

铁电体的极化疲劳和历史记忆效应*

朱贵文¹, 周伟华², 沈 韩¹, 陈 敏¹

(1. 中山大学物理系, 广东 广州 510275;

2. 宜春学院物理系, 江西 宜春 336000)

摘 要: 电滞回线是研究铁电性的重要方法, 但其中非线性电导, 非线性顺电电容等非铁电性的影响难以消除。为此提出了微分电滞回线方法以取代传统的电滞回线。基于该方法, 可将回线中各种非铁电性的贡献定量地分离出来, 从而得到纯铁电性的贡献。对锆钛酸铅(PZT)和钛酸钡(BST)陶瓷样品的测量结果表明, 纯铁电微分回线可用若干个高斯函数精确拟和, 铁电体的极化疲劳就表现为高斯函数个数、峰位、峰高、半高宽等参数在外加作用下持续变化。实验还进一步证明, 疲劳效应与铁电体所经历的热力学历史密切相关。

关键词: 铁电体; 极化疲劳; 电滞回线

中图分类号: O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 04-0040-04

电滞回线常被认为是铁电性的标志。近年在利用铁电极化的正反两个方向代表0和1的技术应用中, 更进一步根据回线来定义铁电反转和疲劳的表征参数^[1]。但电滞回线比磁滞回线复杂得多。后者完全决定于体系的铁磁性。而由于测量技术的原因, 前者常混合有许多非铁电性因素的影响。在铁电唯象理论中, 也没有将这些影响因素定量地分开^[2]。如何改进理论和测量技术以分出真正的铁电参数, 是研究极化反转疲劳的重要问题。

一片铁电陶瓷样品厚为 l 面积为 A , 两面加上电极便成为一个电容器, 加上随时间 t 变化的外电压 U 便出现电流

$$I = I_c + I_d = I_c + I_p + I_F \quad (1)$$

其中 I_c 为传导电流, I_d 为位移电流; I_p 为体系中顺电性部分的贡献, I_F 为铁电性的贡献。传统地利用电路将 I 对 t 积分以得到电滞回线, 这不利于将不同的贡献分开。若直接测出 $I(U)$ 微分电滞回线^[3], 会更方便分析, 下面对实验结果作详细讨论。

1 电滞回线和微分回线

实验样品为锆钛酸铅(PZT)压电蜂鸣器。PZT陶瓷片为 $\phi 28 \text{ mm} \times 2.3 \text{ mm}$, 两面烧银电极。下电极用导电胶贴在厚0.50 mm的黄铜片上。磨去上电极并将陶瓷片减薄至0.1 mm后, 再溅射上19个 $\phi 3 \text{ mm}$ 的Au电极, 记为JD01至JD19。在室温

下用300 V交流电压逐个退极化后再分别作测量。故测量前样品初态的极化强度均为 $P = Q/A = 0$, Q 为极化总电荷。

用图1套图波形的电压 $U(t)$ 加于样品, 用函数记录仪描出 $I(U)$ 曲线示于图1。时间区间

$$t_{n-1} < t \leq t_n \quad (t_0 = 0) \quad (2)$$

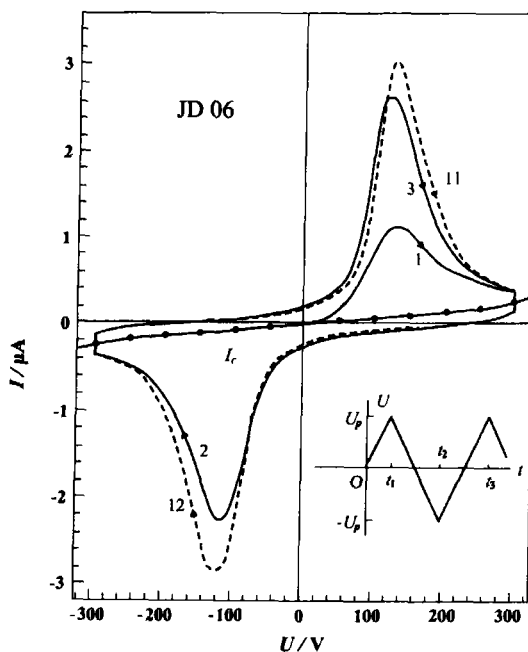


图1 PZT的微分回线

Fig.1 Differential hysteresis loop of PZT ceramics

* 收稿日期: 2004-11-15

基金项目: 广东省科技计划资助项目(C11102)

作者简介: 朱贵文(1978年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 沈韩; E-mail: stdp11@zsu.edu.cn

