

# 铁电测量数字分析法

李景德  
(物理学系)

## 摘要

当温度、压力、电场同时或分别单独变化时,铁电体的极化电荷讯号经数字化之后,由数字电路和电子计算机进行数据处理,先后经历四次积分运算,每次都给出一种有意义的结果。本方法可用于压电、热释电和电滞回线的测量,提高了热释电系数的测量精确度和温度分辨率。对于钛酸钡单晶体的回线的测量,与不同方法的结果进行了比较,数字分析法更为精确,从中可以分出原始电畴中 $\alpha$ 畴和 $c$ 畴对极化强度的贡献,并得到两种畴的不同运动规律。

## 一、铁电基本测量

自从IRE标准<sup>(1)</sup>公布以来,铁电体的一些弹性和压电参数有了较精确的测量方法。但是,这种以压电振子作为一个器件的技术应用为目的的测量方法,以及能够得到的数据,对理解铁电微观机构的贡献十分有限。

铁电基本测量在于得出极化强度 $P$ 与温度 $T$ 、外力 $F$ 、电压 $E$ 的函数关系 $P(T, F, E)$ 。这个函数决定了铁电体的各种主要性能。

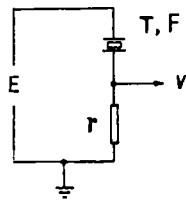
通常,热释电系数、压电常数、电滞回线等是分别单独测量的。这些不同的测量有一个共同的地方,即在方法上都要用一个积分电容 $C_0$ 来测量极化强度的改变量 $\Delta P$ 。在个别情况下,Diamant<sup>(2)</sup>指出了电容积分电路的缺点,Schubring<sup>(3)</sup>和Tsui<sup>(4)</sup>等人提出了若干改进方法。对于热释电系数的测量,正如Glass<sup>(5)</sup>所指出,目前还只能在某些断续变化的温度上进行,因而所得结果对温度的分辨率甚差。本文讨论用数字积分代替电容积分方法,从而解决上述各种困难。

一片铁电体面积为 $A$ 的电极上积存的电荷

$$Q = AP. \quad (1)$$

图一是最简单的基本测量电路。 $\Delta t$ 秒内样品极化电荷的改变量可由电阻 $r$ 上的电压讯号 $V$ 给出为

$$\Delta Q = \frac{1}{r} \int_{\Delta t} V dt. \quad (2)$$



图一 极化讯号

在依次经历时间 $\Sigma t_n$ 的过积中, 总电荷变化量

$$Q_n = \frac{1}{r} \sum^n \int_{\Delta t_n} V dt, \quad n = 1, 2, 3 \dots \dots \quad (3)$$

无论是参数 $T$ 、 $F$ 或 $E$ 所引起的值 $\Delta Q$ 、 $Q_n$ 都可以由(2)和(3)式计算得到。因此热释电、压电和外场引起的极化效应的测量方法和装置可以统一起来。这对于测量综合效应十分方便。

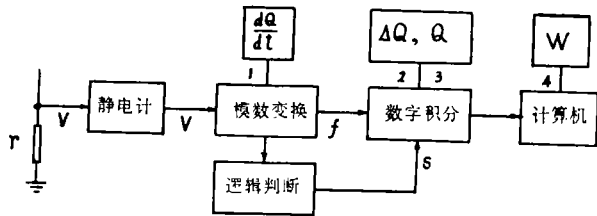
当 $T$ 、 $F$ 不变时, 样品经反复极化一周消耗于电畴运动的功为

$$W = \frac{1}{r} \oint dE \cdot \Sigma \int V dt. \quad (4)$$

下面介绍根据(2)至(4)式的测量方法。

## 二、四次积分法

图二是测量原理方框图。在各种量程中, 讯号电阻 $r$ 的变化范围不超过 $10^1$ 至 $10^7 \Omega$ , 因此其精确值不难校准至四或五位有效数字。当 $r$ 值较大时, 须要加入一个场效应晶体管静电计作为阻抗变换器。它的电压增益为 $0\text{ db}$ , 输出阻抗为纯电阻 $5K\Omega$ 。晶体管静电计的稳定性和零点漂移至关重要。采用了适当的负回授和补偿方法, 使得电路的电源电压变化 $\pm 5\%$ 时, 静电计的输出不受影响。曾经用电池供电连续工作了十六昼夜, 在静电计开始预热半小时之后, 不再发现有可觉察的零点漂移。



图二 四次积分法方框图

模数变换器将电压讯号 $V$ 转换成脉冲输出讯号, 单位时间脉冲个数 $f$ 严格地与 $V$ 的绝对值成比例。逻辑判断电路的输出 $s$ 是布尔代数讯号:

$$\begin{cases} \text{当 } V \geq 0 \text{ 时 } s = 0, \\ \text{当 } V < 0 \text{ 时 } s = 1. \end{cases} \quad (5)$$

