

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 陶瓷畴界粘滞运动的介电损耗模拟

陈小兵[†] 严 峰 李春华 朱劲松 沈惠敏 王业宁

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1999 年 2 月 8 日收到)

对不同频率下(1—10 kHz) Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 多晶陶瓷的介电性能的测量表明: 在接近铁电相变温度 T_c 以下存在一介电损耗峰, 该峰具有弛豫特征但不满足 Arrhenius 关系. 这一损耗峰被认为是由于畴界与晶格、缺陷钉扎的相互作用引起的. 用畴界粘滞运动的动力学方程, 考虑陶瓷样品中 T_c 离散分布的情况, 模拟了该介电损耗峰在不同频率下的行为, 得到了与实验数据一致的结果. 并由拟合参数计算了畴界运动的粘滞系数和缺陷钉扎引起的回复力常量.

PACC: 7722G; 7780; 7784

1 引 言

近年来由于 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃(PZT) 材料可用于非挥发性铁电随机存储器(NVFRAM)等而受到广泛的重视^[1-6]. 对其各种物理性能的研究也随之越来越深入. 考虑到对存储起决定作用的极化和极化反转过程完全取决于材料中铁电畴的存在, 研究 PZT 与畴界运动密切联系的介电性能必然会对 PZT 的实际应用有很大帮助^[7,8]. 对许多铁电、铁弹材料的研究发现, 当材料在周期性外场作用下, 测量其力学或介电响应时, 在相变温度 T_c 以下接近 T_c 处总是出现一能量损耗峰. 一般认为这一能量损耗峰与畴界的运动有关^[9-14]: 在外场的作用下, 畴界与畴界、畴界与晶格、畴界与缺陷之间将发生相互作用, 因而导致畴界在运动过程中的能量损耗. 由于畴界运动的动性在铁电存储器的一些问题中如开关速度、疲劳性能等起着关键作用, 因此有必要从理论和实验上弄清铁电材料中的畴界运动. 若能对铁电体建立介电损耗与畴界的量以及畴界的动性之间的相互联系, 那么就可用力学方法来研究其存储效应. 已有很多工作通过研究不同频率下的能量损耗峰的改变^[9,10,14], 对 La_{1-x}Nd_xP₅O₁₄(LNPP), Cu-Zr-Al-Mn, KH₂PO₄(KDP), (NH₂CH₂COOH)₃·H₂SO₄(TGS), CsH₂PO₄(CDP), LiNbO₃ 等材料中畴界的动性进行了研究, 其中对 KDP, TGS 晶体的动力学模拟得到了与实验测得的介电损耗数据相符合的结果^[14]. 但在这些工作中没有考虑介电常量的拟合, 也没有进一步去计算与存储器件密切相关的重要参数:

[†] 陈小兵, 南京大学物理系, 南京 210093, Tel. (025) 3593202; E-mail: wyn@nju.edu.cn

畴界运动的粘滞系数和钉扎力常量. 虽然对 PZT 材料的介电性能的研究已经很深入, 但到目前为止尚未见有对相变温度附近的介电损耗峰研究的报道.

本文对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 多晶陶瓷材料中由畴界粘滞运动引起的介电损耗作了实验测量和理论分析, 用畴界运动的动力学方程对不同频率下的介电损耗进行了模拟. 模拟过程考虑了陶瓷材料中相变温度的离散性.

2 实验方法

用传统的半导体陶瓷烧结技术制备了 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 陶瓷材料. 样品的厚度为 0.45 mm, 用磁控溅射方法在样品上下两面镀上铂电极, 制成 Pt/PZT/Pt 结构的电容器. 电极直径为 10 mm.

用 RT6000HVS 测量了室温下 PZT 陶瓷样品的铁电性能. 用 General Radio 1615A 电容电桥测量了不同频率下样品的介电常量和介电损耗随温度的变化: 温度测量范围为 0—400 °C, 频率测量范围为 1—10 kHz.

3 结果与讨论

3.1 实验结果

PZT 样品的电滞回线如图 1 所示, 样品具有很好的铁电性, 由图 1 可得样品的剩余极化和矫顽场分别为 $P_r = 25.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 15 \text{ kV}/\text{cm}$.

