

由上下电极覆盖的铁电薄膜中 最小 180 度电畴尺寸*

陈永秋¹, 刘玉岚², 王彪²

(1. 哈尔滨理工大学 机械动力工程学院, 哈尔滨 150080;

2. 中山大学 理工学院 应用力学系, 广州 510275)

(我刊编委王彪来稿)

摘要: 在较低的电压下, 铁电畴发生反转的性能对于研发高密度铁电存储器是至关重要的。为了实现高密度存储, 铁电畴必须做得愈小愈好。然而, 当外加电场撤去后, 很小的铁电畴是不稳定的, 会发生缩小, 直至消失, 导致存储的信息消失。为解决此问题, 发展了一种通用的方法用于决定避免反向反转的铁电畴的尺寸。做为一个例子, 确定了由上下电极覆盖的铁电薄膜中最小 180 度电畴尺寸。该研究可以用于许多相似的问题。

关键词: 铁电膜; 180 度铁电畴; 稳定分析; 反向反转

中图分类号: O322 **文献标识码:** A

引 言

铁电材料在外电场的作用下会产生相应的自发极化, 而产生的不同的铁电畴由于具有不同的光电性能, 使得它们被广泛用于研发各种各样光电器件和系统。近十余年来, 由于铁电薄膜制备技术的进展, 这方面的应用得到大大增强。

在某种程度上, 在撤去外加电场后, 铁电畴仍能保持其自发极化, 这使得它有望成为非挥发性存储器。它的高速, 低能耗的响应特点也引起了人们极大的关注^[1,2]。高密度存储器要求制备极小的铁电畴, 而极小的铁电畴在外加电场撤去后又很难保持稳定。利用原子力显微镜, 在外延 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 薄膜中人们已经制成了小于 50 nm 的铁电畴^[3,4]。利用更小的探针, 有望制备更小的铁电畴。同正常的极化过程不同, 原子力显微镜没有顶电极, 只有探针做为移动的电极。当外加电场撤去后, 退极化能及电畴能将驱使电畴缩小, 直至消失。而矫顽场将阻止这一过程发生。最小的稳定电畴尺寸是非常重要的参量。对于原子力显微镜产生的圆柱形电畴, Li 等人^[5]计算得到最小的长径比在 100 多。这同实际情况相比太大了。在本文

* 收稿日期: 2005_06_07; 修订日期: 2006_04_30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50232030; 10172030; 10572155)

作者简介: 陈永秋(1963—), 男, 黑龙江人, 副教授;

刘玉岚(1962—), 女, 吉林人, 博士, 教授(联系人, Tel: + 86_20_84110006; Fax: + 86_20_84115692; E_mail: stsllyl@zsu.edu.cn);

王彪(1963—), 男, 辽宁人, 博士, 教授

中,我们将表明他们的分析只能给出上限值。

铁电畴在外加电场、矫顽场、退极化场及表面能的作用下,将会长大或缩小^[6]。Wang 和 Woo^[7]利用数值计算研究了铁电畴的相图,并计算了无限大体中最小铁电畴的尺寸。在本文中,利用 Liapunov 函数,发展了一种解析方法计算最小的铁电畴尺寸。做为一个例子,我们详尽研究了由上下电极覆盖的铁电薄膜中最小 180° 电畴尺寸。

1 能量表达式

铁电畴的演化速率可以假设同能量力成正比。而能量力又可以认为是伴随铁电畴尺寸变化而导致自由能的降低。在本文中,我们主要研究由上下电极覆盖的铁电薄膜中最小 180° 电畴尺寸。可以假定铁电畴是一半旋转椭球体,同上电极相交成一圆形,其半径为 a ,其尖端同

