

# 铌锰锆钛酸铅铁电陶瓷电滞回线的温度和频率响应\*

李宝山 朱志刚 李国荣 殷庆瑞 丁爱丽

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2004 年 5 月 9 日收到, 2004 年 6 月 22 日收到修改稿)

研究了  $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.05}]_2\text{O}_3$  (PMnN-PZT) 铁电陶瓷电滞回线的温度和频率响应, 结果显示在高频和室温条件下测试铁电特性时, 电滞回线呈现“束腰”形状, 而不是通常所看到的方形回线. 在低频和高温条件下测试时才能观察到正常的方形回线. 同时, 诸如矫顽场、极化强度、内偏场这些重要的铁电参数也会随频率和温度发生显著的变化. 剩余极化强度随频率和温度的大幅增长表明“束腰”电滞回线有可能是由于缺陷偶极子引起的. 电滞回线形状与温度和频率存在较强的相关性说明缺陷偶极子存在一特征弛豫时间, 缺陷偶极子反转响应速度由此弛豫时间决定.

关键词: 电滞回线, 氧空位, 频率响应, 温度响应

PACC: 7780F, 6740X

## 1. 引言

我们知道, 对铁电材料施加一反向电场时, 材料内部自发极化会发生转向, 而铁电非挥发性存储器和 DRAM 等铁电器件正是应用了这种极化反转特性存储数据<sup>[1]</sup>. 关于铁电体极化反转特性的研究已经有大量的论文报道. 研究极化反转一般采用测试电滞回线的方法, 从中可得到重要的铁电参数如剩余极化强度( $P_r$ )、自发极化强度( $P_s$ )以及矫顽场( $E_c$ )等. 这些铁电参数和电滞回线形状对杂质掺杂效应非常敏感<sup>[2]</sup>. 对于受主掺杂来说, 引入的氧空位会导致空间电荷的出现, 从而限制畴的运动, 电滞回线会变得细长, 而对于施主掺杂来说, 引入的铅缺位却会使回线成为方形.

在许多铁电材料当中,  $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3]$  (PMnN-PZT) 压电陶瓷具有较高的机械品质因子( $Q_m$ )、平面偶合系数( $k_p$ )和较低的损耗( $\tan\delta$ ), 因此在大功率压电器件诸如超声振子和压电变压器等方面有广阔的应用前景<sup>[3,4]</sup>. PMnN-PZT 压电陶瓷是由在 PZT 中添加 MnO 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  得来, 同时具有“软性”和“硬性”掺杂特征. 我们在研究该系陶瓷的电滞回线时, 发现回线呈现出一种类似于反铁电陶瓷

的那种“束腰”形状, 为了系统研究这种现象, 我们考察了温度和频率对电滞回线的影响, 而这种针对体陶瓷进行的电滞回线研究还是比较少的.

已经有研究者对这种现象展开过讨论, 但是我们首先应排除场致铁电-反铁电相变<sup>[5]</sup>和顺电-铁电相变<sup>[6]</sup>的存在, 因为该体系陶瓷经直流极化后,  $d_{33}$  达到 300 以上. Carl 和 Hardt<sup>[7]</sup>认为这种“束腰”形状与内偏场有关, 并且在 PZT 中观察到经反复极化反转后“束腰”形状消失的现象. Pan 等<sup>[8]</sup>也注意到了这种现象, 并认为是氧空位被注入电极面的电子补偿掉而导致的结果. 有一些研究者认为这种回线钉扎现象可能与缺陷偶极子有关, 缺陷偶极子由氧空位和 B 位掺杂离子组成, 这种缺陷偶极子也称为复合缺陷. 这种复合缺陷会成为电畴运动的钉扎点而使电滞回线呈现“束腰”形状<sup>[9]</sup>, 直流或双向电场极化可诱导铁电畴的退钉扎<sup>[10]</sup>. 当掺杂施主杂质时, 由于不能形成缺陷偶极子, 铁电畴会变得更加容易运动. 而当施主和受主杂质同时添加时, 两种杂质彼此结合在一起, 不产生带电的空位, 电滞回线与没有掺杂任何杂质的材料类似<sup>[11]</sup>.

本文考察了不同温度和频率对相界附近 PMnN-PZT 铁电陶瓷电滞回线的影响, 发现了低频电场的退钉扎作用, 而在以往文献中, 一般认为只有反复

\* 国家高技术研究发展计划(批准号 2001AA325030)和国家基础研究发展规划项目(批准号 2002CB13307)资助的课题.

