

文章编号: 1000-324X(2007)03-0461-04

铁电微分回线谱参数和极化疲劳

陈 敏¹, 朱贵文², 周伟华³, 沈 韩¹, 李景德¹

(1. 中山大学 物理科学与工程技术学院, 广州 510275; 2. 广东药学院 物理教研室, 广州 510224; 3. 宜春学院 物理系, 宜春 336000)

摘 要: 用铁电微分回线谱分析方法研究了 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$ 陶瓷的极化疲劳效应, 该方法可将线性和非线性电导、非铁电极化电容、以及纯铁电极化信号完全分开. 实验给出各效应对应的微分谱线型参数在疲劳过程中的变化规律, 并据此分出样品中分别由 180° 畴和 90° 畴提供的极化, 发现在同等作用下, 180° 畴提供的极化更快出现疲劳.

关 键 词: 铁电性; 疲劳; 微分回线; 钛酸锶钡

中图分类号: O482, TN304 **文献标识码:** A

Differential Hysteresis Loop of Ferroelectrics and Polarization Fatigue

CHEN Min¹, ZHU Gui-Wen², ZHOU Wei-Hua³, SHEN Han¹, LI Jing-De¹

(1. School of Physics Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Department of Physics, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510224, China; 3. Department of Physics, Yichun College, Yichun 336000, China)

Abstract: By means of ferroelectric differential hysteresis loop spectra, the polarization fatigue of $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$ ceramics was carefully studied. The effects of conductance, paraelectrics and pure ferroelectrics could be definitely separated. The results show that the polarization fatigue arose from 180° domain appears much faster than that arose from 90° domain. Ferroelectric differential loop spectra are proved to be a much more powerful method to describe polarization fatigue than traditional hysteresis loop.

Key words ferroelectricity; fatigue; differential hysteresis loop; BST

1 引言

近年铁电反转在技术上被用于数据记存^[1], 故其疲劳效应引起了基础理论研究方面的兴趣^[2]. 描述铁电性的参数通常按电滞回线来定义, 如矫顽场, 剩余极化强度等. 铁电疲劳表现为这些参数随材料的持续使用而变差. 但电滞回线的测量常受电导、电子云极化、离子位移极化等非铁电极化效应的影响而难以得出纯铁电参数. 为区别于可产生电滞回线的铁电极化效应, 可将电子云极化、离子极化等不产生回线的极化效应统称为非铁电极化, 其相对介电常数 ϵ_r 的实部有可能 $> 10^4$, 甚至还可

能出现同数量级的虚部^[3]; 其对回线的影响难以消除. 在强外场中电导还可出现非线性而无法用补偿法消除. 一个非铁电的高介电常数非线性电导样品甚至也可出现回线. 回线的意义明确地指在一次循环外作用下得到的响应曲线是闭合的. 但早在 40 多年前 Jaffe 就指出, 单个循环的电滞回线是不闭合的^[4]. 近年在许多有关铁电反转技术应用的文献中报道的电滞“回线”也出现不闭合的情况^[5]. A K Tagantsev 和 I Stolichnov 等甚至提出根据不闭合“回线”来定义铁电疲劳参数的建议^[6]. 但迄今未检索到有关不闭合“回线”理论解释的报道.

收稿日期: 2006-05-25, 收到修改稿日期: 2006-08-08

基金项目: 广东省自然科学基金 (04009806); 广东省自然科学基金 (博士启动基金)(05300580)

作者简介: 陈 敏 (1966-), 男, 博士, 副教授. 通讯联系人: 沈 韩. E-mail: shenhan@mail.sysu.edu.cn

2000 年提出的铁电屏蔽理论^[7]将铁电极化反转解释为铁电屏蔽电荷在外作用下跨越高斯分布的位垒而反复激发,并在解释 TGS 单晶和陶瓷的铁电性上取得成功^[8].该理论直接给出的是闭合的铁电微分回线,从而可避免处理不闭合的回线.据此闭合回线定义的一组新的铁电参数可将纯铁电极化、非铁电极化、和电导效应完全分开.本文将研究这些参数在极化疲劳过程中的变化情况.

