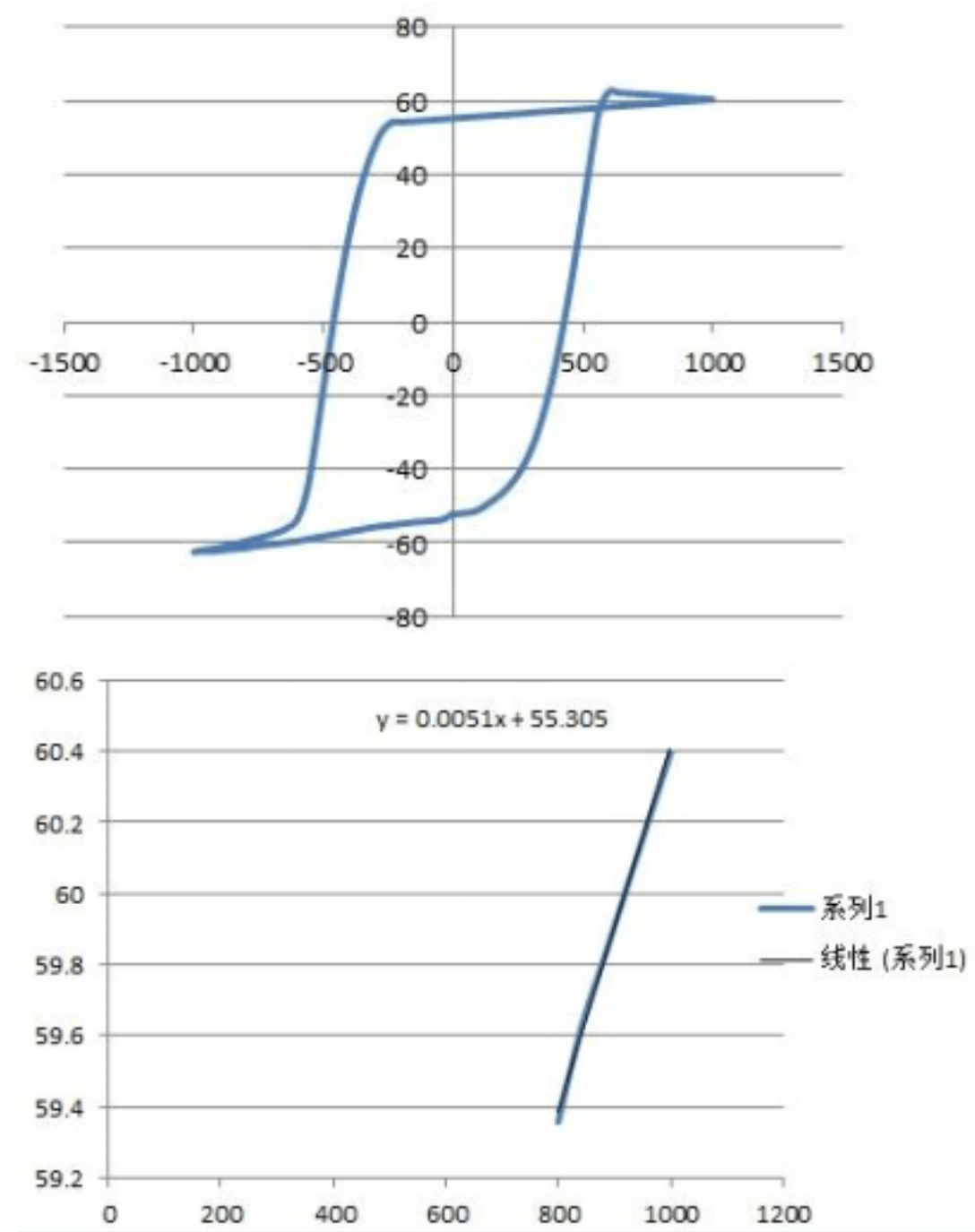
Vc=424.46V



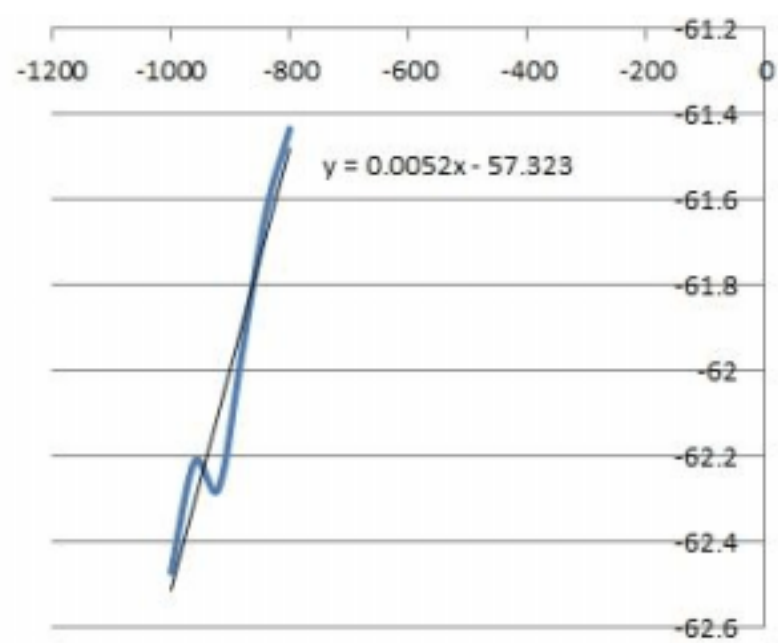
$-V_c = -451.28V$

