

铁电体中偶极子的滞后对剩余极化的影响

曹万强 刘培朝 陈勇 潘瑞琨 祁亚军

Effect of hysteresis of dipole on remnant polarization in ferroelectrics

Cao Wan-Qiang Liu Pei-Zhao Chen Yong Pan Rui-Kun Qi Ya-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 137701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.137701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.137701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

直流老化对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能的影响

Effect of direct current degradation on dielectric property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic

物理学报.2015, 64(12): 127701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127701>

空位对纤锌矿型 AlN 自发极化影响的最大局域化 Wannier 函数方法研究

Influence of vacancy on spontaneous polarization of wurtzite AlN : a maximally localized Wannierfunction study

物理学报.2014, 63(16): 167701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167701>

球形无规键无规场模型研究弛豫铁电体极化效应

Research on polarization effect for relaxor ferroelectrics by spherical random bond-random field model

物理学报.2014, 63(4): 047701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047701>

铁电相变中极化与介电性的随机场效应

Random field effect of polarization and dielectric permittivity in ferroelectric transitions

物理学报.2013, 62(12): 127701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127701>

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷松弛损耗机理研究

Investigation on relaxation loss mechanism of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic

物理学报.2013, 62(8): 087702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087702>

铁电体中偶极子的滞后对剩余极化的影响*

曹万强¹⁾²⁾ 刘培朝¹⁾²⁾ 陈勇^{1)†} 潘瑞琨¹⁾²⁾ 祁亚军¹⁾²⁾

1) (有机化工新材料湖北省协同创新中心, 湖北大学物理与电子科学学院, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062)

2) (湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2016年3月14日收到; 2016年5月10日收到修改稿)

铁电体的剩余极化强度随温度降低而下降的特性引起了人们对铁电体存储数据失效的担心. 运用铁电体的唯象理论和偶极子对交变电场的响应, 提出了在电滞回线测量中偶极子的滞后冷冻效应模型, 对极化的低温退化现象做了合理解释: 温度下降导致吉布斯自由能势垒增大, 致使偶极子对交变电场的响应时间延长. 引入响应的滞后因子发现, 极化强度随温度降低会出现峰值, 在低温下降直至为零, 可用偶极子的滞后与冻结效应描述. 详细研究结果表明: 因材料组份变化导致热力学参量的变化是重要因素: 铁电-顺电相变中软模系数的增大会导致剩余极化峰移向高温; 铁电性的增强, 温度极化系数的增大和耐压强度或饱和电场的增强均会抑制滞后效应, 从而使低温滞后效应移向低温. 运用导出的公式数值模拟 BaTiO₃/BiScO₃ 复合陶瓷剩余极化强度的实验结果发现, BiScO₃ 含量的增加, 使居里温度略有减小, 但导致了软模系数较大幅度的增加, 其结果是使偶极子的滞后效应发生在较高的温度. 软模系数与铁电体的极化特性、铁电性、介电性和力学性均密切相关. 研究结论表明: 在低温下铁电体的铁电性没有失效, 偶极子的低温冻结效应更有利于铁电体长久地保存数据.

关键词: 铁电, 极化强度, 低温退化

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Gm

DOI: 10.7498/aps.65.137701

1 引言

目前, 在铁电体的基本性质方面, 人们最关注的是铁电体低温极化退化现象, 或称弛豫再入, 即温度降低, 测量得到的极化强度下降^[1,2]. 而铁电体的低温极化退化现象最早在 BaTiO₃-BiScO₃ 固溶体中得到系统研究^[3-5], 并在充满型钨青铜铁电体中表现得更为普遍^[6,7]. 这种现象最先源自对铁磁自旋玻璃态动力学过程的描述^[8-11], 磁化强度于自旋玻璃点以下趋于下降, 铁磁态重新向无序相转化. 铁电体中这种现象的出现使人们担心铁电性能在低温下的失效, 担心铁电存储器的应用是否会受到温度的影响. 这种行为是否会扩展到高温区域, 在哪些材料中最容易出现等等一系列的应用问题. 由于铁电相变理论得到的结论是: 低于相变

温度, 极化强度随温度的降低而增大. 而上述现象与铁电相变理论刚好相反, 人们迫切需要知道理论与实验是否产生了矛盾. 因此, 了解产生铁电极化退化现象对基础理论和相关应用具有极其重要的意义.

