

多晶铁电体的脉冲反转*

周伟华¹, 朱贵文², 沈 韩², 陈 敏²

(1. 宜春学院物理系, 江西 宜春 336000;
2. 中山大学物理系, 广东 广州 510275)

摘 要: 测量了钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$) 陶瓷在不同峰值方波电压作用下的脉冲反转信号。发现陶瓷中由于晶粒小, 慢极化的反转速度快, 使得慢电流峰值对应的时间几乎不随外加作用变化; 而慢电容则随方波峰值电压的增大单调增加。

关键词: 钛酸锶钡; 极化反转; 铁电极化子; 铁电记忆

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 05-0121-03

铁电体作为可能的记忆材料, 是在 20 世纪 50 年代和铁氧体同时开始研究的。后来之所以竞争不过铁磁材料而中断了对铁电记忆的研究, 其中一个重要的因素是认为极化反转涉及原子的位移, 故读写时间难以快于微秒级^[1]。但有关铁电记忆的机理大多建立在铁电单晶的基础上^[2], 而近年由于铁电薄膜^[3]的出现已使得铁电记忆成为可能。因此, 单晶、陶瓷、薄膜三者在铁电记忆动态过程中的异同, 很值得研究。

2001 年, 李景德等提出铁电极化子动力学模型^[4], 指出脉冲反转信号是由于铁电极化子在外场作用下作贯穿晶体的迁移运动造成的, 其速度与样品的尺寸有关。厚度为 0.46 mm 的 TGS 单晶的读写速度已可小于 15 μs 。若改用薄膜或晶粒更小的陶瓷样品, 则读写速度可进一步减小而达到技术应用的要求。

1 实验方法及结果

样品为 $\pm 16.8\text{ mm}$ 的 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$ (BST) 陶瓷圆片, 厚 0.615 mm, 平均晶粒大小为微米量级, 两面烧银电极。用 HP4192A 阻抗分析仪测得 100 kHz 时的电容为 $C_H = 5.16\text{ nF}$, 居里点为 125 $^{\circ}\text{C}$ 。用图 1 套图所示峰值为 $\pm U_p$ 的方波通过小电阻 $R = 265\ \Omega$ 对样品充放电, 用 100 MHz 数字示波器纪录 R 两端的电压 $U(t) = RI(t)$, 最小采样时间间隔为 50 ns。方波峰值 U_p 从 5~80 V 连续可调, 上升沿小于 20 ns, 频率 f 上限为 1 kHz, 原则上无下限。

取 $U_p = 80\text{ V}$, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 分别用 $f = (0.1, 1, 10,$

100, 1 000) Hz 测得的脉冲反转信号示于图 1 的黑线; 图中取方波上升沿为 $t = 0$ 。由于测点很密, 且不同频率下的信号完全重合, 故图中只画出一条光滑曲线。

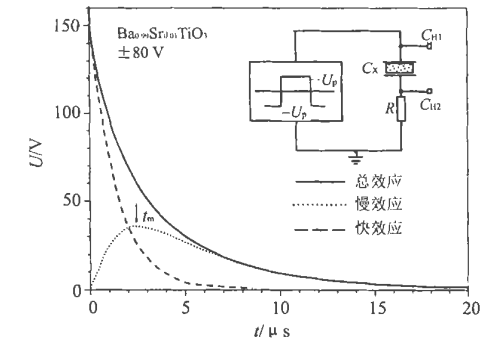


图 1 钛酸锶钡陶瓷极化反转电压曲线

Fig 1 Polarization reversal signal of BST ceramics

由图 1 可见, 陶瓷的极化反转电压 $U = IR$ 是单调减小至趋于零的。而在 TGS 单晶中^[4], 快和慢极化效应完全分开, 快效应反转信号单调减小至零; 但慢效应反转信号首先从零逐渐上升至极大值 U_m , 再逐渐减小至趋于零, 且 U_m 的大小及对应的时间 t_m 均与方波的频率有关。

仔细观察图 1, 发现实验曲线的衰减明显慢于由 RC 电路方程决定的快极化反转电压

$$U_H(t) = 2U_p \exp\left\{-\frac{t}{RC_H}\right\} \quad (1)$$

根据式 (1), 由 $\tau_H = RC_H = 1.367\ \mu\text{s}$ 算得 U_H 变化曲线示于图 1 的短划线。该线明显低于实验曲线。两者之间的差值示于图 1 的点线, 这应是慢效应的贡

* 收稿日期: 2004—05—21
基金项目: 广东省科技计划资助项目 (C11102); 江西省教育厅科技计划资助项目 (2001387)
作者简介: 周伟华 (1971 年生), 男, 讲师, 通讯联系人, 沈韩; E-mail: stdp11@zsu.edu.cn

献.可见,陶瓷中慢效应反转信号仍出现峰值 U_m , 对应的时间 $t_m = 2.45 \mu\text{s}$ 由图中的短箭头标出.只是由于 t_m 与 τ_H 非常接近,使慢效应上升沿部分被快效应掩盖而难以觉察.

2 多晶体中慢极化的脉冲反转信号

在 10 Hz 下,用不同 U_p 的方波测得的 $I_m = U_m/R$ 和 t_m 示于图 2.在 U_p 为 5~80 V 范围内, t_m 几乎不变,但 I_m 随 U_p 的升高而单调上升.当 U_p 大于 35 V 时, I_m 随 U_p 的变化近于一条直线,如图 2 的短划线所示.曾认真研究过 BST 陶瓷中铁电屏蔽电荷,电畴运动,空间电荷等 3 种机构提供的慢极化效应运动规律^[9].由于空间电荷的响应时间长达数百秒,而屏蔽电荷在稳定的铁电相中难以运动,因此慢效应脉冲反转信号应该主要由电畴的运动提供.

