

37BiScO₃-63PbTiO₃ 铁电陶瓷的极化翻转行为研究*

余 罡 董显林[†] 王根水 陈学锋 曹 菲

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

(2010 年 1 月 18 日收到; 2010 年 8 月 5 日收到修改稿)

在正弦电场 $E = E_0 \sin(2\pi ft)$ 加载下, 通过改变电场 E_0 (5—55 kV/cm) 和频率 f (0.1—100 Hz), 测量了 37BiScO₃-63PbTiO₃ 铁电陶瓷材料的电滞回线. 数据拟合结果表明: 在低电场和高电场阶段, 剩余极化强度 P_r 的对数和矫顽场强 E_c 的对数都与电场强度 E_0 的对数存在线性关系, 而介于高电场与低电场之间则非线性关系存在, 这种三阶段行为有别于现有的两阶段行为. 这可归结于铁电陶瓷在不同的电场作用下铁电极化机理的不同.

关键词: 铁电陶瓷, 极化翻转, 电滞回线

PACC: 7730, 7780, 7780D

1. 引 言

铁电材料中极化翻转行为的研究对于铁电材料应用于各种器件具有重要意义, 特别是对于铁电存储器的设计和开发具有重要的指导作用^[1-7]. 铁电畴在外加周期性电场下如何响应是铁电极化翻转研究中的一个基本问题. 研究表明, 不同测试条件下的电滞回线, 其中所包含的铁电性能参数随电场和频率的变化规律可以揭示出电畴在外加周期性电场下的响应规律^[5-8]. 通常情况下电滞回线的面积代表着一个周期内电畴翻转所消耗的能量^[9], 所以电滞回线的面积 $\langle A \rangle$ 与电场 E_0 、频率 f 的幂函数关系 $\langle A \rangle \propto f^\alpha E_0^\beta$ 在一定程度上能够反映极化翻转过程中电畴对外电场的响应.

已有的研究表明, 在软性和硬性锆钛酸铅 (PZT) 陶瓷^[10,11] 和钛酸钡单晶^[12] 中, 存在着两阶段的电畴翻转行为. 即在低场 ($E_0 < E_c$) 和高场 ($E_0 > E_c$) 条件下 (E_c 为矫顽场强), 软性和硬性 PZT 陶瓷中电滞回线的面积与测试电场和频率存在不同的幂函数关系, 软性 PZT 陶瓷在高场和低场下的幂函数关系分别为 $\langle A \rangle \propto f^{-0.33} E_0^3$ 和 $\langle A \rangle \propto f^{-0.25} E_0^1$, 硬性 PZT 陶瓷为 $\langle A \rangle \propto f^{-0.43} E_0^{3.19}$ 和 $\langle A \rangle \propto f^{-0.28} E_0^{0.89}$. 由此可以看出, 两者拟合的系数在相同电场区间内基本相同, 但在不同的电场条件下, 即使在同一体系内

系数仍相差较大. 这说明点缺陷的改变对电畴的翻转行为影响不大, 电场强度对电畴的翻转起着决定性作用. 另外, 电滞回线的面积可以近似地表示为^[13] $\langle A \rangle \approx 4P_r E_c$, 剩余极化强度 P_r 和矫顽场强 E_c 与电场 E_0 、频率 f 是否也存在着类似的幂函数关系, 尚未见报道. P_r 作为主要的铁电性能参数, 其在外加电场作用下的变化规律在一定程度上也反映出电畴对于外电场的响应. 文献^[14,15] 给出了在外加电场作用下的 70Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30PbTiO₃ 陶瓷材料极化强度、瞬时电流强度与电场加载时间的关系, 随着外加电场强度的增加, 极化强度达到最大值所需时间减小, 瞬时电流强度达到最大值所需时间也减小. 当外加电场强度不同时 ($E_0 < E_c$, $E_0 \approx E_c$ 和 $E_0 > E_c$), 发现极化强度和电流强度达到最大值所需的时间差别较大. Viehland 等^[14,15] 认为, 在这不同的三段电场区间极化翻转行为不同, 它们分别对应着不同的铁电极化机理, 这有别于现有的两阶段的极化翻转行为.

