

锆钛酸铅的纯铁电回线分析*

朱贵文¹, 沈 韩², 刘俊刁³, 阮凯斌², 陈 敏²

(1. 广东药学院物理与电子学教研室, 广东 广州 510006;

2. 中山大学物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275;

3. 惠州学院电子科学系, 广东 惠州 516007)

摘 要: 在 0 ~ 150 °C 范围测量了 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ (PZT) 陶瓷薄片的电滞回线和微分电滞回线。发现电滞回线高度在升温过程中出现升高的现象, 这与铁电唯象理论相矛盾。为此提出精确测定纯铁电参数的方法, 该方法可分离出回线中直流电导, 非铁电性电容的影响, 从而得到纯铁电效应的信号。实验结果与 PZT 中准同型相界的存在相吻合。

关键词: 电滞回线; 铁电参数; 锆钛酸铅

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 04-0047-04

电滞回线是铁电体在电场作用下电畴反转过程的表现, 它是铁电体的重要特征和重要判据。电滞回线是研究铁电材料的重要方法, 能给出铁电样品的矫顽场和剩余极化强度等重要参数, 为技术应用提供了重要的指导意义。

但是, 由于铁电性的唯象理论不能区分不同材料的回线形状^[1], 因此, 用回线来表征有关材料参数有许多不足之处。而且, 电滞回线理论还存在许多缺陷, 如无法给出外加电压小于矫顽电压时的回线、无法解释不闭合的电滞回线^[2]等等。另外, 电滞回线的测量受到多种外界因素影响, 如线性和非线性漏电电导, 线性和非线性非铁电电容等, 很难测出纯铁电部分的贡献。李景德等于 2000 年提出铁电屏蔽理论, 将铁电畴的变化等效为表面屏蔽电荷的激发^[3]。根据该理论, 曾计算出多种典型铁电晶体的自发极化强度^[3], 还结合费米统计公式说明了多种不同形状的电滞回线^[4]。在此基础上发展起来的微分电滞回线^[5-6]方法可克服上述传统电滞回线测量过程中遇到的多种困难, 更为全面地表征材料的参数。

1 电滞回线高度随温度的变化

样品为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ (PZT) 陶瓷圆片, 厚 0.24 mm, 两面烧银电极做成电容器, 电极面积为 4.00 mm²。用 HP4192A 阻抗分析仪测得其 100 kHz 时的电容为 $C_H = 136$ pF, 铁电居里点约为 380 °C。

分别在 0、50、100 及 150 °C 四个温度点进行实验, 电路如图 1 所示。信号源采用峰值为 $\pm U_p$ 、频率为 50 Hz 的正弦波, U_p 从 0 ~ 5 kV 连续可调。积分电容为 2.1 μF , 补偿电阻为 23.3 k Ω 。用双踪示波器观察其电滞回线, 记录下不同峰值电压下回线顶点的位置, 画出铁电极化曲线如图 2 所示。

观察图 2, 可发现极化曲线随着温度的升高不是逐渐趋于饱和, 而是不断变陡。到了 100 °C 时, 已经出现了高温非线性电导, 严重影响了铁电信号的测量。

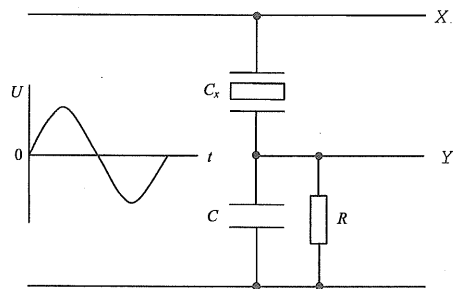


图 1 电滞回线测量原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the measurement of ferroelectric hysteresis loop

2 微分电滞回线

取与上述实验同成份的厚 0.20 mm 的 PZT 陶瓷圆片, 一面烧银电极, 另一面溅射金电极做成电容器, 电极面积为 3.14 mm²。用 HP4192A 阻抗分

