

铁电陶瓷中的驻极体效应

李景德

(物理学系)

摘 要

比较了铁电体和驻极体同异之处,存在于驻极体中的同极性和异极性电荷亦常出现于经过人工极化的铁电陶瓷中,这些电荷所引起的反常热电现象可用弛豫过程解释,在实验基础上提出了热电弛豫的唯象理论。

一、热电系数发散的现象

经过人工极化的铁电体,在垂直于电极方向产生了持久极化强度 P_0 。正负端各吸引有异性电荷 $Q_0 = P_0$ 。当温度变化时出现热释电荷

$$-\Delta Q_0 = -\Delta P_0 = p\Delta T. \quad (1)$$

称 p 为热电系数。Chynoweth^[1]和Glass^[2]介绍了各种测量 p 值的办法。然而文献上迄今所给出的各种材料的热电系数测量值都很不精确,一般只有两位有效数字。即使是对于同一样本在固定温度范围中进行多次测量,通常重复性也很差。这是因为测量方法上的缘故还是根本不存在按(1)式定义的所谓热电系数的精确概念呢?

我们对测量方法进行了大量的研究和改进,关于这方面的工作将另文发表。收集到的大量测量结果表明,每当测量方法改进一步,得到的结果就更分散。

将一个样本在时刻 $t=0$ 由稳定的起始温度 T_1 迅速放入温度为 T_2 的恒温槽内。后者是装有冰水混合物的大杜瓦瓶,可以在数天内保持 T_2 为水的冰点。用Beckmann温度计不难发现 T_2 的 10^{-3} °C的微小变化并加以修正。热释电荷用精确的数字化电子技术测量并用数字积分办法积存起来,因此测量工作可以连续进行数天。样本温度随时间的变化

$$\Delta T = (T_2 - T_1)(1 - e^{-At}) = \Delta T_0(1 - e^{-At}). \quad (2)$$

其中 A 为样本及样本夹的热导与热容量之比。于是

$$-\Delta Q_0 = p(1 - e^{-At})\Delta T_0. \quad (3)$$

一般说来热平衡时间 $1/A$ 约为二、三分钟或更短,所以按照(3)式在半小时左右以后 ΔQ_0 值应该达到稳定值而不再变化。然而实际上经常在数小时甚至数十小时后仍可发现 ΔQ_0 值有显著的变化,可能会增大,也有的样本 ΔQ_0 值反而减小。这时,因为实际温度

本文于1983年9月收到

已经不再变化, 即 $\Delta T = 0$, 电荷量的变化将导致 ρ 值为无穷。

对于固定样本, ΔQ_0 值随 t 的变化虽然不遵从(3)式, 但变化规律大致是固定的。当 t 足够大时 ΔQ_0 最终还是趋向稳定值。这种长时间的弛豫过程是 ΔT_0 所引起的, 称为热弛豫。在测量过的不同铁电陶瓷样本中, 几乎全部在各种程度上都有热弛豫效应。这表明在通常的定义式(1)中还有一些因素没有考虑。

二、铁电体和驻极体

驻极体多出现于非晶固态绝缘体(例如高分子聚合物)中。这些物质中存在着大量混乱取向的微观电矩。可以通过外加作用使这些电矩沿某个方向占优势并冻结下来而形成驻极体。对于这种以及其它非自发形成的持久的宏观极化, 我们将用持久极化强度 P_0 (permanent polarization)这个术语来区别铁电体中的自发极化强度 P_s (spontaneous polarization)。在驻极效应中起重要作用的还有同极性电荷和异极性电荷(homopolar charge and heteropolar charge)⁽³⁾。前者对驻极体的热电效应的贡献与 P_0 同号而后者的贡献反号。这些电荷也是在人工极化过程中形成的, 它们会使驻极体进一步产生持久的宏观极化。铁电陶瓷的热弛豫现象与其在人工极化过程中产生的同极和异极性电荷有关, 这些电荷将使陶瓷出现驻极体效应。

驻极体中持久电矩和电荷的电场是可以宏观外露的, 而且驻极体甚至可以长期保持为整体的宏观非电中性。驻极体的持久总电矩和多余电荷在其周围空间产生的电场很容易检测出来。用面积为 0.95cm^2 的一对半圆形薄铜片做电极组成一个旋转式可变电容器, 将一片含有驻极体的厚约 0.0056cm 的聚苯乙烯薄膜放入两极之间作为介质。驻极体外露的电场将使两个电极充电直至完全屏蔽掉这个电场为止。这时, 转动电容器的动片将会引起电荷在两电极的重新分布, 因为动片离开了驻极体的电场而定片保持不动。通过与两电极相连接的电路可以用电流计检测出重新分布的这些电荷。曾经观察到电极上所充的最大电荷量达到 46.7×10^{-9} 库仑。在开路情况下迅速将动片旋出时, 由于这个电荷来不及泄漏而电容量又突然变小, 会导致两电极之间产生高达数千伏的电压。这样高的电压足以使介质薄膜被击穿。图1是这种电击穿后的聚苯乙烯薄膜的照片, 箭头指示了十分明显的击穿痕迹。照片中薄膜中心的圆孔用来穿过电容器动片的旋转轴, 电容器的定片装在照片上薄膜的左边。