本文主要研究不同频率下 P_r 、 E_c 与 E_0 在三个电场阶段是否存在不同的关系. 通过在不同 E_0 和 f 下测量 37BiScO₃-63PbTiO₃ 铁电陶瓷的电滞回线, 研究 P_r 和 E_c 随外加电场强度的变化规律, 发现在三个电场阶段 $\ln P_r$ 、 $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 之间存在着不同的关系. 同时还发现, 不同阶段 $\ln P_r$ 、 $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 这三者之间线性关系的斜率对外加电场频率的依赖关系

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA03Z106, 2006AA03Z431) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xldong@sunm.shenc.ac.cn

不同,并对此结果作出解释.

2. 实 验

2.1. 样品制备

采用传统的固相法制备 37BiScO₃-63PbTiO₃ 铁电陶瓷,利用 Pb₃O₄ (99.79%), Bi₂O₃ (99.9%), TiO₂ (99.38%) 和 Sc₂O₃ (99.9%) 氧化物粉体作为原料,按照化学计量比配料.用湿式球磨法混合 6 h,球磨介质是蒸馏水,球磨后烘干压块,在空气气氛中合成,合成温度为 750 ℃,保温 6 h.对合成后的原料粉碎后再球磨 24 h,使其粒径较细且分布均匀.烘干后添加粉料质量 7% 的粘结剂聚乙烯醇成型,压成直径为 13 mm,厚度为 2 mm 的圆片.经过 1100 ℃ 高温烧结,保温 90 min,自然冷却到室温.烧制好的陶瓷片最终加工成直径为 5 mm,厚度为 0.5 mm 的圆片.圆片的两端镀银电极,静置一段时间后进行性能测试.

2.2. 分析测试

样品的晶相结构利用日本 Rigaku D/MAX-2550V 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行分析,采用波长 $\lambda = 0.15405$ nm 的 Cu K α 线,步进扫描,工作电压为 40 V,工作电流视样品情况而定.电滞回线利用 aix ACCT TF Analyzer 2000 型铁电测试仪配 Trek Model 663A 型高压电源进行测量.电滞回线的面积可以利用数据处理软件 Origin 计算得到.

3. 结果及讨论

图 1 所示为 $(1-x)$ BiScO₃- x PbTiO₃ ($x = 0.60, 0.63, 0.66$) 陶瓷材料的 XRD 谱,根据该图可以判断陶瓷的相结构随组分的变化.菱方相结构表现为 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 峰分裂而 $\{100\}$ 峰不分裂;对于四方相 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 峰分裂而 $\{111\}$ 峰不分裂;准同型相界组分同时包含两相,所以 $\{100\}$, $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 峰均发生分裂,其中 $x = 0.60$ 的组分为菱方相结构.由此可以判断, $x = 0.66$ 的组分为四方相结构, $x = 0.63$ 的组分为两相共存,即准同型相界.这与文献 [16,17] 中的实验结果一致.