适当调整电路元件参数使

$$V = (-1)^s f \times 10^{-6}. \quad (6)$$

模数变换电路可以显示出微分讯号

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{V}{r}. \quad (7)$$

数字积分器根据讯号 $s$ 对脉冲进行加法或减法计数以得到(2)、(3)中的 $\Delta Q$ 和 $Q_n$ 。

本文中提到的其它计算借助于电子计算机按预先编定的程序进行。

公式(4)中用了三次数字积分或求和, 模数变换电路中还用了一个积分电路。故称以上测量方法为四次积分法。

### 三、热释电测量

曾经用数字积分法测量各种掺杂 $\text{PbTiO}_3$ 陶瓷的热释电系数,结果将另文发表。这时,温度分辨率比之其它方法大为提高,可以得出每 $1^\circ\text{C}$ 以内的热释电系数的非线性结果。测量精度由温度的测量决定,不再受到 $\Delta Q$ 值的限制,因为后者可以测出四至五位有效数字。当 $r$ 为 $10^{12}\Omega$ 时,用热释电系数为

$$2.560 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{C}$$

的陶瓷,  $A = 1.310\text{cm}^2$ , 设备可以感觉到 $6 \times 10^{-6}^\circ\text{C}$ 的温度变化,相应于数字积分器显示的最末位数字增减1。Lang<sup>[6]</sup>用热释电材料得到了同样的温度感觉量。但是他用来指示的是静电计,只能感知温度有微小变化,而不能把一段时间积累的温度变化值测量出来。同时他的静电计输入电阻为 $10^{12}\Omega$ ,比本文所用的大了五个数量级。这样大的电阻值,不可能进行可靠的精确校准。

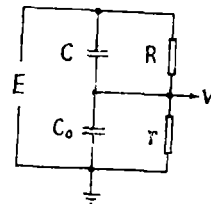
由于数字积分法的积分时间事实上没有限制,如果用热释电材料作为感温元件,本文的装置提供了一个测量微小温度变化的精确方法。在室温附近测量 $1$ 至 $2^\circ\text{C}$ 的温度变化,不难精确到 $10^{-4}^\circ\text{C}$ 。目前常用的贝克曼温度计,还只能测量到 $2 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$ 。

### 四、电滞回线的精确测量

当试样的两个电极间的电压为 $E$ 时,微分电容

$$C = \frac{dQ}{dE} \quad (8)$$

电容积分法测量回线的等效电路如图三所示。其中 $R$ 为样本的漏电阻, $r$ 是为提供合适的相移而加入的电阻。若记积分电容 $C_0$ 中积累的电荷为 $q$ ,不难写出电路的精确微分方程:



图三 电容积分法等效电路

$$-\frac{dq}{dt} = \frac{C_0}{C_0 + C} \left[ C \frac{dE}{dt} + \frac{E}{R} - \frac{R+r}{rRC_0} q \right] \quad (9)$$

$$\text{若} \quad R = \infty, \quad r = \infty, \quad (10)$$

$$\text{及} \quad C_0 \gg C \quad (11)$$

则作为 $E$ 的函数,有 $q = Q$ 。即可以用 $q \sim E$ 回线来代替 $Q \sim E$ 回线。不幸条件(10)和(11)通常都不能成立。事实上,铁电体的电阻 $R$ 是非线性的。Diamant<sup>[2]</sup>所指出的引入相移电阻 $r$ 的方法,至多也只能对 $R$ 为常值的特殊情况有效。

Tsui等人<sup>[2,4]</sup>提出了补偿剩余电容

$$C_r = \lim_{E \rightarrow \infty} C(E) \quad (12)$$

的各种方法。微分电容 $C$ 是 $E$ 的双值函数,在一个幅值很大的回线中, $C$ 的两个值有共同的极限 $C_r$ 。无论是调整相移电阻 $r$ ,还是调整补偿 $C_r$ 的测量电路,都要凭所得到的回线

是否满意而确定。但是在测量之前，样品的精确回线的形状我们并未知道。这种调整总免不了带有主观偏爱的因素。

其实，在图三中只要令  $C_0 = 0$ ，即除去积分电容，就与图一方法一致。这时，电路的精确微分方程为

$$\frac{dQ}{dE} = \frac{\frac{r+R}{rR}V - \frac{E}{R}}{\left(1 - \frac{dV}{dE}\right) \frac{dE}{dt}} \quad (13)$$

