

铁电薄膜铁电性能表征

131120161 李晓曦

一、引言

铁电体是这样一类晶体：在一定温度范围内存在自发极化，自发极化具有两个或多个可能的取向，其取向可能随电场而转向。铁电体并不含“铁”，只是它与铁磁体具有磁滞回线相类似，具有电滞回线，因而称为铁电体。在某一温度以上，它为顺电相，无铁电性，其介电常数服从居里-外斯（Curie-Weiss）定律。铁电相与顺电相之间的转变通常称为铁电相变，该温度称为居里温度或居里点 T_c 。铁电体即使在没有外界电场作用下，内部也会出现极化，这种极化称为自发极化。自发极化的出现是与这一类材料的晶体结构有关的。

铁电体特点是自发极化强度可因电场作用而反向，因而极化强度和电场 E 之间形成电滞回线。自发极化可用矢量来描述，自发极化出现在晶体中造成一个特殊的方向。晶体中每个晶胞中原子的构型使正负电荷重心沿这个特殊方向发生位移，使电荷正负中心不重合，形成电偶极矩。整个晶体在该方向上呈现极性，一端为正，一端为负。在其正负端分别有一层正和负的束缚电荷。束缚电荷产生的电场在晶体内部与极化反向（称为退极化场），使静电能升高。铁电现象第一次发现是在 1920 年，由瓦拉赛尔发现外场可以使罗西盐的极化方向反转，但是铁电现象直到 40 年代初才得以被广泛研究。如今铁电现象因为其独特性质得到了广泛的应用，而本实验就是为了初步探究本现象的物理性质。本实验测量了铁电材料的电滞回线，并且改变电压测量了不同电压下的图像和矫顽力等数值。作者又进一步对此现象进行了初步探究，研究了其相关机理。

二、实验目的

- 1、了解什么是铁电体，什么是电滞回线及其测量原理和方法。
- 2、了解非挥发铁电随机读取存储器的工作原理及性能表征。

三、实验原理

- 1、铁电体的特点
(1) 电滞回线

铁电体的极化随外电场的变化而变化，但电场较强时，极化与电场之间呈非线性关系。在电场作用下畴畴成核长，畴壁移动，导致极化转向，在电场很弱时，极化线性地依赖于电场 见图 1, 此时可逆的畴壁移动成为不可逆的，极化随电场的增加比线性段快。当电场达到相应于 B 点值时，晶体成为单畴，极化趋于饱和。电场进一步增强时，由于感应极化的增加，总极化仍然有所增大 (BC) 段。如果趋于饱和后电场减小，极化将循 CBD 段曲线减小，以致当电场达到零时，晶体仍保留在宏观极化状态，线段 OD 表示的极化称为剩余极化 P_r 。将线段 CB 外推到与极化轴相交于 E，则线段 OE 为饱和自发极化 P_s 。如果电场反向，极化将随之降低并改变方向，直到电场等于某一值时，极化又将趋于饱和。这一过程如曲线 DFG 所示，OF 所代表的电场是使极化等于零的电场，称为矫顽场 E_c 。电场在正负饱和度之间循环一周时，极化与电场的关系如曲线 CBDFGH 所示此曲线称为电滞回线。

