

钛酸锶钡陶瓷的铁电极化疲劳效应*

刘俊刁¹, 陈如麒², 沈 韩³, 陈 敏³, 姚李兵³

(1. 惠州学院电子科学系, 广东 惠州 516007;
2. 华南农业大学公共基础课实验教学中心, 广东 广州 510642;
3. 中山大学物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用微分电滞回线谱分析方法研究了钛酸锶钡 $Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO_3$ (BST) 陶瓷圆片的铁电极化疲劳效应, 发现其疲劳过程可以分成三个阶段, 当反转次数在 $10^5 - 10^6$ 次时出现老化效应, 反转 $10^6 - 10^8$ 时出现疲劳效应, 反转 10^8 次以上则样品完全疲劳, 铁电性几乎消失。

关键词: 钛酸锶钡陶瓷; 微分电滞回线; 极化疲劳

中图分类号: O482.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 03-0031-04

Polarization Fatigue in Barium Strontium Titanate Ceramics

LIU Jundiao¹, CHEN Ruqi², SHEN Han³, CHEN Min³, YAO Libing³

(1. Department of Electronics, Huizhou University, Huizhou 516007, China;
2. Center of Experimental Teaching for Common Basic Courses, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
3. School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Differential hysteresis loop of $Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO_3$ ferroelectric ceramics has been measured. It is found that the polarization fatigue in BST ceramics can be divided into three stages. The first stage when reversal number N is between 10^5 to 10^6 is dominated by aged effects. In the second stage where N is from 10^6 to 10^8 , fatigue effect appears. In the third stage when N is larger than 10^8 , the sample is almost totally fatigued and can not be considered as a ferroelectrics.

Key words: BST ceramics; differential hysteresis loop; polarization fatigue

铁电材料由于具有多种特殊的性质, 在电子、信息等许多领域得到广泛应用。其中, 非挥发性铁电存储器是其重要的应用之一^[1]。但铁电材料固有的极化疲劳效应, 严重影响了其商业化进程^[2]。饱和极化强度 P_{sat} 、剩余极化强度 P_r 、矫顽场 E_c 是描述铁电体极化的几个重要参数, 通常采用 Sawyer-Tower (简称 ST) 电路测量铁电体的电滞回线, 由回线可读出上述参数。导致疲劳的因素很多, 如畴壁钉扎^[3]、界面复制^[4]、氧空位迁移^[5]、空间电荷等^[6], 但宏观都表现为极化强度随反转次数的增加而逐渐减小。

由于 ST 电路采用了积分电容, 故样品的线性和非线性漏电电流、线性和非线性非铁电电容等信号都会被电容积分而难以区分, 对测量结果造成较大影响, 难以得到纯铁电机构的信号。在铁电屏蔽理论上发展起来的微分电滞回线谱分析方法可较好地解决这一问题^[7-10]。测量电路如图 1 (a) 所示, 不采用积分电容, 直接测量流过样品的电流 I 随样品两端电压 U 的变化, 有

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dU} \cdot \frac{dU}{dt} = \frac{A}{l} \cdot \frac{dD}{dE} \cdot \frac{dU}{dt} \quad (1)$$

其中 A 为样品电极面积, l 为样品厚度, D 为电位

* 收稿日期: 2010-06-11

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (博士启动项目) (05300580); 惠州市科技计划资助项目 (2005G49)