用铁电体的唯象理论探讨低温极化强度与结构的关系和低温对电场极化的影响是基本的出发点, 对理解铁电极化退化现象有重要的意义^[12]. 忽略各种外场对铁电体产生的相关效应^[13], 本文以铁电体二级相变的唯象理论为基础, 结合结构变化与极化强度的关系, 从电场与极化的角度分析了影响电滞回线的各种因素. 引入冻结效应: 低于吉布斯自由能势垒的偶极子及其畴将被冻结不能随电场转动, 发现实验上测量得到的极化强度并非铁电体固有的极化强度, 并以此解释了实验测量的各种

* 国家自然科学基金 (批准号: 51202063, 51272072, 51472078) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenrong@hubu.edu.cn

电滞回线的结果.

2 二级铁电相变的电滞回线原理

二级相应铁电体的各种物理现象均可用德文里希-朗道的唯象理论描述,即用吉布斯自由能 G_1 解释各种基本规律,在电场作用下的基本规律是^[14]:

$$G_1(E) = G_{10} + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_C)P^2(E) + \frac{1}{4}\beta P^4(E) - P(E)E, \quad (1)$$

其中, G_{10} 为常数, α_0 和 β 为正实数, T_C 是居里温度, P 是铁电体固有的极化强度变量. 包含 α_0 的温度相关项反映了铁电模在相变点的软化,因而可认为 α_0 是软模系数. 在温度低于居里温度的铁电相,零电场时极化强度 $P(0)$ 与温度 T 的关系为 $P^2(0) = \alpha_0(T_C - T)/\beta$. 两个温度差与极化强度关系中包含了比例系数 α_0/β , 可被视为温度极化系数. α_0 和 β 均为铁电材料与掺杂密切相关的热力学系数,它们决定了铁电材料的介电性和铁电性. 在电场作用下极化强度的温度关系为

$$E = \alpha_0(T - T_C)P(E) + \beta P^3(E) = \beta P(E) (P^2(E) - P^2(0)). \quad (2)$$

磁性材料中常用 Ising 模型描述磁性极化,且此结论与实验结果相符. 将其用于电场的作用,可以用玻尔兹曼分布导出为^[15]

$$P_t(E) = P(E) \tanh[\mu(E \pm E_C)/kT], \quad (3)$$

其中, $P_t(E)$ 表示正负电场方向偶极子产生的极化强度之差,即电滞回线的测量值. μ 为偶极矩, $P = \mu n_0$, n_0 为可转动偶极子的密度. 当偶极子间发生耦合形成铁电畴时,会降低能量,平均场的结果为^[15]

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} P_i P_j = -J_0 \frac{z P^2}{2}, \quad (4)$$

J_0 表示平均任意两个偶极子的交换耦合能,铁电体为正,反铁电体为负;下标 j 表示偶极子, i 为 j 的配位偶极子, z 为配位数. 该耦合的能量使系统的自由能下降了 $J_0 z P^2/2$.

铁电体产生矫顽场的原因是存在由偶极子耦合的畴. 畴的产生会降低系统能量,处于能量更低的平衡态. 但同时也导致了电场反转时,需要更多

的能量或更大的电场才能使偶极子再转向,这种更多的能量对应着更大的矫顽场. 由电场作用下的哈密顿量 $H = H_0 - \mu E$, 利用对偶极矩的对角化统计平均,可以得到:

$$P_t(E) = P(E) \tanh[P(E)(E \pm J_0 z P(E))/n_0 kT]. \quad (5)$$

当偶极子的转向发生滞后时, $P_t(E)$ 也会相应变化. 偶极子的耦合产生了矫顽场 E_C , 若 E_C 为零,偶极子的耦合消失,则材料失去了铁电性. 因此, $J_0 z$ 是与材料组成和结构相关的量,其值越大,电滞回线越宽,铁电性越强,因而可以认为 $J_0 z$ 是偶极子的耦合系数.