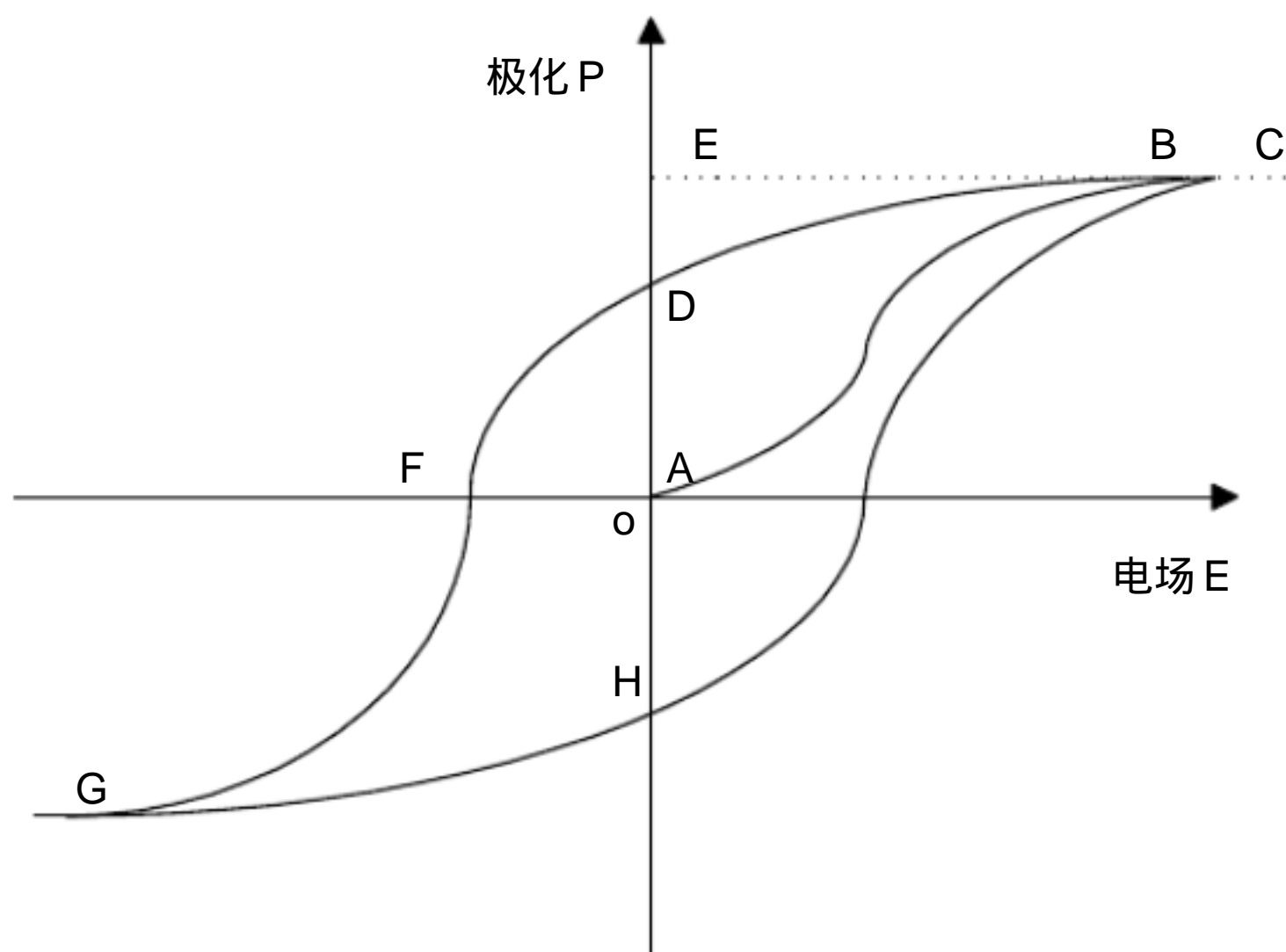


图 1 铁电体的电滞回线

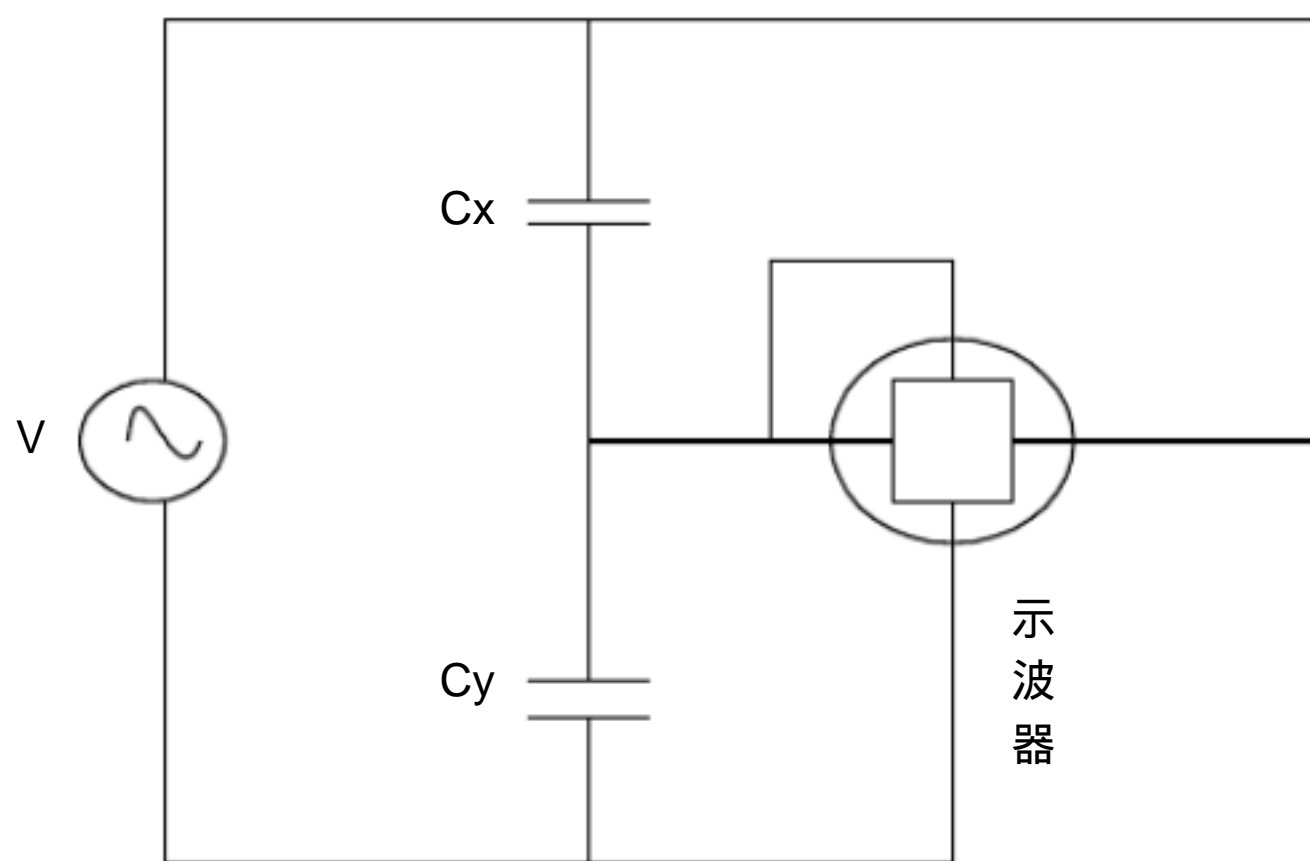


图 2 电滞回线的显示

电滞回线可以用图 2 的装置显示出来（这就是著名的 Sawyer-Tower 电路），以电晶体作介质的电容 C_x 上的电压 V 是加在示波器的水平电极板上，与 C_x 串联一个恒定电容 C_y （即普通电容）， C_y 上的电压 V_y 加在示波器的垂直电极板上，很容易证明 V_y 与铁电体的极化强度 P 成正比，因而示波器显示的图象，纵坐标反映 P 的变化，而横坐标 V_x 与加在铁电体上外电场强成正比，因而就可直接观测到 P - E 的电滞回线。

下面证明 V_y 和 P 的正比关系，因

$$\frac{V_y}{V_x} = \frac{1}{\omega C_x} = \frac{C_x}{C_y} \quad (1)$$

式中 ω 为图中电源 V 的角频率

$$C_x = \epsilon \frac{\epsilon_0 S}{d}$$

ϵ 为铁电体的介电常数， ϵ_0 为真空的介电常数， S 为平板电容 C_x 的面积， d 为平行平板间距离，代入（1）式得：

$$V_y = \frac{C_x}{C_y} V_x = \frac{\epsilon \epsilon_0 S V_x}{C_y d} = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C_y} E \quad (2)$$

根据电磁学

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E \approx \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 \chi E \quad (3)$$

对于铁电体 $\epsilon \gg 1$ ，固有后一近似等式，代入（2）式，

$$V_y = \frac{S}{C_y} P$$

因 S 与 C_y 都是常数，故 V_y 与 P 成正比。

（2）居里点 T_c