图 2 给出典型的介电常量的温度谱. 图 2(a) 为样品的电容 C (相当于介电常量实部

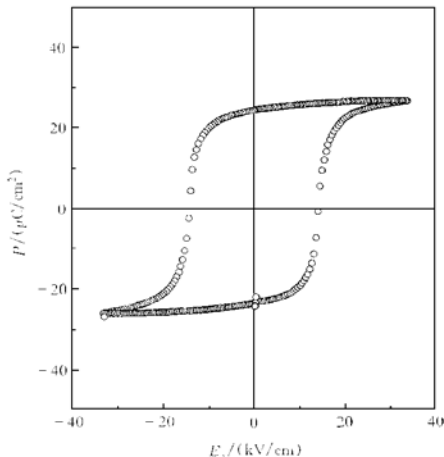


图 1 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 陶瓷样品的铁电电滞回线

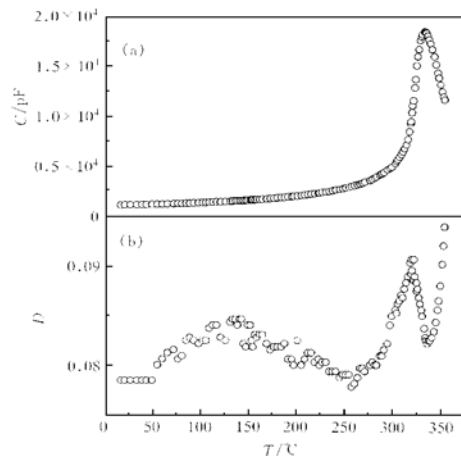


图 2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 陶瓷样品在不同温度下的介电测量 (a) 为电容 C 和 (b) 为耗散系数 D ; 测量频率为 3.09 kHz; 振幅为 5 V

ϵ' , $C = \epsilon' C_0$). 图 2(b) 为耗散系数 D (相当于介电损耗 ϵ'' , $D = \epsilon''/\epsilon'$). $\epsilon'-T$ 曲线在 332°C 有一峰, 该峰的高温端基本满足 Curie 定律, 但低温端较宽、较平. $D-T$ 曲线存在两个峰, 一个峰很宽, 峰温在 140°C 附近, 另一峰的峰温略低于介电峰的峰温. $D-T$ 曲线在 332°C 以上按指数规律上升. 介电损耗的宽峰与文献[7, 8]报道的损耗峰位置接近, 被认为是由于畴界与氧空位的相互作用引起的能量损耗峰. 介电损耗在 332°C 以上快速增加, 其原因尚不十分清楚, 可能是由于高温下样品中的离子或空间电荷的导电所致.

为了弄清介电常量在 332°C 的峰和介电损耗在 332°C 附近的峰的物理机制, 我们对不同频率下样品的介电行为进行了测试. 图 3 是样品在不同频率下的介电峰与温度的关系, 由图 3 可见, 介电峰的峰温及峰高与频率几乎没有关系, 因此可以断定该介电峰是相变峰, 样品的表观相变温度为 332°C . 不同频率下样品的介电损耗峰与温度的关系如图 4 所示. 损耗峰的峰高和峰温均随频率变化, 频率升高, 峰高降低, 峰温增加. 损耗峰的形状不对称, 峰的高温端比低温端陡. 因此, 该损耗峰具有介电弛豫的特征, 但不是 Debye 型弛豫, 其弛豫时间不满足 Arrhenius 关系.