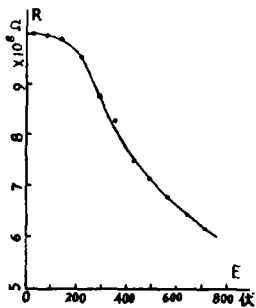
其中  $R$  作为  $E$  的函数，可以直接测量出来。于是利用电子计算机就不难由讯号电压  $V$  通过方程(13)精确解出微分电容  $C(E)$ 。在(8)式左边用  $C(E) - C_r$  代替  $C$ ，就可解出精确的回线。

在以下的讨论中，将不考虑  $C_r$  的作用。因为  $C_r \ll C$ ，而且一个为常值的  $C_r$ ，对(4)式的积分没有贡献。

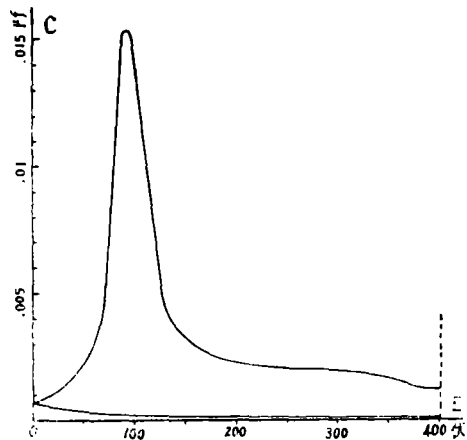
### 五、BaTiO<sub>3</sub> 单晶的回线

本文关于钛酸钡的数据用熔盐法制得的单晶体测出。晶片厚约 0.7mm，在平行于(001)面的两面烧上 4mm<sup>2</sup> 的银电极。晶体的电阻  $R$  如图四所示，表现了明显的非线性。在按照(13)式测量微分电容时，外加电压为经过低通滤波器的 50Hz 纯正弦波

$$E = E_0 \sin \omega t.$$



图四 钛酸钡单晶体的非线性电阻



图五 钛酸钡单晶体的微分电容

图五是当  $E_0 = 400$  伏时的测量结果。曲线由计算机将实验数据分成四十个点计算得出。测量中用  $r = 192 \Omega$ 。更小的  $r$  值给出相同的  $C(E)$  结果，太大的  $r$  值因条件

$$V \ll E_0$$

不能满足而产生误差。曾经在晶体的两个电极之间并联入各种大小的外加电阻以改变  $R$  值。  $R$  值一直减小到  $10^7 \Omega$  以下，测得的  $C(E)$  关系曲线仍不变。可见方法不受晶体漏电电阻的影响。

图六是由图五解方程(8)得到的正确回线(点线)。图中的短划线是由图五解方程(9)得到的 $q \sim E$ 曲线,其中用了 $C_0 = 0.123 \mu f$ 和

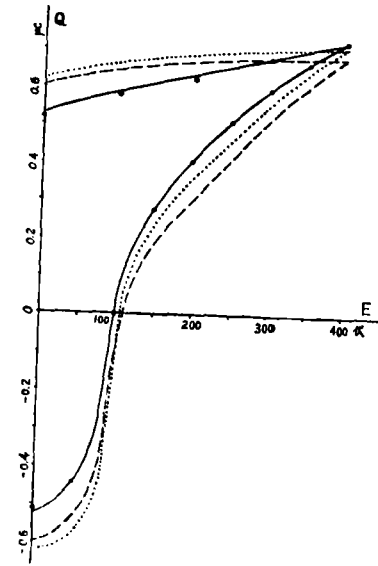
$$R = \infty, \quad r = \infty.$$

因为晶体的 $R$ 值很大,用电容积分法的电滞回线电桥得到的实验结果十分接近于 $q \sim E$ 曲线,而与上述正确的 $Q \sim E$ 曲线表现了明显的差别。图六中的实线是用

$$R = 20 M\Omega, \quad r = 150 K\Omega$$

计算得到的 $q \sim E$ 曲线。黑点是同样条件下用回线电桥得到的实验结果,与计算结果符合得很好。这时,若用 $q \sim E$ 曲线代替 $Q \sim E$ 曲线来求剩余极化强度,误差将达到20%。

早在1920年,Valasek<sup>(7)</sup>就注意到由回线面积计算铁电损耗,但

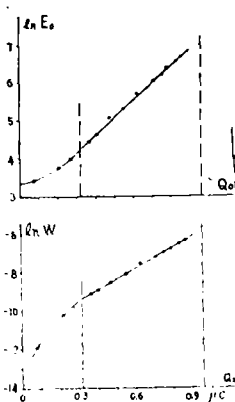


图六 不同测量方法得到的电滞回线

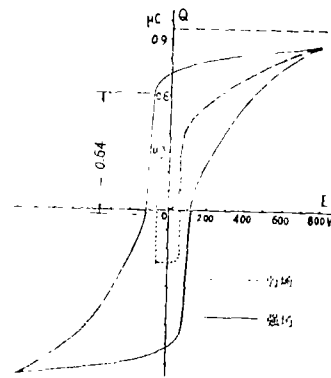
是,由于得不到正确形状的回线,以致迄今未能提供有意义的结果。图六说明了不同方法得到的回线面积之间的显著差别。在这里,我们只给出了 $E > 0$ 的半边回线。回线的另半边是中心对称的。