当温度高于某一临界温度 T_c 时，晶体的铁电性消失。这一温度称为铁电体的居里点。由于铁电体的消失或出现总是伴随着晶格结构的转变，所以是个相变过程，已发现铁电体存在两种相变：一级相变伴随着潜热的产生，二级相变呈现比热的突变，而无潜热发生，又铁电相中自发极化总是和电致形变联系在一起，所以铁电相的晶格结构的对称性要比非铁电相为低。如果晶体具有两个或多个铁电相时，最高的一个相变温度称为居里点，其它则称为转变温度。

（3）居里 - 外斯定律

由于极化的非线性，铁电体的介电常数不是常数，而是依赖于外加电场的，一般以 OA 曲线（图 1）在原点的斜率代表介电常数，即在测量介电常数时，所加外电场很小，铁电体在转变温度附近时，介电常数具有很大的数值，数量级达 $10^4 \sim 10^5$ 。当温度高于居里点时，介电常数随温度变化的关系

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} + \epsilon_\infty \quad (5)$$

2、铁电体和铁电存储的应用

铁电体具有介电、压电、热释电、铁电性质以及与之相关的电致伸缩性质、非线性光学性质、电光性质、声光性质、光折变性质、铁电记忆存储性能等等，

都与其电极化性质相关，特别是电介质的热释电与铁电性质都与其自发极化相关。由于铁电体具有上述性质，因而在诸多高技术中有着很重要的应用。利用其压电性能可制作电声换能器，用于超声波探测，声纳，稳频谐振器，声表面波器件等；利用其热释电性质可制作红外探测器，红外监视器，热成像系统等；利用非线性光学效应可制作激光倍频、三倍频、和频、差频器；利用电光性质可制作激光电光开关、光偏转器、光调制器等；利用声光效应可制作激光声光开关、声光偏转器、声光调制器等；利用光折变效应可制作光存储器件；而铁电材料的铁电性可制作铁电记忆存储器。

铁电记忆存储器 (Ferroelectric Memory) 是利用铁电体所具有的电滞回线性质。如图 12.2-1 所示，当加到铁电体上电场为零时，铁电体上仍保持有一定的极化强度 P_r (或 $-P_r$)，这个极化电荷的符号取决于该电体上原加场的符号。若原来加的正场，则当外场变为零场时，铁电体上为正的剩余极化 ($+P_r$) 而若是从负场变到零场，则此时剩余极化为负 ($-P_r$)。正是利用这无外场时所有的两个稳定极化 $\pm P_r$ 作为计算机编码 0 (P_r) 和 1 ($-P_r$)，这就是铁电记忆及逻辑电路的基础。

