

冲击波加载下 PZT 95/5 铁电陶瓷的电阻率研究*

蒋冬冬¹⁾²⁾ 杜金梅¹⁾ 谷 岩^{1)†} 冯玉军²⁾

1) 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室 绵阳 621900)

2) 西安交通大学电子材料与器件研究所 西安 710049)

(2007 年 2 月 12 日收到 2007 年 5 月 7 日收到修改稿)

利用炸药爆炸产生的平面冲击波,研究了垂直模式冲击波加载下 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (PZT 95/5) 铁电陶瓷冲击波压缩区域的电阻率变化. 在建立的模型中考虑了冲击波压缩区域的有限电阻率, 计算结果表明: 在压力约 2.0 GPa, 负载短路的条件下, PZT 95/5 铁电陶瓷冲击波压缩区域的电阻率从初始 $10^7\text{--}10^{11}\ \Omega\text{cm}$ 迅速降到最小值约 $40\ \Omega\text{cm}$, 然后基本保持在 $120\text{--}140\ \Omega\text{cm}$ 之间.

关键词: PZT 95/5 铁电陶瓷, 冲击波, 电阻率

PACC: 7780, 6250

1. 引 言

1957 年 Neilson^[1] 提出人工极化的铁电陶瓷在冲击波作用下去极化, 瞬间释放极化时储存的电能可以制成一次性高功率脉冲电源, 极化时储存的电能密度为 $E = \frac{P_r^2}{2\epsilon_0\epsilon_r}$, P_r 是剩余极化强度, ϵ_0 真空中的介电系数, ϵ_r 陶瓷相对介电系数. 以 PZT 95/5 铁电陶瓷为例, 极化时储存的电能密度可达到 $25\text{--}30\ \text{J}/\text{cm}^3$, 冲击波作用下发生铁电 (FE) \rightarrow 反铁电 (AFE) 相变时, 瞬间释放的电能功率可以达到 MW 级. 几十年来, 许多学者对冲击波加载下铁电陶瓷放电行为进行了研究, 为了更好地解释实验得到的电压或电流值, 提出了不少理论模型. Halpin^[2] 首先分析了 PZT 95/5 铁电陶瓷在轴向模式 (冲击波传播方向与剩余极化强度方向平行) 下, 负载短路时的放电情况, 提出了轴向模式理论模型; 但当负载电阻较大时, 陶瓷电极面间会存在较强电场, 而电场会影响未压缩区域剩余极化强度, 因此 Lysne^[3] 考虑到电场对剩余极化强度的影响对轴向模式放电模型进行了修改. 然而轴向模式放电电流随时间而变化不能够产生恒定的电流输出, 故以后实验多采用了垂直模式

(冲击波传播方向与剩余极化强度方向垂直), Mazzie^[4] 认为冲击波压缩区域和未压缩区域陶瓷的介电系数相等, 传播过程中陶瓷电容值不变, 得到了垂直模式放电电流模型; Lysne^[5] 则认为陶瓷在冲击波加载下冲击波压缩区域和未压缩区域介电系数不相等, 其模型理论得到电流计算值与实验值仅相差 10%. 对于负载不是电阻的情况, Mock^[6] 考虑了电容负载, 分析计算了电容负载上的电压值. 上面的理论模型都从不同的角度对冲击波加载下铁电陶瓷放电行为进行了分析, 在一定范围的冲击波压力和电场条件下, 理论值与实验值符合得较好. 但是后来发现在冲击波压力较高或者强电场下, 理论值与实验值有很大差异, 流过负载的电流远小于理论计算值, 且在负载匹配的情况下负载获得的能量也未达到预期值, 认为造成这一现象的原因是陶瓷电阻率在冲击波加载下变小, 导致一部分电荷在陶瓷内部被中和而未能流经负载. 在通常情况下, 铁电陶瓷的电阻率为 $10^7\text{--}10^{11}\ \Omega\text{cm}$ 可以看作是理想的绝缘体, 但在冲击波加载过程中, 铁电陶瓷通常处于几个 GPa 的压力下, 电极面间的电场强度可以达到几 kV/mm, 且冲击波压缩区陶瓷发生了相变, 可以预见陶瓷的电阻率会发生较大的变化. 对于冲击波压缩区域陶瓷的电阻率, Halpin^[7] 得到了 PZT 95/5 在轴向模式, 冲击

* 中国工程物理研究院科学技术基金 (批准号 20050105) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guyan@caep.ac.cn

波压力 2.5—3.5 GPa 电场强度 2 kV/mm 条件下,电阻率数值仅为 100 Ωcm.