铁电体中每个晶胞的固有电矩的数值与晶胞体积之比 P_s 称为自发极化强度, 因为它是高温顺电相晶体冷却通过居里点时自发形成的, 无须再附加任何其它作用。一个铁电晶体, 不论具有怎样的电畴结构, 也不论样本是否涂上了金属电极, 出现于边界上电矩的端面总吸附有与 P_s 相等的异性电荷。因此尽管铁电体内部电矩完全有序化, 但电矩的电场总是不宏观外露的, 而且铁电性本身意味着电中性系统的一种性质, 因此铁电体指的是宏观不荷电的物体。

然而观察到过铁电相 BaTiO_3 粉末微晶粒存在外露的电场。显微镜下观察这些微晶粒

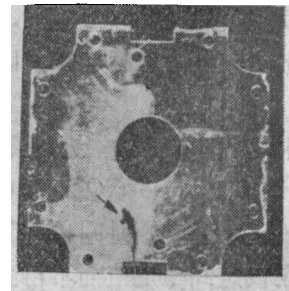


图1 驻极体电场引起的击穿

在电场中的运动表明它们甚至是非电中性的。这表明铁电体中可以出现驻极体效应。许多作者报导和讨论了铁电陶瓷中异常的加热放电现象^[4,5]。在居里点附近和更高温度上出现的这种与铁电性无关的异常热释电荷可以和铁电体的正常热电效应同号，也会出现反号。因此铁电体中的驻极体效应是同极和异极性电荷所引起的。图2说明了铁电陶瓷在人工极化过程中形成的各种电荷。图2A为自发极化电矩吸附的、由铁电性决定的电荷，单位面积上的数量

$$Q_s = \xi P_s \cos\theta. \tag{4}$$

其中 $0 \leq \xi \leq 1$ ；未经极化时 $\xi = 0$ ，完全极化后 $\xi = 1$ 。 θ 是陶瓷中微晶粒最靠近极化外电场方向的那个可能的铁电轴与电场之间的夹角， $\cos\theta$ 对所有的微晶粒平均。图2A的箭头表示铁电性提供的宏观的持久极化强度，即(1)中的 P_0 。

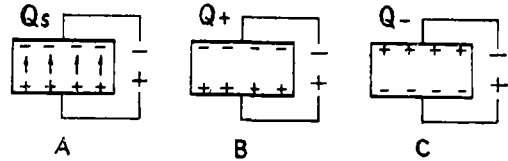


图2 铁电体的人工极化过程

图2B的 Q_+ 为同极性电荷密度，类似于普通驻极体，在人工极化过程中通过电极注入形成。图2C的 Q_- 为异极性电荷密度，由存在于陶瓷中的空间电荷在外场作用下的迁移而形成。三种电荷都处于束缚状态，而且同极和异极性电荷 Q_{\pm} 要比 Q_s 束缚得更紧，因为它们要在高于居里点才能全部被释放出来。三种电荷都应该对热电现象有贡献。

三、热电弛豫理论

下面分析当样本的温度按(2)变化 ΔT 时三种电荷被释放的动力学过程。由于 Q_s 由铁电性决定，其变化快慢用晶格振动周期来衡量，对于(2)中的平衡时间 $1/4$ 来说可以认为是个瞬时过程，即其对热释电荷的贡献 $-\Delta Q_s$ 完全能跟得上温度的变化。因此

$$-\Delta Q_s = -\xi \frac{\partial P_s}{\partial T} \overline{\cos\theta} \Delta T. \tag{5}$$

但是因为 Q_{\pm} 被束缚得更紧，其释放将落后于温度变化。设温度变化 ΔT 前后的电荷分别记为 $Q_{\pm 1}$ 和 $Q_{\pm 2}$ ，

$$Q_{\pm 2} - Q_{\pm 1} = \frac{\partial Q_{\pm}}{\partial T} \Delta T. \tag{6}$$

如果电荷的释放过程是随机的，并且用 Q_{\pm} 表示时刻 t 的电荷量，则时间 dt 内释放的电荷

$$-dQ_{\pm} = A_{\pm} (Q_{\pm} - Q_{\pm 2}) dt. \tag{7}$$

其中 A_{\pm} 为同极和异极性多余电荷的激活几率。由(7)解出这两种电荷对热释电效应的贡献

$$-\Delta Q_{\pm} = -(1 - e^{-A_{\pm} t}) \frac{\partial Q_{\pm}}{\partial T} \Delta T. \tag{8}$$