铁电记忆存储是铁电体极少数利用铁电体的铁电性能去工作，而不是其他性能 (如热电、压电、电光等) 的应用。在非挥发性铁电存储器应用中，即使电源突然中断，其储存的信息也可保持。铁电体不仅作为一个电容，而且其本身也作为一个存储单元。铁电存储器由于其尺寸小 (是通常可擦除随机只读存储器的 20%)，抗辐照 (特别适用于军用和航天使用)，存储读取速度快，容易与硅工艺相容，因而有很好的前景。目前铁电随机存储器已有商品销售，由其为核心的智能卡及作为嵌入式芯片已用于众多家电的控制器如洗衣机、游戏机、电视频道存储记忆器、复印机、收费站刷卡等等方面，随大存储量的产品出现将在数码相机、随身听中使用，市场前景看好。

铁电材料的铁电性能最为重要的表征是其电滞回线所反映的铁电性能，包括饱和极化 P_s 、永久极化 P_r ，矫顽场 E_c 等，而对于用于铁电存储器的铁电薄膜来讲，

除此之外还有漏电流 I_k ，铁电疲劳性能 (永久极化与开关次数 $P_r \sim n$) 及铁电保持性能 (永久极化与时间关系 $P_r \sim t$)。通常要求永久极化 $P_r > 10 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ ，低矫顽场 $E_c < 100 \text{kV} / \text{cm}$ 。好的疲劳特性，在铁电翻转 10^{10} 次时，永久极化很少变化。

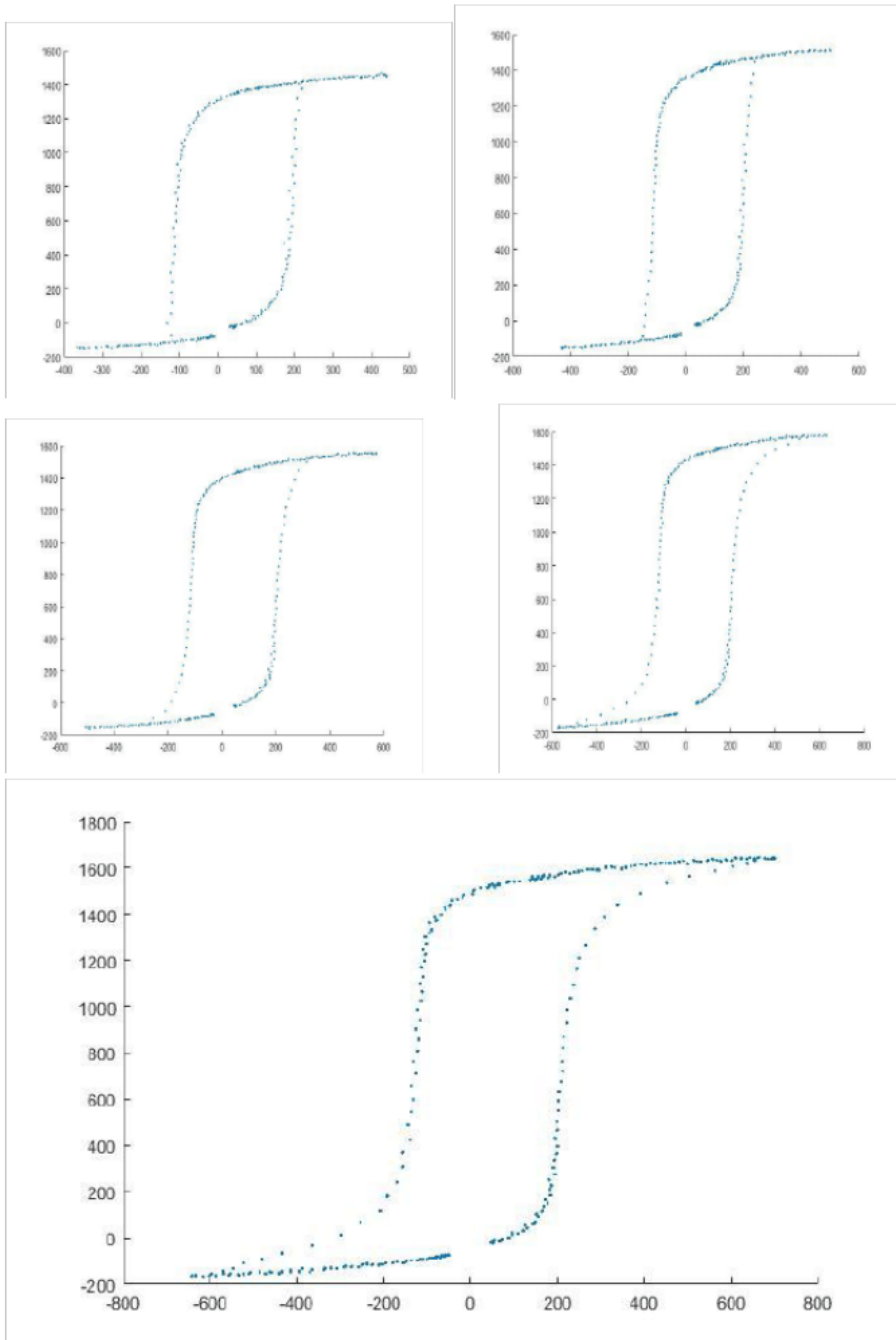
在 10^5 秒内可较好的保持电荷，漏电流小于 $10^{-7} \text{A} / \text{cm}^2$ 。