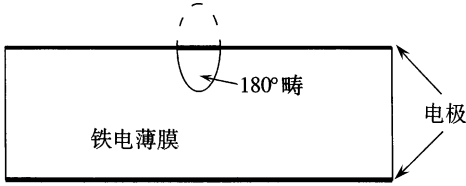


图 1 半椭球形电畴示意图

上电极相距为 c (图 1)。下电极假设远离铁电畴,可以忽略它对退极化场的影响。由于电极是电势为零的等势面,利用镜像法可以发现,半旋转椭球形状的铁电畴产生的退极化场同无限大体中一完整的旋转椭球形状的铁电畴产生的退极化场相同。在一椭球形铁电畴内部的退极化场最先由 Landauer^[8]得到,而后 Wang 和 Xiao^[9]对其结果进行了推广:

$$E_3 = -\frac{P_s}{2\pi\epsilon} J_3, \quad E_1 = E_2 = 0, \quad (1)$$

式中 J_3 由下式给出,

$$J_3 = \begin{cases} 4\pi ca^2 \left\{ \lg \left[\frac{c}{a} + \sqrt{\left(\frac{c}{a}\right)^2 - 1} \right] - \frac{\sqrt{c^2 - a^2}}{c} \right\} \bigg/ (c^2 - a^2)^{3/2}, & \text{长椭球体 } c > a, \\ 4\pi/3, & \text{球体,} \\ 4\pi a^2 c \left[\sqrt{\left(\frac{a}{c}\right)^2 - 1} - \arccos \left(\frac{c}{a} \right) \right] \bigg/ (a^2 - c^2)^{3/2}, & \text{扁椭球体 } c < a, \end{cases} \quad (2)$$

式中,电场表达式对于 3 种情况都适用,长椭球体、扁椭球体、球体。即使初始时形状可能是球体,随着时间的演化也会变成不同形状的椭球体。在外加电场的作用下,180° 铁电畴会生核并长大。铁电畴演化的动力来源于在形状变化过程中系统自由能的降低。在本文的分析中,我们仅仅考虑静电能和畴壁能,而认为矫顽场 E^c 同外加电场一样发挥作用,系统的 Gibbs 可以写成^[7],

$$\Delta G = G - G_0 = -\frac{1}{2} \iiint_{\Omega} E_i P_i^* dv - \iiint_{\Omega} E_i^c P_i^* dv = \frac{4\pi}{3} ca^2 \left[\frac{P_s^2}{2\pi\epsilon} J_3 - 2E^c P_s \right], \quad (3)$$

式中 $P^* = 2P_s k$ 。等式(3)给出了系统由于引进 180° 铁电畴而产生静电能的变化,再加上表面能成为:

$$\Delta T = \frac{4\pi}{3} ca^2 \left[\frac{P_s^2}{2\pi\epsilon} J_3 - 2E^c P_s \right] + \Gamma(a, c) \sigma, \quad (4)$$

式中, σ 为单位畴壁的能量, Γ 是椭球形电畴的表面积, 由下式给出

$$\Gamma(a, c) = \begin{cases} 2\pi a \left[a + \frac{c}{\sqrt{1 - a^2/c^2}} \arcsin \left(\sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}} \right) \right], & \text{长椭球体 } a < c, \\ 4\pi a^2, & \text{球体 } a = c, \\ 2\pi a \left[a + c \sqrt{\left(\frac{a}{c} \right)^2 - 1} - \lg \left(\frac{a}{c} + \sqrt{\left(\frac{a}{c} \right)^2 - 1} \right) \right], & \text{扁椭球体 } a > c \end{cases} \quad (5)$$

在实际中, 初始的极化电荷往往会被释放, 这时, 在上式中, 可以采用 $P^* = P_s k$ 。

我们假定整个过程是绝热的, 因此, 熵变的贡献可以忽略不计。通常来说, 自发极化率随温度的增加而降低, 当温度趋于 Curie(居里) 温度时而等于零。这样可以通过自发极化率考虑温度的效果。从等式(4)中也可以发现退极化能和畴壁能驱动铁电畴缩小, 而矫顽场是阻力。

2 演化方程及稳定性分析

对于旋转椭球形铁电畴来说, 两个参数 a 及 c 完全确定了其几何形状。铁电畴形状的演化速率依赖于自由能随形状改变而降低速率, 既能量力

$$f_a = - \frac{\partial(\Delta T)}{\partial a}, \quad f_c = - \frac{\partial(\Delta T)}{\partial c}. \quad (6)$$