疲劳畴转和强直流电场极化才能起到退钉扎的目的,并在此基础上解释了缺陷偶极子的钉扎效应。

## 2. 实验步骤

本文的陶瓷组成式为  $Pb[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.95}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.05}]O_3$ ,  $PbO$ ,  $MnCO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  组成物首先在蒸馏水中球磨 18h,然后在氧化铝坩锅中 850℃ 预烧 2h。

经二次球磨的粉料在 200MPa 压力下压成  $\phi 12mm$  2mm 厚的片子,然后在 1220℃ 烧成 1h,为了减少烧结过程中铅的挥发要保持富铅气氛。这些样品随后磨成 0.5mm 厚,双面上电极后,在 740℃ 烧银 20min,测试电滞回线的温度响应时采用 RT66A 的虚地电路模式,由于极化弛豫和极化保持效应,回线一般情况下不闭和。测试频率响应关系时使用 Penny state university(美国)的 Sawyer-Tower 测试电路,用 Nicolet 214 数字示波器记录,在样品上施加一个 40kV/cm 的电场,频率响应范围为 10mHz 到 20Hz 之间。采用 x 射线光电子能谱(Microlab MKII, VG, UK)来分析样品中氧的结合态,高阻仪(KEITHLEY 6517A)测量样品的直流电导率。

## 3. 结果和讨论

电滞回线的频率响应结果示于图 1 和表 1,当所加的测试电场频率为 20 Hz 时,电滞回线呈现“束腰”形状,而随着电场频率的降低,“束腰”程度有所减轻,当频率减小到 10 mHz 时,电滞回线改变为正常的方形,如果这时再提高频率,“束腰”形状又重新出现。从表 1 中可以看出,随着测试电场频率的降低,矫顽场增加了 12%,剩余极化强度提高了 123%,同时,电滞回线的正负矫顽场的算术平均值,即内偏场的数值也随频率的降低减小到零。

表 1 PMnN-PZT 陶瓷铁电参数的频率响应

电场频率/Hz	剩余极化强度 $P_r$ ( $mC/m^2$ )	矫顽场 $E_c$ ( $MV/m$ )	内偏场 $E_i$ ( $MV/m$ )
20	50.9	0.822	0.29
10	55.9	0.849	0.28
1	61.9	0.786	0.18
0.1	87.5	0.826	0.075
0.01	113.7	0.92	0

图 2 所示为 PMnN-PZT 压电陶瓷电滞回线的温度响应,测试温度范围为 0—200℃。RT66A 系统测试电滞回线时由于采用了较快的电脉冲,因此信号的折算频率较高,约在 500Hz。从图 2 可知升温对回线的影响与频降有相似的效果,剩余极化强度随温度的提高大幅提高,当测试温度到达 200℃,出现正常的方形回线。

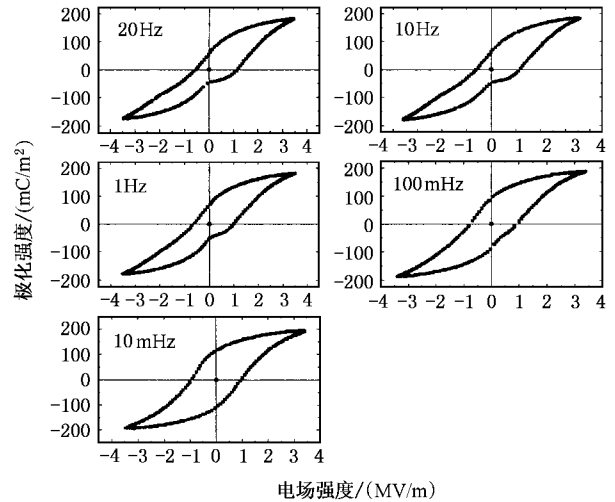


图 1 PMnN-PZT 陶瓷电滞回线的频率响应(室温测试)

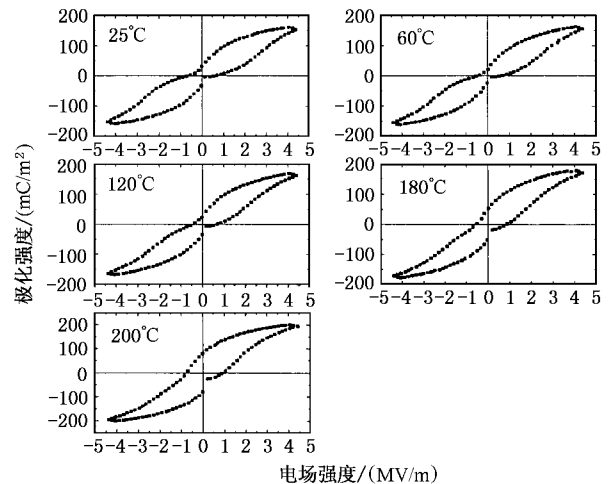


图 2 PMnN-PZT 陶瓷电滞回线的温度响应(500 Hz)