* 收稿日期: 2008-03-03

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

作者简介: 朱贵文 (1978 年生), 男, 助教; 通讯联系人: 陈敏; E-mail: stscm@mail.sysu.edu.cn

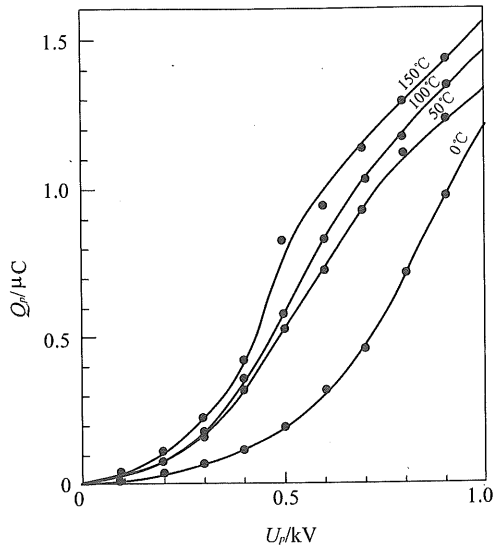


图 2 PZT 铁电陶瓷的极化曲线

Fig. 2 Polarization curve of PZT ferroelectric ceramics

析仪测得其 100 kHz 时的电容为 $C_H = 78.7$ pF。采用图 3 (a) 所示的三角波电压, 去除图 1 中的积分电容 C 进行实验。在时间 $t=0$ 加上峰值为 $U_p = \pm 1$ kV 的三角波电压。经历 10 倍周期 (τ) 时间后, 样品建立了稳定的循环。用数字存储示波器记录采样电阻两端的电压 $U_Y = RI$ 随总电压 U 的变化关系即为微分回线。一些测点示于图 3 的黑点, 由于采样电阻在整个实验过程中保持不变, 故图中画出的是电流 $I = U_Y/R$ 。可见, PZT 的微分回线测点具有很好的中心对称分布, 证明测量确从原始态开始, 因而数据是可以重现的^[7]。讯号电流 I 有 3 个不同的来源:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 \quad (1)$$

其中 I_1 来自样品的直流漏电导 σ 。在电压 U 作用下,

$$I_1 = \sigma U \quad (2)$$

σ 的倒数为样品的漏电阻。 I_2 来自样品非铁电性部分的线性电容 C_L , I_3 来自样品铁电性部分的非线性微分电容 C_F 。

如图 3 套图 (a) 所示, 定义时间序列。若三角波周期为 τ , 则 $n=1, 2, 3, \dots$ 时, 有

$$t_n = \tau/4, 3\tau/4, \dots \quad (3)$$

这些时间点将测量过程划分为许多半开区间。 $t \leq 0$ 为原始态。 $0 < t \leq t_1$ 时 $U(t)$ 由 0 线性增大至 U_p , $t_1 < t \leq t_2$ 时 $U(t)$ 由 U_p 线性减小至 $(-U_p)$, 如此重复。则过程 n 中时间的变化为 $t_n - 1 < t \leq t_n$ 。奇 n 的回线称为正支, 此时 I_2 和 I_3 为正。偶 n 的回线为负支, 相应 I_2 和 I_3 为负。外电压 U 作用下电极释放的电荷

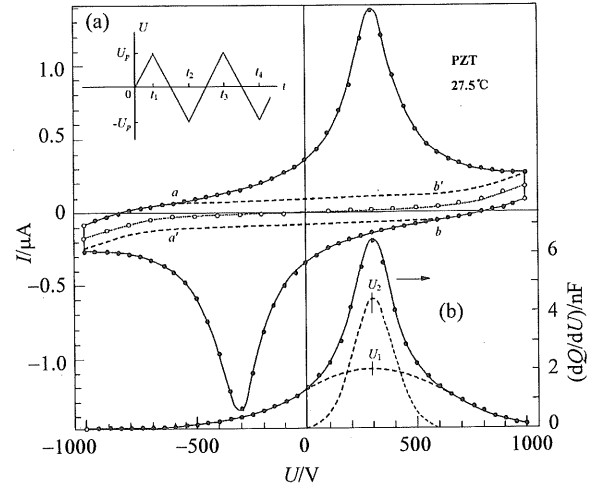


图 3 PZT 陶瓷的微分电滞回线

Fig. 3 Differential hysteresis loop of PZT ceramics

$$\begin{cases} dQ = dQ_L + dQ_F, \\ dQ_L/dU = C_L, \quad dQ/dU = C_F \end{cases} \quad (4)$$

在 $n > 1$ 的时间区间, 有

$$\begin{cases} dU/dt = (-1)^{n-1} 4U_p/\tau \\ \text{奇 } n \text{ 时, } -U_p < U \leq U_p; \text{ 偶 } n \text{ 时, } U_p > U \geq -U_p \end{cases} \quad (5)$$

根据实验测点, 用式 (1) ~ 式 (5) 解谱。

解谱分为两个过程, 先扣除 I_1 和 I_2 得到纯铁电信号 I_3 , 再对 I_3 解谱得到各铁电机构的贡献。根据铁电电滞回线理论, dQ_F/dU 在正支的负端只能随 U 绝对值的变大而更小^[6]。但图 3 测点在 -600 V 附近出现扭转点 a , 曲线 $I(U)$ 在此点两侧的斜率均变大。将正支扭转点 a 以左测点下移 I_2 , 则 a 点移至 a' 点。在三角波作用下

$$I_2 = \frac{dQ_L}{dt} = \frac{dQ_L}{dU} \cdot \frac{dU}{dt} = \frac{4U_p C_L}{t} \quad (6)$$