不同测试条件下 37BiScO₃-63PbTiO₃ 陶瓷电滞回线如图 2 所示.从图 2(a) 可以看出,电滞回线测

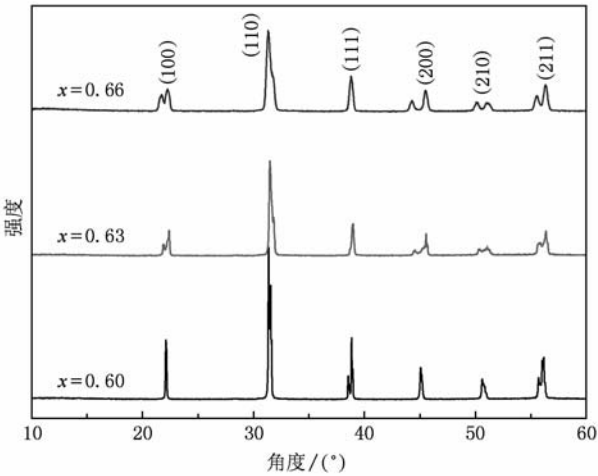


图 1 不同组分的 $(1-x)$ BiScO₃- x PbTiO₃ 陶瓷 XRD 谱

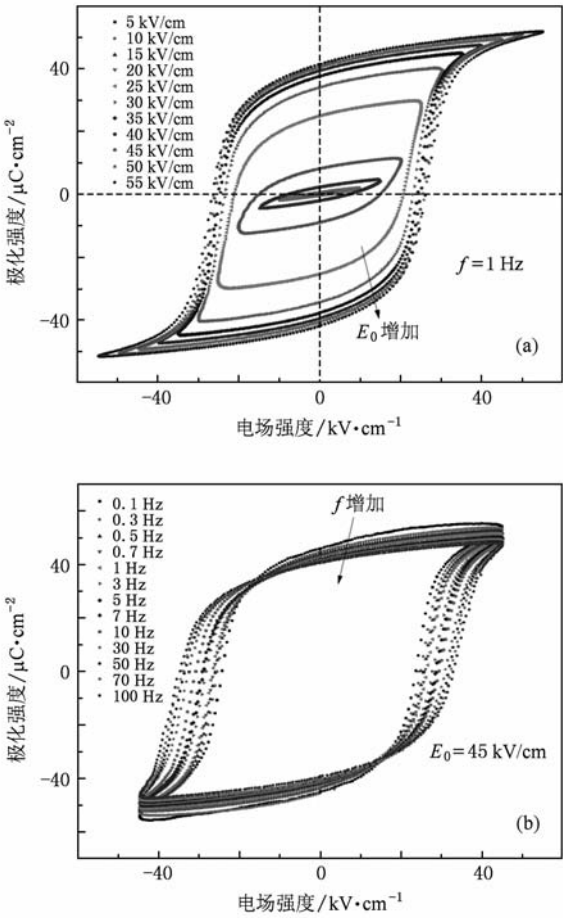


图 2 室温 ($T = 298$ K) 下分别在测试频率和电场强度不变时测得的 37BiScO₃-63PbTiO₃ 陶瓷的电滞回线 (a) 测试频率不变, (b) 测试电场强度不变

试频率不变($f = 1$ Hz),随着 E_0 的增加, P_r 增大,但在不同的电场区间 P_r 增加的速率不同.从图 2(b)

可以看出,当测试的电场强度为 45 kV/cm 时,测试频率 f 从 0.1 Hz 增加到 100 Hz, P_r 随 f 的增加而减小. 为了更好地说明 P_r 随电场强度和频率的变化规律,在每一个测试频率下利用剩余极化强度的对数 $\ln P_r$ 作为纵轴,电场强度的对数 $\ln E_0$ 作为横轴作图,得到 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 的关系曲线.

图 3 给出了测试频率 3 Hz 条件下 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 两者的关系曲线及其微分曲线. 从图 3 可以看出, $\ln P_r$ 随 $\ln E_0$ 增加而增加,然后趋于平稳. 从图 3 还可以看出,微分曲线 $d\ln P_r/d\ln E_0$ 低场阶段变化不大,随着 $\ln E_0$ 增加, $d\ln P_r/d\ln E_0$ 开始增加达到一极大值,然后开始减小,最后在高场阶段趋于平稳. 从微分曲线可以发现,在低场和高场阶段 $\ln P_r$ - $\ln E_0$ 曲线中每个点斜率变化不大,存在着线性关系. 而在中场范围,若 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 存在线性关系,故 $d\ln P_r/d\ln E_0$ 随 $\ln E_0$ 增加应变化不大. 同样,图 4 中给出了测试频率为 3 Hz 条件下 $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 的关系曲线及其微分曲线. 从图 4 可以看出,在低场和高场阶段 $\ln E_c$ - $\ln E_0$ 曲线中每个点斜率变化不大,存在着线性关系. 在中间场阶段斜率下降很快,无线性关系.

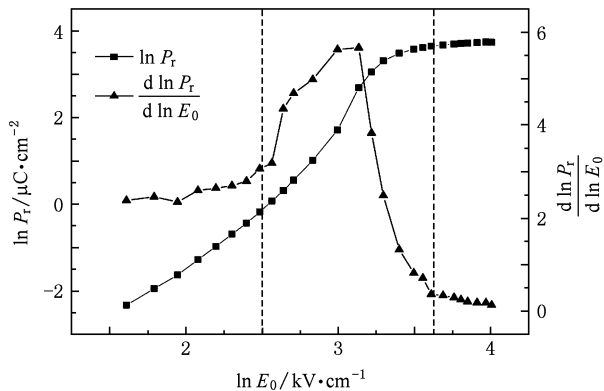


图 3 测试频率为 3 Hz 条件下 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 的关系曲线及其微分曲线