2 微分回线谱分析

实验用样品为 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$ (BST) 陶瓷圆片.原尺寸为 $\phi 16.6\text{mm}$,厚度约 1.0mm .将两面磨薄抛光至厚度为 $l=0.15\text{mm}$.一面溅射 Au 作为底电极,另一面上的 Au 电极尺寸为 $\phi 2.0\text{mm}$.上下电极之间隔着足够远的光洁表面以避免表面电导对测量结果的影响.测量讯号为函数发生器提供的精确三角波电压 $U(t)$,其随时间 t 的变化示于图 1 中. $t > 0$ 时三角波的周期 $\tau=20\text{s}$,峰值电压为 $U_m=200\text{V}$.外电压直接加于样品上,流过样品的电流 $I(t)$ 用补偿式 pA 表测出;其精度为 0.1pA ,等效输入内阻约 $1\text{k}\Omega$.用 XY 函数记录仪直接描出 I 随 U 变化的关系,得出的曲线便是微分电滞回线.每次测量前,样品均先经 50Hz 峰值为 250V 的正弦电压作用约 30min ;再令正弦电压峰值缓慢减至 0,使样品完全退极化.故微分回线的测量在 $t=0$ 的初态均为 $U=0$ 的退极化状态.

图 1 的 $t_n(n=1,2,3,\dots)$ 将时间划分成许多区间,记 $t_0=0$.在区间 $t_{n-1} < t \leq t_n$ 由 XY 记录仪描出的是微分回线的第 n 支.理论研究和多种不同材料的实验观察表明,第 n 和 $(n+2)$ 支微分回线总是不完全重合的;但随 n 的增大两者趋于重合.故下面均规定用第 $n=21$ 和 22 两支来作数据分析.图 2(a) 给出一个循环的两支微分回线,电流 I 值在 $U = \pm U_m$ 上出现跳变,故描出的两支微分回线组成一条闭合的曲线.

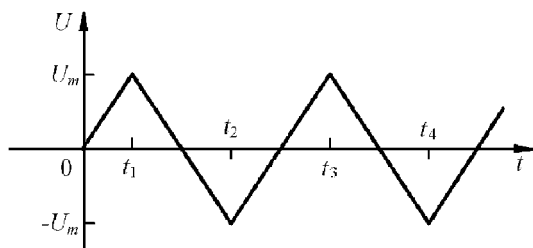


图 1 外加电压波形

Fig. 1 Waveform of applied voltage

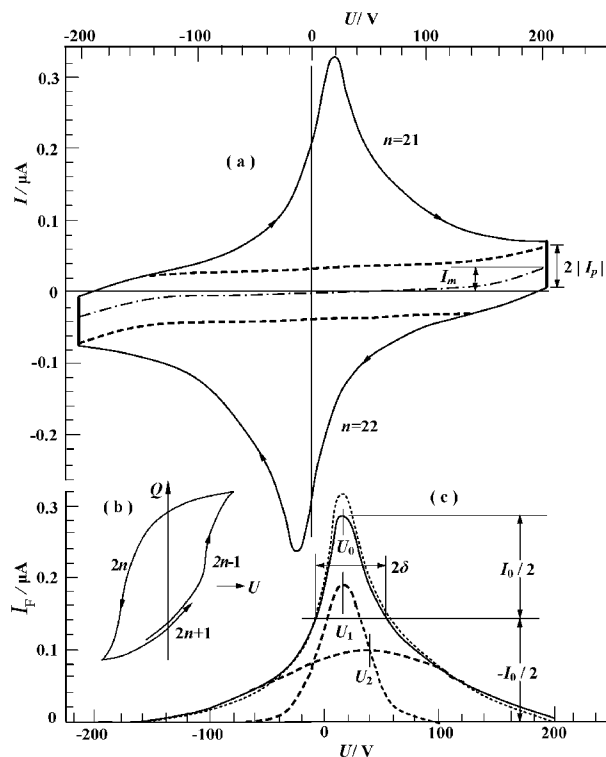


图 2 BST 陶瓷的铁电微分回线

Fig. 2 Differential hysteresis loop of BST ceramics

由图 2 可明显地将三角波电压 U 引起的电流 I 分成三个部分:

$$I = I_\sigma + I_P + I_F \quad (1)$$

其中 I_σ 是电导的贡献,如图 2(a) 点划线所示. I_σ 随 U 的变化必要时可用直流测量确认.外电压不太大时电导是线性的.但为得到完整的微分回线,须用足够大的 U_m ,这时总会出现非线性电导.图 2(a) 在 $U = U_m$ 时 $I_\sigma = I_m = 36\text{nA}$.相应电阻 $R_m = U_m / I_m = 5.6 \times 10^9 \Omega$.测量是在室温进行的.式 (1) 的 I_P 是非铁电极化线性电容 C_P 的贡献:

$$I_P = 4C_P U_m / \tau \quad (2)$$

图 2 给出 $I_P = 30\text{nA}$, $C_P = 0.75\text{nF}$.而用 1kHz 测得的频域电容为 0.490nF ,频率变低时顺电极化电容增大.图 2(a) 的短划线给出两支微分回线的 $(I_\sigma + I_P)$.利用式 (1) 得到的纯铁电电流 I_F 的第 $n=21$ 支示于图 2(c) 的黑线.类似地可得纯铁电微分回线的第 22 支.它在 $I_F < 0$ 的半平面,通过原点对称反射得到图 2(c) 的点线;和第 21 支的黑线相近但不完全重合.

通常的电滞回线测量电桥可消除样品线性电阻 R_l 的影响.图 2(a) 表明 $R_l \ll R_m$.故可略去 R_l 而将小 n 时的第 $(2n \pm 1)$ 支 $I(t)$ 对 t 作数字积分.得到电荷 $Q(U)$ 曲线示于图 2(b),和文献报道的不闭合回线一致^[4-6].还要指出的是,此曲线中 Q 轴

的原点无法确定; 除非积分从 $t=0$ 开始, 并确认初态已完全退极化.

纯铁电微分回线具有更确切的物理意义. 奇 n 支时, 从样品下表面被激发至上表面的正电荷 Q 的动力学方程为^[7]

$$dQ/dt = I_F = Q_0 g(U) dU/dt \quad (3)$$

其中 Q_0 为下表面可供激发的屏蔽电荷数量, $g(U)$ 为激发 dQ 所需跨越的位垒归一化分布函数^[7]. 图 2(c) 的第 $n=21$ 支的 $g(U)$ 可分解为两个高斯函数之和

$$g(U) = \frac{A_1}{\sqrt{2\pi}\Delta_1} e^{-\left(\frac{U-U_1}{\sqrt{2}\Delta_1}\right)^2} + \frac{A_2}{\sqrt{2\pi}\Delta_2} e^{-\left(\frac{U-U_2}{\sqrt{2}\Delta_2}\right)^2} \quad (4)$$

其中 $A_1 + A_2 = 1$. 记 $Q_1 = A_1 Q_0$, $Q_2 = A_2 Q_0$. 则

$$\begin{cases} I_F = I_1 e^{-\left(\frac{U-U_1}{\sqrt{2}\Delta_1}\right)^2} + I_2 e^{-\left(\frac{U-U_2}{\sqrt{2}\Delta_2}\right)^2} \\ I_\alpha = \frac{4U_m Q_\alpha}{\sqrt{2\pi}\tau\Delta_\alpha}; \alpha = 1, 2 \end{cases} \quad (5)$$

实验给出

$$\begin{cases} I_1 = 0.192 \mu A, \Delta_1 = 21.2, U_1 = 15.0 V \\ I_2 = 0.104 \mu A, \Delta_2 = 70.7, U_2 = 37.5 V \end{cases} \quad (6)$$

图 2(c) 的短划线给出式 (5) 分解出的两个项, $\alpha=1$ 的项为 180° 畴的贡献, 另一项为 90° 畴的贡献^[8]. 实验给出 $(Q_1, Q_2) = (0.252, 0.461) \mu C$. 记上电极面积为 A , 则样品的饱和铁电极化强度

$$P_s = Q_0/2A = 11.4 (\mu C/cm^2) \quad (7)$$

为了简化数据处理和利于技术应用, 可按图 2(c) 定义纯铁电微分回线线高 I_0 , 半高线宽 2δ , 和峰位电压 U_0 . 当 I_F 中只出现一个高斯项时^[7,8]

$$\delta = 1.1774\Delta \quad (8)$$

图 2(c) 的点线和黑线不完全重合, 表明样品上下两个表面的状态不尽相同. 奇 n 支给出下表面的 $g(U)$, 偶 n 支给出上表面的 $g(U)$. 当 U_m 为固定值时 $(I_m, I_P, I_0, \delta, U_0)$ 成为一组铁电样品的较完全的表征参数.