正如 Loge 和 Suo 的文章所示^[10], 演化速率可以认为同能量力成正比的关系, 即

$$\frac{dc}{dt} = M f_c = - M \frac{\partial(\Delta T)}{\partial c}, \quad \frac{da}{dt} = M f_a = - M \frac{\partial(\Delta T)}{\partial a}, \quad (7)$$

式中, M 为材料参数。

正如前面所讨论的, 在外加电场撤去后, 铁电畴的反转动力主要来源于退极化能及畴壁能的降低, 而阻力主要由矫顽场提供。

等式(7)是非线性方程组。在本文中, 我们主要目的不是为了求解它。 $(a, c) = (0, 0)$ 作为一个稳态点, 它的吸引域有多大, 也即是说, 如果系统从该域中任何一点开始演化, 最终的结果都会停留在 $(a, c) = (0, 0)$ 。

很容易理解, 如果 $f_a > 0, f_c > 0$ 将不会发生畴反转的问题。如果 $f_a < 0, f_c < 0$, 畴一定会反转至消失。但实际情况下, 铁电畴扩大及缩小的边界总是在如下区域: $f_a > 0, f_c < 0$ 或 $f_a < 0, f_c > 0$ 。这也就是为什么确定多于一个变量的吸引域比确定单个变量的吸引域更加困难。当然, 条件 $f_a > 0, f_c > 0$ 将给出稳定域的上限。而 $f_a < 0, f_c < 0$ 将给出稳定域的下限。对于无限大铁电材料中含有一椭球形 180° 电畴情况, Wang 和 Woo^[11] 利用数值方法确定了铁电畴的相图及吸收域。事实上, 我们可以建立 Liapunov 函数 $V(a, c) = a^2 + c^2 > 0$, 当 $a > 0$ 且 $c > 0$ 来解析决定吸收域。根据参考文献[12]中定理 4.20, 吸收域(其中 $dV/dt < 0$) 可以由下式决定:

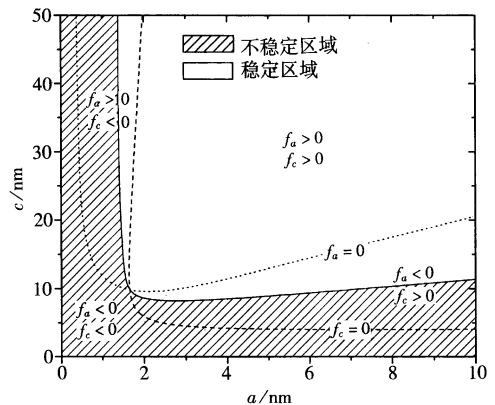


图 2 不稳定铁电畴尺寸

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial V}{\partial a} \cdot \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

吸收域的物理意义即是如果该域中任一状态作为初始状态,其最终状态均为 $a = 0, c = 0$ 。利用等式(8)也即确定了不发生反转的最小铁电畴尺寸。在如下的计算中,我们将主要考虑由电极包覆的铁电薄膜中最小的铁电畴尺寸。

以PZT陶瓷作为例子^[1],矫顽场强为60 kV/cm,自激发极化强度 $P_s = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,相对介电常数 $\epsilon_r = 1000$,电畴壁比能量 $\sigma = 4 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 。我们假设初始的极化电荷均被完全释放掉,将演化方程代入方程(8)中,可以建立系统的吸收域(图2)。在同一张图中,我们还画出了 $f_a > 0, f_c > 0$ 区域及 $f_a < 0, f_c < 0$ 区域。可以看出,最小的域尺寸为 $a \approx 2 \text{ nm}, c \approx 10 \text{ nm}$,这同无限大铁电体中最小的域尺寸是一样的^[11]。