图 5 所示为三个测试频率条件下 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 的线性关系拟合结果. 从图 5 可以看出,在低场和高场阶段, $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 存在着不同的线性关系 $\ln P_r = b + a\ln E_0$,但是第二阶段,不存在线性关系. 当频率 $f = 0.3$ Hz 时,第一阶段和第三阶段中关系曲线的斜率 a 及拟合精度系数 R^2 分别为 $a_1 = 3.08675 \pm 0.05621$, $R^2 = 0.99599$ 和 $a_3 = 0.17956 \pm 0.00219$, $R^2 = 0.96452$. 当 $f = 3$ Hz 时,第一阶段和第三阶段中关系曲线的斜率 a 和拟合精度系数 R^2 分别为 a_1

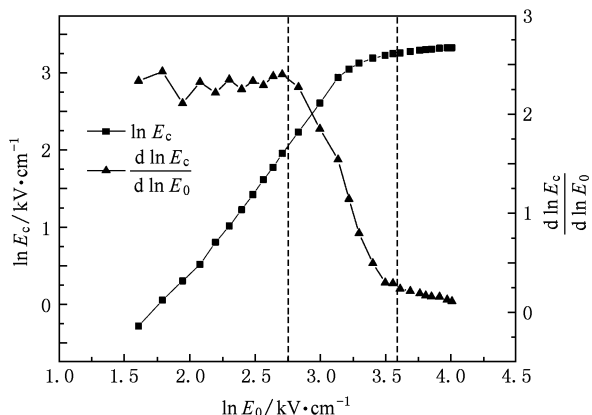


图 4 测试频率为 3 Hz 条件下 $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 的关系曲线及其微分曲线

$= 2.46481 \pm 0.0431$, $R^2 = 0.99543$ 和 $a_3 = 0.20044 \pm 0.0039$, $R^2 = 0.97424$. 当 $f = 30$ Hz 时,第一阶段和第三阶段中关系曲线的斜率 a 和拟合精度系数 R^2 分别为 $a_1 = 2.77477 \pm 0.07233$, $R^2 = 0.99325$ 和 $a_2 = 0.22168 \pm 0.0028$, $R^2 = 0.96573$. 剩余极化是指电场回零时的极化强度,其在一定程度上反映了在此电场强度下能够参与极化翻转并稳定存在的电畴数量. 不同电场阶段 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 不同的关系揭示了在不同电场阶段铁电极化行为的不同. 图 6 给出了三个频率下 $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 的线性关系拟合结果. 当频率 $f = 0.3$ Hz 时,第一阶段和第三阶段中关系曲线的斜率 a 和拟合精度系数 R^2 分别为 $a_1 = 2.48128 \pm 0.06491$, $R^2 = 0.99387$ 和 $a_3 = 0.17302 \pm 0.00899$, $R^2 = 0.97621$. 当 $f = 3$ 和 30 Hz 时,第一阶段和第三阶段中关系曲线的斜率 a 和拟合精度系数 R^2 分别如图 6(b) 和 (c) 所示,其中第三阶段斜率 a_3 都小于第一阶段斜率 a_1 .

图 5 和图 6 中三个频率点不能充分说明各个阶段的关系曲线的斜率随频率增大的变化趋势. 为了更好说明频率与关系曲线斜率之间的关系,对斜率进行归一化处理,选取频率为 0.1 Hz 时作为标准点,每个阶段的所有斜率都除以频率为 0.1 Hz 时对应阶段的关系曲线斜率,即 $a_i/a_{i-1 \text{ Hz}}$ ($i = 1, 2, 3$ 表示三个阶段,例如 $a_{1-0.1 \text{ Hz}}$ 表示频率为 0.1 Hz 时第一阶段的关系曲线斜率),然后用 $a_i/a_{i-1 \text{ Hz}}$ 和 $\ln f$ 作图,结果如图 7 所示. 从图 7(a) 可以看出,第一阶段 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 线性关系的斜率随频率的增加基本上维持在一定数值范围内,可以认为频率对第一阶