四、实验数据测量及分析

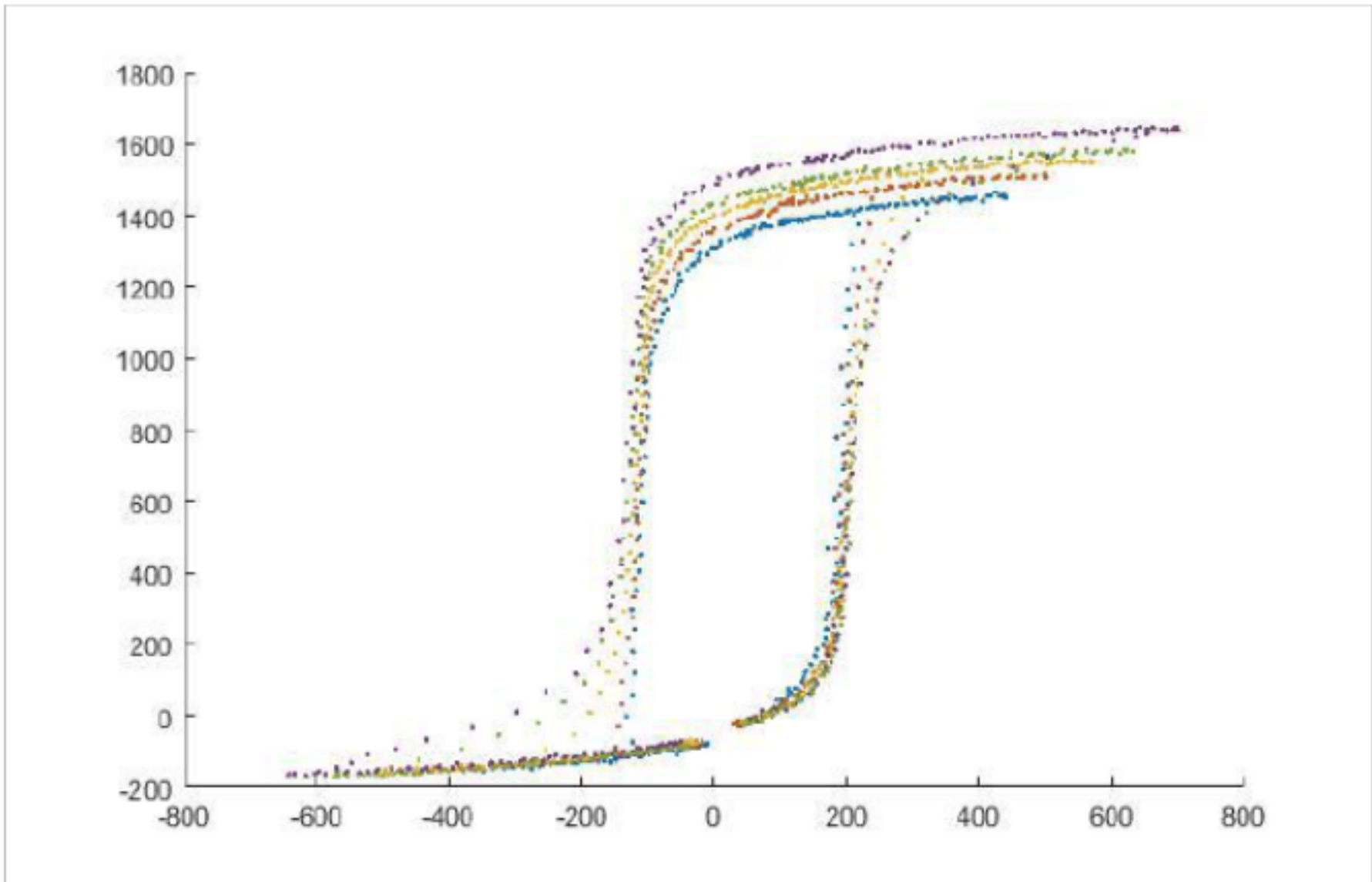
- 1、运行应用软件，进入软件主界面，打开主菜单的测量部分选择“电滞回线测量”选项，输入“样品名称”、“样品面积”、“样品厚度”、“输出电压幅度”、“测试周期点数”、“电滞回线周期”等参数。
- 2、按“确定”键后，软件弹出对话框“请输入需保存的实验数据的文件名”，用户输入以 `***.loop` 的文件名后按“OK”键继续，回到软件主界面，按“开始测量”按键，系统自动进行电滞回线测量