注意到图2所标明的各种电荷的符号，由(5)和(8)得到总的热释电荷

$$-\Delta Q = (-\Delta Q_s) + (-\Delta Q_+) - (-\Delta Q_-). \tag{9}$$

或用详细表示式写为

$$-\Delta Q = \left[\left(-\xi \frac{\partial P_s}{\partial T} \overline{\cos\theta} - \frac{\partial Q_+}{\partial T} + \frac{\partial Q_-}{\partial T} \right) + \frac{\partial Q_+}{\partial T} e^{-A_+ t} - \frac{\partial Q_-}{\partial T} e^{-A_- t} \right] \Delta T. \tag{9}$$

其中 ΔT 随时间变化的规律由(2)给出。

当时间 $t = \infty$ 时, (9)达到稳定值

$$-\Delta Q_{\infty} = p\Delta T_0, \quad \Delta T_0 = T_2 - T_1. \quad (10)$$

其中

$$p = -\xi \frac{\partial P_s}{\partial T} \cos\theta - \frac{\partial Q_+}{\partial T} + \frac{\partial Q_-}{\partial T}. \quad (11)$$

若令

$$r_{\pm} = -\frac{1}{p} \frac{\partial Q_{\pm}}{\partial T} \quad (12)$$

$$\text{则} \quad -\Delta Q = (1 - r_+ e^{-A_+ t} + r_- e^{-A_- t})(1 - e^{-At}) p \Delta T_0 \quad (13)$$

其中 p , r_+ , r_- 都是正数; 它们分别表示 $t = \infty$ 时总的热电系数以及同极和异极性电荷在总效应中的相对贡献。热释电荷的相对值

$$n = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_{\infty}} = (1 - r_+ e^{-A_+ t} + r_- e^{-A_- t})(1 - e^{-At}). \quad (14)$$

(14)描述了热电弛豫过程的时间规律。其中 n 与 ΔT_0 无关, 而且与样本面积无关, 是个无量纲的纯数。 $1/A_{\pm}$ 为同极和异极性电荷的弛豫时间。

四、理论与实验比较

以 PbTiO_3 为主的一元、二元、三元和四元系掺杂铁电陶瓷的五、六十种不同材料的测量结果可以归纳为三种不同弛豫类型。第一类为相对热释电荷 n 随时间 t 单调上升; 第二类为 $n(t)$ 的上升有一个极大值; 第三类 $n(t)$ 关系比较复杂。所有三种类型的弛豫规律都可以用理论公式(14)统一地加以解释。

第一种弛豫规律的典型实验结果示于图3中。相应于(14)中同极性电荷的贡献占优势而异极性电荷的作用可以忽略的情形。若令 $r_- = 0$ 则由三个实验点就可以定出(14)中余下的三个理论参数 r_+ 、 A_+ 和 A 。由此得到的理论曲线见于图中的实线, 与其余实验点的符合程度是可以认为满意的。

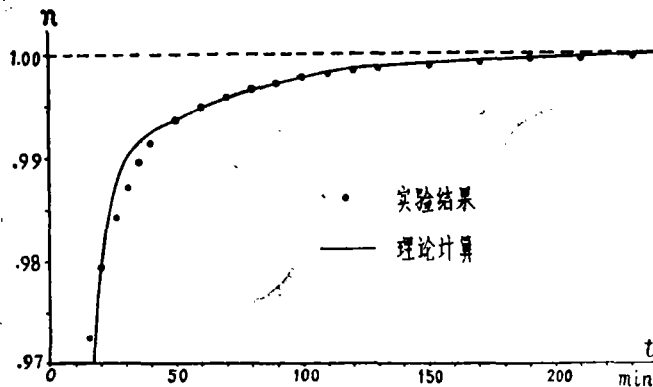


图3 同极性电荷的热电弛豫

第二种弛豫规律的实验例子见于图4中的黑点。相应于(14)中以异极性电荷的贡献为主而同极性电荷可以忽略, 即 $r_+ = 0$ 的情形。实验表明在 $t = t_m$ 上 $n(t)$ 有极大值。利用这个极大点以及另一个点, 即共两个点的实验数据就可以定出三个理论参数 r_- 、 A_- 和 A 。这样得到的 $n(t)$ 理论曲线即为图4中的实线。

当 r_+ 和 r_- 都不能忽略时,实验得到的弛豫过程比较复杂。但这种情况出现机会较少,图5是曾经发现的少数例子中的一个。实验点表明 $n(t)$ 关系出现一个极大和一个极小值。有时两个极值混杂在一起分辨不开,给出 $n(t)$ 曲线的一个较为平坦的部份。参考两个极值的位置以及远离极值的另一个 t 较大的点,即共三个实验点的数据,就可以全部近似地定出五个理论参数 r_+ 、 A_+ 和 A 值。图5中的实线就是这样得到的理论曲线。