7. 当 $V_{max} = 1000V$ 时, $Pr = 55.2651(uc/cm^2)$, $-Pr = -52.277(uc/cm^2)$, 其电滞回线拟合线如

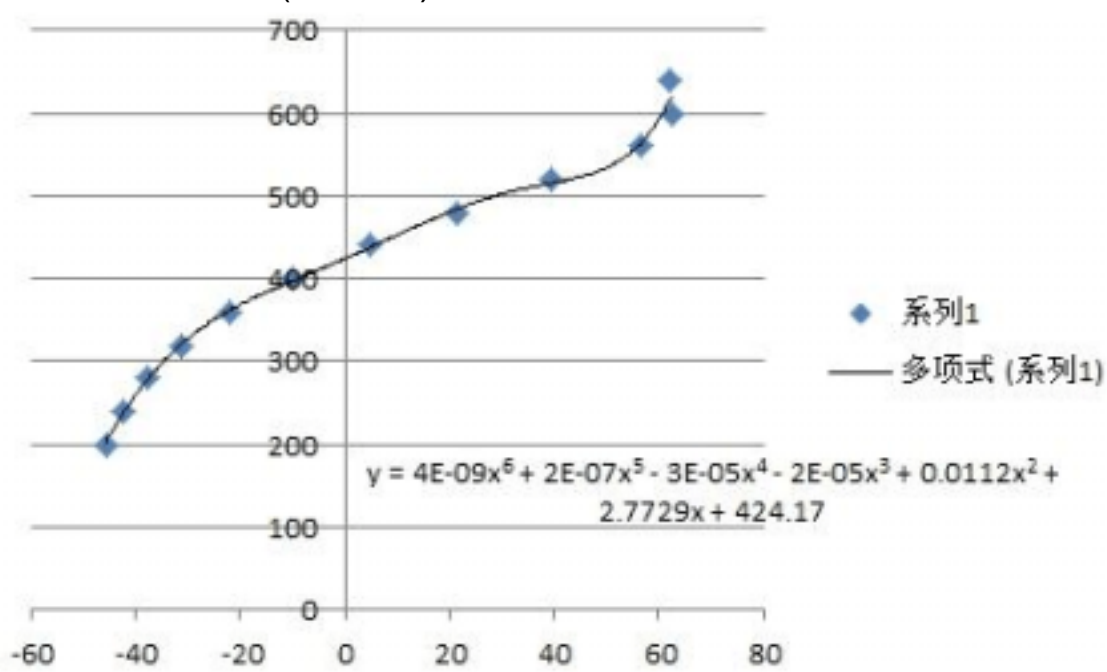
下图:



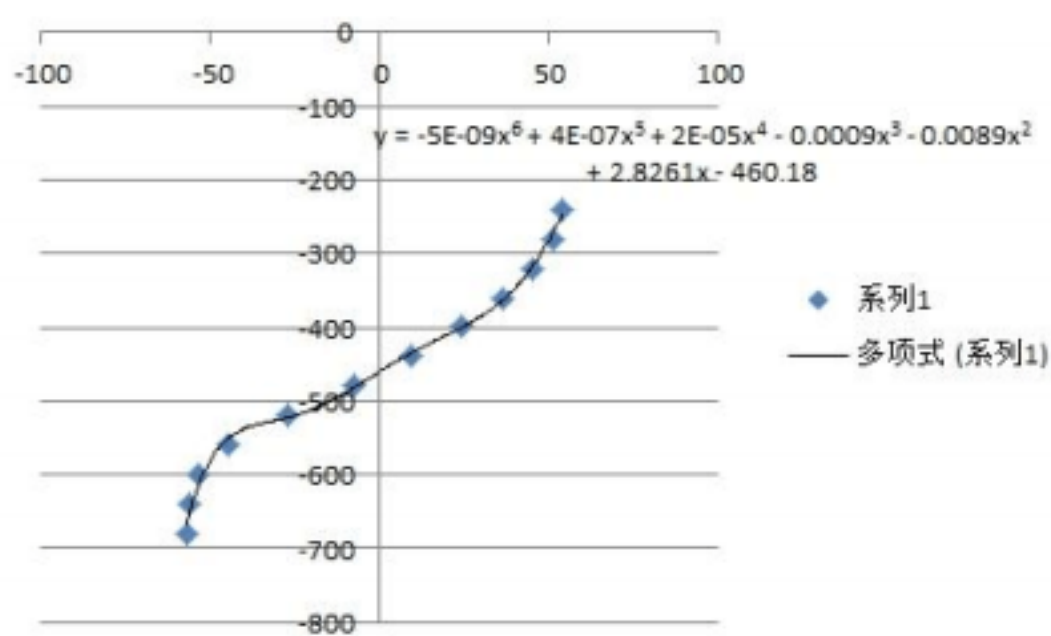
$Ps = 55.305(uc/cm^2)$



-Ps=-55.920 (uc/cm2)



Vc=424.17V



-vc=-460.18V

验得到数据表如下：

| 750 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 56.941 | 56.907 | 56.044 | 55.311 | 55.63 | 55.305 |
| -57.177 | -56.063 | -56.054 | -56.208 | -55.837 | -55.92 |
| 56.9536 | 56.6938 | 56.1093 | 55.5249 | 55.5898 | 55.2651 |
| -53.771 | -53.706 | -52.797 | -52.602 | -52.083 | -52.277 |
| 407.63 | 411.68 | 414.92 | 421.89 | 424.46 | 424.17 |
| -419.92 | -429.29 | -438.93 | -444.85 | -451.28 | -460.18 |