作者简介: 刘俊刁 (1955 年生), 女, 副教授; 通讯联系人: 陈敏; E-mail: stscm@mail.sysu.edu.cn

移, $Q = AD$ 为样品表面的电荷, $E = U/l$ 为样品内的电场。 $Q(U)$ 曲线与电滞回线 $D(E)$ 有相同的形状, 只差一个比例系数。若在三角波作用下, (dU/dt) 为常数, 则 $I(U)$ 与电滞回线微分形式 (dD/dE) 曲线形状一致, 只差一个比例系数。与电滞回线 $D(E)$ 相对应, 称 $I(U)$ 为微分电滞回线, 可用有限个高斯函数精确拟合^[9-10]。目前最常用的循环伏安特性分析方法和铁电开关峰分析方法与微分电滞回线谱类似^[11-12], 都是在三角波作用下测量样品的 IV 曲线, 但前两种方法未分出信号中非铁电成分的影响, 也没有将电流峰用高斯函数拟合并用高斯参数来表征材料的铁电性能。由于三角波峰值点左右两边电压的斜率不相等, 电压不连续, 使得微分电流在峰值电压附近出现跳变, 对结果的分析带来一定的难度。本文拟将该方法改进为采用正弦电压, 并用新方法研究钛酸锶钡陶瓷的极化疲劳效应, 以验证该方法的有效性和可靠性。

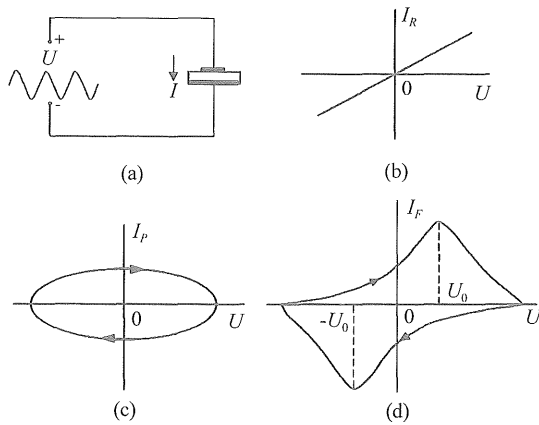


图 1 正弦波作用下的微分电滞回线基本成分
Fig. 1 Basic components of differential hysteresis loop using sinusoidal waveform

1 基于正弦波微分电滞回线

测量电路仍采用图 1 (a), 外加电压为圆频率为 ω , 峰值为 U_p 的正弦波 $U = U_p \sin \omega t$, 通过样品的电流 I 用精度为 1 pA, 等效输入电阻约为 1 k Ω 的微电流计测量。 I 由 3 部分组成^[13],

$$I = I_R + I_p + I_F \quad (2)$$

其中, I_R 为样品漏电阻 R 提供的传导电流, I_p 为样品的非铁电电容 C_p 所提供的电流, I_F 为样品纯铁电电容 C_F 提供的电流。上述 3 种电流的理想 $I(U)$ 曲线分别示于图 1 (b 至 d)。时间 t 增大时, 电容的 $I(U)$ 曲线按顺时针方向扫描。实验得到的 $I(U)$ 曲线应该是图 1 (b 至 d) 多个成分的组合。

凭以上各成分的特征, 很容易从总 $I(U)$ 曲线中将每个分量定量分离出来, 从而得到纯铁电性的贡献。由于正弦波在 $U = \pm U_p$ 处有 $dU/dt = 0$, 故此两点处 $I(U)$ 曲线是连续的, 没有跳变。但此时 (dU/dt) 不为常数, 由式 (1) 可知 $I(U)$ 与 (dD/dE) 的形状略有不同。

2 钛酸锶钡陶瓷微分回线解谱方法

实验样品为 $Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO_3$ (BST) 陶瓷圆片, 室温时为铁电相。样品厚 $l = 0.22$ mm, 一面烧 Ag 电极, 另一面溅射 Au 电极做成电容器, 电极面积 $A = 3.14$ mm²。在样品两面加上图 2 套图形式的正弦电压。由于 BST 样品的直流电阻 $R > 10^8 \Omega$, 用 HP4192A 阻抗分析仪测出其 50 Hz 时的电容 C_H 约为 0.400 nF, 相应地, 样品容抗为 $|1/\omega C_H| = 7.96 \times 10^6 \Omega \ll R$, 所以在处理数据时, 直流漏电流 I_R 可忽略不计, 式 (2) 简化为

$$I(t) = I_p(t) + I_F(t) \quad (3)$$

将电压加在样品两端电极上经过 10 倍周期时间后, 样品慢慢进入了稳定的循环, 用数字存储示波器记录微分回线示于图 2, 其微分回线是单峰的。设极化反转次数为 N , 持续工作时间为 t_1 。 $f = 50$ Hz 时, 样品每秒极化反转 100 次, 每小时反转 7 200 次, 连续观测至少 100 d。