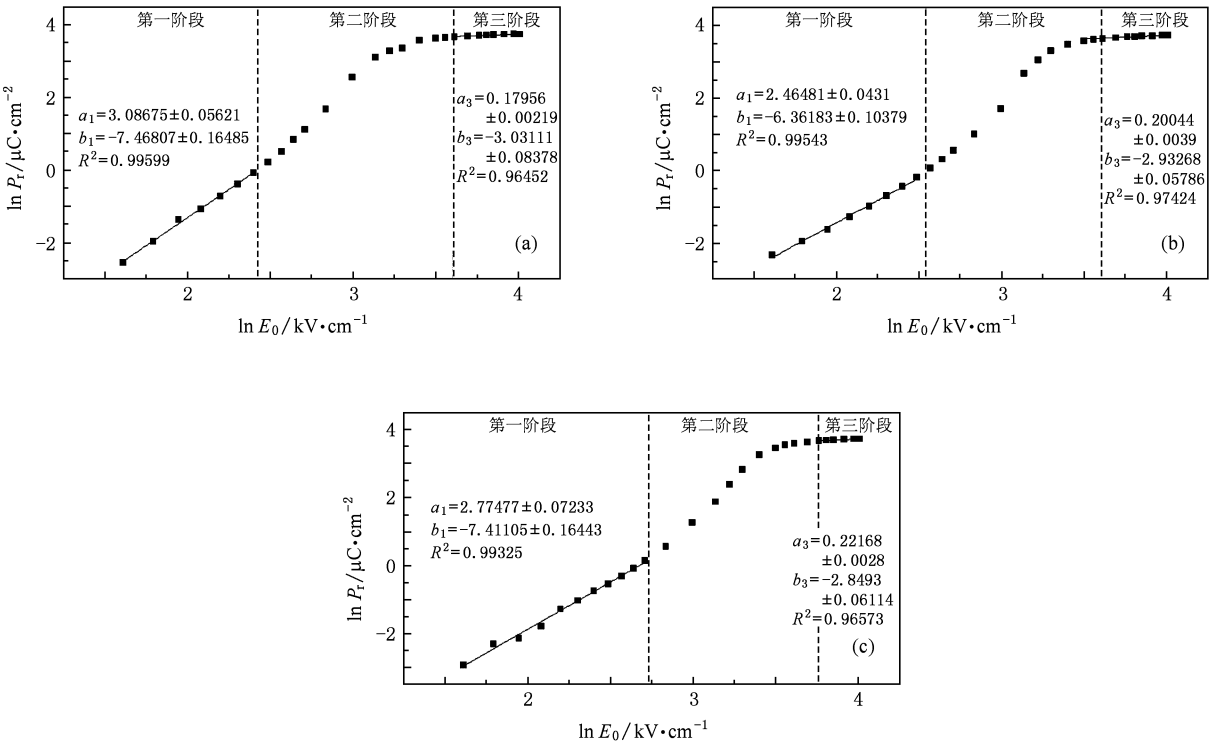


图5 不同测试频率条件下 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 的线性关系拟合结果 $T = 298$ K. (a) $f = 0.3$ Hz, (b) $f = 3$ Hz, (c) $f = 30$ Hz