## 六、两种畴的贡献

用不同幅值 $E_0$ 得到的回线半高度 $Q_0$ 结果示于图七。图中还给出了回线面积 $W$ 与 $Q_0$ 的关系。实验给出的饱和极化电荷 $Q_s$ 约为0.96微库。由此得到的钛酸钡单晶的自发极化强



图七 钛酸钡单晶电畴的运动规律



图八 钛酸钡单晶的电滞回线

度值与Merz<sup>(8)</sup>给出的公认值一致。图七表明,在区间

$$\frac{1}{3}Q_s < Q_0 < Q_s \tag{14}$$

图形为直线，有关系

$$E_0 = 16.7e^{4.12 \times 10^6 Q_0} \quad \text{伏} \tag{15}$$

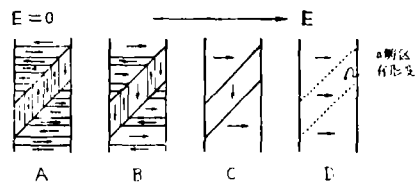
$$W = 1.50 \times 10^{-6} e^{6.46 \times 10^6 Q_0} \quad \text{焦耳} \tag{16}$$

在较小的 $Q_0$ 值范围，实验点偏离直线很远。

图八给出了两个完整的回线。当 $Q_0 \leq \frac{1}{3}Q_s$ 时，回线更接近于矩形(点线)。而在其余范围(14)，回线出现了明显的尖角突出部份(实线)。对于一个幅值较大的回线，仍可大致看出曲线上升较快的部份约为 $\frac{1}{3}Q_s$ 。Merz<sup>[9]</sup>用c畴单畴晶体得到的回线没有尖角突出部份。实验结果(14)给出了晶体中a畴和c畴所占的比例。本文所用晶体片较厚，而且没有经过太强的直流电场和其它处理，保持了原生的电畴结构。晶体由顺电相冷却到铁电相时，有三个可能的极化方向。按随机分配c畴只占三分之一。

在外场作用下电畴的运动如图九所示<sup>[10]</sup>。

因为畴的180°反向不会引起晶格形变，在弱场下(图九B、C)对宏观极化有贡献的只是C畴。图七中lnE<sub>0</sub>曲线与纵坐标轴的交点表明使c畴反向至少需外电场360v/cm。在弱场范围，lnw曲线偏离直线(16)迅速下降反映了不需要附加的能量来使晶格形变。强场下(图九D)出现了a畴的90°转向，要消耗更多的能量。实验结果(15)和(16)反映了a畴的运动规律。回线中的尖角部份是a畴的贡献。



图九 电场作用下a畴和c畴的运动

### 参 考 文 献

- [1] Proc. IRE, 46 (1958), 764.
- [2] H. Diamant, et al., Rev. Sci. Instr., 28 (1957), 30.
- [3] N. W. Schubring, et al., Rev. Sci. Instr., 35(1964), 1517.
- [4] Y. T. Tsui, et al., Rev. Sci. Instr., 39(1968), 1423.
- [5] A. M. Glass., J. Appl. Phys., 40 (1959), 4699.
- [6] S. B. Lang, Rev. Sci. Instr., 36 (1965), 1817.
- [7] J. Valasek, Phys. Rev., 15 (1920), 537.
- [8] W. J. Merz, Phys. Rev., 91 (1953), 513.
- [9] W. J. Merz, Phys. Rev., 95 (1954), 690.
- [10] W. J. Merz, Phys. Rev., 88 (1952), 421.

## Computational Methods for Ferroelectric Measurements

*Li Jingde*

### Abstract

As the temperature, external field and force vary simultaneously or individually, the polarizations of a ferroelectric crystal cause a current passing through a relatively small resistance. The voltage signals are integrated by a digital circuit after analog-digital conversion. Instead of an integrating capacitor, we use a digital circuit with infinite integrating time. A computer can easily detect the pure polarizational informations in the presence of high nonlinear conductivity and residual capacitance, and give the accurate results for the measurements of ferroelectric hysteresis, piezoelectric and pyroelectric constants. The computational methods are compared with usual methods on the loop of a BT crystal. The ratio of spontaneous polarizations of a and c domains are determined. For the pyroelectric measurement, the nonlinear pyroelectric constants of lead titanate series can be resolved over each degree of temperature.