3 低温极化退化机理

基于电滞回线的基本理论,可以利用偶极子转向的滞后效应导出低温极化的退化机理. 由于偶极子的转向能力与偶极子的弛豫时间有关,且高温时弛豫时间足够短,基本能够响应电场的变化,滞后效应可忽略. 但当温度降低到一定程度则会导致偶极子弛豫时间 τ_d 的增大,滞后效应不可忽略. 根据热力学原理,铁电体系统的平衡及偶极子的转向势垒由弹性吉布斯自由能确定,势垒高度为(1)式中谷底与峰的差值. 在外加电场的条件下,由(1)式和(2)式可以导出势垒 ΔG_1 为

$$\Delta G_1 = \frac{3}{4}\beta P^4(E) - \frac{1}{2}\beta P^2(0)P^2(E). \quad (6)$$

相应的极化强度为 $P(E)$ 时,可以导出弛豫时间与温度的关系:

$$\tau_d = \tau_{d0} \exp\left(\frac{\Delta G_1}{k_0 T}\right) = \tau_{d0} \exp\left[\frac{3\beta P^4(E) - 2\beta P^2(0)P^2(E)}{4k_0 T}\right], \quad (7a)$$

当 $E = 0$ 时,因 $P(E) = P(0)$, 利用剩余极化强度的公式,弛豫时间变为

$$\tau_d = \tau_{d0} \exp\left[\frac{\alpha_0^2(T_C - T)^2}{4k_0 T}\right]. \quad (7b)$$

根据一阶系统响应理论,当响应函数为指数形式时,偶极子的响应为 $1/(1 + i\omega\tau_d)$, 其衰减幅度为^[16]

$$Y(\omega) = 1/\sqrt{1 + (\omega\tau_d)^2}, \quad (8)$$

ω 是测量频率. 产生的滞后为 $P(E)Y(\omega)$. 含偶极子滞后的电滞回线为

$$P_t(E) = P(E)Y(\omega) \tanh \left[\frac{P(E)(E \pm J_0 z P(E))}{n_0 k T} \right]. \quad (9)$$

电场对极化强度的感应作用是瞬时完成的, 对转向的偶极子是具弛豫作用的, 因此在 (9) 式中仅转向部分含有滞后函数.

4 结果与讨论

由于剩余极化 P_r 和自发极化 P_s 分别是在零电场和饱和电场外延的偶极子转向极化, 且上述两个极化值均与外加电场最大值 E_m 相关, 利用 (9) 式分别导出:

$$P_r = P(0)Y(\omega) \tanh[P(0)E_m/(n_0 k T)] \cdot \tanh [J_0 z P^2(0)Y(\omega)/(n_0 k T)], \quad (10a)$$

$$P_s(E_m) = P(E_m)Y(\omega) \tanh[P(0)E_m/(n_0 k T)] \cdot \tanh [J_0 z P^2(E_m)/(n_0 k T)]. \quad (10b)$$

(10a) 式和 (10b) 式分别为外加最大电场 E_m 时, 电滞回线的剩余极化强度和自发极化强度.

利用上述公式开发出了计算电滞回线和剩余极化的软件, 通过改变参量数值得到如下若干结论:

频率对电滞回线的影响如图 1 所示.

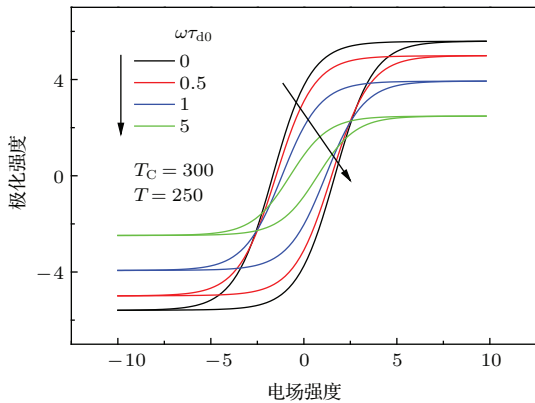


图 1 (网刊彩色) 滞后效应中频率对电滞回线的影响 (设 $\alpha_0^2/4k_0 = 10^{-3}$), 箭头表示频率的增加
Fig. 1. (color online) Influence of frequency on hysteresis loops in hysteresis effect (assumed: $\alpha_0^2/4k_0 = 10^{-3}$). The arrow indicates increase in frequency.