本文利用炸药爆炸产生的冲击波,研究了垂直模式冲击波加载下 PZT 95/5 铁电陶瓷放电过程中冲击波压缩区电阻率的变化.与已有文献相比^[7],本文建立了更为简化的物理模型,考查的电阻率变化时间范围也增加到 μs 量级.在建立模型时考虑了冲击波压缩区电阻率变化对负载电流的影响,并从应力作用对陶瓷能带的影响分析,定性解释了电阻率变化的原因.

2. 实验原理与方法

实验中所用 PZT 95/5 铁电陶瓷样品尺寸为 $x_0 \times y_0 \times z_0 = 2 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$,未极化时介电系数 $\epsilon_1 = 2.81 \text{ nF/m}$,极化后介电系数 $\epsilon_2 = 2.32 \text{ nF/m}$,剩余极化强度 $P_r = 32 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$,压电系数 $d_{33} = 62 \times 10^{-12} \text{ C/N}$.

实验原理如图 1 所示,实验中负载电阻 R 取 1 Ω 可以近似为短路,通过示波器可以记录负载两端的电压.实验中利用炸药爆炸产生近似平面冲击波对 PZT 95/5 铁电陶瓷进行冲击加载,加载方式为垂直模式.冲击波压力约 2.0 GPa^[8],在 PZT 95/5 铁电陶瓷中冲击波的传播速度 $U_s \approx 4000 \text{ m/s}$ ^[9],在陶瓷

$$\text{中的传播时间 } \tau = \frac{z_0}{U_s} = \frac{12.5 \times 10^{-3}}{4000} = 3.125 \text{ } \mu\text{s}.$$

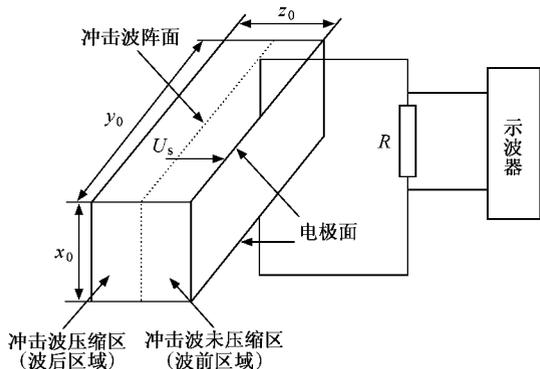


图 1 实验原理图

3. 理论分析与讨论

冲击波加载下 PZT 95/5 释放电能时的等效电路如图 2 所示,图 2 中 C_0 是陶瓷自身的电容,

$R^*(t)$ 是波后区域陶瓷等效电阻, R 是外接负载.

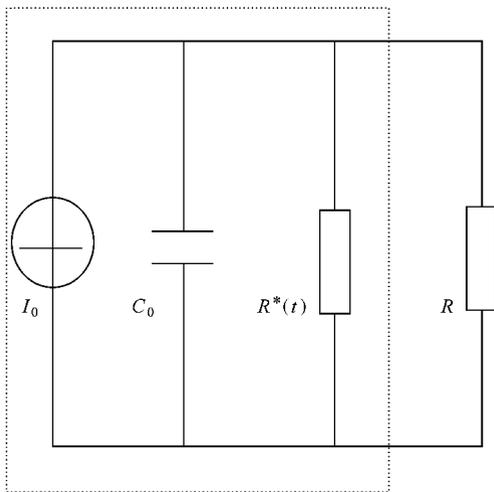


图 2 冲击波加载下 PZT 95/5 释放电能的等效电路

对波后区电阻率的求解思路是首先建立一个理想化模型(陶瓷电阻率为无穷大)得到流经负载的理想电流,分析理想电流值与实验值的差别,然后将理想化模型修改,考虑波后区有限电阻率,利用实验电流值来求解波后区 PZT 95/5 的电阻率.

