

# 铁电测量中的亚微观信号

李景德 雷德铭

(中山大学物理系)

在铁电基本测量中,通常用积分信号来研究样品在电场作用下的极化<sup>[1]</sup>或温度变化时的热释电荷<sup>[2]</sup>。然而从微分信号可以得到更多的关于极化机理的信息<sup>[3]</sup>。微分信号反映了电畴运动的亚微观过程。在铁电晶体中,热运动以结构粒子或以晶胞为单位计算,而畴运动则以整个畴的体积为单位计算。后者比前者大很多,因此畴运动的起伏对宏观测量的影响要比热噪声大三、四个数量级以上。将测量系统设计到其灵敏度不足以分辨热噪声,但能保留畴运动的亚微观信号,这对积分信号来说完全不可能;然而对于微分信号则很容易做到。

用50Hz交变电场观察BaTiO<sub>3</sub>多畴单晶体的微分电滞回线,这时由于电场变化太快,晶体中许多电畴来不及充分发育<sup>[4]</sup>,亚微观信号太小显露不出来,得到的曲线是稳定的,可以重现的。图1是用0.025Hz三角波,由X-Y记录仪直接描下来的曲线。晶体尺寸为

$$3.74 \times 3.24 \times 0.25\text{mm}^3,$$

电压幅值为 $\pm 850\text{V}$ 。图中横坐标为加在BaTiO<sub>3</sub>单晶片上的电压 $V$ ,纵坐标为通过样品的电流 $I$ 。图中五条互不重合的曲线,是在样品经同样幅值超低频电压反复作用55次后连续描下来的。事实上,同一样品在同样条件下连续描出的上百条曲线中,也难找到任何两条完全重合。每一条曲线反映了一个极化周期中电畴运动的一种方式。不同周期的曲线不重合,表明即使在相同宏观条件下,畴运动的方式也是难以重现的。曲线中的不规则小脉冲反映了电畴的生长。畴的成核和长大除与边界条件以及晶体中的缺陷有关外,还带有随机的性质。

将图1的每一条曲线减去样品的漏电电阻

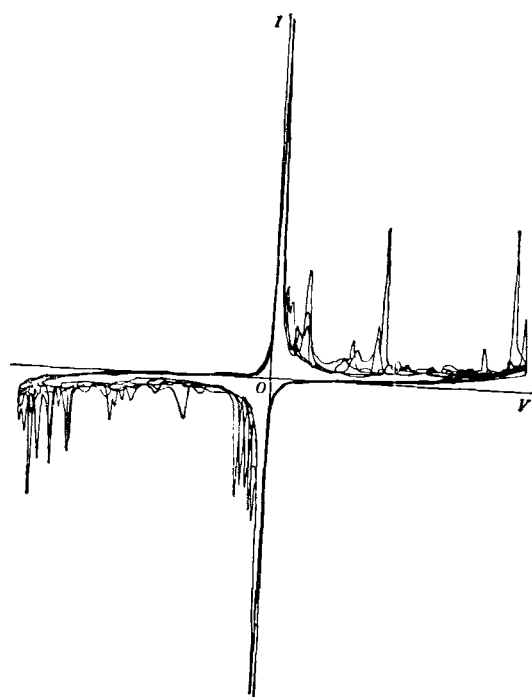


图1 电极化的亚微观信号

的影响后进行积分<sup>[3]</sup>,得出的将是不完全闭合的具有小阶梯形状的电滞回线。它形式上类似于铁磁性中出现的巴克好森效应,但两者形成的物理过程不同。在铁磁体中,自发磁矩可以沿相对于晶轴任意角度取向,只是不同取向的能量略有差别。一个多畴铁磁晶体受外磁场作用时,首先是畴壁移动,使得在外场中取向较为有利的磁畴体积增大。当外场增大至足够强时,取向不利的磁畴出现整个畴的方向突变,变到更有利的取向而出现巴克好森效应。然而在铁电体中,自发电矩只能沿相对于晶轴的有限几个角度取向,其它角度取向是完全不可能的。当加上外电场时,首先是形成电矩在外场中取向

更为有利的大量新畴核，然后是这些畴核的纵向生长，穿透其它的畴而增大体积<sup>(4)</sup>。上述极化过程中出现的不规则小脉冲信号，就是新畴的成核和迅速生长所引起的。