为常数。图 3 所示 $I(U)$ 曲线在 $U = \pm U_p$ 处发生跳变, 跳变幅度的一半即为 I_2 , 约为 $0.085 \mu A$ 。将负支扭转点 b 以右测点上移同样距离, 则 b 点移至 b' 点。将平移后的两扭转点 a' 和 b' 连成一过原点的直线, 在直线上补上其它测点, 如图 3 空点所示, 空点给出非线性电导 σ 的贡献。作 DC 测量可得出空点对应的 I_1 值。可用高至 5 次的多项式将空点拟合成一曲线

$$I_1 = \sigma U = \sigma_1 U + \sigma_3 U^3 + \sigma_5 U^5 \quad (7)$$

结果给出非线性电导

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 1.29 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}, \\ \sigma_3 &= -3.05 \times 10^{-15} \text{ A} \cdot \text{V}^{-3}, \\ \sigma_5 &= 8.41 \times 10^{-21} \text{ A} \cdot \text{V}^{-5} \end{aligned} \quad (8)$$

图 3 中过原点黑线为式 (7) 和式 (8) 的理论曲线, 和实验空点符合得很好。若样品的非线性漏电

导特别显著, 可采用更高次的项拟合。上述纯数学的处理只是为了从总电流中扣除 I_1 , 尚不需考虑各参数的物理意义。而由

$$I_2 = 0.085 \mu\text{A}, U_p = 1000 \text{ V}, \tau = 20 \text{ s} \quad (9)$$

根据式 (6) 可得非铁电性线性电容

$$C_L = 0.423 \text{ nF} \quad (10)$$

将 $I_1(U)$ 曲线分别上移和下移 I_2 , 得到图 3 两条短划线, 它给出 $(I_1 + I_2)$ 。将正支测点减去 $(I_1 + I_2)$ 得到 I_3 的测点, 重描于图 3 的套图 (b)。负支和正支有中心对称, 只须对正支解谱; 否则, 正负支需分别解谱。

从测点 I_3 分布可看出, I_3 可用两个高斯函数拟合

$$I_3 = \frac{dQ_F}{dt} = \frac{dQ_F}{dU} \cdot \frac{dU}{dt} \quad (11)$$

可得纯铁电微分回线表达式

$$\frac{dQ_F}{dU} = \frac{\tau}{4U_p} \frac{dQ_F}{dt} = 2Q_0 \left[\frac{A_1}{\sqrt{2\pi}\Delta_1} e^{-\frac{(U-U_1)^2}{2\Delta_1^2}} \right] + \left[\frac{A_2}{\sqrt{2\pi}\Delta_2} e^{-\frac{(U-U_2)^2}{2\Delta_2^2}} \right] \quad (12)$$

其中

$$A_1 + A_2 = 1 \quad (13)$$

解谱可得

$$\begin{cases} U_1 = 300 \text{ V}, \sqrt{2}\Delta_1 = 457 \text{ V}, A_1 = 0.614; \\ U_2 = 305 \text{ V}, \sqrt{2}\Delta_2 = 135 \text{ V}, A_2 = 0.386; \\ 2Q_0 = 2.64 \mu\text{C} \end{cases} \quad (14)$$

由此作出图 3 套图 (b) 中黑线, 和全部实验点符合得很好, 误差约为 1%。

3 结果及讨论

对图 3 的套图 (b) 纯铁电微分回线进行数字积分, 就得到图 4 的纯铁电电滞回线。

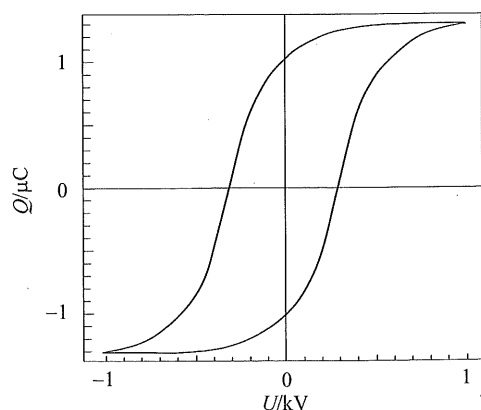


图 4 PZT 陶瓷的纯铁电电滞回线

Fig. 4 Pure ferroelectric hysteresis loop of PZT ceramics

由上面的结果, $\Delta_1 > \Delta_2$ 说明分量 1 有 a 、 c 畴, 为四方相; 而分量 2 只有 c 畴, 为三方相。 $U_1 \approx U_2$ 说明样品存在准同型相界, 而 $A_1 > A_2$ 说明样品中四方相含量略高。根据文献 [8], $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 的准同型相界中三方相与四方相的成分比为 1:1, 而本文所用样品为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$, 按照其理论, 成分比应略偏四方相。实验结果与理论符合。