首先计算波后区域和波前区域陶瓷均为理想绝缘体时流过负载的电流.分析中采用了以下假设:1)冲击波在陶瓷中以恒定速度传播,波后区域陶瓷完全去极化;2)冲击波脉冲的宽度大于陶瓷 FE→AFE 相变时间,相变过程可以看作瞬时完成^[10];3)波后区域的介电系数等于未极化时陶瓷的介电系数 ϵ_1 且在冲击波传播过程中保持不变,波前区域的介电系数等于极化后陶瓷的介电系数 ϵ_2 且在冲击波传播过程中亦保持不变;4)冲击波在陶瓷传播过程中,陶瓷没有被电场击穿.

设 $V(t)$ 为负载两端电压, $I_L(t)$ 为流过负载的电流,由欧姆定律有

$$I_L(t) = \frac{V(t)}{R}. \tag{1}$$

冲击波在陶瓷传播过程中 ($t \leq \tau$):

波后区域:由假设 1)陶瓷已经完全去极化剩余极化强度为零,因此电位移 $D_1 = \epsilon_1 E(t) = \epsilon_1 \frac{V(t)}{x_0}$

$= \epsilon_1 \frac{I_L(t)R}{x_0}$,根据假设 2)这里用未极化时陶瓷的介电系数 ϵ_1 来近似冲击波去极化后陶瓷的介电系数.冲击波扫过的电极面面积 $A_1 = y_0 U_s t$,波后区域的位移电流

$$I_1(t) = \frac{d(D_1 A_1)}{dt} \\ = \epsilon_1 \frac{y_0}{x_0} U_s t R \frac{dI_r(t)}{dt} + \epsilon_1 \frac{y_0}{x_0} U_s I_r(t) R. \quad (2)$$

波前区域:该区域中的陶瓷仍然是铁电相.由于本实验负载 R 取 1Ω ,负载两端电压及其在陶瓷电极面间产生的电场都很小,对陶瓷剩余极化强度的影响可以忽略,剩余极化强度 P_r 保持不变,因此电位移 $D_2 = \epsilon_2 E(t) + P_r = \epsilon_2 \frac{I_r(t)R}{x_0} + P_r$.波前区域电极面面积 $A_2 = y_0(z_0 - U_s t)$,该区域的位移电流

$$I_2(t) = \frac{d(D_2 A_2)}{dt} \\ = \epsilon_2 \frac{y_0}{x_0} (z_0 - U_s t) R \frac{dI_r(t)}{dt} - U_s y_0 \left[\epsilon_2 \frac{I_r(t)R}{x_0} + P_r \right]. \quad (3)$$

由 Kirchoff's 定律有

$$I_1(t) + I_2(t) + I_r(t) = 0. \quad (4)$$

由(2)(3)(4)式得到

$$I_r(t) = \frac{P_r x_0}{\Delta\epsilon(1+\alpha)R} \left[1 - \left(1 + \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_2} \frac{U_s t}{z_0} \right)^{-(1+\alpha)} \right], \quad (5)$$

式中 $\alpha = \frac{x_0}{U_s y_0 R \Delta\epsilon}$, $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$.

当 $t > \tau$,此时冲击波已经传播过陶瓷,进行同样的分析可以求出

$$I_r(t) = \frac{P_r x_0}{\Delta\epsilon(1+\alpha)R} \left[1 - \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{-(1+\alpha)} \right] \exp\left(-\frac{\tau-t}{RC_1}\right), \quad (6)$$

式中 $C_1 = \epsilon_1 \frac{y_0 z_0}{x_0}$.

