

文章编号: 1000-324X(2002)03-0521-05

描述铁电介质慢极化过程的等效电路

陈 敏, 李智强, 沈文彬, 李景德

(中山大学物理系, 广州 510275)

摘 要: 给出快效应和慢效应的等效电路, 并对 TGS 单晶的脉冲极化反转实验结果进行了定量计算和定性分析. 计算结果与实验结果符合得很好. 该等效电路方法也可用于分析铁电发射的基本物理过程.

关 键 词: 慢极化效应; 极化反转; 铁电发射; 硫酸三甘氨酸

中图分类号: O 482 **文献标识码:** A

1 铁电畴脉冲反转

80 年代末期国外报道了铁电体的电子发射效应后, 铁电体的介电压电效应和铁电发射效应成为技术上应用的两大方面^[1]. 在我国, 早期也曾发现铁电发射引起的辉光放电^[2]. 用电场方法引起的铁电电子发射和电畴的反转有关, 电畴反转可追源于 50 年代 Merz 对钛酸钡单晶的铁电开关过程的研究^[3].

用一个幅值为 $\pm U_0$, 周期为 T 前后沿足够陡的方波电压通过串联的小电阻 R 加于以铁电单晶为介质的电容上, 当晶体的自发极化只能正反向垂直于电极时, 可以观察到图 1 所示的 R 上的电压讯号 U . 宏观物质一级结构提供的是快效应, 例如图 1 中用黑线示出的 $U(t)$ 的部分. 二级和三级结构提供的是慢效应^[4]; 电畴属二级结构, 故畴运动提供的是慢效应, 例如图 1 中短划线示出的 $U(t)$ 的部分. 快效应包括熟知的各种物理效应, 通常可用等效电路来描述. 在材料和器件中, 若能作出慢效应的等效电路, 将对应用提供很大的方便. 快效应遵从麦克斯韦方程和交流电路方程, 故图 1 中若将快效应记为 $U_H(t)$, 慢效应记为 $U_L(t)$, $U(t) = U_H(t) + U_L(t)$, 则立刻可写出

$$U_H(t) = 2U_0 e^{-t/RC_H} \quad (1)$$

其中, C_H 为快效应提供的快电容. 慢效应不遵从麦克斯韦方程和交流方程, 是一个较麻烦的问题.

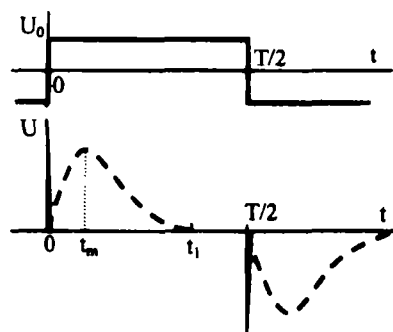


图 1 铁电单晶的脉冲反转讯号

Fig. 1 Polarization switch signal of ferroelectric crystal

收稿日期: 2001-05-07, 收到修改稿日期: 2001-07-02

基金项目: 中山大学青年教师科研启动基金 (99-019-429304)

作者简介: 陈 敏 (1966-), 男, 博士.

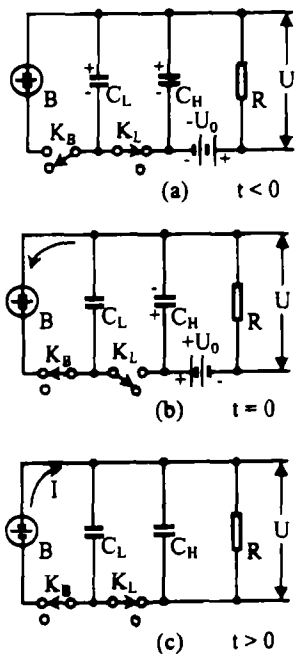


图 2 快慢极化效应的等效电路
Fig. 2 Equivalent circuit of fast and slow polarization effect

2 等效电路

图 2 给出快和慢效应的等效电路; C_L 为慢极化效应提供的慢电容, 样品的静态电容 $C_S = C_H + C_L$. 因为慢极化效应有储能作用^[5], 故在图 2 中还要用一个双向可逆蓄电池 B 和 C_L 并联; C_L 的充放电规律决定于 B 所产生的电流 $I(t)$, 而和外电路关系不大. 故 B 可视为一个电流发生器. 图 2(a) 为 $-T/2 < t < 0$ 并且 $t \approx 0$ 时的情况. 这时 C_L 和 C_H 已充电至 $(-U_0)$ 达到完全的平衡, B 不能产生电流, 故开关 K_b 等效处于断路状态. 此时 $U = 0$.