3 铁电反转的疲劳效应

以占空比为 $1/2$, 幅值 $U_m = \pm 110 V$, 周期 $2 ms$ 的方波电压加于样品. 其中的极化每秒经历了一千次反转. 在经历 N 次反转后用上述的方法测量微分回线, 得到的结果示于图 3. 材料随 N 增大而老化的情况通过五个参数较全面地显示出来. 在 $N < 10^5$ 时, 各参数未出现明显老化. $I_0(N)$ 和

$U_0(N)$ 曲线表明疲劳过程可分为两个阶段. 第一阶段出现在 $N = 10^6 \sim 10^7$, 第二阶段在 $N > 10^9$. U_0 接近但不等于矫顽电压. 在用图 2(b) 类型的电滞回线表征疲劳时, 因 Q 轴原点的不确定性, 矫顽电压原则上不能精确确定出, 但 U_0 的测定是可以足够精确的. 式 (5) 给出 $Q_\alpha \propto I_\alpha \Delta_\alpha$. 文献上用 P_s 表征疲劳^[6]. 图 3 将 Q_0 中含有的 I_0 和 δ 分开了. 技术应用上要求有大的 I_0 . 图 3 表明, $N = 6.39 \times 10^9$ 时 I_0 已减小至接近电导的 I_m , 材料已不能用于铁电反转器件. 但此时因为线宽 2δ 变得很大, 由电滞回线仍可得到不太小的 P_s 故 P_s 不是描述疲劳的理想参数.

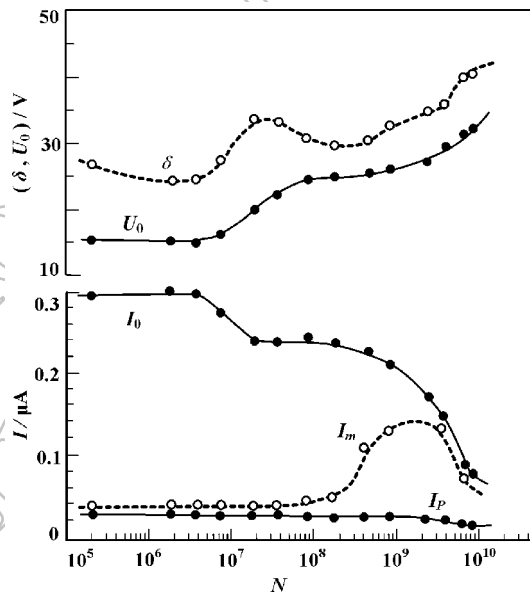


图 3 疲劳表征参数随反转次数的变化

Fig. 3 Dependence of characteristic parameters for ferroelectric fatigue on reversal numbers

对纯铁电微分回线的进一步分析表明, 第一阶段的疲劳主要是 180° 畴, 即第 $\alpha=1$ 个分量引起的. 在 $N < 10^9$ 时, 第二分量的 (I_2, U_2, Δ_2) 很少变化. 图 3 表明, 在 $N = 10^9$ 附近 90° 畴引起第二阶段疲劳伴随着电导 I_m 的巨大峰值; 相应的顺电性的 I_P 减少. 在此之前, 样品中的荷电缺陷受外场作用只能产生小位移提供顺电极化; 样品为高绝缘. 在疲劳过程中这些缺陷受外场作用可向两个表面迁移使 I_m 增大而 I_P 减小. 缺陷到达样品的两电极附近表面后, 对电畴产生钉扎效应. 文献上常称为界面模式 (interface scenario)^[9]. 界面模式可出现于两个表面, 已公认为是疲劳的原因之一^[6].

上面只分析了奇 $n=21$ 支的微分回线. 得出样品底电极附近表面激发正屏蔽电荷 (相应于上电极附近表面激发负屏蔽电荷) 的规律. 若分析偶 $n=22$

支的微分回线也可得出相同的 I_m 和 I_P . 但这时纯铁电参数略有不同, 描述的是下表面激发负屏蔽电荷 (上表面激发正屏蔽电荷) 的信息; 参见图 2, 曾对样品的上下电极采用不同材料和不同工艺. 结果不仅奇偶 n 支微分回线的纯铁电参数出现重大差别, 连 I_m 和 I_P 等非铁电参数也出现显著不同. 上述方法成为分别研究上下界面对疲劳影响的有力手段.