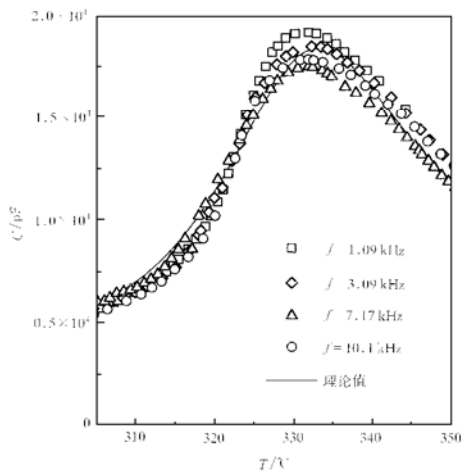


图 3 PZT 样品的电容在相变温度附近对不同频率的响应以及计算机模拟结果

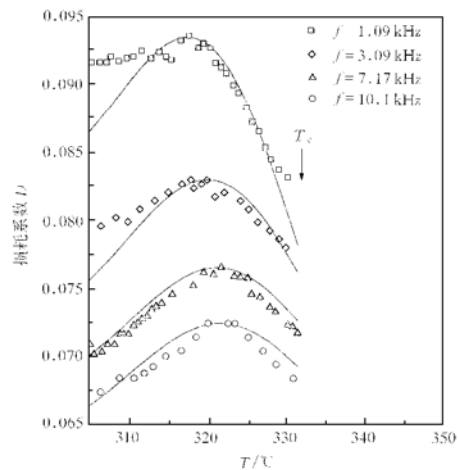


图 4 PZT 样品的介电损耗在相变点附近随频率变化的曲线以及计算机模拟结果

3.2 理论分析

从介电峰的位置, 可以确定样品的相变温度. 从介电峰的形状来看, 峰比较宽, 峰的低温端不够陡. 我们认为这可能是由于样品内部的离散性即各个小晶粒的相变温度不一致造成的. 陶瓷样品中很有可能出现局部的组分不均匀, 这种组分的涨落将导致各个微区的 T_c 存在一定的分布. 因而出现介电峰的宽化, 并偏离 Curie 定律^[12].

由介电损耗峰的特征, 可以看出该能量损耗峰与样品中铁电畴畴界的粘滞运动有关. 正如引言中所指出的, 要模拟这一介电损耗峰, 必须考虑畴界之间、畴界与缺陷之间的相互作用. 共有五种力作用在畴界上: 1) 由外电场引起的组态力 F_c ; 2) 最邻近畴界之间的相互作用力 F^i ; 3) 畴界在晶格中运动所受到的粘滞力 $-\Gamma\dot{x}$; 4) 由于缺陷钉扎产生的恢复力 k_0x ,

k_0 为恢复力系数; 5) 晶格畸变引起的 Peierls 力, 由于 Peierls 力很小, 所以这里可以将其忽略.

用 M 表示畴界上单位面积的有效质量, x 表示外场作用下畴界的位移, 则畴界运动的动力学方程应为

$$M\ddot{x} - \Gamma\dot{x} + k_0x - F^i = F_e. \quad (1)$$

在外加电场的情况下, 组态力为

$$F_e = P_s E_0 e^{iqx}, \quad (2)$$

式中 P_s 为自发极化.

设畴界宽度为 d , 单畴晶体沿自发极化方向的极化率为 x_m , 当畴界位移为 x 时, 引起的能量变化为 $\Delta U = x_m P_s^2 x^2 d / (d^2 - x^2)$, 考虑 $x \ll d$, 所以 $\Delta U \approx x_m P_s^2 x^2 / d$, 因此可得畴界互作用力为

$$F^i = -2x_m N P_s^2 x, \quad (3)$$

$N = d^{-1}$ 为单位长度上平行畴界的数目.

样品在外电场作用下出现的介电损耗应与单畴晶体的介电极化率 x_m 和有畴界存在下的弛豫极化率 x^* 有关,

$$x^* = \frac{\Delta P}{E} = x_1 - ix_2, \quad (4)$$

$$D = \frac{x_2}{x_m + x_1}, \quad (5)$$

式中 $\Delta P = P_s N x$ 是由于畴界运动引起的极化改变量. 由于 x_1 远小于 x_m , 所以有

$$D \approx x_2 / x_m. \quad (5')$$

通过求解方程(1), 并考虑到该能量损耗不是共振型, 满足 $\omega^2 \ll (k_0 + 2x_m N P_s^2) / M$ 的条件, 可得到由于畴界运动引起的介电损耗为

$$D = \frac{N P_s^2}{x_m k} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (6)$$

式中 $k = k_0 + 2x_m N P_s^2$ 是有效力常量, $\tau = \Gamma / k$ 为弛豫时间.