从图 1 和图 2 示出的高温和低频下出现方形回线以及相反条件下出现“束腰”回线可以看出,这种“束腰”现象可能与陶瓷中的带电缺陷有关,而与压电陶瓷中的内应力无关,因为内应力的作用效果一般不随频率变化。很有可能是铁电畴间的带电缺陷

钉扎诱导出了非饱和的回线,图 1 和图 2 中的类似趋势表明高温和低频下发生了退钉扎过程,因此,如果从能量的角度来看,可以认为此缺陷有一个能量阈值,从外场所获得的能量达到此阈值时,外场能包括热激励和低频极化会引发缺陷态的改变;“束腰”现象就会消失.对于  $\text{PMnN-PZT}$  陶瓷来说,  $x$  摩尔两价  $\text{Mn}$  离子和  $2x$  摩尔 5 价  $\text{Nb}$  离子取代 4 价的  $\text{Ti}$  或  $\text{Zr}$  位,从电价平衡角度来讲产生了等量的氧空位和铅空位<sup>[12]</sup>,我们都知道,  $A$  位空位使畴更容易运动,而氧空位却被吸附于畴壁上,钉扎  $90^\circ$  畴的转向,同时提高材料的机械品质因子  $(Q_m)$ <sup>[13,14]</sup>,而该体系陶瓷的  $Q_m$  值高达 1300,说明  $A$  位空位并没有完全补偿掉氧空位,同时,也有理由认为  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{Pb}$  空位依靠库仑吸引力缔和的复合缺陷  $\text{NB}_{\text{Ti}} \cdot \text{V}''_{\text{Pb}}$  没有起主要作用<sup>[15]</sup>.从图 3 所示的  $\text{O}1s$  的 XPS 能谱上也可以说明大量氧空位的存在,  $529.4\text{eV}$  处对应于晶格中的氧结合能,而  $531.2\text{eV}$  对应于氧离子的不饱和态,也就是  $(-2+x)$  价,而后者往往是氧空位的来源<sup>[16]</sup>.可以这样设想,带电的氧空位和受主离子相结合,并被吸附于畴壁间,充当  $90^\circ$  畴转向的钉扎点,因此“束腰”回线的起因可以解释为缺陷偶极子的钉扎作用.  $\text{PMnN-PZT}$  陶瓷的“硬性”(高  $Q_m$ ) 特征和  $\text{O}1s$  能谱高结合能峰的出现说明有过剩氧空位的存在,这就对 Atkin 和 Fulrath<sup>[11]</sup> 提出的氧空位和铅空位相互补偿观点提出质疑,这可能从另一侧面说明由氧空位引发的缺陷偶极子更倾向于一种弹性偶极子,它所产生的效应不会简单被电子补偿掉.既然作为一种弹性偶极子,就可能具有“力学兼容性”条件.文献[17]中认为缺陷不存在“力学兼容性”条件,而 Arlt 和 Neumann<sup>[18]</sup> 却认为这种缺陷偶极子有可能如  $\alpha\text{-Fe}$  中的定向定向弛豫那样,存在力学择优取向.

在晶体中,缺陷偶极矩可以定性定义为

$$\Delta\mu = \Delta\mu_d + \sum q_i \Delta x_i, \quad (1)$$

其中  $\Delta\mu_d$  为缺陷偶极矩变化,  $\Delta x_i$  为缺陷使晶格电荷  $q_i$  产生的位移.如果缺陷偶极矩取向一致,且忽略它们之间的相互作用,则宏观极化的改变为

$$\Delta P = N \Delta\mu, \quad (2)$$

其中  $N$  为缺陷浓度,根据晶体的内能公式<sup>[17]</sup>,由缺陷导致的等效场为

$$E_d = \Delta P / \epsilon \epsilon_0, \quad (3)$$

其中  $\epsilon_0$  是真空介电常数,  $\epsilon$  为理想无缺陷晶体的介电常数,因此由缺陷引发的等效场就像在理想晶体

上外加一个电场一样,可以设想在陶瓷中,缺陷引发的效果与此类似.