理想短路情况下 $R \rightarrow 0$,因为 $\Delta\epsilon = 2.81 - 2.32 = 0.49 \text{ nF/m}$ 大于零,则 $\alpha \rightarrow +\infty$.此时对(5)和(6)式取极限(5)和(6)式可以简化为

$$I_r(t) = P_r U_s y_0, t \leq \tau, \quad (7)$$

$$I_r(t) = 0, t > \tau. \quad (8)$$

显然(7)和(8)式构成了一个理想矩形脉冲.将负载电阻 $R = 1 \Omega$ 代入(5)和(6)式可以得到计算电流波形,由于负载电阻 $R = 1 \Omega$ 很小近似为短路,因此计算电流波形亦为一矩形脉冲如图3中虚线所示,幅值 38.4 A ,脉宽 $3.125 \mu\text{s}$.图3中的实线是实验得到的电流,可以看到经过 $t = 0.24 \mu\text{s}$ 电流达到较稳定的幅值 $35 \pm 2 \text{ A}$;而脉宽约 $3.5 \mu\text{s}$ 大于计算值 3.125

μs 这是由于冲击波阵面倾斜^[2]以及冲击波弥散^[5]等原因造成的.

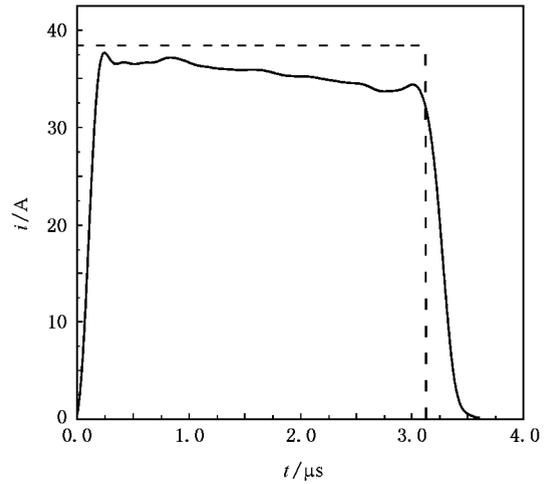


图3 实验电流值和计算电流值

现考虑冲击波传播过程中($t \leq \tau$)波后区域陶瓷电阻率为有限值的情况.波前区域仍然可以看作理想陶瓷,其电阻率为无穷大,波后区域陶瓷等效电阻为 $R^*(t)$,则 $R^*(t) = \rho(t) \frac{x_0}{y_0 U_s t}$,其中 $\rho(t)$ 为电阻率.流经波后区域陶瓷等效电阻的漏电流为 $I_{\text{loss}}(t)$,

$$I_{\text{loss}}(t) = \frac{V(t)}{R^*(t)} = \frac{I_r(t)R}{R^*(t)}, \quad (9)$$

则(4)式改写为

$$I_1(t) + I_2(t) + I_r(t) + I_{\text{loss}}(t) = 0. \quad (10)$$

由(2)(3)(9)(10)式得到

$$\frac{dI_r(t)}{dt} \left[z_0 \epsilon_2 + U_s t \Delta\epsilon \right] R + I_r(t) R \left[U_s \Delta\epsilon + \frac{x_0}{y_0 R} + \frac{U_s t}{\rho(t)} \right] = P_r U_s x_0 \quad (11)$$

式中只有 $\rho(t)$ 为未知量,将实验电流值 $I_r(t)$ 代入(11)式就可以得到电阻率 $\rho(t)$.但实验得到的电流在 $t \rightarrow 0$ 时并不能直接应用于(11)式来求解.与理想电流相比,实验电流有一个 $\Delta t = 0.24 \mu\text{s}$ 的上升沿,在上升沿内与理想电流差异较大.这并不是波后区电阻率下降造成的,这可能与冲击波阵面倾斜^[2],或者陶瓷自身的冲击加载响应特性有关.在时间 $t \rightarrow 0$ 时应用(11)式将会得到 $\rho(t) \rightarrow 0$ 的不合理结果,其实 $t \rightarrow 0$ 时 $I_r(t) \rightarrow 0$ 说明陶瓷还没有发生相变,电阻率仍视为无穷大,即上升沿时间段内的电阻率仍视为无穷大而不采用(11)式获得.在冲击波传播