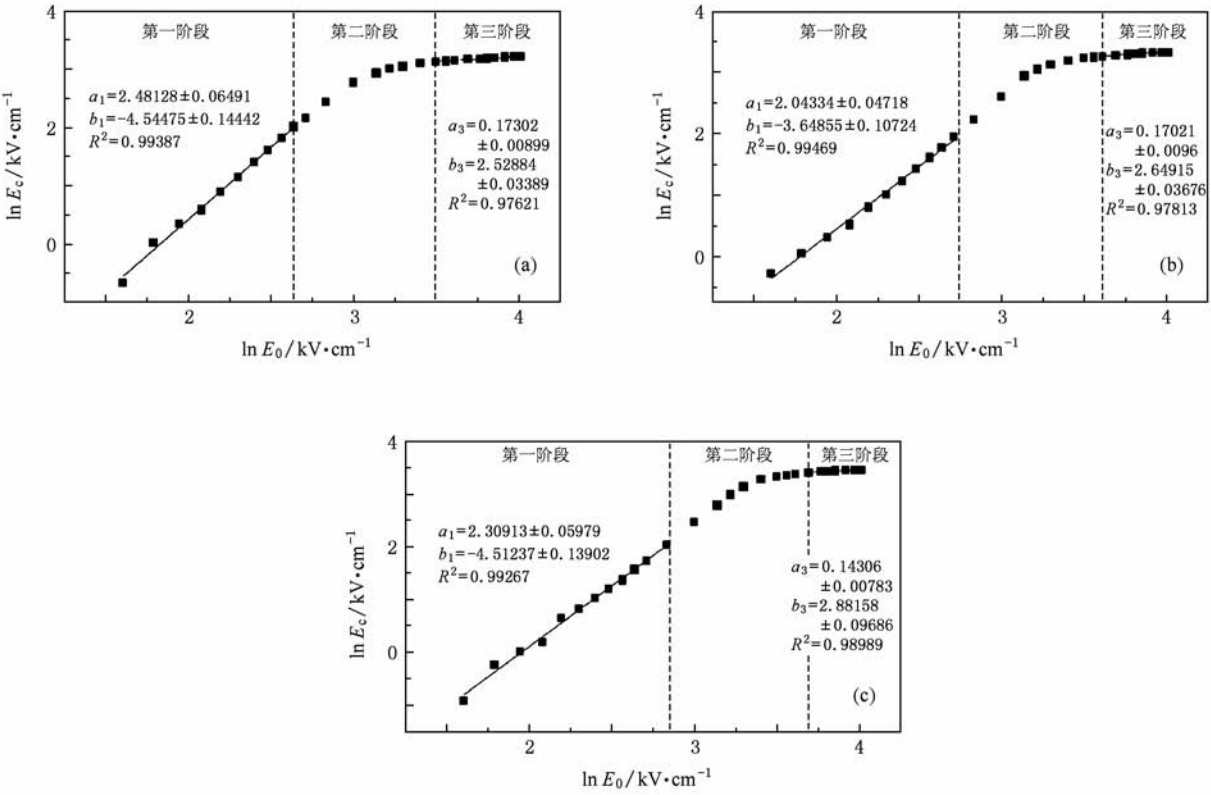


图6 不同测试频率条件下 $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 的线性关系拟合结果 $T = 298$ K. (a) $f = 0.3$ Hz, (b) $f = 3$ Hz, (c) $f = 30$ Hz

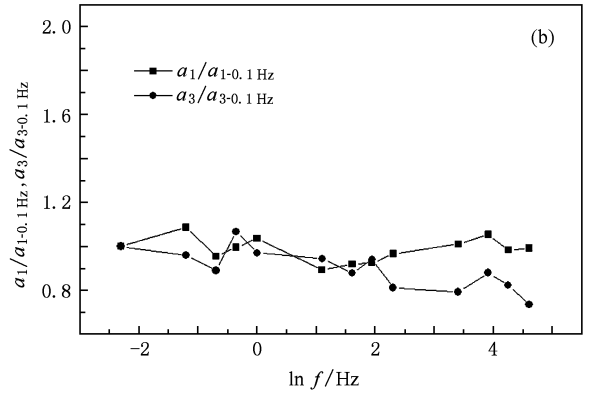
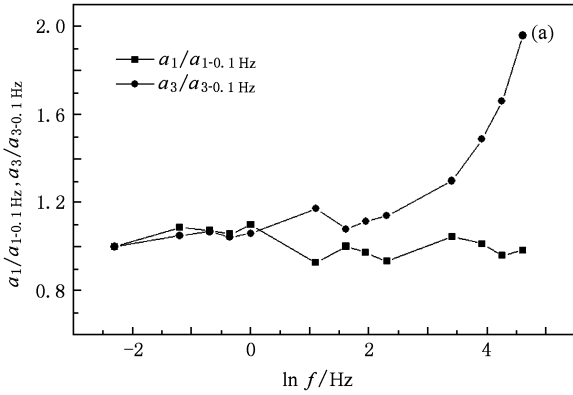


图 7 归一化斜率随频率的变化 (a) $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 线性关系的归一化斜率, (b) $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 线性关系的归一化斜率

段的关系曲线斜率无影响. 但第三阶段的关系曲线斜率却随频率的增加而增加. 图 7(b) 所示为 $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 线性关系两阶段的关系曲线斜率随频率变化趋势, 第一阶段的斜率随频率增加基本保持不变, 第二阶段的斜率随频率增加在较低频时段保持不变, 但当 $f > 10$ Hz 后, 斜率随频率增加的变化趋势并不清晰, 需要在更高频率下做进一步研究.