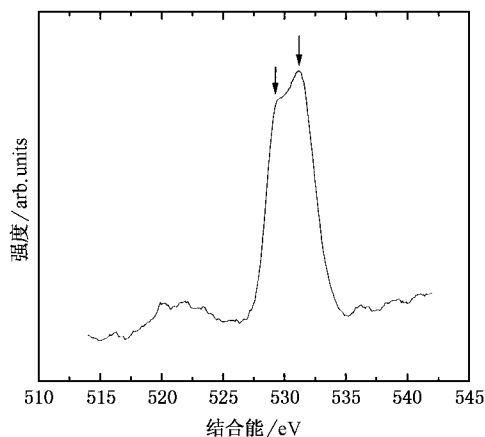


图 3  $\text{PMnN-PZT}$  陶瓷中  $\text{O}1s$  的 x 射线光电子能谱

我们可以这样认为,氧空位在六个可能的位置调整自己的取向,处于与自发极化强度垂直的四个方向上,能态是四重兼并并且处于高能态<sup>[18]</sup>,介电能和弹性能的平衡使适合的取向应为平行或反平行与自发极化方向,而对于  $\text{PMnN-PZT}$  陶瓷来说,如表 1 所示,矫顽场在退钉扎状态下的增加预示着偶极子在低场下的取向应为平行于自发极化方向.按照文献[18]的观点,内偏场可以解释为缺陷偶极子两种取向状态的能量差异,因此,退钉扎的过程可以看作缺陷偶极子的湮没或者缺陷偶极子随外电场的完全反转.

最近,有研究者针对疲劳过程中缺陷偶极子的退钉扎过程展开过一些研究,Lente 和 Eiras<sup>[19,20]</sup> 认为当缺陷偶极子与正常铁电畴的取向由平行转变为垂直时,它们之间的相互作用消失,矫顽场也回复到无缺陷状态. Kohli 等<sup>[10]</sup> 推测退钉扎过程可能由于缺陷偶极子随畴壁的多次反转,造成缺陷态的重新分布,而导致了退钉扎.显然,对我们的实验来说,情况并非如此,首先,实验中没有铁电畴的多次反复转向,其次,更换频率时,不饱和的回线可重复出现,说明缺陷偶极子重新恢复活力.因此,本文中的退钉扎过程应视为瞬态过程,与疲劳过程中缺陷偶极子分布形态的改变没有关系,而如果把退钉扎过程认为是缺陷偶极子的湮没,就难以解释高频下束腰回线的重新出现.我们知道,缺陷偶极子随电场的反转实际上是氧空位的反转,氧空位是尺寸较大的缺陷,因此其反转难以在短时间内完成<sup>[21]</sup>,所以有可能存在一特征弛豫时间  $\tau_{th}$ ,控制氧空位的重定向,

而不同外场条件会影响  $\tau_{th}$  的大小,比如,高温下,氧空位更容易移动, $\tau_{th}$ 减小,既是在较高频(500 Hz)电场下缺陷偶极子也能跟上正常偶极子的运动,而在低频电场下,长时间的电场定向也使缺陷偶极子实现了完全反转.在这里,我们计算了 PMnN-PZT 陶瓷在高温下的电导激活能.按照 Arrhenius 公式  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ ,图 4 所示为电导率随温度的变化,在高于 370℃ 时,对电导率的拟和可得出激活能为 1.13eV,这是大家公认的氧空位参与电导的激活能数值<sup>[22]</sup>.因此,可以推断有可能氧空位在三个不同的温度段经历不同的状态,0—200℃ 为氧空位的慢响应阶段,此时,缺陷偶极子的缓慢重定向钉扎正常的畴转,出现“束腰”回线;200℃—370℃ 为快响应阶段,缺陷偶极子快速转向,与正常偶极子的反转保持同步,电滞回线呈正常形态;高于 370℃ 时,氧空位开始参与电导,此时缺陷偶极子开始湮没.