作出剩余极化 P_r 、饱和自发极化 P_s 、矫顽电压 V_c 随 V_{max} 的变化图像如下：

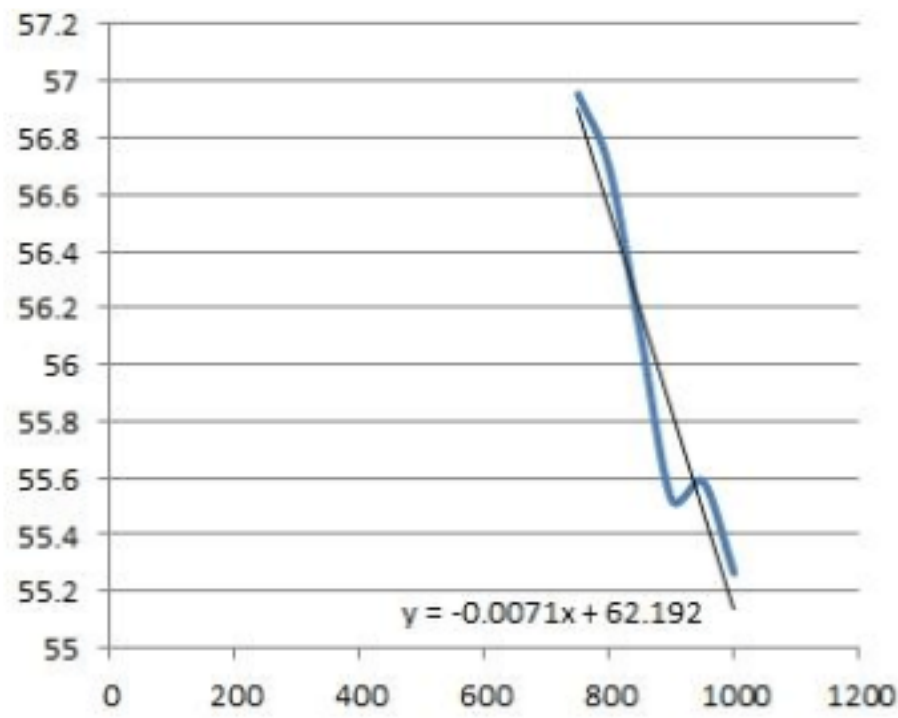


图 (a) 剩余极化 P_r 随 V_{max} 的变化图像

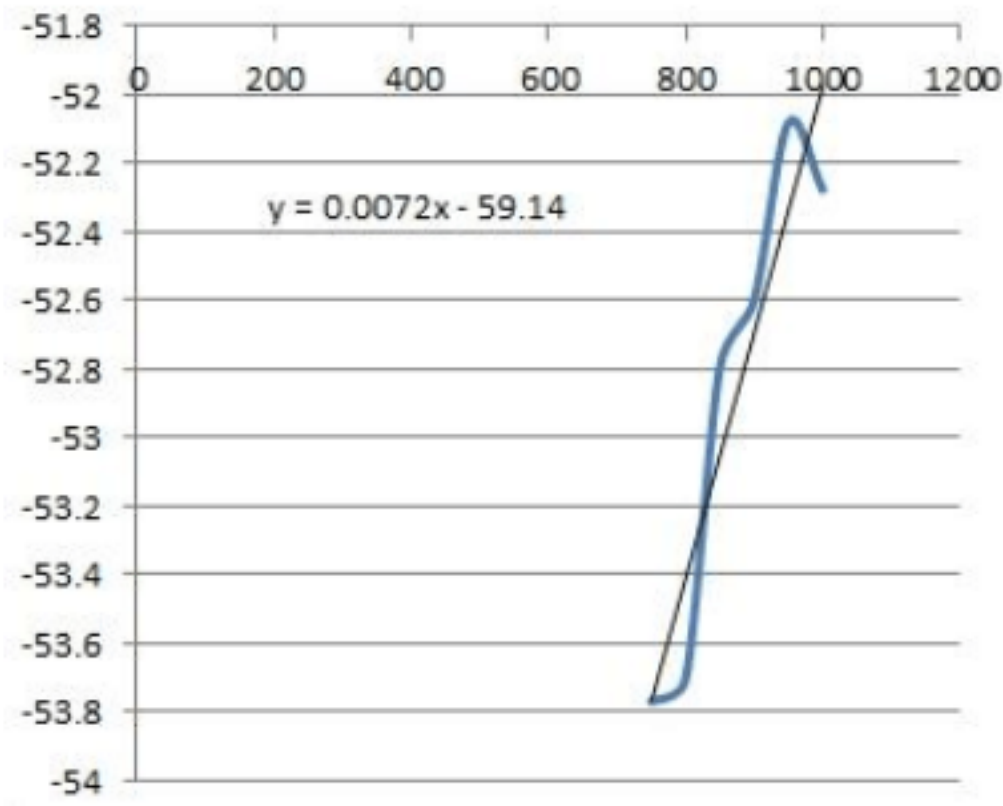