图 1 的结果显示: 频率增加使剩余极化强度和矫顽场均减小. 图 2 给出了温度和频率变化对滞后回线变化的具体函数关系.

图 2 (a) 显示了频率增加会降低剩余极化强度, 并使其峰值适当移向高温; 图 2 (b) 显示的滞后函数表明: 频率增加会使滞后效应更加明显. 由于偶极子间的耦合系数会导致极化强度温度特性的改变, 用数值法对公式 (10a) 进行了拟合, 结果如图 3 所示.

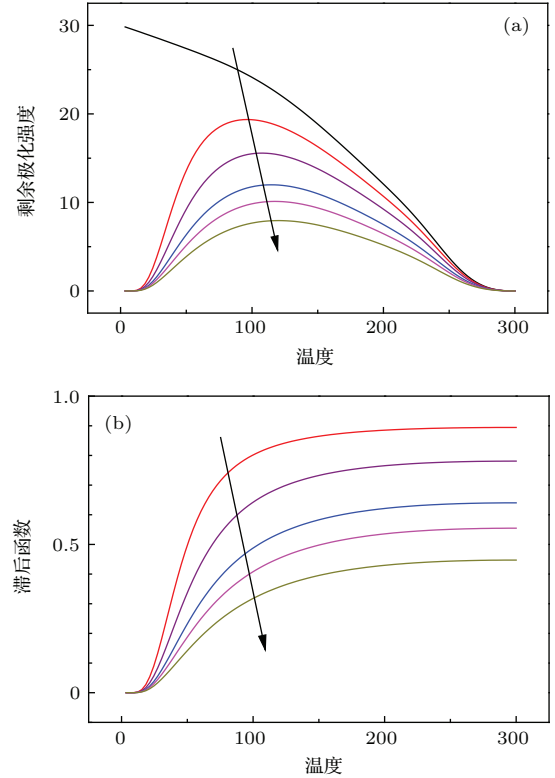


图 2 (网刊彩色) 频率对滞后效应的影响: (a) 剩余极化强度随频率和温度的变化关系; (b) 滞后函数; 居里温度设定为 300; 图中的箭头表示频率增加
Fig. 2. (color online) Influence of frequency on hysteresis effect: (a) Relationship between remnant polarization and frequency as well as temperature; (b) hysteresis functions with frequency; T_C : 300. The arrow indicates increase in frequency.

因耦合系数与矫顽场成正比关系, 耦合强度越大电滞回线越宽, 如图 3 插图 (a) 所示; 另外, 温度的极化系数 (α_0/β) 越大, 电滞回线越接近方形, 如图 3 插图 (b) 所示. 由于剩余极化强度的平方与温度极化系数接近正比关系, 因而温度极化系数越大, 剩余极化强度也越大. 温度极化系数也可被视为硬性和软性铁电体的判断依据; 若温度极化系数较小时, 电滞回线为倾斜的细条状, 是软性铁电体. 图 3 的结果说明: 强耦合及较硬的铁电体会有较大的剩余极化.

图 4 给出了 (1) 式中两个热力学参量对偶极子滞后效应的影响. 当 α_0 不变时, β 对峰的温度影响

不大,但对峰值影响较大; β 越小, 剩余极化强度越大; 当 β 不变时, α_0 增大会导致滞后效应移向高温, 剩余极化强度的峰值基本不变; α_0/β 不变时, 为上述两者的综合效应: α_0 的增大使峰右移, β 的增大使峰值减小. 图中曲线在低温接近于 0 的拐点可以认为是偶极子的冻结温度. α_0 较大时冻结温度较高, 即较强的软模效应会提高冻结温度.