描出的是微分回线的第 n ($=1, 2, 3 \cdots$) 支。图中曲线上的数字为 n 值。除非铁电体同时是快离子导体^[3], 一般地传导电流 I_c 与测量频率无关。故可用直流方法测出式 (1) 中的 I_c , 示于图 1 的黑点。因为回线测量都用到高电场, 故 I_c 出现非线性难以避免。通常的电滞回线测量电路用补偿电阻可近似消除线性电导的影响。但只有在微分回线中才能精确地将 I_c 分出。将 $I_d = I - I_c$ 对 U 积分, 由图 1 得到图 2 的各支电滞回线。其中, 非线性电导的影响完全消除了。测量中三角波电压周期为 $\tau = 20$ s。

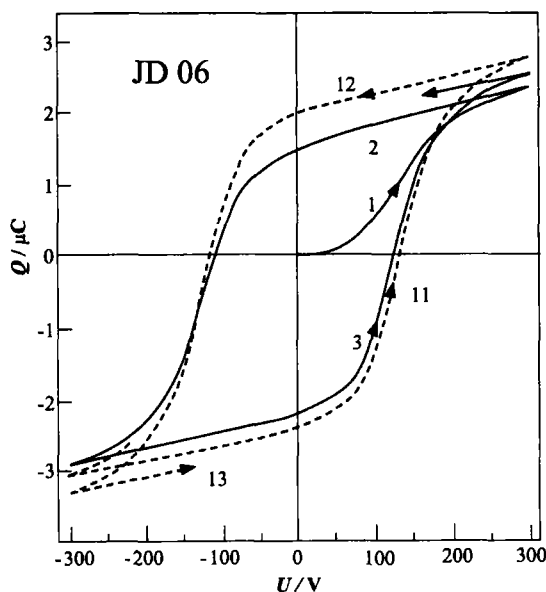


图2 不闭合的电滞回线

Fig.2 Unclosed hysteresis loops

图 2 精确给出的各支回线是不闭合的。40 多年前 Jaffe 就已指出电滞回线的不闭合情况^[5]。实验证明只在 $n \rightarrow \infty$ 时回线才趋向闭合。唯象理论不能说明电滞回线由不闭合到闭合的过程^[2]。由不闭合曲线定义铁电反转参数^[1], 在原理上不够严谨。此外, 将式 (1) 中的 I_f 对 U 积分, 得到的才是纯铁电回线。若样品的顺电性贡献的电容 C_p 为线性, 则

$$I_p = \frac{dQ_p}{dt} = \frac{dQ_p}{dU} \cdot \frac{dU}{dt} = 4(-1)^{n-1} C_p U_p / \tau \quad (3)$$

其中 Q_p 为顺电极化电荷, U_p 为三角波峰值电压。 $2|I_p|$ 这时等于图 1 中 $U = \pm U_p$ 点处 I 的跃变量。故对于 $n > 1$ 支回线, 很容易将 I_f 从 I 和 I_d 中分离出来。对 $n = 1$ 支, 图 1 在 $t = 0$ 上曲线的跃变比上述 $|I_p|$ 小得多。因为样品中空间电荷提供的慢极化电容在 C_p 中占绝大部分。减小三角波周期 τ , I_p

的影响将减小至可以忽略不计, 这时

$$I_d \approx I_f = [4(-1)^{n-1} U_p / \tau] A_n G(U), n > 1 \quad (4)$$

其中 $G(U)$ 为归一化线型函数, 它通常可展开为一个或少数个高斯函数的组合。 A_n 表征微分回线的峰高, 因此, 高斯曲线的峰位置、峰高和线宽三者完全表征了铁电性。

2 初态和原始态

实验证明电介质存在一个原始态^[3]。从原始态出发热力学路径相同的测量结果可以定量重现。一个新制备出来的铁电体一般处于原始态, 其中的缺陷和畴结构处于随机的混乱分布; 故宏观极化强度 $P = 0$ 。将图 1 套图波形的电压 $U(t)$ 在 $t = 0$ 时加于处在原始态的体系上, 在 n 足够大时得到的 $I_c(U)$, $I_p(U)$, $I_f(U)$ 曲线对于原点都是中心对称的。图 3 是 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$ (BST) 陶瓷的一些测量结果。陶瓷圆片厚 0.60 mm, 溅射 Au 电极 $\phi 2.0$ mm。图中 $I_c(U)$, $I(U)$ 都表现出很好的中心对称。