对于 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 在每个阶段出现的不同的关系以及线性关系的斜率对频率不同的依赖关系, 可以归因于在每个电场阶段铁电极化行为的不同. 在第一阶段, 电滞回线未达到饱和, 剩余极化和矫顽场强都很小, 铁电极化主要是空间电荷极化, 主要通过积聚在界面处载流子的移动完成^[18,19]. 在第二阶段, 剩余极化和矫顽场强显著增大, 电滞回线趋于饱和, 此阶段铁电极化行为主要是铁电畴的翻转^[14,20—23]. 形核长大机理用来解释铁电单晶中的电畴翻转行为^[20,21], 但 Viehland 等^[22,23] 研究表明成核长大机理同样适用于铁电陶瓷中电畴的翻转, 在电场作用下反向核在由点缺陷引起的自由场附近形成并长大, 反向核的密度随电场强度的增加而增加. 我们认为, 在第二阶段初期铁电畴翻转主要通过成核长大方式完成; 到第二阶段后期电场强度较大, 发生铁电畴的直接翻转^[14,22,23]. 由于 37BiScO₃-63PbTiO₃ 陶瓷中两相共存, 畴结构为 71°, 109°, 90° 和 180° 电畴^[24]. 此反转过程包含着 180°电畴和非 180°电畴的翻转. 在第二阶段, 电场强度已经大于大部分可翻转电畴的启动电场强度, 可以激发大部分畴参与翻转. 在第三阶段, 由于大部分能够翻转的电畴已经在第二阶段被激活参与翻转, 所以在此阶段随着电场增加新参与翻转的铁电畴的数量较小, 线性关系的斜率也较小. 第一分

界点可以认为是铁电畴开始翻转的临界电场, 第二分界点可以作为材料极化处理时极化电压选择的重要参考. 两分界点随频率的增大有右移的趋势, 说明频率对铁电畴翻转有一定的迟滞作用.

研究表明^[6,25], 矫顽场强在一定程度上反映了铁电畴翻转过程中黏滞力的大小, 而材料中黏滞力大小和参与翻转铁电畴数量以及缺陷偶极子有关^[26]. $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 的线性关系斜率的大小代表了 E_0 增加所引起新增黏滞力的大小. 在第一阶段, 空间电荷极化, 铁电畴还未翻转, 材料中黏滞力较小. 在第二阶段, 电场增加, 大部分铁电畴在此阶段开始翻转, 参与翻转的铁电畴数量随电场增加而迅速增加, 新增黏滞力较大, 矫顽场强增加较快. 在第三阶段, 随着电场继续增加, 大部分能够翻转的电畴已经在第二阶段被激活参与翻转, 新参与翻转的铁电畴的数量减少, 新增的黏滞力减小, 斜率减小. 另外, 材料内部缺陷偶极子在高场作用下发生翻转, 减小了其对电畴翻转的阻碍作用, 引起新增的黏滞力较小, 斜率减小.

在低场条件下, $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 线性关系的斜率不随频率增加而变化, 但高场下斜率随频率的增加而增加. 由于在高场阶段电场强度已经达到较高值, 低频时由于加载电场时间较长, 即使在高场阶段的初期, 大部分电畴都已经参与翻转, 特别是翻转过程伴随着较大内应力的非 180°电畴的翻转, 所以增加电场强度后新参与翻转的电畴数量不多. 频率增大后, 在高场阶段的初期, 由于电场加载时间较短, 在部分电畴来不及翻转时电场已经归零, 在电场增加以后新参与的电畴数量比低频时要多, 因而剩余极化强度随电场强度增加的增量比低频时大, 最终导致 $\ln P_r$ 与 $\ln E_0$ 关系曲线的斜率随着频率的增加

而增加. $\ln E_c$ 与 $\ln E_0$ 线性关系的斜率在低场阶段也不随频率的变化而改变, 高场阶段, 斜率增加到一定程度后, 其随频率增加的变化趋势并不清晰, 需要在更高频率下做进一步的研究.

4. 结 论

本文通过在不同电场强度和频率的测试条件下测量 37BiScO₃-63PbTiO₃ 铁电陶瓷材料的电滞回

线, 研究了在不同测试电场和频率条件下剩余极化的变化规律. 数据拟合结果表明: 剩余极化 P_r 和矫顽场强 E_c 的对数与电场强度 E_0 的对数在低电场和高电场阶段存在线性关系, 即 $\ln P_r = b + a \ln E_0$, $\ln E_c = b + a \ln E_0$, 而介于高场和低场之间不存在线性关系, 且频率对在不同电场阶段线性关系斜率的影响不同. 这种三阶段的铁电极化行为有别于现有的两阶段的铁电极化行为. 以上现象可归结为在不同的电场区间铁电陶瓷中铁电极化行为的不同.