图像

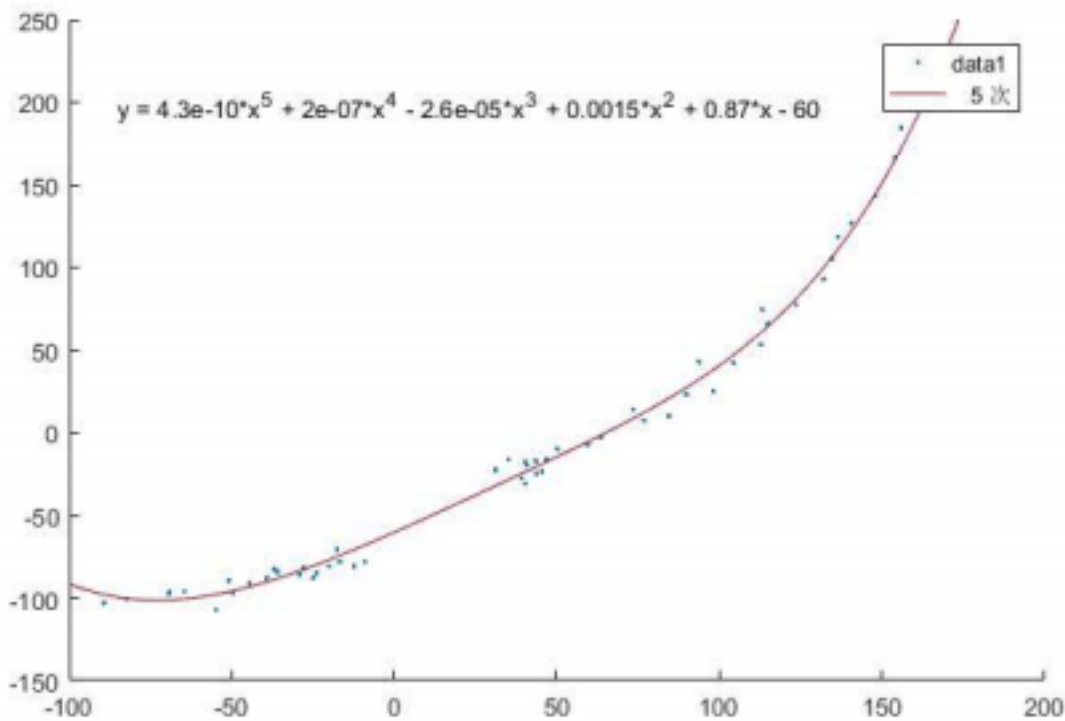
调节软件中的最大电压分别为 1000V, 1150V, 1300V, 1450V, 1600V, 然后用输出数据在 matlab 中画出图像 ,



将 5 条回线画在同一张图上有 :



对 $v=0$ 附近数据拟合，得



剩 余 极 化 率
 $Pr=-65.65$
 同理，对其他图形做
 相似处理，可得

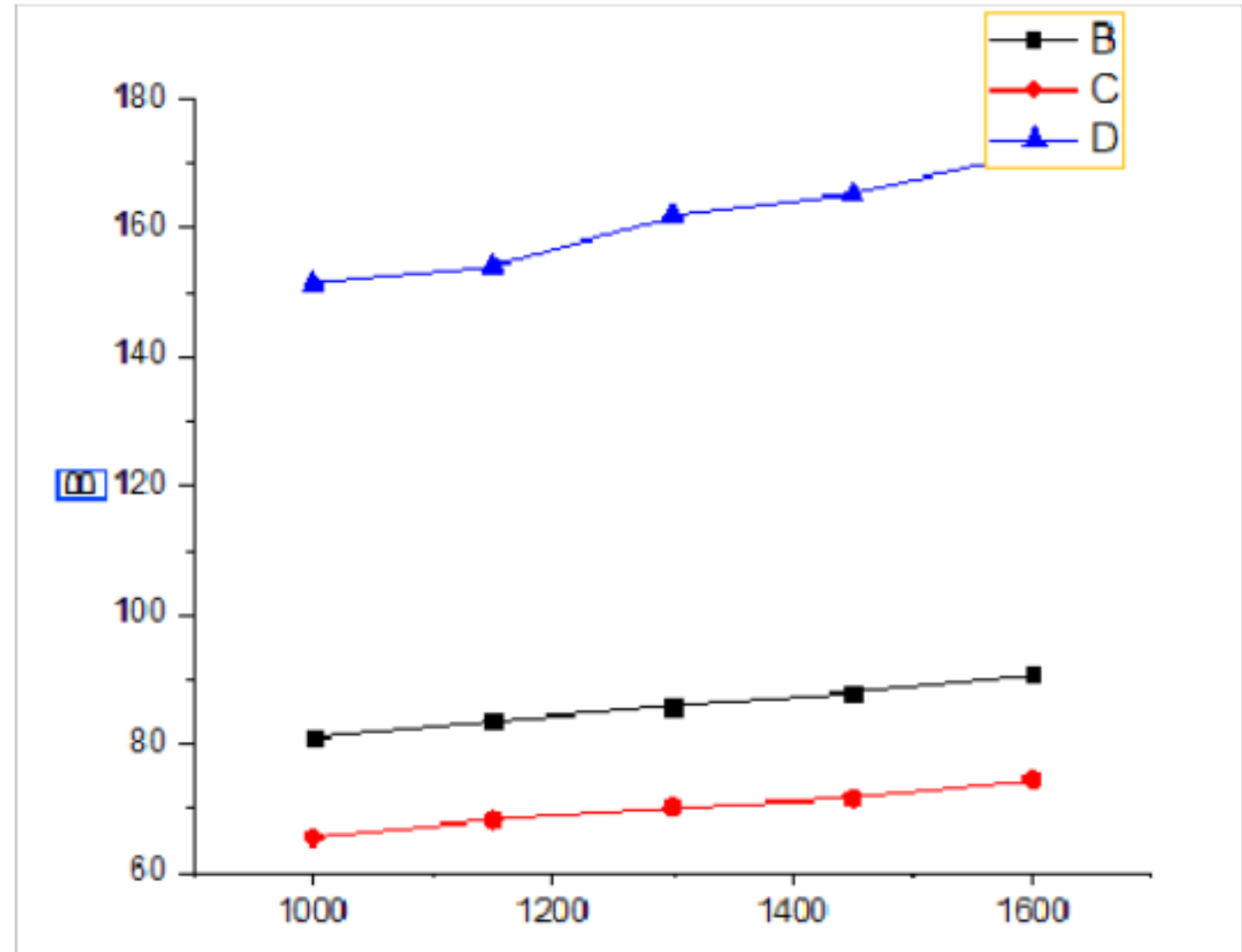
Vmax	1000	1150	1300	1450	1600
Ps	80.85	83.43	85.86	87.85	90.69
Pr+	65.14	68.42	70.49	72.42	74.83
Pr-	-65.65	-67.95	-69.56	-70.67	-73.95
Ec+	193.20	197.30	206.30	205.20	212.00
Ec-	-109.40	-110.70	-117.30	-125.30	-131.20