过程中由(11)式计算的电阻率如图4中实线所示(对应时间轴 t_1) ,冲击加载下电阻率从无穷大下降到约 $40 \Omega\text{cm}$ 接着又开始上升,以后电阻率基本在 $120\text{--}140 \Omega\text{cm}$ 之间。

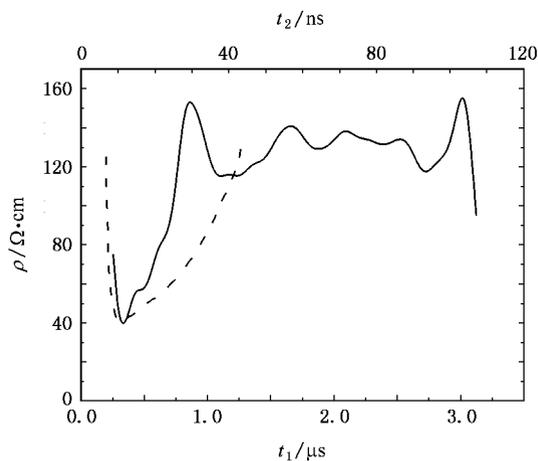


图4 冲击波传播过程中陶瓷电阻率与时间的关系

图4中虚线(对应时间轴 t_2)给出了 Halpin^[7]在轴向模式下得到的结果,其实验样品为圆片,厚度 $L = 0.0782 \text{ cm}$,面积 $A = 1.276 \text{ cm}^2$,剩余极化强度 $P_r = 33.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,去极化后介电系数 $\epsilon_1 = 51 \text{ nF/m}$.冲击波压力 3.4 GPa ,冲击波传播速度 $U_s = 4200 \text{ m/s}$,在样品中传播时间 $\tau = \frac{0.0782 \times 10^{-2}}{4200} = 186 \text{ ns}$.文献[7]只给出了开始 45 ns 内电阻率的变化情况。

从计算的结果以及文献报道^[7]来看,冲击波作用下陶瓷的电阻率均减小了许多,下面分析冲击波加载下 PZT 95/5 铁电陶瓷电阻率变小的原因。

PZT 95/5 铁电陶瓷在烧结过程中,温度高于 800°C 时,会产生 PbO 蒸气,PbO 蒸气的挥发会造成晶格中的铅缺位,因此 PZT 95/5 的导电机构是 p 型导电(即空穴型导电)^[11].可以认为在 PZT 95/5 中空穴密度 p 远远大于电子密度 n ,载流子主要是空穴,且空穴密度 $p = N_v N_c \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$,其中 N_c, N_v 是与导带和价带中电子态密度有关的参数^[12].基于电导率(σ)与载流子密度(p),载流子迁移率(μ)及载流子电量(q)的关系 $\sigma = p\mu|q|$,因此对于 PZT 95/5 来说有

$$\sigma = q\mu N_v N_c \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (12)$$

两边取对数且对压力 P 求导得到

$$\frac{d\ln\sigma}{dP} = \frac{d\ln q}{dP} + \frac{d\ln\mu}{dP} + \frac{d\ln N_v}{dP} + \frac{d\ln N_c}{dP} - \frac{1}{kT} \frac{dE_g}{dP}. \quad (13)$$

在压力 P 的作用下,固体中原子相互靠近,引起了原子间相互作用能急剧地增高,被压缩原子的电子能带发生展宽和重叠,一般有导带与价带之间的能隙 E_g 变窄^[12]如图5. q, μ, N_v, N_c 基本不受压力的影响可以看成常数,因此(12)式简化为