4 历史记忆效应

在经典物理的概念中, 一个物理量例如电荷 Q 随时间 t 的变化若能用微分方程来描述, 则在 $t=0$ 时的初条件为已知的情况下, $t>0$ 时的 $Q(t)$ 就可完全确定. 在 BST 陶瓷铁电微分回线的测量中, N 不同时外作用都是图 1 中的电压 $U(t)$, 并且初条件都是 $t=0$ 时样品处于退极化态. 但微分回线的测量结果和 N 相关. 这种有违于经典物理的确定论概念的现象是一种历史记忆效应. 方波电压改变了样品的表面状态, 使动力学方程式 (3) 中的 Q_0 和 $g(U)$ 均随 N 而变. 图 3 给出的正是这种变化的实验结果. N 成为描述历史记忆效应的参数. N 不同时式 (3) 给出不同的动力学方程.

实验还指出, 在 N 不变时 $I_F = dQ/dt$ 还和参数 n 有关, 要在 n 不太小时第 n 和第 $(n+2)$ 支微分回线才近似重合. 这可解释为式 (3) 中的 Q_0 和 n 有关. 在 $n=1$ 时退极化初态使

$$Q_0(n=1) = AP_s \quad (9)$$

n 增大时 $Q_0(n)$ 逐渐趋向 $2AP_s$ 值. 式 (1) 中的非铁电极化 I_P 有类似情况. 要在 n 不太小时 I_P 才趋向稳定值^[3]. 这是慢极化效应所造成的. Q_0 和 I_P 随 n 变化的现象也是一种历史记忆效应.

其实图 1 的三角波电压加于样品作测量时, 样品中的极化每周期也反转了两次. n 太大时 $g(U)$ 也会改变. 故本文取 $n=21$ 和 22 的不太小也不太大的值. 这时 Q_0 已接近稳定但 $g(U)$ 未有明显变化.

可见, 研究历史记忆效应要用到 n 和 N 等分立变量. Hilger 提出了连续和分立变量统一分析的纯数学新理论^[10], 并被应用于生命科学^[11]. 生命物质具有历史记忆效应. 这种新数学理论预期也可用于研究无生命物质的历史记忆效应.

5 结论和讨论

代替电滞回线用微分回线描述铁电材料显得更为详尽和确切. 从而在研究铁电疲劳中可将电导, 非铁电极化和纯铁电极化参数的变化分开. 同时还可分别研究两个电极和样品的界面对疲劳的不同贡献. 疲劳是一种历史记忆效应. 在疲劳过程中样品的缺陷分布等高级结构不断变化, 使物性参数不固定. 描述物性的动力学方程也变得和历史有关. 描述历史记忆效应的理论方法有待研究.

参考文献

- [1] Takasu H. *J. Electroceramics*, 2000, **4** (23): 327–338.
- [2] Dawber M, Scott J F. *Applied Physics Letters*, 2000, **76** (8): 1060–1062.
- [3] 沈 韩, 王卫林, 陈 敏, 等 (SHEN Han, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 1603–1608.
- [4] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*, New York: Academic Press, 1971. 204–206.
- [5] Wang G S, Meng X L. *Applied Physics Letters*, 2001, **79** (21): 3476–3478.
- [6] Tagantsev A K, Stolichnov I, Colla E L, et al. *Journal of Applied Physics*, 2001, **90** (3): 1387–1402.
- [7] 李景德, 李智强, 陆夏莲, 等. 物理学报 (Acta Physica Sinica), 2000, **49** (1): 160–163.
- [8] 李景德, 沈 韩, 陈 敏. 电介质理论. 北京: 科学出版社, 2003. 295–306.
- [9] Colla E L, Stolichnov I, Bradely P E, et al. *Applied Physics Letters*, 2003, **82** (10): 1604–1606.
- [10] Hilger S. *Results Math.*, 1990, **18**: 18–56.
- [11] Spedding V. *New Scientist (London)*, 2003, **179** (2404): 28–32.