为了模拟 PZT 样品中的介电损耗, 还应考虑上面提到的样品中的相变温度存在某一分布的因素. 为此, 可假定一居里温度分布函数 $f(T_c)$ 对介电常量进行拟合^[15],

$$\varepsilon(T) = \int \varepsilon(T, T_c) \cdot f(T_c) dT_c / \int f(T_c) dT_c, \quad (7)$$

其中 $\varepsilon(T, T_c)$ 为单个微区的介电常量.

3.3 计算结果与实验数据的比较

晶体中存在许多铁电畴可降低系统的弹性能, 但另一方面由于界面增加而引起界面能的增加, 结果使得在每一温度下晶体中的畴界数目一定. 当温度趋于居里温度时 ($T \rightarrow T_c$), 界面能将趋于零, 因为这时序参量趋于零. 因此当温度趋于居里温度时, 畴界密度趋于无穷大, 即 $N \rightarrow \infty$. 王业宁等发现畴界密度 N 与温度 T 之间近似有一反比关系^[16], 即

$$N = \frac{N_0}{(1 - T/T_C)}, \quad (8)$$

其中 N_0 是常量.

当 $T \rightarrow T_C$ 时, 序参量 $\rightarrow 0$, 因而铁电畴界面和电畴内部的差异变得模糊, 这将导致声子在畴界上的散射 $\rightarrow 0$, 因而粘滞系数 $\Gamma \rightarrow 0$. Combs 和 Yip^[17] 曾用计算机模拟得到粘滞系数的表达式,

$$\Gamma = A e^{-B/(T_C - T)}, \quad (9)$$

式中 A 和 B 为待定常量.

为简单起见, 我们用高斯分布作为样品中微区的相变温度的分布函数. 用高斯分布拟合介电常量, 可确定高斯分布和居里定律关系中的参数. 将畴界密度随温度变化的表达式 (8) 及粘滞系数与温度的关系 (9) 式考虑在内, 并考虑到样品的相变为二级相变^[5], 用适用于二级相变的序参量与温度的关系 $P_s = P_0 \sqrt{1 - T/T_C}$ 代入方程 (7), 介电损耗可以用下列表达式来模拟:

$$\tau = \frac{\Gamma}{k} = A_0 e^{-B/(T_C - T)}, \quad (10)$$

$$D = \int \frac{h_1}{x_m(T_C)} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} e^{-(T_C - T_0)^2/2\sigma^2} dT_C, \quad (11)$$

式中 $h_1 = N_0 P_0^2/k$, T_0 为居里温度分布的中心点, 2σ 为分布的宽度.

介电常量和介电损耗的模拟结果分别见图 3 和图 4. 通过介电常量的模拟可得出分布参数为 $T_0 = 325^\circ\text{C}$, $\sigma = 12\text{ K}$. 由图 4 可见, 用畴界粘滞运动的动力学方程对不同频率下介电损耗随温度的变化进行拟合, 实验数据与拟合结果符合得很好, 拟合参数分别为: $B = 16.9\text{ K}$, $h_1 = 3.5 \times 10^{-7}$, $A_0 = 0.2\text{ s}$. 这三个参数中, B , A_0 决定了介电损耗峰的峰形和峰温, h_1 只对峰高有影响. 拟合结果表明用畴界粘滞运动的动力学方程对 PZT 多晶样品在居里温度以下并靠近 T_C 的介电损耗峰的描述是合理的.

值得指出的是, 从上述拟合中, 可以确定两个重要的物理量: 粘滞系数 Γ 和恢复力 (或钉扎力) 常量 k_0 , 这两个量对存储器单元的开关速度和疲劳问题起着关键作用, 因此是存储器设计的关键参数. 从介电损耗峰的高度和位置, 并通过对畴界密度和自发极化的测定, 可以确定这两个量. 为了确定 PZT 陶瓷样品的 Γ 和 k_0 , 需要知道畴界的密度和自发极化. 由于目前我们尚未有 PZT 样品的畴密度数据, 只能用室温下 PbTiO_3 陶瓷样品的畴界密度来估算, $N_0 = 2 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$ ^[18], 且用 PZT 样品的剩余极化来替代自发极化, 由图 1 可得 $P_r = 25\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, 这样可得到 PZT 样品的粘滞系数为 $\Gamma = 1.58 \times 10^{13} \exp[-16.9/(650 - T)]\text{ kg/m}^2\text{ s}$, 恢复力常量为 $k_0 = 3.85 \times 10^{14}\text{ N/m}^3$. 因此用畴界粘滞运动的动力学模拟来确定这两个关键参数, 无疑对动态研究存储效应有很大帮助.