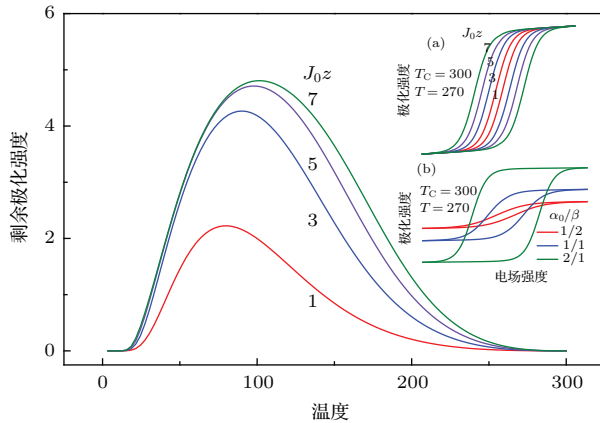


图 3 (网刊彩色) 偶极子的耦合系数 (J_0z) 与矫顽场和剩余极化的温度关系 (居里温度设为 300, 耦合系数分别为 1, 3, 5, 7)
 Fig. 3. (color online) Relationship between coupling coefficient of dipole (J_0z) and coercive field as well as remnant polarization ($T_C = 300$; coupling coefficient: 1, 3, 5, 7, respectively).

在低于铁电材料的击穿场强下测试电滞回线, 一个周期内所施加电场的峰值 E_m 会影响电滞回线的剩余极化和矫顽场, 其关系包含在 (10a) 式中. 固定铁电材料的热力学参量和其他测试参量, 当 E_m 增大时, 剩余极化显示出如图 5 所示的规律, 其峰值并不是固定在一个温度不变, 而是随电场的增加移向高温, 且导致了更高的剩余极化强度. 此现象在测试时经常见到, 外加电场增大, 回线的矫顽场增大. 从另外一个角度也说明了材料的击穿场强会影响其退化性能; 击穿场强越大, 剩余极化也越大, 材料的适用范围也越宽.

用 (10a) 式对图 6 所示的实验结果进行拟合得到的参数见表 1, 其主要变化规律是: 随 BiScO_3 比例的增加, α_0 从 1.00 不断增大至 2.75; 尽管剩余极化的峰值变化较大, 但拟合的居里温度 T_C 却在 305—320 K 的范围内, 变化不如峰的移动明显; 3 条曲线的 β 在 2.0—2.3 之间变化, 但其中的 70/30 的样品有较高的电场承受能力及较低的 β 值, 两者均使极化峰上移. 耦合系数 (coupling coefficient) 体现了材料的铁电性强弱, BiScO_3 掺杂到 BaTiO_3

后, 总体趋势是使铁电性减弱. 上述拟合结果说明, 如果掺杂会引起离子振动项 (α_0) 增大, 则弛豫再入现象会出现在较高的温度. 在材料的制备过程中, 由于实际掺杂的非均匀性, 以及实际制备的铁电体还有其他因素影响铁电性, 会使高低两侧出现偏离情况. 由于 α_0 的变化会引起铁电体介电性和热释电性的变化, 因而上述分析对铁电材料的应用开发方向具有重要的指导作用 [17].