参考文献:

- [1] 沈韩, 孙少锋, 李景德. 铁电性唯象理论的困难[J]. 压电与声光, 1999, 21(4): 295-298.
SHEN H, SUN S F, LI J D. Difficulty of phenomenological theory of ferroelectricity [J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 1999, 21(4): 295-298.
- [2] WANG Longhai, YU Jun, WANG Yunbo, et al. Modeling ferroelectric capacitors based on the dipole switching theory[J]. J Appl Phys, 2007, 101(10): 104505.
- [3] 李景德, 李智强, 陆夏莲, 等. 铁电屏蔽理论[J]. 物理学报, 2000, 49(1): 160-163.
LI J D, LI Z Q, LU X L, et al. The shielding theory of ferroelectricity [J]. Acta Physica Sinica, 2000, 49(1): 160-163.
- [4] 陆夏莲, 沈韩, 李智强. 三角结构铁电体的电滞回线[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2000, 39(3): 35-38.
LU X L, SHEN H, LI Z Q. The electric hysteresis loop of triangle ferroelectric crystal[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2000, 39(3): 35-38.
- [5] 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.
SHEN H, CHEN M, ZHU G W, et al. Differential hysteresis loop analysis for ferroelectric polarization fatigue [J]. Journal of Sichuan University, 2005, 42(S2): 73-76.
- [6] 陈敏, 朱贵文, 周伟华, 等. 铁电微分回线谱参数和极化疲劳[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 461-464.
CHEN M, ZHU G W, ZHOU W H, et al. Differential hysteresis loop of ferroelectrics and polarization fatigue [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(3): 461-464.
- [7] 李景德, 沈韩, 陈敏. 电介质理论[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 303-306.
- [8] SPIERINGS G A C M, ULENAERS M J E, KAMP-SCHAER G L M, et al. Preparation and ferroelectric properties of $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ thin films by spin coating and metalorganic decomposition[J]. J Appl Phys, 1991, 70(4): 2290-2298.

Pure Ferroelectric Hysteresis Loop of Lead Zirconate Titanate Ceramics

ZHU Gui-wen¹, SHEN Han², LIU Jun-diao³, Ruan Kai-bin², CHEN Min²,

(1. Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China;

2. School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. Department of Electronics, Huizhou Institute, Huizhou 516007)

Abstract: Hysteresis loop and differential hysteresis loop of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ (PZT) ceramics have been measured in the temperatures from 0 to 150 °C. It is found that with the increase of temperatures, the height of hysteresis loop becomes larger, which is conflictive to the phenomenological theory of ferroelectricity. For this reason, a more precise measuring method for obtaining pure ferroelectric effect based on differential hysteresis loop is proposed. Using this method, the influence of DC conductance, non-ferroelectric linear capacitance can be eliminated, and obtain the signal of pure ferroelectric effects. The experimental result is in agreement with the existence of morphotropic phase boundary in PZT.

Key words: hysteresis loops; ferroelectric parameter; lead zirconate titanate

(上接第 46 页)

Adaptive Measuring Method of Laser Beam Width Based on CCD and Design of Laser Welding Compensator

ZHANG Lu-ying¹, REN Ping², ZHAO Hui-min³

(1. Department of Photoelectron and Physics, Foshan University, Foshan 528000, China;

2. College of Automation Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. Department of Electronic and Information, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: To obtain the precise localization of laser welding beam and mitigate the influence of CCD noise on measuring result of the workpieces that needs laser welding, an adaptive measuring method of laser beam width is presented to define the welding trajectory of the workpieces through varying the integral part and integral area. Meanwhile, by making the most use of image sensor CCD technique and the image processing technique of computer, the image data of the welding seam on workpieces could be collected and processed. Further more, the design of laser welding compensator is presented which is proposed to compensate the laser welding trajectory with the known setting trajectory. This method can define the integral area of the workpieces and effectively modify the welding trajectory in practice while improving its quality and precision, and the result of experiment design and the physical simulation shows that this method is feasible.

Key words: laser beam width; laser welding; welding compensator; CCD; physical simulation