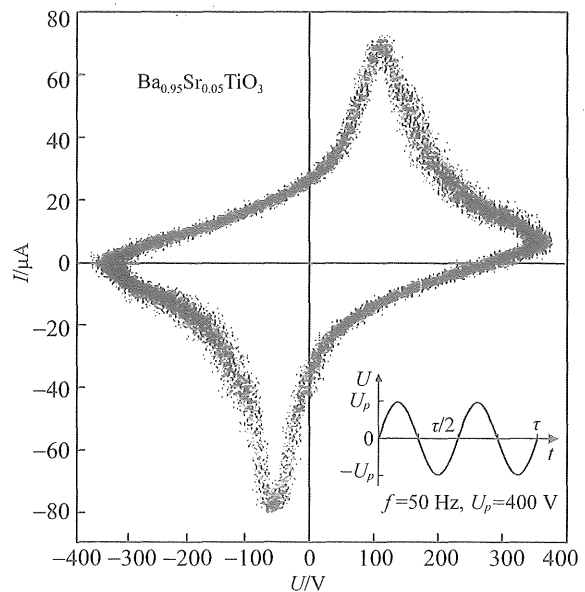


图 2 BST 陶瓷样品的微分回线
Fig. 2 Differential hysteresis loop of BST ceramics

在正弦波作用下, 图 1 (c) 所示由非铁电线性电容引起的电流 I_p 很容易根据电容的容抗 $(1/j\omega C_p)$ 写出

$$\begin{cases} U = U_p \sin \omega t \\ I = \omega C_p U_p \cos \omega t = I_p \cos \omega t \end{cases} \quad (4)$$

根据式 (4)，可计算并画出图 3 (a) 所示的 $I_p(U)$ 椭圆。椭圆的第二、第三象限部分与所测的微分回线几乎重合。根据式 (3)，在总电流中扣除 $I_p(U)$ 就可得到图 3 (b) 所示的纯铁电性的电流 $I_r(U)$ 。图 3 (a) 中 $I < 0$ 的部分可采用相同的方法处理。由于所测 BST 陶瓷样品的微分回线具有中心对称性，故只需分析 $I > 0$ 的部分，否则两部分需分开讨论。 $I_r(U)$ 微分回线的峰高 I_m 、峰位 U_m 和半高半宽 ΔU 随极化反转次数 N 的变化关系就可用来表征样品铁电极化疲劳的特性，称 $(N, I_m, U_m, \Delta U)$ 为疲劳参数。将图 3 (b) 曲线积分，可得到电滞回线 $Q(U)$ ，其矫顽电压 U_c 与微分回线的 U_m 接近。

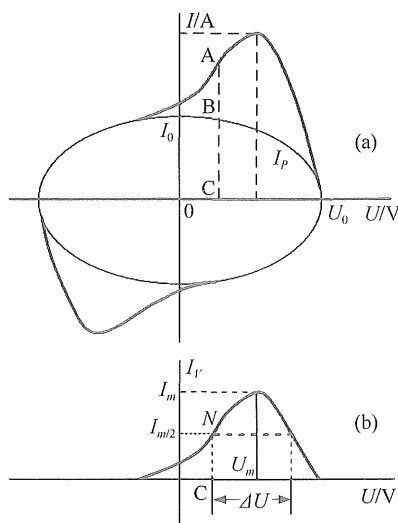


图 3 BST 陶瓷微分回线解谱方法
Fig. 3 Solution method of differential hysteresis loop of BST ceramics