经过人工极化的钛酸钡铁电单晶在连续升温时，在热释电流  $I$  随时间变化的曲线上也会出现这种不规则小脉冲。在图 2 中，横坐标为时间  $t$ ，直线为温差电偶的电动势，其上标明了不同点相应的温度。热释电流曲线是平均的准直流部分叠加上不规则的小脉冲。前者与通常用积分信号测量热电系数结果一致，后者反映了温度变化时引起的电畴生长运动。在远离晶体的居里点  $120^\circ\text{C}$  时，畴运动的亚微观信号一般较少(图 2)；靠近居里点时，畴运动引起的热释电流起伏变得十分剧烈。

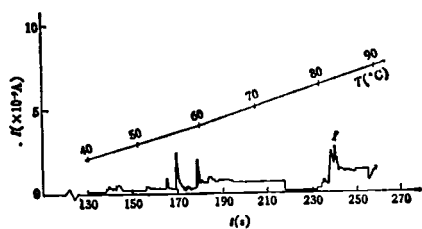


图 2 热释电流亚微观信号

描述物体宏观性质的物理参数的定义和测量方法是以唯象的热力学理论为基础的。热力学理论成立的条件是所处理的系统必须是宏观均匀的。在铁电体中，由于电畴的存在，而畴的体积既可以是小于微米级的小线度，也可以长大于毫米级的大线度，这就影响到其宏观均匀性。在一个铁电单晶样品中，例如钛酸钡中的 a 畴部分和 c 畴部分性质就有所不同，整个样品的性质在其内部就不能认为是处处相同的。特别是在外场作用下（或只受热运动起伏的影响），畴的体积会增大或减小，因此铁电体的宏观均匀性具有不完全确定的因素。这就难以由热力学方法精确定义一个描述其整体宏观性质的参数。如果不注意到这些特点，单纯去改进测量技术以图得到更精确的结果和更光滑的实验曲线，将是徒劳的。

例如，通常测量热电系数得到的数据比较

分散。当改进仪器的灵敏度使得亚微观信号能够分辨出来时，就会得到类似于图 2 的结果。注意图中温度  $T$  随时间  $t$  的变化是线性的，因而热电系数与热释电流  $I$  成比例。故图中曲线与样品的热电系数随温度变化曲线相似，并可看到，数据反而更分散了，曲线更加不光滑了。图 3 可以说明热电系数发散的机理，一个极化不够完全的单晶样品，其中存在 A 和 B 类型未能充分发育的微畴，图 3 中的箭头表明自发电矩的取向。用这个样品来测量热释电荷  $\Delta Q$ ，将它放入精确恒温器中，使得若干小时内温度变化值小于  $0.001^\circ\text{C}$ ，这时可以认为  $\Delta T \approx 0$  了。但由于热运动的起伏，可以使微畴 A 或 B 得以克服生长障碍，发育起来并占据虚线以内的体积。A 和 B 对  $\Delta Q$  的贡献是反号的。如果样品中有大量 A 和 B 类型的微畴均匀地分布着，则它们的贡献可以彼此抵消而给出  $\Delta Q = 0$ 。但是若不够均匀因而引起  $\Delta Q \neq 0$  的正或负的亚微观热释电信号，只要测量仪器灵敏度足以检出这个非零的  $\Delta Q$ ，就会得到  $\Delta Q/\Delta T \rightarrow \pm\infty$ ，即热电系数发散的结果。图 2 中的不规则电流脉冲的来源与此类似。

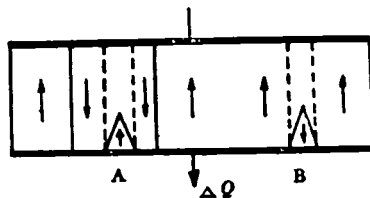


图 3 热电系数发散的机理

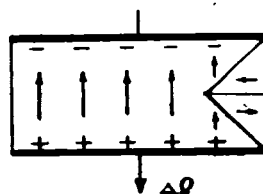


图 4 a 畴对极化信号的影响

图 4 是电畴引起的宏观不均匀性的另一例子，其中一个极化不够完整的铁电单晶样品的边缘部分出现 a 畴。由图 4 可以看到，a 畴不出现在电极与样品的界面上，因此它并不对界面吸附的电荷有任何贡献。当测量热电效应时，