在 $t=0$ 时, 电压 U_0 反向. 因为 C_H 和 R 很小, 故在时间 $RC_H \approx 0$ 内快 C_H 已按式 (1) 充电至平衡. 但慢效应还来不及动作, 开关 K_L 等效于断路. 因为 C_L 在 $t < 0$ 所充的电本质上是铁电自发电矩的屏蔽电荷^[6], 故在 $t=0$ 时 K_B 通路使这些电荷转移至 B. 这种转移只是看法上的等效; 并无物质的运动, 故不需时间. $t > 0$ 是电流发生器 B 产生电流 $I(t)$ 的过程, 这个过程规律决定于体系中作为二级结构的畴运动, 而与外电路关系不大.

由图 2 的等效电路立刻可写出 $t > 0$ 时的慢极化讯号 $U_L(t) = U(t)$,

$$\int_{t_1}^{t_2} I(t)dt = [U(t_2) - U(t_1)]C_s + \left[\frac{U(t_2) + U(t_1)}{2R} \right] \Delta t \quad (2)$$

其中 $\Delta t = t_2 - t_1$ 为不大的时间间隔; 在其中, $U(t)$ 能足够好地近似视为线性变化. 式 (2) 是一个差分方程, 因为由等效电路知

$$U(t \approx RC_H \approx 0) = 0$$

故只要知道 $I(t)$ 就可逐段 Δt 计算出 $U(t)$ 关系. 由铁电屏蔽理论^[6] 给出的 $I(t)$ 公式为:

$$I = A_1 U_0 \sum_{\alpha=1}^M [\alpha^\beta (\bar{\tau} \alpha^{2/3}) \{1 - e^{-t/(\bar{\tau} \alpha^{2/3})}\}]_{x \leq L} \quad (3)$$

$$x_\alpha = A_2 U_0 \bar{\tau} \alpha^{2/3} [t + \bar{\tau} \alpha^{2/3} \{e^{-t/(\bar{\tau} \alpha^{2/3})} - 1\}] \quad (4)$$

其中, 将 U_0 反号所产生的反向畴尺寸统计地分为 M 种, 第 α 种畴的端面的屏蔽电荷为最小的畴的 α 倍; $\alpha = 1, 2, \dots, M$. (A_1, A_2, β 和 $\bar{\tau}$) 是理论未能计算出来的常数. 各种大小的畴由 $x_0=0$ 的电极面长大到 $x_0=L$ 的另一电极面的过程中提供位移电流 I . β 表示第 α 种畴的个数为最小 ($\alpha=1$) 的畴的 $\alpha^{(\beta-1)}$ 倍. $\beta=1$ 表示不同尺寸的畴的个数相等.

对于 TGS 单晶, 样品面积为 9.0mm^2 , 厚 $L=0.46\text{mm}$, 用 $T=20\text{ms}$ 的正弦波测出 $C_H=0.2\text{nF}$, 而时域谱方法^[5] 给出样品的 $C_S=4.35\text{nF}$. 当 $R=898\Omega$ 时, 用 $T=20\text{ms}$, $U_0=\pm 75\text{V}$ 的方波测出

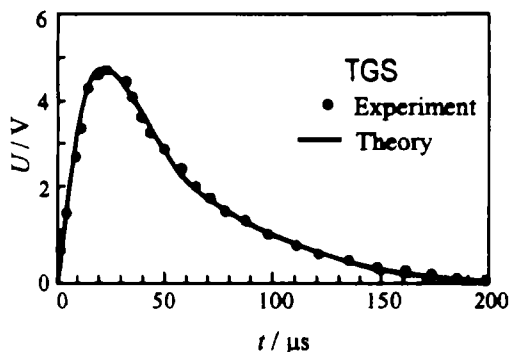


图 3 TGS 的电畴脉冲反转讯号

Fig. 3 Polarization switch of TGS crystal

3 电流发生器的历史记忆效应

图 2 等效电路中的 B 既是一个电流发生器, 也是一个历史信息寄存器. 它所寄存的历史信息可用函数 $I(t)$ 的某种具体形式读取出来. 这里寄存的不是某些数据, 而是综合的全历史过程的信息. 只要测出 $U(t)$ 的函数关系, 就可用等效电路的式 (2) 将 $I(t)$ 反解出来; 因为根据前面的讨论, 也已经知道了 $I(t=0)=0$.