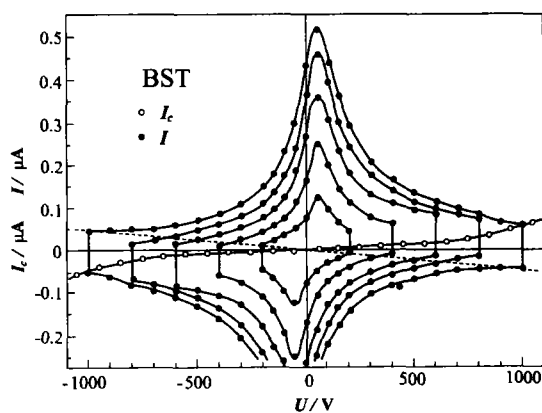


图3 BST 的非线性顺电电容

Fig.3 Non-linear paraelectric capacitance of BST ceramics

本文所有测量都在室温 (28 ± 1) °C 作出。经过测量后的样品一般出现剩余极化而不再是 $P = 0$ 。但只要测量温度不太高, 外电场不太强, 都可以用幅值逐渐减少至零的交流电压使样品退极化回到 $P = 0$ 的原始态。也可将样品加热至居里点以上再冷却至室温以退极化。但是图 1 和 2 的样品中因为有升温强场人工极化的历史, 改变了体系的缺陷分布方式。退极化处理虽可回到 $P = 0$ 的初态, 但这个初态不是原始态。从而出现历史记忆效应。老化和疲劳无非是历史记忆效应的积累, 定量地可用微分回线线型参数描述。图 1 和 2 的历史记忆效应表现在 $n = 11$ 和 12 支回线仍出现明显的中心不对称。

图3给出不同峰压 U_p 的多个 n 很大的稳定微分回线, 短划线连结了 U_p 最大的微分回线的跃变点。若式(3)的顺电性电容 C_p 为线性, 则其他 U_p 值时回线的跃变点应在短划线之外。但实验结果相反。表明 C_p 为非线性, 即 C_p 与 U 有关。在测量回线的强外场作用下, 不仅图3空点给出的电导为非线性, 顺电电容也出现非线性。这使分出纯铁电贡献的 $I_f(U)$ 更加困难。

3 疲劳和损伤

用峰值为 $\pm 125\text{V}$ 周期为 2ms 的方波电压令样品 JD06 和 JD09 作了 1.8×10^6 次极化反转试验。图4黑线为试验前的稳定微分回线。短划线为试验后的结果。JD06 表现出典型的疲劳效应, 微分回线峰高变小了。这是方波使体系中的缺陷向两面的电极界面集中, 钉扎住一些微电畴使之不易再反转的结果^[7]。但电导不随铁电疲劳而变化。

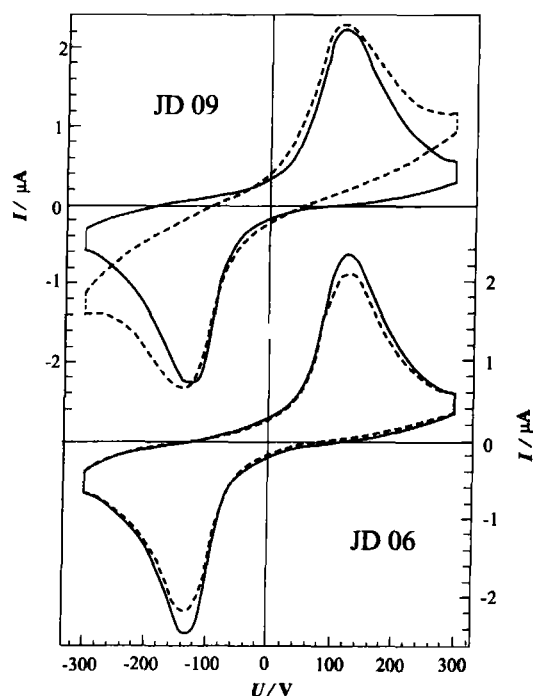


图4 铁电体的疲劳和损伤

Fig.4 Fatigue and damage of ferroelectrics

图4中样品 JD09 的情况很不相同, 经历长时间方波电压作用后非线性电导增大数倍。表明其中缺陷数目剧增, 甚至可能发生了局部击穿。这是晶体的结构损伤。在扣除电导贡献的 I_c 后, I_d 峰仍表现为疲劳性的降低。如果将图4的曲线积分, 用电滞回线表征疲劳就很难说明不同因素的影响^[1]。通常, 疲劳和局部损伤会混杂在一起。

4 讨论

式(1)中 I_d , I_p , 和 I_f 都比例于 dQ/dU 。习惯称 $Q(U)$ 为电滞回线。故 $I(U)$, $I_d(U)$, 和 $I_f(U)$ 就是微分回线。只有直流的 $I_c(U)$ 关系才可称为伏安曲线。在式(4)中除去测量方法决定的方括号内的比例常数, 纯铁电微分回线的函数关系便可写为

$$\frac{dQ}{dU} = A_n G(U), \lim_{U_p \rightarrow \infty} A_n = 2Q_0 \quad (5)$$

在最简单的情况下, 归一化线型函数是一个高斯函数^[3]

$$G(U) = (\Delta \sqrt{2\pi})^{-1} \exp[-(U - U_0)^2 / 2\Delta^2] \quad (6)$$

它是激发电荷 dQ 所需跨越的位垒分布函数。 U_0 为最可机位垒高。 $\delta = 1.774$ 为线型函数的半高半宽。体系的饱和极化电荷记为 $Q_0 (= AP_s)$, 它包含在式(5)的 A_n 之中。当体系受到长时间作用或强烈外作用时, 其内部缺陷分布等高级结构达到新的稳定方式。从而 (Q_0, U_0) 值发生变化。将外作用的历史记忆下来。