-
- [1] Uchino K 2000 *Ferroelectric Devices* (New York: Marcel Dekker)
 - [2] Scott J F 1997 *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices* (Boston: Kluwer Academic)
 - [3] Zhang Y F, Wang C L, Zhao M L, Li J C, Zhang R Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1665
 - [4] Chen X F, Li H M, Li D J, Cao F, Dong X L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7298 (in Chinese) [陈学峰、李华梅、李东杰、曹菲、董显林 2008 物理学报 **57** 7298]
 - [5] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
 - [6] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin: Springer)
 - [7] Li B S, Zhu Z G, Li G R, Yin Q R, Ding A L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 939 (in Chinese) [李宝山、朱志刚、李国荣、殷庆瑞、丁爱丽 2005 物理学报 **54** 939]
 - [8] Li Z Q, Chen M, Shen W B, Li J D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2477 (in Chinese) [李智强、陈敏、沈文彬、李景德 2001 物理学报 **50** 2477]
 - [9] Wang Y L 2003 *Properties and Applications of Functional Ceramics* (Beijing: Science Press) p16 (in Chinese) [王永龄 2003 功能陶瓷性能与应用 (北京: 科学出版社) 第 16 页]
 - [10] Yimnirun R, Laosiritaworn Y, Wongsanmai S, Ananta S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162901
 - [11] Yimnirun R, Wongmaneerung R, Wongsanmai S, Ngamjarurojana A, Ananta S, Laosiritaworn Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 112908
 - [12] Wongdamnern N, Ngamjarurojana A, Laosiritaworn Y, Ananta S, Yimnirun R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 044109
 - [13] Liu J M, Li H P, Ong C K, Lim L C 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5198
 - [14] Viehland D, Li J F 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2995
 - [15] Jullian C, Li J F, Viehland D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1196
 - [16] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, Park S E 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 2099
 - [17] Chen S, Dong X L, Mao C L, Cao F 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 3270
 - [18] Kamel T M, Kools F X N M, With G 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 2471
 - [19] Hölbling T, Söylemezoğlu N, Waser R 2002 *J. Electroceram.* **9** 87
 - [20] Zhou B, Zhan H, Liu G, Chen Y L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2762 (in Chinese) [周波、詹鹤、刘刚、陈云琳 2009 物理学报 **58** 2762]
 - [21] Chen J H, Qu S B, Wei X Y, Xu Z, Zhu L H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 554 (in Chinese) [陈建华、屈绍波、魏晓勇、徐卓、朱林户 2009 物理学报 **58** 554]
 - [22] Viehland D, Chen Y H 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6696
 - [23] Chen Y H, Viehland D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 133
 - [24] Randall C A, Eitel R E, Shrout T R, Woodward D I, Reaney I M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9271
 - [25] Lente M H, Picinin A, Rino J P, Eiras J A 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2646
 - [26] Lente M H, Eiras J A 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5093

Ferroelectric polarization reversal behavior in 63PbTiO_3 - 37BiScO_3 bulk ceramics^{*}

Yu Gang Dong Xian-Lin[†] Wang Gen-Shui Chen Xue-Feng Cao Fei

(*Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

(Received 18 January 2010; revised manuscript received 5 August 2010)

Abstract

The ferroelectric hysteresis loops of 63PbTiO_3 - 37BiScO_3 ceramics are measured under sinusoidal electric field varying from 5 to 55 kV/cm in a frequency range from 0.1 to 100 Hz. The fitting results show that the logarithm of remanent polarization and the logarithm of coercive electric field are both linearly related to electric field in the first and third field regions, but not in the second region. The three-stage behavior is distinct from the existing two-stage behavior, and it can be attributed to the dependence of ferroelectric polarization behavior on field stage.

Keywords: ferroelectric ceramics, polarization reversal, hysteresis loop

PACC: 7730, 7780, 7780D

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2007AA03Z106, 2006AA03Z431).

[†] Corresponding author. E-mail: xldong@sunm.shcnc.ac.cn