4 结 论

对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 多晶陶瓷样品的介电特性进行测量显示, PZT 样品在相变温度以下 10°C 附近存在一介电损耗峰, 该峰的特征表明峰的机制与畴界的相互作用、畴界与晶

格以及与缺陷的相互作用有关,用畴界粘滞运动的动力学方程并同时考虑多晶陶瓷中的相变温度存在弥散性的因素对该损耗机制进行模拟,可以得到较为满意的与实验数据相符的结果.从拟合参数还可确定对存储器件的开关和疲劳特性起关键作用的粘滞系数和钉扎力常量.

- [1] J. F. Scott and C. A. Araujo, *Science*, **246**(1989), 1400.
- [2] O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, *Physics Today*, July(1998), 22.
- [3] P. K. Larsen, R. Cuppens and G. A. C. M. Sperings, *Ferroelectrics*, **128**(1992), 265.
- [4] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **99**(1989), 13.
- [5] M. J. Haun, E. Furman, H. A. McKinstry and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **99**(1989), 27.
- [6] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross and W. A. Schulze, *J. Mat. Sci.*, **18**(1983), 968.
- [7] E. M. Bourim, H. Idrissi, B. L. Cheng, M. Gabbay and G. Fantozzi, *J. de Phys.*, **6**(1996), C8-633.
- [8] V. S. Postnikov, V. S. Pavlov and S. K. Turkov, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**(1992), 1785.
- [9] L. N. Kamyshova and S. N. Rozhdin, *Ferroelectrics*, **71**(1987), 281.
- [10] V. S. Postnikov, S. A. Gridnev, B. N. Prasolov and S. K. Turkov, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **47**(1978), 65.
- [11] Z. M. Liu, X. H. Chen, H. M. Shen, Y. N. Wang, H. F. Young and P. C. W. Fung, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **166**(1989), K199.
- [12] J. W. Christian, *J. Inst. Metals*, **93**(1965) 546.
- [13] C. L. Snead Jr. and D. Welck, *J de Phys.*, **46**(1985), C10-589.
- [14] Y. N. Huang, Y. N. Wang and H. M. Shen, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 3290.
- [15] 钟维烈, 铁电体物理学(科学出版社, 北京, 1996), 第 341 页[Zhong Weilei, Physics of Ferroelectricity (Science Press, Beijing, 1996), p. 341(in Chinese)].
- [16] Y. N. Wang, W. Y. Sun, X. H. Chen, H. M. Shen and B. S. Lu, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **102**(1987), 279.
- [17] J. A. Combs and S. Yip, *Phys Rev.*, **B21**(1975), 6873.
- [18] S. B. Ren, C. L. Lu, H. M. Shen and Y. N. Wang, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 3485.

SIMULATION OF DIELECTRIC LOSS RELATED WITH THE MOTION OF DOMAIN WALLS

CHEN XIAO-BING YAN FENG LI CHUN-HUA ZHU JIN-SONG
SHEN HUI-MIN WANG YE-NING

(State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 8 February, 1999)

ABSTRACT

The measurement of dielectric susceptibility under various frequencies for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) ceramics shows that there exists a dielectric loss peak below and close to phase transition temperature, which is relaxational characteristic but disagrees with Arrhenius relation. The peak arise from the interaction between domain walls, lattice and pinning defects. In this paper the behavior of the dielectric loss peak of PZT under various frequencies is simulated by using the dynamic equation of viscous motion of domain walls and by considering the Curie temperature dispersion in ceramics as well. The agreement between the simulated result and experimental data is quite satisfactory. And from the parameters of simulation the viscous coefficient of the motion of domain walls and the recovering force constant of pinning defects are calculated.

PACC: 7722G; 7780; 7784