图 (b) 矫顽电压 $-P_r$ 随 V_{max} 的变化图像

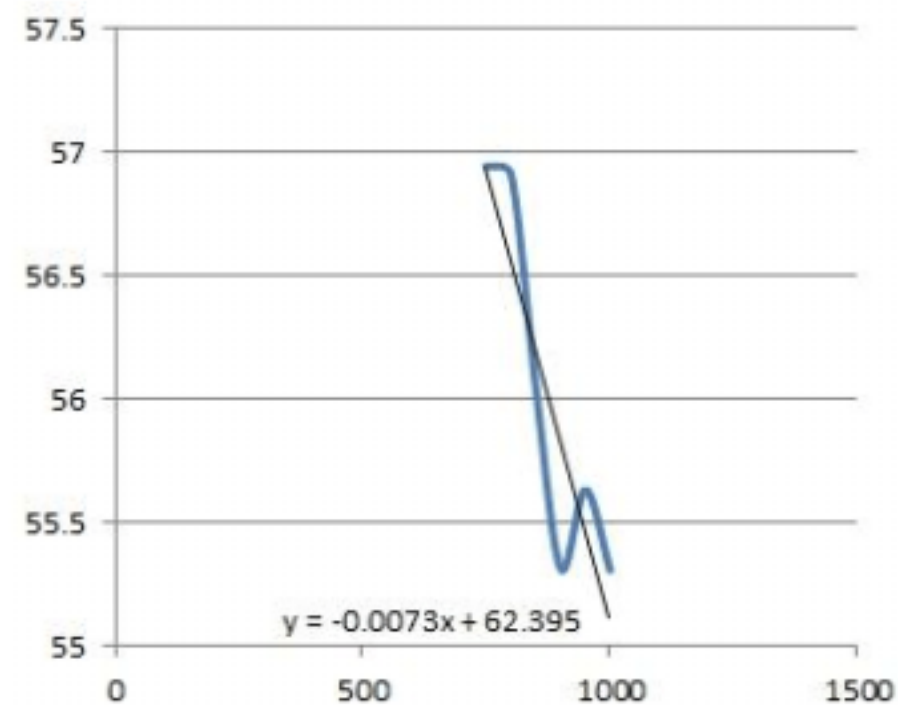
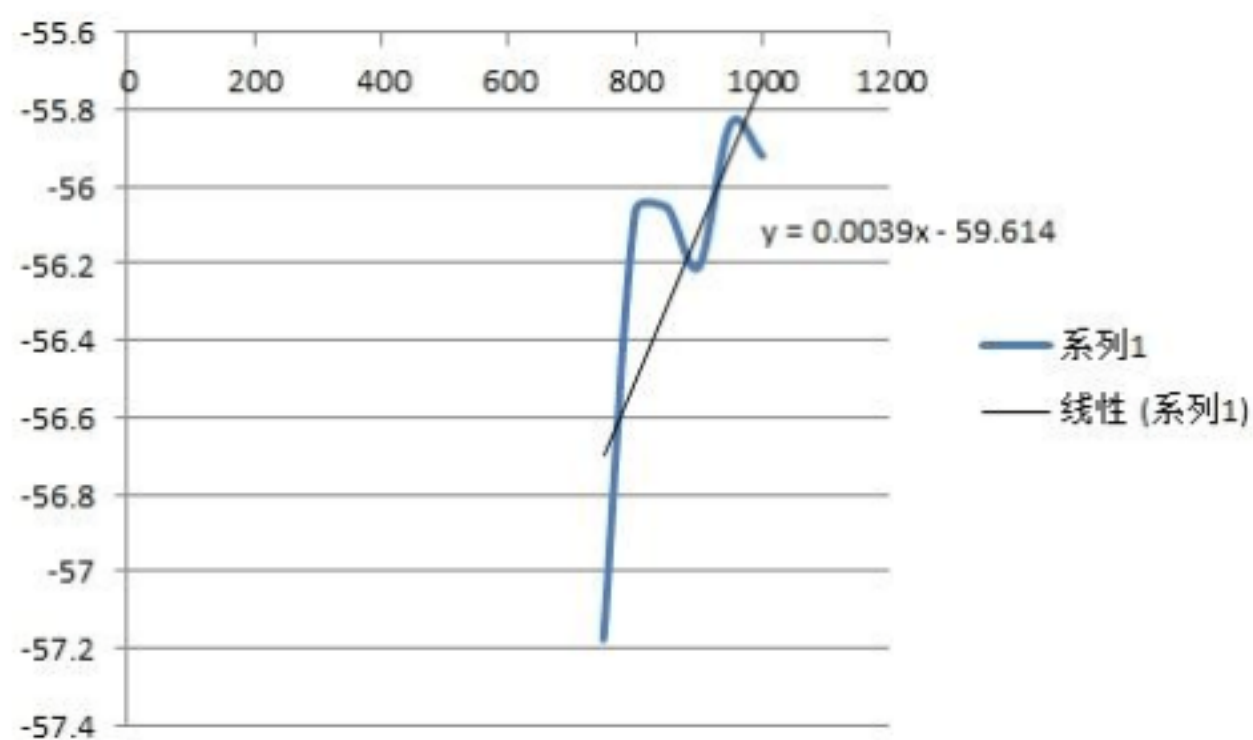
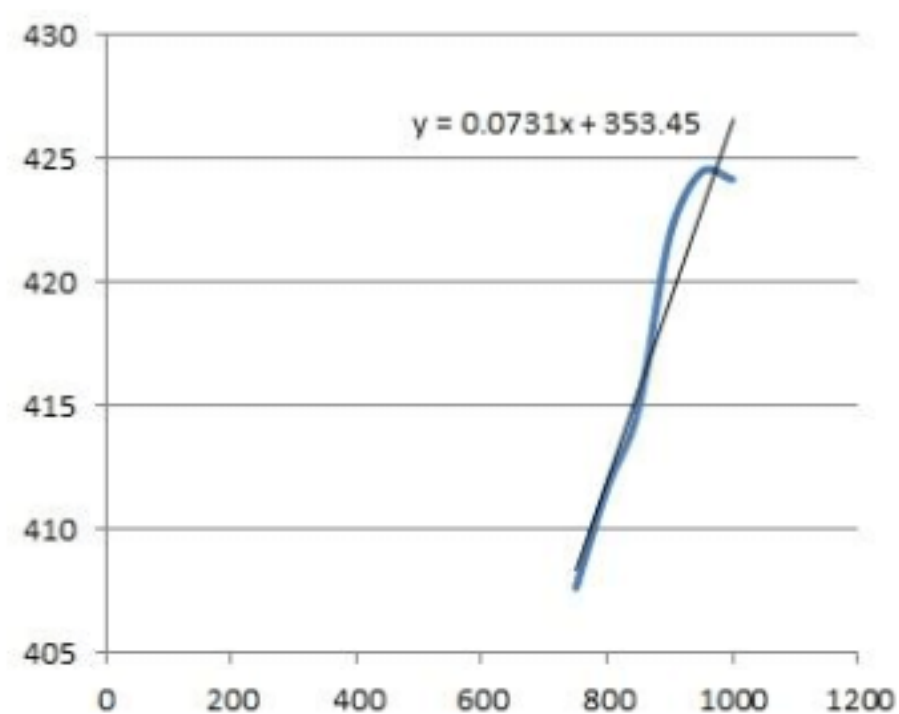