即使在加上图1套图中三角波的测量中 (Q_0, U_0) 不变, 由式(5)对 U 积分得到的 Q 将含新的变量 n ; 实验表明还和峰值电压 U_p 有关。故新的函数应写为 $Q(n, U_p | \Delta)$ 。称 n 和 U_p 为记忆变量。描述历史记忆效应是一个有趣的新问题。

参考文献:

- [1] TAGANTSEV A K, STOLICHNOV I, COLLA E L, et al. Polarization fatigue in ferroelectric films [J]. J Appl Phys, 2001, 90(3):1387-1402.
- [2] 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [3] 李景德, 沈韩, 陈敏. 电介质理论[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [4] FUNKE K. Ion transport in fast ion conductors [J]. Solid State Ionics, 1997, 94:27-33.
- [5] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric Ceramics [M]. New York: Academic Press, 1971.
- [6] 沈韩, 王卫林, 陈敏, 等. 频域测量中的慢极化效应[J]. 无机材料学报, 2003, 18(5):1063-1068.
- [7] COLLA E L, STOLICHNOV I, BRADELY P E, et al. Direct observation of inversely polarized frozen nanodomains in fatigued ferroelectric memory capacitors[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(10):1604-1606.

(下转第50页)

- [7] HAITAO X, CHENG Z, CRUZ J R. A chase - type algorithm for soft - decision reed - solomon decoding on rayleigh fading channels [C]. GLOBECOM '03, IEEE, 2003, 3: 1751 - 1755.
- [8] KOETTER R, VARDY A. Algebraic soft - decision decoding of Reed - Solomon codes [J]. IEEE Trans. Inform. Theory, 2003, 49(11): 2809 - 2825.
- [9] CHASE D. A class of algorithms for decoding block codes with channel measurement information [J]. IEEE Trans. Inf. Theory, 1972, IT - 18(1): 170 - 182.
- [10] ELIAS P. Error - free coding [J]. IRE Trans. Inf. Theory, 1954(4): 29 - 37.
- [11] MAHRAN A, BENAÏSSA M. Adaptive chase algorithm for block turbo codes [J]. Electronics Letters, 2003, 39(7): 617 - 619.
- [12] 马秀莲, 李廷芳, 吕叔香. 数字通信差错控制技术 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 1991.
- [13] 王新梅. 纠错码与差错控制 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 1989.

Study of Adaptive Chase Algorithm for Block Turbo Codes

ZHANG Wei¹, LIU Xing-cheng¹, ZHAO Lian-qiang²

(1. Department of Electronics and Communications Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Liaoning Mobile communication LTD. Jinzhou Branch. Liaoning Jinzhou 121000, China)

Abstract: A novel soft-decision decoding algorithm, called as adaptive-threshold Chase algorithm (ATC), is proposed. The idea is based on excluding some of the least reliable bits from those be processed according to the Chase algorithm. A relation between the threshold and channel condition is established. The ATC algorithm uses trigonometric function of extrinsic information in stead of the scaling factor. Compared with the iterative Chase algorithm, the proposed algorithm for the binary block turbo code can achieve tradeoffs between decoding complexity and decoding performance. In the experiments, the Hard Decision Decoding numbers are considered as the comparing standard. Simulation results show that the proposed algorithm is faster than the iterative Chase algorithm and has relatively low decoding complexity.

Key words: block turbo code (BTC); Chase algorithm; adaptive threshold; soft decoding

(上接第 42 页)

Polarization Fatigue and History Memory Effect in Ferroelectrics

ZHU Gui-wen¹, ZHOU Wei-hua², SHEN Han¹, CHEN Min¹

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

Abstract: Dielectric hysteresis loop is an important method for the research of ferroelectricity, but there are non-ferroelectric effects, such as non-linear conductance, non-linear paraelectric capacitance, et al, to be separated. To get rid of this problem, a new method called differential hysteresis loop is introduced. Based on this method, some non-ferroelectric effects are quite easily to be separated, and the pure ferroelectric effect can be obtained. The experiments of PZT and BST ceramics reveal that pure ferroelectric differential loop can be accurately fitted by Gaussian functions, polarization fatigue can be described with the variations of the peak positions, heights, half height half widths of the Gaussian peaks. Moreover, the experiment proved that polarization fatigue effects relate closely to the sample's thermodynamic history.

Key words: ferroelectrics; polarization fatigue; hysteresis loop