图 4 示出固定 $U_0 = \pm 75V$ 用不同周期 T 的方波得到的铁电极化脉冲反转讯号 $U(t)$. 实验表明, 只有 $T > 10ms$ 时 $I(t)$ 才有式 (3) 给出的关系; 即图 3 的理论和实验结果. 随着 T 的减小, 函数 $U(t)$ 变化很大. 实验和理论表明, 慢效应存在一个原始态; 只有从原始态出发, 效应的结果才能重现^[7]. 当 $T=10ms$ 时, 脉冲反转只经历了 $t_1=0.2ms$, 半周期中其余的 96% 的时间花在体系建立原始态的过程中. 这里的原始态指的是 t 略小于零时体系是从完全单畴化的热平衡态开始的. 在 t 略小于 $T/2$ 时, 体系处于另一种热平衡态; 即反向单畴化. 故在图 1 中有

$$U(t) = -U(t + T/2) \quad (5)$$

其实, 关于热平衡态的上述表达方法还是不够确切的. 根据铁电屏蔽理论, 在原始态中不仅是完全的单畴化, 而且自发极化的表面屏蔽电荷还要处于二维有序化. 屏蔽电荷在邻近电极的晶体表面上的有序化运动平行于电极, 这种运动在电路中不会出现任何信息. 图 4

$t_1=200\mu s$, $t_m=23\mu s$ 时的峰值电压 $U_m=4.8V$, 利用 t_1 和 t_m 值令 $x_M = x_1 = L$ 可由式 (4) 消去常数 A_2 得出特征时间 $\tau=0.2386\mu s$, 相应的统计分段数目 $M=30$. M 值的大小只影响统计起伏, 不影响所得最后结果. 利用 $t = t_m$ 时 $U = U_m = IR$ 可由式 (3) 消去未知常数 A_1 . 当选择 $\beta=-1.3$ 时, 以式 (3) 代入式 (2) 得到的理论曲线示于图 3 的黑线, 和实验点的符合程度在测量误差范围以内.

在式 (2) 的理论计算中, 只用了一个自由拟合参数 β . 反过来说, 等效电路方法提供了测量畴尺寸分布参数 β 的实验方法. 下面继续分析等效电路的性质.

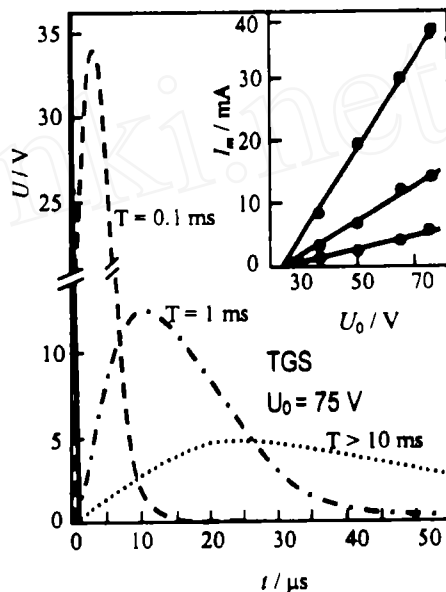


图 4 电畴脉冲反转中的原始态

Fig. 4 Virgin state of dielectric domain during the polarization switch

的套图给出脉冲反转峰值电压 U_m 随外加方波幅值 U_0 的变化. 不同周期 T 的实验点组成一族直线, 相交于 $U_0=24\text{V}$ 左右; 这相当于矫顽场电压. 当外加方波幅小于此值时 $U_m=0$, 因而慢效应讯号电压 $U_L(t)=0$. 这时, 体系保持为原始态不变, 不出现脉冲反转讯号. 但慢效应仍是存在的; 这时的慢效应由晶体中的缺陷和空间电荷提供, 是完全不同的另一种慢极化机构.

当 U_0 大于矫顽电压, 但其值太小使 $t=T/2$ 时有些畴的生长不能到达 $x_\alpha = L$; 这时, 下一个半周期就不再是从原始态开始, 因而式 (5) 的对称性不再成立; 实验证明在 $U_0 < 50\text{V}$ 时的确出现这种现象, 表现为图 1 中 $\pm U$ 两个短划线慢效应波形不再相同.

当电压 U_0 不够高或周期 T 不够长因而不是从原始态开始时, 式 (3 和 4) 原则上不再正确. 此时不能定量正确地给出 $I(t)$ 和 $U(t)$, 但仍可用式 (2~4) 定性地解释实验结果. 式 (4) 表明, 大的畴 (α 大) 总比小的畴运动快. 对于图 4 中 $T < 10\text{ms}$ 的实验结果, 如果形式上仍用式 (2~4) 来拟合, 就会发现这时出现的畴尺寸比 $T > 10\text{ms}$ 时显著变大了. 因为电畴运动给出的电位移比例于运动速度 v , 而大畴相应于大的 v , 故 $T < 10\text{ms}$ 时得到的慢讯号峰值变高而峰值时间变短.