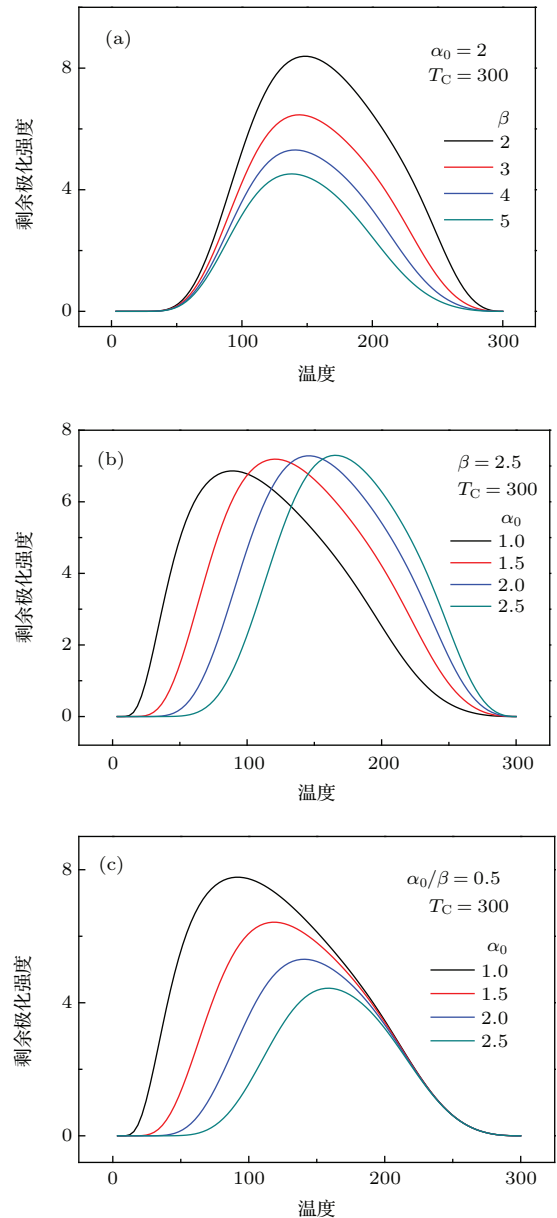


图 4 (网刊彩色) 铁电材料的热力学参量对剩余极化的影响 (a) α_0 不变时 β 的影响; (b) β 不变时 α_0 的影响; (c) 温度极化系数 α_0/β 不变时 α_0 的影响
 Fig. 4. (color online) Influence of thermodynamic parameters on remnant polarization in ferroelectric materials: (a) Variable β with constant α_0 ; (b) variable α_0 with constant β ; (c) variable α_0 with constant α_0/β .

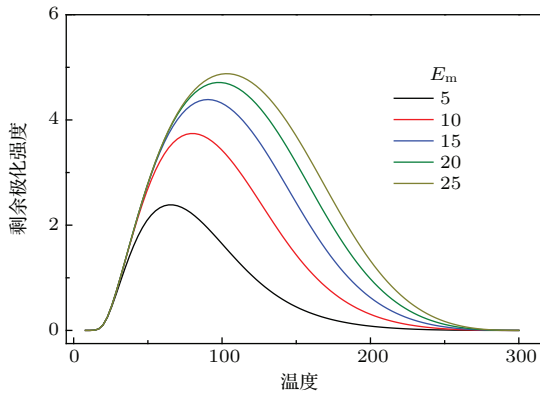


图5 (网刊彩色) 电滞回线测试铁电材料时饱和电场对剩余极化的影响

Fig. 5. (color online) Influence of saturation field on remnant field derived from calculated hysteresis loops.

模型的意义: 铁电体的低温滞后效应是其内部的偶极子因温度变化对外加电场的表现, 施加较大的电场可以克服其矫顽场, 使局部极化按照电场的方向取向, 用于数据存储. 当温度降低至某个冻结温度以下, 真实的偶极子的极化并未消失, 所存储的数据会长期保留且不易受外界因素影响. 高居里温度的铁电材料在此类应用中具有优势.

吉布斯自由能的参量同时支配了铁电性、介电性和力学性. 即由于 α_0 和 β 同时也决定了介电特性, 可以通过对铁电体介电常数温度谱的测量判断偶极子的滞后效应. 如 $\alpha_0 = 1/C$, C 是介电常数 ϵ

在顺电相的居里常数, 表示 ϵ 在峰的高温侧随温度降低而向上倾斜程度的大小, 倾斜程度越大则 α_0 越小, 铁电体发生滞后效应的温度也就越低. 在物理意义上, α_0 与 β 不同. 在介电性能方面: α_0 为离子位移极化对介电隔离率的贡献, 而 β 为极化强度对介电隔离率的贡献; 在铁电性能方面, α_0/β 为温度对自发极化强度平方的影响系数, 较低的 β 值会导致较大的介电常数和较大的自发极化强度.