其结果不会因 a 畴的存在与否而受影响。但是在加外电场进行极化测量时，例如测量电滞回线时，情况就不同了。在弱电场时，电极上反映出来的 a 畴对极化强度的贡献比相同体积的 c 畴大，因为钛酸钡的横向介电常数比纵向大许多倍。在强电场时，c 畴将贯穿 a 畴生长起来，最终使 a 畴消失而变成单 c 畴样品，这时对极化强度又有进一步的贡献。因此可以预言，由回线得到的极化强度要比由热电效应得到的大。

用面积为  $A$  的钛酸钡单晶片进行实验，可以证明上述结论是正确的。晶体由熔盐法制得，立方相晶轴垂直于晶片。烧上银电极后放入硅油中，用强电场在室温下进行极化。极化电场由零单向增加至极大值，再由极大值单向减小到零。这时，样品有一个剩余极化强度  $P_r$ 。应用数字积分法<sup>[3]</sup> 不难将样品的饱和极化强度  $P_{sa}$  以及  $P_r$  由极化过程中的电流信号计算出来。当样品极化完毕得到一个  $P_r$  后，随即升温进行热释电荷测量，直到温度超过居里点以上。由总热释电荷值可以得到升温前样品应该有一个极化强度  $P$ ，结果  $P_r > P$ 。表 1 是三个样品实测的一些结果。前面已提到，畴结构的花样和畴运动的方式是多样化的，难以重现，所以表 1 给出的与这些现象有关的数据比较分散。

表 1

No.	$AP_{sa}$	$AP_r$	$AP$
7	3.35	2.48	1.91
8	3.82	3.47	2.81
9	3.14	2.63	2.50

粗看起来，这里的  $P_r$  和  $P$  似乎是同一个物理量，不同方法测出的结果之间相差如此之大难于理解。问题不在于测量技术本身，而是由于图 4 样品内部的不均匀程度，使得用普通方法定义的极化强度难以描述其内部各处的特性，除非把极化强度描述成位置的函数。即便如此，由于极化测量过程中畴结构会发生变化，这个函数的形式也还是不固定的。因此在进行精确的铁电基本测量时，必须十分小心。在极端情况下，粗心地将上面的  $P$  和  $P_r$  或  $P_{sa}$  等同起来有时甚至会测量出正、负号相反的结果，这

物理

种情况常会在热电系数的所谓静态法测量中看到。

经人工极化的铁电陶瓷，当温度升高时其极化强度总是减小的。在热电系数的静态法测量中，不是直接去测量温度升高  $\Delta T$  时样品的极化强度变化值  $\Delta P$ ，而是在不同温度下测量样品的电滞回线，由回线给出  $P_r$  或  $P_{sa}$  随温度变化的关系来代替  $P(T)$  关系以计算热电系数。图 5 是对用作滤波器的 PZT 陶瓷在未进行人工极化前测出的回线，测量时采用频率为 50Hz 交流电压。由图中可以看出，当温度升高时， $P_{sa}$  和  $P_r$  都增大。由此给出的热电系数值和直接进行热电测量的结果正负号相反。在其它硬性铁电陶瓷的回线观察中，亦常可发现类似于图 5 情况，这与陶瓷中出现的内应力等许多复杂因素有关。

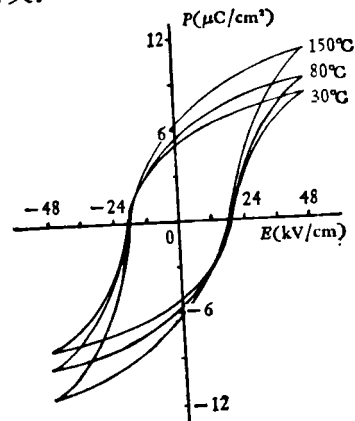


图 5 PZT 陶瓷的回线

在显微镜或电镜下观察一个铁电单晶体的畴结构，可以看到许多花样。对于同一种铁电晶体，也难找到重合的畴结构花样图案。每一种畴花样都是一种自发电矩排列的特殊方式。如没有外场作用，花样能维持足够长时间。每种以电矩排列方式为标志的畴花样，表示晶体全部处于某种特殊的态。不同的态相应的晶体总能量应不完全相等。电矩全部同向排列的单畴晶体也是一种特殊的态，而且显然不是能量最低的态，因为自发形成的铁电体总是以多畴方式出现。铁电测量中的亚微观信号表明铁电

(下转第 190 页)