可见, 由 $I(t)$ 函数表现出来的电流发生器 B 的历史记忆效应是通过体系的畴结构, 即通过二级结构来实现的. 在分子聚合物中, 二和三级结构具有历史记忆效应^[7], 已是众所周知的事实. 二和三级结构的不同, 例如同一个聚合物晶化前后, 将使其宏观性质发生变化. 在铁电体中, 畴结构的不同也会改变其宏观性质.

4 结论

在上面的理论和实验中, 样品的两面均有金属电极. 如果样品的 $x = L$ 的一个表面没有电极, 而且有外作用能使反向电畴电偶极矩的尾部朝 $+x$ 方向生长, 则在以 α 标记的电畴到达 $x_\alpha = L$ 时, 它的端面多余的负电荷将向晶体以外发射出去形成铁电电子发射; 以保证该表面上出现正的屏蔽电荷, 使晶体由非平衡态过渡到稳定的平衡态. 若 $x = L$ 的表面有金属电极, 则这些多余的负电荷为电极收集形成外电路中的电流. 无论 $x = L$ 上有无电极, 等效电路中电流发生器 B 产生的 $I(t)$ 规律都是一样的. 因此, 图 2 的慢极化等效电路既可用于极化反转电压 U , 也可用于铁电电子发射.

用等效电路方法可以定量或至少定性地说明铁电自发极化反转时发生的现象. 在图 4 中 $T > 10\text{ms}$ 时短划线代表的慢电压 U_L 与黑线代表的快电压 B_B 几乎交于零电压. 这时慢效应和快效应完全分开. 当 $T = 1\text{ms}$ 时, 交点上升至约 1.5V , $T = 0.1\text{ms}$ 时交点上升至约 22V . 因为快脉冲的峰值按式 (1) 为 $2U_0 = 150\text{V}$, 故 T 进一步减小时, 黑线的快脉冲的衰减部分将掩盖了短划线慢讯号的峰值. 这时 $(U_L + U_H)$ 将随时间单调地下降. 时域介电谱学研究的正是这种情况.

根据电荷守恒原理, 式 (2) 的 $U(t)$ 和式 (3) 的 $I(t)$ 有关系

$$\int_0^\infty I(t)dt = \frac{1}{R} \int_0^\infty U(t)dt \quad (6)$$

这个积分应等于 $2SP_s$; S 为样品的电极面积, P_s 为自发极化强度. 而 P_s 可由铁电屏蔽理论计算出来^[6]. 故式 (3) 中的常数 A_1 原则上可由理论完全决定, 只余下畴结构参数 β (关系到

$I(t)$ 的衰减快慢) 和畴运动参数 τ (关系到 t_1 和 t_m 值) 有待于理论研究; 从而从理论上可完全确定等效电路中电流发生器 B 的性质. 但实际晶体总不免存在缺陷, 慢效应对缺陷是十分灵敏的, 用这种方法决定的 A_1 值可产生约 20% 的误差.

参考文献

- [1] Riege H. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 1994, **A340**: 80-89.
- [2] 李景德, 陈少芬 (LI Jing-De, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1988, **3** (1): 9-14.
- [3] Merz W J. *Phys. Rev.*, 1954, **95**: 690.
- [4] 陈 敏, 李景德, 曹万强. 中山大学学报, 1998, **37** (6): 30-34.
- [5] 雷德铭, 符德胜, 李景德 (LEI De-Ming, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1993, **8** (2): 201-206.
- [6] 李景德, 李智强, 陆夏莲, 等. 物理学报, 2000, **49** (1): 160-163.
- [7] 李景德, 曹万强, 刘俊刁, 等. 物理学报, 1998, **47** (9): 1548-1554.

Equivalent Circuit for Describing the Slow Polarization Process in Ferroelectrics

CHEN Min, LI Zhi-Qiang, SHEN Wen-Bin, LI Jing-De

(Physics Department of Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: An equivalent circuit of ferroelectrics in response with fast and slow polarization effect was given, and can be used to analyze the polarization switch signal of TGS crystal. The theoretical results are well consistent with the experimental results. This method also can be used to study the basic physics process of electron emission from ferroelectrics.

Key words slow polarization effect; polarization switch; electron emission from ferroelectric; TGS