3 钛酸锶钡陶瓷的极化疲劳

取 $U_p = 400 \text{ V}$ ， $f = 50 \text{ Hz}$ ，测得样品微分回线的 $\Delta U(N)$ 和 $I_m(N)$ 曲线示于图 4。图中只画出了 $N > 10^5$ 的曲线，在 $N < 10^5$ 时， ΔU 较小， I_m 较大，呈现较尖锐的 $I_r(U)$ 峰，且 ΔU 和 I_m 的数值几乎不变，样品未出现明显的疲劳。随着 N 继续增大，样品的 ΔU 与 I_m 单调变化。 $N > 10^5$ 后，样品开始出现疲劳的现象。根据图 4，可将疲劳过程大致分成 3 个阶段。第 1 阶段为 $N = 10^5 - 3 \times 10^6$ ，已开始出现疲劳的征兆，但 ΔU 和 I_m 变化很小，微分回线的形状变化不明显，只是样品的正常老化过程起主

要作用。第 2 阶段出现在 $N = 3 \times 10^6 - 2 \times 10^8$ ，该阶段 ΔU 迅速变大， I_m 迅速变小，微分回线越来越扁平，相应地，传统电滞回线所围面积逐渐变小，极化强度逐渐变小，样品出现明显的疲劳效应。第 3 阶段为 $N > 2 \times 10^8$ ，该阶段 I_m 减小到一定程度后就保持几乎不变，但 ΔU 仍继续增大至大于所加正弦电压的峰值 400 V ，此时，图 3 (b) 所示的 $I_r(U)$ 曲线有很大一部分已延伸到 $U < 0$ 的一端，说明热运动就足以将样品某一表面上的铁电电荷激发到另一面，使得样品的极化强度值很小。样品严重疲劳，已不能使用。

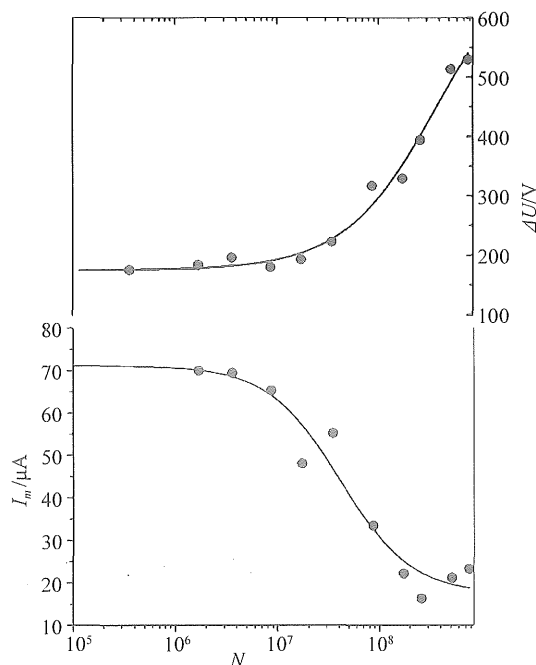


图 4 BST 陶瓷疲劳参数随反转次数的变化
Fig. 4 Reversal number dependence of fatigue parameters of BST ceramics

疲劳过程中 I_m 持续变小，可解释为样品中的荷电缺陷和铁电电荷在交流电压作用下向样品的表面迁移，到达样品电极附近对电畴产生钉扎作用而不能继续移动。钉扎效应已被公认为疲劳的主要原因之一^[3]。而在同成分的薄膜中，由于钉扎效应不明显，反转了 10^8 次后仍未观察到疲劳^[14]。

4 结 论

将微分电滞回线的测量信号由三角波改为正弦波之后，测量方法和解谱方法都更为简便。与传统使用极化强度来表征疲劳效应相比，新方法采用 $(N, I_m, U_m, \Delta U)$ 等系列参数，表征更为全面。该方法可将 BST 陶瓷的极化疲劳清晰地划分为 3 个阶

段,有望推广应用于单晶、薄膜等其它铁电样品,发展成为一种描述极化疲劳效应的有力手段。

参考文献:

- [1] RAMESH R, AGGARWAL S, AUCIELLO O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories[J]. *Materials Science and Engineering*, 2001,32: 191 - 236.
- [2] TAGANTSEV A K, STOLICHNOV I, COLLA E L, et al. Polarization Fatigue in Ferroelectric Films [J]. *J Appl Phys*, 2001,90(3): 1387 - 1420.
- [3] GRUVERMAN A, RODRIGUEZ B J, NEMANICH R J, et al. Nanoscale observation of photoinduced domain pinning and investigation of imprint behavior in ferroelectric thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(5): 2734 - 2739.
- [4] GROSSMANN M, LOHSE O, BOLTEN D, et al. Lifetime estimation due to imprint failure in ferroelectric Sr-Bi2Ta2O9 thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2000,76(3): 363 - 365.
- [5] LI KWOK TUNG, LO V C. Simulation of oxygen vacancy induced phenomena in ferroelectric thin films[J]. *J Appl Phys*, 2005,97(034107): 1 - 8.
- [6] OKATAN M B, MANTESE J V, ALPAY S P. Effect of space charge on the polarization hysteresis characteristics of monolithic and compositionally graded ferroelectrics [J]. *Acta Materialia*, 2010,58: 39 - 48.
- [7] 李景德, 李智强, 陆夏莲, 等. 铁电屏蔽理论[J]. *物理学报*, 2000,49(01): 160 - 163.
- [8] 丘翠环, 陈丽, 李智强. 铁电和铁磁微分回线谱分析[J]. *广东工业大学学报*, 2002,19(2): 69 - 72.
- [9] 沈韩, 陈敏, 朱贵文, 等. 铁电极化疲劳效应的微分电滞回线谱分析[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2005,42(S2): 73 - 76.
- [10] 朱贵文, 周伟华, 沈韩, 等. 铁电体的极化疲劳和历史记忆效应[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2005, 44(4): 40 - 44.
- [11] YU JUN, DONG XIAOMING, ZHOU WENLI, et al. Study on the I - V characteristics of ferroelectric thin film systems with the structure of MFSM[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2000,76: 22 - 25.
- [12] ZHU G D, LUO X Y, ZHANG J H, et al. Imprint effect in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009,106(7):074113.
- [13] 李景德, 沈韩, 陈敏. 电介质理论[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [14] PONTES F M, LONGO E, LEITE E R, et al. Study of the dielectric and ferroelectric properties of chemically processed BaxSrl-xTiO3 thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2001,386(1): 91 - 98.

(上接第 30 页)

参考文献:

- [1] CHEN M, CHEN Z, CHEN G. Approximate solutions of operator equations [M]. World Scientific Publishing Co, 1997.
- [2] BABUSK I, OSBORN J. Eigenvalue problems, handbook of numerical analysis [M]. II. Vol. II Finite Element Methods (Part I), North-Holland, 1991.
- [3] SLOAN I H. Iterated Galerkin method for eigenvalue problem [J]. *SIAM J Numer Anal*, 1976, 13: 753 - 760.
- [4] KULKARNI R P. A new superconvergent collocation method for eigenvalue problem [J]. *Comp Math*, 2006, 75: 847 - 857.
- [5] CHEN Z, GNANESHWAR N, XU Y, et al. A fast collocation method for eigen-problems of weakly singular integral operators [J]. *J Sci Comput*, 2009,41: 256 - 272.
- [6] GNANESHWAR N. A degenerate kernel method for eigenvalue problems of compact integral operator [J]. *Adv Comput Math*, 2007, 27: 339 - 354.
- [7] KULKARNI R P. Use of extrapolation for improving the order of convergence of eigenvalue approximations [J]. *IMA J Numer Anal*, 1997,17: 271 - 284.
- [8] CHEN Z, LONG G, GNANESHWAR N. Richardson extrapolation of iterated discrete projection methods for eigenvalue approximation [J]. *J Comp App Math*, 2009, 223: 48 - 61.
- [9] CHEN Z, MICCHELLI C A, XU Y. The Petrov-Galerkin methods for second kind integral equations II: multiwavelets scheme [J]. *Adv Comput Math*, 1997, 7: 199 - 233.
- [10] 黄敏. Fredholm 第二型积分方程的小波 Petrov-Galerkin 算法[D]. 北京: 中国科学院, 2003.
- [11] HUANG M. A construction of multiscale bases for Petrov-Galerkin methods for integral equations [J]. *Adv Comput Math*, 2006, 25: 7 - 22.