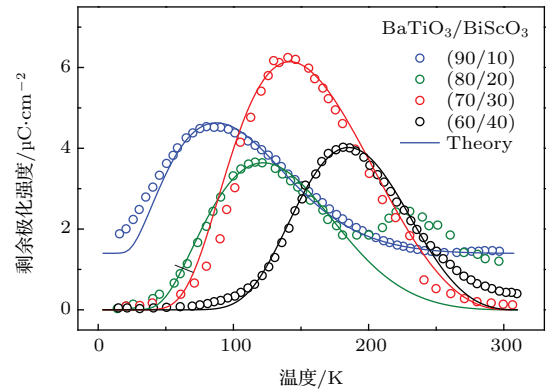


图6 (网刊彩色) 偶极子滞后效应(曲线)与文献[1]报道的BaTiO₃/BiScO₃复合陶瓷极化退化实验结果(空心圆圈)的结果比较

Fig. 6. (color online) Comparison between results of hysteresis effect of dipole (lines) from numerical simulation and experiment result (circles) of BaTiO₃/BiScO₃ compound ceramic reported from Ref. [1].

表1 图6中拟合曲线的参数值

Table 1. Values of parameters of simulated lines in Fig. 6.

| BaTiO ₃ /BiScO ₃ | T_C/K | 场强/ $\mu C \cdot cm^{-2}$ | $n_0 k$ | 耦合系数 | α_0 | β |
|--|---------|---------------------------|-----------|------|------------|---------|
| 90/10 | 320 | 10.0 | 10^{-3} | 5.00 | 1.00 | 2.30 |
| 80/20 | 310 | 12.0 | 10^{-3} | 4.10 | 1.50 | 2.08 |
| 70/30 | 305 | 35.0 | 10^{-3} | 1.00 | 1.78 | 1.45 |
| 60/40 | 310 | 22.0 | 10^{-3} | 2.80 | 2.75 | 2.30 |

5 结 论

运用铁电体的唯象理论和 Ising 模型, 推导出的偶极子的转向极化强度随二阶相变铁电体热力学参量、外加饱和电场、铁电耦合因子和温度的变化关系, 该关系能够很好地描述电滞回线随各种参量的变化规律; 引入偶极子在低温和高频的滞后响应, 导出了二阶相变铁电体的剩余极化强度与温度的关系, 从而提出了偶极子滞后冷冻效应模型: 温

度下降后导致吉布斯自由能势垒顶部和低部差异的增大, 这种变化并不影响与静态性质相关的极化强度的温度关系, 但会影响实际测量时偶极子的响应时间, 因为该能量差为偶极子的转向势垒. 较大的势垒会滞后偶极子的响应时间, 而当测量时间短于响应时间时, 通过引入的滞后因子发现, 极化强度会随温度不断降低直至为零, 表现为偶极子的冻结.

利用模型的数学公式详细讨论了各种参量对

滞后效应的影响. 在外加作用方面, 外加电场频率上升和电场饱和值降低均会降低剩余极化强度; 在材料的性能参数方面, α_0 的增大会使剩余极化峰移向高温, β 的增大会使剩余极化下降; 铁电性的增强, 温度极化系数的增大和耐压强度或饱和电场的增强均会抑制滞后效应, 从而使低温滞后效应移向低温. 拟合 BaTiO₃/BiScO₃ 复合陶瓷剩余极化强度的实验结果发现, 在居里温度变化不大的情况下, 剩余极化强度的峰值相差较大的原因是软模系数的变化所致. 该系数与铁电体的极化特性, 铁电性, 介电性和力学性均密切相差. 研究结论表明: 在低温下铁电体的铁电性没有失效, 偶极子的低温冻结效应更有利于铁电体长久地保存数据. 上述结论打消了人们对铁电体用于数据存储的担心: 铁电体的极化不会因温度的下降而消失, 而是被冻结了. 此效应反而有利于数据存储的长期保留. 此效应也适用于磁性材料, 因而对此现象的解释具有重要意义.