利用不多于三个实验点所得到的上述三种材料的全部五个理论参数如下:

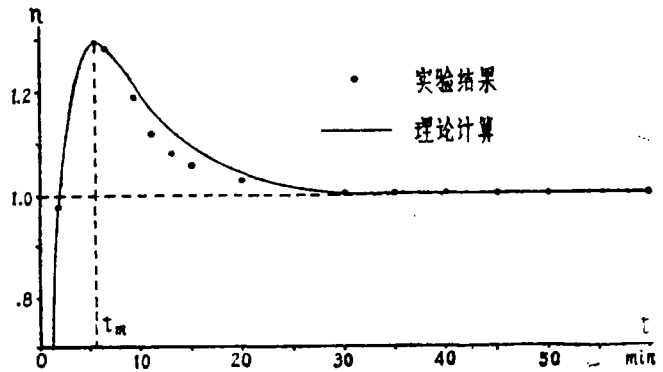


图4 异极性电荷的热电弛豫

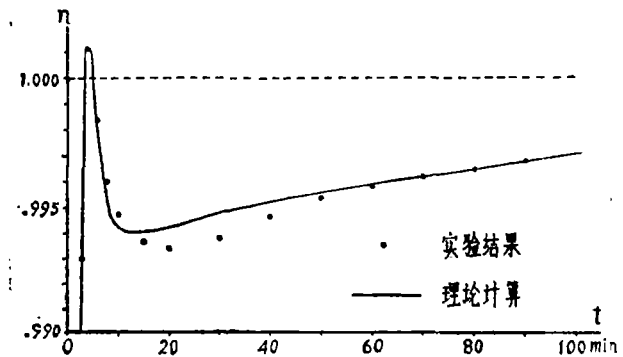


图5 混合的热电弛豫效应

理论参数	图3	图4	图5
r_+	0.01687	0	0.006797
r_-	0	1.502	1.2470
A_+	0.01963	—	0.008297
A_-	—	0.1817	0.6124
A	0.2352	0.3278	0.600

图3至5的理论曲线与实验结果相比较表明,(14)式可以大致定量地解释各种经过人工极化的铁电陶瓷的热电弛豫效应。其它实验结果与理论符合的程度类似,不再一一给出。虽然同极和异极性两种不同电荷出现的难易程度一般说来与材料的成份有关,但在同一批材料中即使成份和工艺完全相同,不同样本之间的 r_+ 和 A_+ 值仍比较分散。这与人工极化过程有关,在电场作用下两种电荷的形成过程和微观机理还没有完全弄清楚,因此还不能严格控制产生影响的主要因素。

五、结果讨论

实验结果证实了铁电陶瓷中存在同极和异极性电荷,导致铁电体出现驻极体效应。

归纳了大量在水的冰点和室温范围精确测量的热电数据,建立起定量的热电弛豫唯象理论。理论公式统一地正确解释了常温下的一些反常热电现象。

理论没有考虑各种电荷之间以及它们与铁电性之间的相互作用,因此还不能完全与实验数据严格一致。在实验技术上,由于 $t=0$ 时样本由第一个恒温器迅速移至第二个恒温器的动作不能严格控制而影响到 A 值的精确程度。这就影响到 t 不太大时理论与实验的符合程度。当 t 足够大以后,(14)中的 $e^{-t/\tau}$ 迅速趋向零, A 值的影响消失。利用较大的 t 值的实验数据,可以较精确地得到材料的 r_s 和 A_s 值。这些参数的确定对铁电材料的研制工艺将有重要的指导意义。关于各种电荷存在的微观机理的研究,将影响到关于铁电性的理解。图4表明,异极性电荷使 $n(t)$ 的峰值比平衡值高出29.7%。可见它们对铁电体的影响与铁电有序电矩的作用可以具有相同数量级。因此研究铁电问题时这些电荷的作用不容忽视。

参 考 文 献

- [1] A. Chynoweth, *J. Appl. Phys.*, 27(1956), 78.
- [2] A. Glass, *Phys. Rev.*, 172(1968), 564.
- [3] N. Murayama, *J. Polymer Sci.*, 13(1975), 929,1033.
- [4] D. Berlincourt, et al., *Proc. IRE*, 48(1960), 220.
- [5] H. L. Blood, et al., *J. Appl. Phys.*, 27(1956), 669.

Effects of Electret in Ferroelectric Ceramics

Li Jingde

Abstract

The properties of ferroelectrics and electrets are compared. The homopolar charge and heteropolar charge which appeared in electret are also appeared in ferroelectric ceramics. These charges result in anomalous pyroelectric effect of the ferroelectrics and can be explained by a relaxation process. The phenomenological theory given is in agreement with experiments.