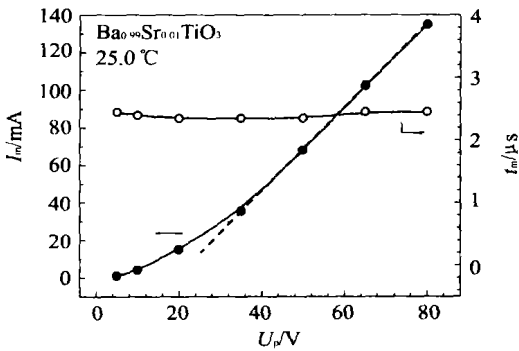


图 2 钛酸锶钡慢效应峰值电压及峰位时间

Fig 2 Maximal voltages and related times of slow polarization effects in BST ceramics

铁电极化子动力学理论指出^[4],随 f 的增大, I_m 变大, t_m 变小;并在 TGS 单晶中得到证实^[4].但在 BST 陶瓷中, I_m 和 t_m 显得与 f 无关.这可以解释为由于陶瓷中晶粒的直径远小于晶体的厚度,铁电极化子作迁移运动贯穿晶粒所用的时间很小;而 1 kHz 时方波的周期 T 为 1 000 μs ,比 t_m 大约 3 个数量级,故无法观察到这种变化.可以预见,当 T 减小至 50 μs 以下时,应可观察到 I_m 和 t_m 随 f 的变化.

将图 1 中实验曲线(黑线)对时间积分并除以 R ,可得脉冲反转过程中充入样品电极上的总电荷量为

$$Q = \int_0^{T/2} I(t) dt = \int_0^{T/2} U/R(t) dt \quad (2)$$

根据时域谱学理论^[6], Q 可以分成两部分之和

$$Q = Q_H + Q_L \quad (3)$$

快电荷 Q_H 由 RC 电路方程决定,可由式(1和2)

精确算出;慢电荷 Q_L 一般地不满足电路方程,对应的电容

$$C_L = \frac{Q_L}{2U_p} = \int_0^{T/2} \frac{U_L}{2U_p R} dt \quad (4)$$

称为慢电容,相应地 $C_H = Q_H/2U_p$ 称为快电容.由式(2至4)解谱可得不同 U_p 下的 C_L 示于图 3. C_L 随 U_p 的升高由 0.700 nF 单调增大至 6.282 nF.图中还示出了 C_H 的值,在整个电压变化范围内保持不变.

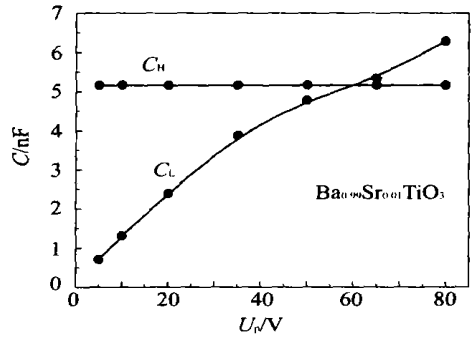


图 3 钛酸锶钡陶瓷的电容分量

Fig 3 Capacitance components of BST ceramics

可见, BST 陶瓷中快和慢极化效应同时存在. U_p 较小时,快效应起主要作用; U_p 较大时,慢效应起主要作用.铁电体中高级结构提供的慢效应是铁电性的来源.这也间接说明了为什么铁电体两端只有加上较大峰值的交流电压才有可能观察到电滞回线.

3 结 论

BST 陶瓷脉冲反转实验再次证实了铁电极化子动力学理论预言的极化反转的速度取决于被测样品的晶粒尺寸.说明铁电记忆为什么会在单晶上失败却可在薄膜中取得成功.只要陶瓷中晶粒的尺寸足够小,而且除电畴运动之外的其他高级结构的效应能控制得比较小,则铁电陶瓷也有可能开发成为记忆材料.

参考文献:

- [1] LINES M E, GLASS A M. Principle and applications of ferroelectrics and related materials[M]. Oxford: Clarendon Press, 1977: 579.
- [2] FATUZZO E, MERZ W J. Ferroelectricity[M]. Amsterdam: North-Holland Press, 1962.
- [3] RAMESH R, AGGARWAL S, AUCIELLO O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatiles ferroelectric memories[J]. Materials Science and Engineering, 2001, 32: 191-236.
- [4] 李智强,陈敏,沈文彬,等.铁电极化子动力学理论

[J]. 物理学报, 2001, 50: 2477— 2481.

[6] 李景德, 陈敏, 郑凤, 等. 慢效应的扩散理论[J]. 中国科学, 1996, 26: 1044— 1049.

[5] 李景德, 陈敏, 方传代, 等. 极性相变的介电谱研究[J]. 物理学报, 1999, 48: 721— 728.

Pulse Reversal in Multi-crystal Ferroelectrics

ZHOU Wei hua¹, ZHU Gui wen², SHEN Han², CHEN Min²

(1. Department of Physics, Yichun College, Yichun 336000, China;
2. Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Polarization reversal behavior of Ba_{0.99}Sr_{0.01}TiO₃ (BST) ceramics under the action of a square wave have been studied. It is discovered that because of the smallness of the grain size, when the peak voltage of the square wave increases, the maximal slow polarization currents and related times remain unchanged; as well as the slow capacitances increase continuously.

Key words: barium strontium titanate; polarization reversal; ferroelectric polaron; ferroelectric memory