## 4. 结 论

本文从分析 PMnN-PZT 铁电陶瓷电滞回线的温度和频率响应入手,目的在于研究导致电滞回线异

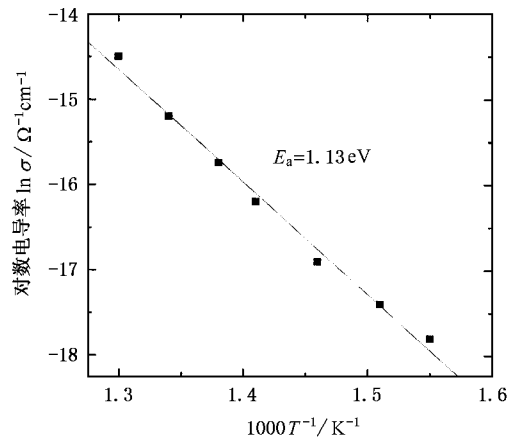


图 4 高温电导激活能的 Arrhenius 拟和

常的真正原因.结果发现,缺陷偶极子的慢响应过程阻止了正常畴转,从而导致不饱和回线的出现.对于 PMnN-PZT 铁电陶瓷来说,施主和受主杂质尽管产生相等的 A-空位和氧空位,但相互的影响并没有完全抵消.缺陷偶极子在正常情况下,与自发极化方向保持一致,钉扎正常偶极子的转向,而退钉扎过程实际是正常偶极子和缺陷偶极子的一致反转.

- [ 1 ] Scott J F and Paz De Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
- [ 2 ] Jiang Q Y, Subbarao E C and Cross L E 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 7433
- [ 3 ] Osamu I, Kaoru S and Yoichi M 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5531
- [ 4 ] Tomoaki F, Hiroshi S and Masatoshi A 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 3596
- [ 5 ] Shirane G, Sawaguchi E and Takagi Y 1951 *J. Phys. Soc. Jpn.* **6** 333
- [ 6 ] McQuarrie M 1955 *J. Am. Ceram. Soc.* **38** 444
- [ 7 ] Carl K and Hardtl K H 1978 *Ferroelectrics* **17** 473
- [ 8 ] Pan M J, Park S E, Park C W, Markowski K A, Yoshikawa S and Randall C A 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 2971
- [ 9 ] Takahashi S 1982 *Ferroelectrics* **41** 143
- [ 10 ] Kohli M, Murali P and Setter N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3217
- [ 11 ] Atkin R B and Fulrath R M 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 265
- [ 12 ] Chu B J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2012 (in Chinese) [ 初宝进 等 2001 物理学报 **50** 2012 ]
- [ 13 ] Yoon S J, Joshi A and Uchino K 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 1035
- [ 14 ] Kim J S, Kim S J, Kim H G, Lee D C and Uchino K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 1433
- [ 15 ] Tang C Q and Yu L H 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1220 (in Chinese) [ 唐超群、喻力华 1996 物理学报 **45** 1220 ]
- [ 16 ] Jovalekić Ć, Pavlović M, Osmokrovic P and Atanasoska L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1051
- [ 17 ] Yin Z W 2003 *Physical Principles of the Dielectric* (Beijing: Science press) 396 (in Chinese) [ 殷之文 2003 电介质物理学(北京:科学出版社)第 396 页 ]
- [ 18 ] Arlt G and Neumann H 1988 *Ferroelectrics* **87** 109
- [ 19 ] Lente M H and Eiras J A 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2112
- [ 20 ] Lente M H and Eiras J A 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5093
- [ 21 ] Li Z Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2477 (in Chinese) [ 李智强 等 2001 物理学报 **50** 2477 ]
- [ 22 ] Chan N H, Sharma R K, Smyth D M 1982 *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (3) 167

# Frequency and temperature dependence of the hysteresis loop in PMnN-PZT ceramics \*

Li Bao-Shan Zhu Zhi-Gang Li Guo-Rong Yin Qing-Rui Ding Ai-Li

( State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine-microstructure , Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China )

( Received 9 May 2004 ; revised manuscript received 22 June 2004 )

## Abstract

The frequency and temperature dependence of the hysteresis loops in  $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]_{0.95}\text{O}_3$  (PMnN-PZT) ceramics have been investigated. It has been demonstrated that the polarization-field hysteresis curves show “pinched” shapes instead of the normal square-like P-E loops when tested at room temperature or higher frequency. While at 200 °C or lower frequency, normal square-like loops are observed. In the meantime, important ferroelectric features such as coercive field, polarization and internal bias field are strongly frequency or temperature dependent. High increase of the remnant polarization ( $P_r$ ) reveals that there may be defect dipoles that induce the unsaturated hysteresis loop. The close relations between the P-E loops and the applied frequencies or temperatures indicate that there exists a typical relaxation time associated with reorientation of the defect dipoles.

**Keywords :** P-E curves , oxygen vacancies , frequency dependence , temperature dependence

**PACC :** 7780F , 6740X

\* Project supported by the State Key Development for Basic Research of China ( Grant No. 2002CB13307 ) and the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2001AA325030 ).