在吸收域中任何尺寸的铁电畴都反转到零时,实验中人们所测得的尺寸均大于这一临界尺寸,例如,Gopalan和Mitchell等人^[6]发现TGS单晶中最小铁电畴的相对尺寸是 $13.6 \pm 2.2 \cdot W_{00}$ 等人^[13]发现PZT薄膜中最小铁电畴的尺寸之比为5~14。

3 结 论

在本文中,通过对演化方程的稳定性分析,我们建立了确定铁电薄膜中最小的铁电畴尺寸的一般方法。作为一个例子,我们详细研究了上下由电极包覆的铁电薄膜中最小 180° 铁电畴的尺寸。预报的结果同实验结果并不相违背。本方法应该可以用于研究相变等不同的问题。

[参 考 文 献]

- [1] Scott J, Avaujo C, Paz De. Ferroelectric memories[J]. Science, 1989, **246**(4936): 1400—1405.
- [2] Song Y J, Koo B J, Lee J K, et al. Electrical properties of highly reliable plug buffer layer for high density ferroelectric memory[J]. Appl Phys Lett, 2002, **80**(13): 2377—2379.
- [3] Luthi R, Haefke H, Meyer K P, et al. Surface and domain structures of ferroelectric GASH crystals studied by scanning force microscopy[J]. Surf Sci, 1993, **285**(1/2): L498—L502.
- [4] Paruth P, Tybell T, Triscone J M. Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films[J]. Appl Phys Lett, 2001, **79**(4): 530—532.
- [5] Li X, Mamchik A, Chen I W. Stability of electrodeless ferroelectric domains near a ferroelectric/dielectric interface[J]. Appl Phys Lett, 2001, **79**(6): 809—811.
- [6] Gopalan V, Mitchell T E. Wall velocities, switching times, and the stabilization mechanism of 180° domains in congruent LiTaO_3 crystals[J]. J Appl Phys, 1998, **83**(2): 941—954.
- [7] Wang B, Woo C H. Stability of 180° domain in ferroelectric thin films[J]. J Appl Phys, 2003, **94**(1): 610—617.
- [8] Landauer R. Electrostatic considerations in BaTiO_3 domain formation during polarization reversal[J]. J Appl Phys, 1957, **28**(2): 227—234.
- [9] Wang B, Xiao Z. On the dynamic growth of a 180° domain in a ferroelectric material[J]. J Appl Phys, 2000, **88**(3): 1464—1472.
- [10] Loge R E, Suo Z. Nonequilibrium thermodynamics of ferroelectric domain evolution[J]. Acta Mater, 1996, **44**(8): 3429—3438.
- [11] Wang B, Woo C H. Atomic force microscopy induced electric field in ferroelectric thin films[J]. J Appl Phys, 2003, **94**(6): 4053—4059.
- [12] Gruyitch L, Richard J P, Borne P, et al. Stability Domain [M]. New York Chapman & Hall/CRC,

2004, 137.

- [13] Woo J, Hong S, Setter N, et al. Quantitative analysis of the bit size dependence on the pulse width and pulse voltage in ferroelectric memory devices using atomic force microscopy[J]. *J Vac Sci Technol*, B, 2001, 19(3): 814—824.

Minimum Size of 180 Degree Domains in Ferroelectric Thin Films Covered by Electrodes

CHEN Yong_qiu¹, LIU Yu_lan², WANG Biao²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, P. R. China;

2. Department of Applied Mechanics, School of Physics and Engineering, Sun Yat_sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

Abstract: Ferroelectric domain switching under low voltage or short pulses is of interest to the development of high_density random access memory (FRAM) devices. Being necessarily very small in size, instability and back switching often occurs when the external voltage is removed, and creates serious problems. A general approach to determine the minimum size of ferroelectric domain to avoid back switching was developed, and as an example, a 180 degree domain in a ferroelectric thin film covered by the upper and lower electrodes was considered in detail. The results show that the approach is generally applicable to many other fields, including phase transformation, nucleation and expansion of dislocation loops in thin films, etc.

Key words: ferroelectric film; 180 degree domain; stability analysis; back switching