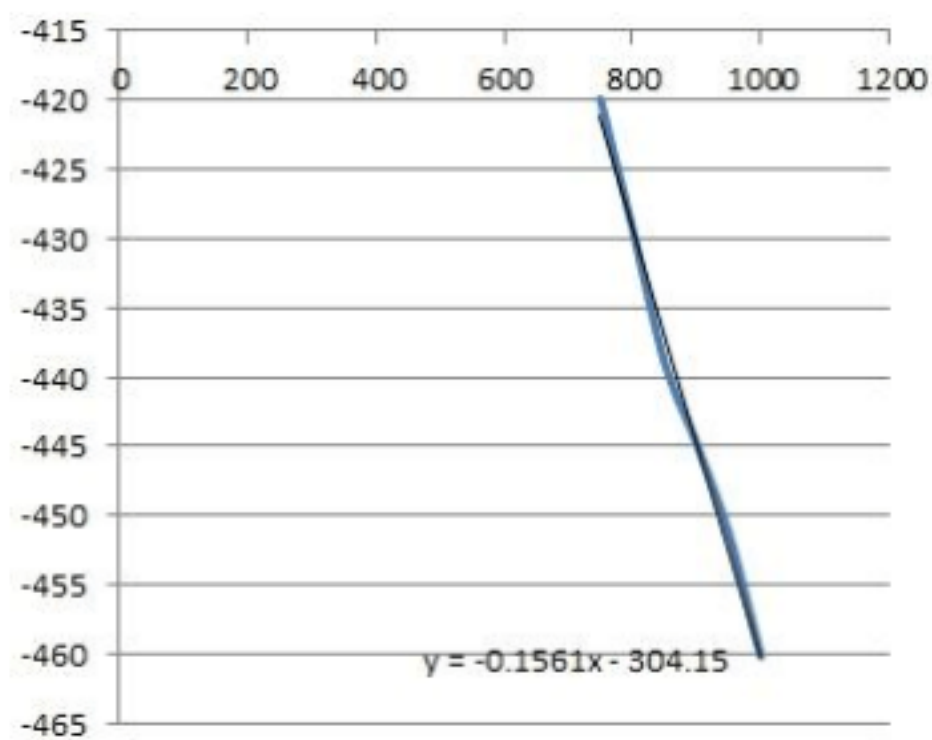
图 (c) 饱和自发极化 P_s 随 V_{max} 的变化图像



图（d）矫顽电压 $-P_s$ 随 V_{max} 的变化图像



图（e）矫顽电压 V_c 随 V_{max} 的变化图像



图（f）矫顽电压 $-V_c$ 随 V_{max} 的变化图像

数据分析

（1）由图（a）（c）可以看出，此材料的剩余极化强度 P_r 及饱和自发极化强度 P_s ， $-P_r$ 和 $-P_s$ 随电压的变化有相似的变化趋势：

1. 在 700V 至 900V 的范围内，剩余极化及饱和自发极化强度随最大电压变大而减小。
2. 当最大电压大于 900V 时，剩余极化及饱和自发极化强度不再减小。这是因为材料

的饱和极化强度是定值，剩余极化强度只能小于这个值。电压较大时，剩余极化强度已经非常接近饱和极化强度，它的值就不再减小了。

(2) 矫顽电压 V_c 随着 V_{max} 的增大而增大。