$$\frac{d\ln\sigma}{dP} = -\frac{1}{kT} \frac{dE_g}{dP},$$

而 $\frac{dE_g}{dP} < 0$, 所以 $\frac{d\ln\sigma}{dP} > 0$, 即电导率随压力的增加而增加。

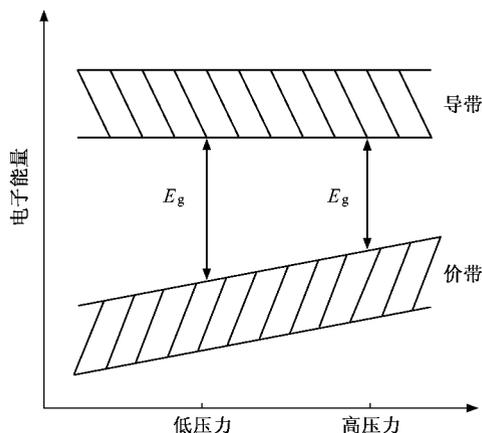


图5 固体能带随压力的变化

4. 结 论

在冲击波加载下 PZT 95/5 铁电陶瓷的电阻率变化很大,经计算得到在压力约 2.0 GPa ,负载短路条件下,PZT 95/5 铁电陶瓷的电阻率从初始 $10^7\text{--}10^{11} \Omega\text{cm}$ 迅速降到最小值约 $40 \Omega\text{cm}$ 然后又升高到 $120\text{--}140 \Omega\text{cm}$ 之间.在冲击波加载下,PZT 95/5 的电阻率减小的原因认为是高压下铁电陶瓷能带展宽、能隙 E_g 变窄.研究结果为 PZT 95/5 铁电陶瓷在高功率脉冲电源方面的应用提供了物理认识。

感谢贺红亮、刘雨生、刘高、王海晏在实验和讨论过程中提供的帮助。

- [1] Neilson F W 1957 *Bull American Physics Soc.* **2** 302
- [2] Halpin W J 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 153
- [3] Lysne P C, Bartel L C 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 222
- [4] Mазzie J A 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 1368
- [5] Lysne P C, Percival C M 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 1519
- [6] Mock J W, Holt W H 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 5846
- [7] Halpin W J 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 3821
- [8] Du J M 2000 *Ph. M. Thesis* (Mianyang : China Academy of Engineering Physics [in Chinese] [杜金梅 2000 硕士学位论文 (绵阳 : 中国工程物理研究院)])
- [9] Du J M, Zhang Y, Zhang F P, He H L, Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2584 (in Chinese) [杜金梅、张毅、张福平、贺红亮、王海晏 2006 物理学报 **55** 2584]
- [10] Wang Y L, Yuan W Z, He G R, Lin S W, Ling R H, Zhai C F 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 780 (in Chinese) [王永令、袁万宗、何国荣、林盛卫、凌荣华、翟翠凤 1983 物理学报 **32** 780]
- [11] Thomas C J 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 4745
- [12] Spain I L, Pauwue J 1977 *High Pressure Technology* Volume I (New York : Marcel Dekker, Inc.) [伊恩·L·斯佩恩、杰克·波韦 (著) 陈国理等 (译) 1987 高压技术 第一卷 (北京 : 化学工业出版社) 第 523 页]

Resistivity of PZT 95/5 ferroelectric ceramic under shock wave compression^{*}

Jiang Dong-Dong^{1)†} Du Jin-Mei¹⁾ Gu Yan^{1)†} Feng Yu-Jun²⁾

1) *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academic of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

2) *Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

(Received 12 February 2007 ; revised manuscript received 7 May 2007)

Abstract

Resistivity of the shocked $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (PZT 95/5) ferroelectric ceramic has been determined under shock wave compression. A physical model has been developed which takes into account the finite resistivity of ferroelectric ceramic compressed by shock wave propagating in a direction perpendicular to the remanent polarization vector. The results reveal that under the pressure of about 2.0 GPa under short circuit, the resistivity of the shocked PZT 95/5 ceramic drops very quickly from 10^7 — 10^{11} Ωcm to a minimum of 40 Ωcm and then rises to values between 120 and 140 Ωcm until the end of the shock depoling.

Keywords : PZT 95/5 ferroelectric ceramic, shock wave, resistivity

PACC : 7780, 6250

^{*} Project supported by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 20050105).

[†] Corresponding author. E-mail : guyan@caep.ac.cn