利用 $Pr= (Pr+- Pr-) /2$ 和 $Ec=(Ec+ - Ec-)/2$ ，可得：

Vmax	1000	1150	1300	1450	1600
Ps	80.85	83.43	85.86	87.85	90.69
Pr	65.40	68.19	70.03	71.55	74.39

Ec	151.30	154.00	161.80	165.25	171.60
----	--------	--------	--------	--------	--------

为了清楚看出 $P_s(B)$, $P_r(C)$, $E_c(D)$ 随 V_{max} 的变化关系，再做图：



- 分析：
- 1、 P_s , P_r , E_c 随 V_{max} 增大而增大，实验数据所给出的结果与事实符合。因为所加电压的增大，样品内磁矩受到场的影响有序排列的程度就越高，这样，极化强度就随之增大。同样，使样品退磁化的矫顽场也随之增大。
 - 2、 P_s 在 800V 是出现一个极小值，猜测是由于数据测量精度的问题。因为在读取数据时，由于单位坐标较大，读数的误差也很大。
 - 3、 P_{r+} 与 P_{r-} 并不相同，同时 E_{c+} 与 E_{c-} 也不相同。这是因为样品并不完全对称的，经过电压变化的一个周期，样品由于内部响应的问题和本身性质的问题，不可能出现完全对称的标准电滞回线。
 - 4、极化强度的变化并没有矫顽场的变化明显，所以在研究物质的电、磁性质的时候，应该选择 E_c 作为参考量。
 - 5、实验发现 E_{c+} 始终大于 E_{c-} ，在查阅资料后发现，这是由于交换偏置现象^[2]。通常情况下，铁磁薄膜的磁滞回线以原点为对称中心，若体系中引入反铁磁层，当温度降到一定时，体系的磁滞回线将产生一个偏移量，其矫顽力 H_c 相应增大，此即交换偏置效应，如图 11 所示。猜想对电滞回线，也有同样的效应。