参考文献

- [1] Bharadwaja S S N, Kim J R, Ogihara H, Cross L E, Trolier-McKinstry S, Randall C A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 024106
- [2] Novotná V, Glogarová M, Hamplová V, Kašpar M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9036
- [3] Chao L, Zuo G Y 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 232201
- [4] Ogihara H, Randall C A, Trolier-McKinstry S 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 110
- [5] Bharadwaja S S N, Trolier-McKinstry S, Cross L E, Randall C A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 022906
- [6] Li K, Zhu X L, Liu X Q, Chen X M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 112912
- [7] Li K, Zhu X L, Liu X Q, Chen X M 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 044106
- [8] Sherrington D, Kirkpatrick S 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1792
- [9] Saslow W M, Parker G 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 1074
- [10] Saslow W M 1987 *Phys. Rev. B* **35** 3454
- [11] Jonason K, Mattsson J, Nordblad P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2562
- [12] Cao W Q, Shang X Z 2015 *Ferroelectr. Lett.* **42** 132
- [13] Ai S T, Wang J S, Lu W T 2013 *Ferroelectr. Lett.* **40** 11
- [14] Mitsui T, Tatzaki, Nakamura E 1983 *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p152 (in Chinese) [三井利夫, 达崎达, 中村英二 1983 铁电物理学导论 (北京: 科学出版社) 第 152 页]
- [15] Qu S H, Cao W Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 047701 (in Chinese) [屈少华, 曹万强 2014 物理学报 **63** 047701]
- [16] https://en.wikibooks.org/wiki/Signals_and_Systems/Table_of_Fourier_Transforms [2016.3.13]
- [17] Huang C J, Li K, Wu S Y, Zhu X L, Chen X M 2015 *J. Materiomics* **1** 146

Effect of hysteresis of dipole on remnant polarization in ferroelectrics*

Cao Wan-Qiang¹⁾²⁾ Liu Pei-Zhao¹⁾²⁾ Chen Yong^{1)†} Pan Rui-Kun¹⁾²⁾ Qi Ya-Jun¹⁾²⁾

1) (Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, School of Physics and Electronic Science, Hubei University, Key Laboratory of Ferro and Piezoelectric Materials and Devices of Hubei Province, Wuhan 430062, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 14 March 2016; revised manuscript received 10 May 2016)

Abstract

Decrease in remnant polarization at lower temperature, or low temperature degradation of polarization, in some ferroelectrics has attracted much attention. To investigate the mechanism of the decrease, phenomenological theory of ferroelectrics and the relevant mechanism of dipole in alternating electric field are used to develop a model of hysteresis-frozen effect of dipole in electric hysteresis loop measurement. Within the frame of Landau-Ginzburg-Devonshire theory, Ising model is used to derive the relationship among remnant polarization, coercive field, and saturated polarization strength. Then, two aspects are investigated: response of a dipole and thermodynamic properties of ferroelectric. Response of a dipole in an electric field is often described by relaxation time, on the assumption that Debye equation is satisfied. Potential barrier in the Debye equation is the Gibbs free energy barrier from one ferroelectric state, $+P$, to another ferroelectric state, $-P$. Increase in the Gibbs free energy barrier with temperature decreasing will prolong the relaxation time. As ferroelectrics can be taken as a capacitor, first order response function is used to introduce a hysteresis factor with measuring frequency and relaxation time into the expression of remnant polarization. In the aspect of thermodynamic properties of ferroelectric, the variation of compositions is a significant reason. In numerical simulation based on the derived formula the remnant polarization exhibits a frequency related peak, and shift of the peak depends on some other reasons: the increase of soft-mode coefficient in phase transition shifts the peak towards high temperature; the increases of coercive field, temperature-polarization coefficient (a concept defined in the present paper to indicate increase in polarization with increasing temperature) and saturated electric field shift the peak toward low temperature. Compared with the reported experimental results of BaTiO₃/BiScO₃ compound ceramics, the results show a good coincidence with numerical simulations. The parameter values of numerical simulation indicate that a large shift toward high temperature in peak of remnant polarization with increasing BiScO₃ composition ratio is due to the increase in soft-mode coefficient with only small decrease in the Curie temperature. The soft-mode coefficient and temperature-polarization coefficient are closely related to polarization characteristic, ferroelectric, dielectric and mechanical properties. Therefore, the decrease in remnant polarization at low temperatures, ascribed to the hysteresis of dipole to a constant measuring frequency, may have an influence on changes in various properties, but freezing effect of dipole at low temperature can help ferroelectrics to save data longer.

Keywords: ferroelectric, polarization, low temperature degradation

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Gm

DOI: 10.7498/aps.65.137701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51202063, 51272072, 51472078).

† Corresponding author. E-mail: chenyong@hubu.edu.cn