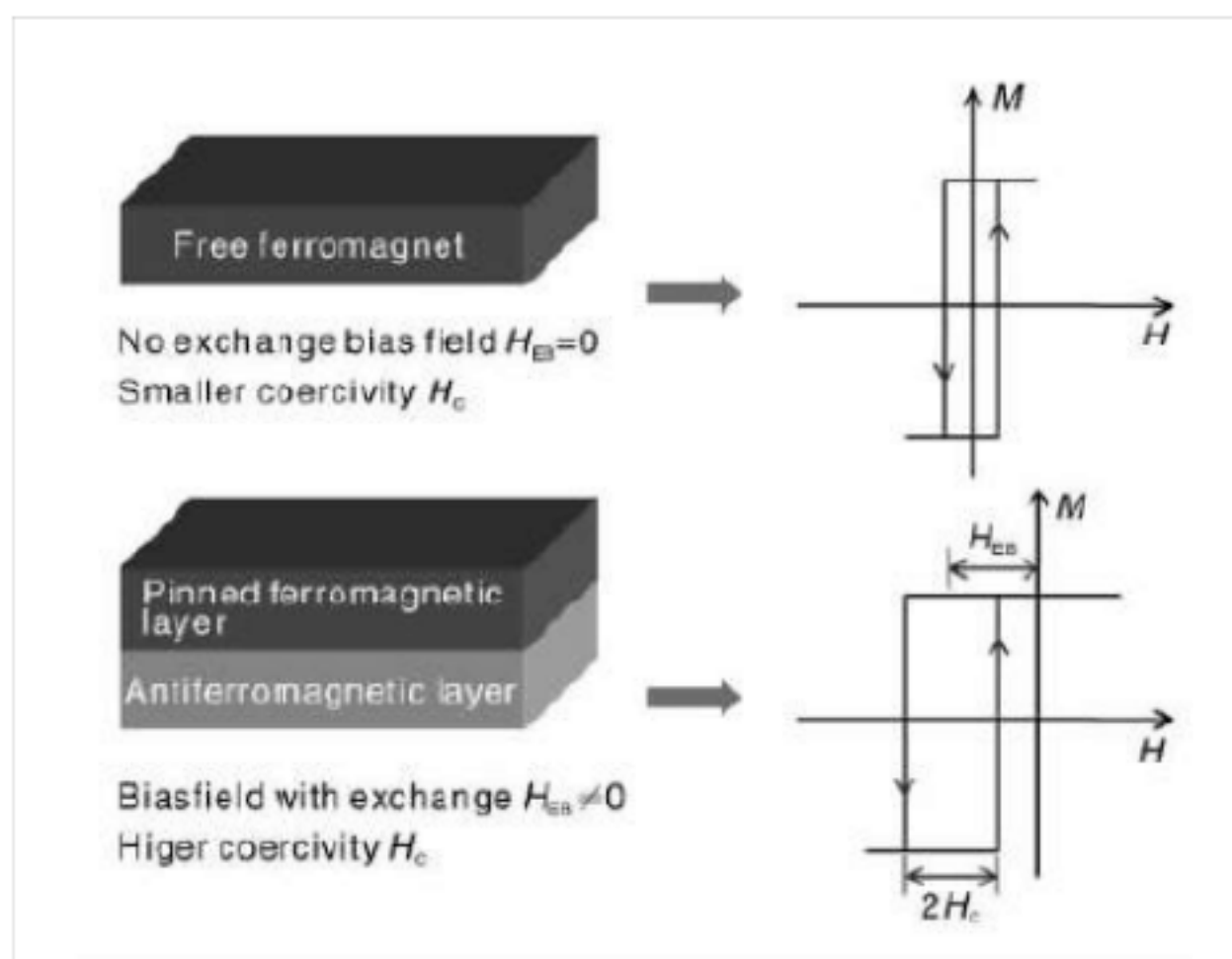


图 11

五、 思考题与讨论

1. 试比较铁电体与铁磁体的同异。

相同之处：

1) 电滞回线与磁滞回线相对应，电畴与磁畴有很大类似性。都可以用来做记忆材料。

2) 顺电 - 铁电相变对应顺磁 - 铁磁相变，它们都有居里温度的概念，并在顺电（顺磁）的情况下满足居里 - 外斯定理。

不同之处：

1) 铁电畴壁的厚度很薄。大约是几个晶格常数的量级，但铁磁畴壁则很厚，可达到几百个晶格常数的量级（例如对 Fe，磁畴壁厚约 $1000a$ ），而且在磁畴壁中自发磁化方向可逐步改变方向，而铁电体则不可能。

2) 铁电体在外电场作用下，自发极化的方向也只能在某几个方向中变化。但是铁磁体在足够强的外磁场作用下能够完全转到外场方向，而不论外场相对于晶轴的角度如何

2. 什么是铁电体？试举例说明你所知道的应用。

答：铁电体的特征是必须具有自发极化，并且自发极化可以跟随外场反向。铁电体的重要参数就是：电滞回线、居里温度、介电反常、并且满足居里 - 外斯定律。

铁电体有压电效应：在缺少对称中心的晶态物质中，由电极化强度产生与电场强度成线性关系的机械变形和反之由机械变形产生电极化强度的效应。由此可以制造对压力敏感的传感器。

3. 铁电薄膜为什么能用作数据存储，其优点何在？

答：铁电记忆存储器是利用铁电体具有的电滞回线的性质：若原来加的正场，当外场变为零的时候，铁电体上为正的剩余极化（+），若是从负场变到零，则剩余极化为负（-）。因而可以进行编码，正为 1，负为 0。铁电存储器尺寸小、抗辐射、存取速度快且功耗低。

铁电薄膜属于存储材料的一种，由于其翻转电压只有几伏，有很好的市场应用价值。

4. 铁电薄膜表征中，主要用哪些参数？

答：有剩余极化 P_r 、饱和自发极化 P_s 、矫顽场 E_c 和居里温度 T_c 等物理量。

六、参考文献

- 1、黄润生等，近代物理实验（第二版），南京大学出版社。
- 2、董思宁等，磁性材料交换偏置效应研究进展，中国产材料进展，第 30 卷第 1 期，2011.