

陶瓷/VDF-TrFE 0-3 型铁电复合物的三阶非线性介电系数*

张兴元**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

陈王丽华 蔡忠龙

(香港理工大学应用物理系及材料研究中心 九龙)

摘要 在自建的非线性介电测试装置上测得了 PT、BT、PZT 和 VDF-TrFE 共聚物形成的 0-3 型铁电复合物厚片的三阶非线性介电系数 ϵ_3 。研究发现,三种复合物的 ϵ_3 都随陶瓷组分含量的上升而增大。测试场强升高,测得的 ϵ_3 值减小,但对高陶瓷含量 ($\phi > 0.4$) 的 BT/VDF-TrFE 和 PZT/VDF-TrFE 复合物则在 6 MV/m 场强下出现极小值。二相都被预极化的复合物小于仅陶瓷相被预极化的 ϵ_3 值。PZT/VDF-TrFE 复合物的温度依赖关系显示了与(一阶)介电系数类似的表现热滞后现象。高 PZT 含量的复合物在相变区出现较大的 ϵ_3 值。

关键词 VDF-TrFE 共聚物 铁电复合物 三阶非线性介电系数

中图分类号: TM22; O63

文献标识码: A

1 引言

在高压电场作用下,介电体一般会出现非线性响应。非线性介电弛豫就是通过检测电场的高次效应从而了解与弛豫模式有关的偶极运动的微观环境。研究非线性介电性质,不仅可得到材料分子内和分子间偶极相互作用的大量数据,而且可对影响材料多种功能特性的诱导极化作出预测^[1-3]。偏氟乙烯(VDF)-三氟乙烯(TiFE)铁电共聚物具有独特的压电、热电和铁电特性,其线性与非线性介电性质一直受到人们的关注与研究^[3-9]。铁电陶瓷诸如钛酸铅(PT)、钛酸钡(BT)和锆钛酸铅(PZT)等与 VDF-TrFE 共聚物形成的铁电复合材料,综合了二组分的优点,由于具有良好的机械力学性能和可适合特殊要求的压电、热电特性,在热电传感器、能量转换器等领域具有广泛的应用前景,已引起人们浓厚的兴趣^[7-9]。PT 与 VDF(70)-TrFE(30) 以及 PZT 与 VDF(77)-TiFE(23) 形成的 PT/[VDF(70)-TrFE(30)], PZT/[VDF(77)-TiFE(23)] 铁电复合物经极化后也已表明具有良好的热电特性,可望应用于热电传感器的制作^[9-11]。

为研究与实际应用材料相一致的厚片复合物的非线性介电性质,本文建立了适合厚片试

* 国家自然科学基金、香港 RGC 和香港理工大学资助项目。

** 通讯联系人, Email: zxy@ustc.edu.cn

收稿日期: 1998-10-07; 修回日期: 1999-04-02。

样测试的能施加高压场强的非线性介电测量系统。制得了 PT/[VDF(70)-TrFE(30)]、BT/[VDF(70)-TrFE(30)] 和 PZT/[VDF(77)-TrFE(23)] 0-3 型铁电复合物试样,并用此系统测得了试样的三阶非线性介电系数 ϵ_3 ,研究了复合物三阶非线性介电系数与电场、温度、陶瓷组分含量以及预极化的依赖关系,观测、讨论了复合物 ϵ_3 在相转变区出现的表观热滞后和相转变行为。

2 实验部分

2.1 非线性介电测试系统与原理

建立的非线性介电系数测试系统主要由信号发生器、高压放大器 (Model 20/20A, Trek Incorporated)、样品池、保护电路单元 (避免试样被击穿时高电压直接进入后续的微电流、电压检测装置)、锁相放大器 (Model SR830, Stanford Research Systems) 等组成。由信号发生器产生的高纯正弦信号经高压放大器放大后加到试样上。通过高压放大器的动态调整,可得畸变小于 -80 dB 的正弦高压输出。调节信号发生器输出信号的大小,经高压放大器后可产生不同强度的高电压。高压输出经 1/2000 衰减后,其信号强度与波形可通过示波器 (Tektronix Model 2252) 和频谱分析仪 (Model HP 3589A) 检测。试样在电场作用下发生极化,产生的位移电流在取样电阻上形成压降,由锁相放大器测得其幅值与相位或实部与虚部。

在低于矫顽场强的电场作用下,铁电材料的电位移 D 与场强 E 的关系可表述为

$$D = P_s + \epsilon_0 \epsilon_1 E + \epsilon_0 \epsilon_2 E^2 + \epsilon_0 \epsilon_3 E^3 + \dots \quad (1)$$

在顺电相,瞬时极化 P_s 为 0,通过测量三阶非线性介电系数 ϵ_3 不仅可推得描述铁电材料唯象理论中的 Landau 参数,而且在某些情况下, ϵ_3 的正负符号还表明了相转变的级数^[2, 5, 12]。根据 Heiler 等人提出的方法^[5, 13],上述测试系统的非线性介电系数 ϵ_n 可由公式

$$\epsilon_0 \epsilon_n \approx \frac{2^{n-1}}{2\pi f_0 n E_0^n} j_{n0} \sin \theta_n = \frac{2^{n-1}}{2\pi f_0 n E_0^n} \frac{V_{n0}}{R} \sin \theta_n \quad (2)$$

计算。式中, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m 为真空介电系数; f_0 为正弦信号频率; E_0 为测试场强幅值; n 为介电系数的阶数, n 阶响应即是频率为 $n f_0$ 的响应信号; j_{n0} 为 n 阶位移电流振幅; V_{n0} 为 n 阶位移电流在取样电阻上形成的压降振幅; θ_n 为 n 阶压降振幅的相位角; R 为取样电阻阻值。本文讨论的为 $n=3$ 的情况。

2.2 试样制备与测试

铁电共聚物 VDF(70)-TrFE(30)、VDF(77)-TrFE(23) (括号中数字为 mol%) 粒状试料由法国 Piezotech Co. 生产,室温下将其配制成甲乙酮溶液,分别加入不同体积含量的陶瓷 PT、BT、PZT (体积含量在 0~0.5) 粉末,在超声波作用下搅拌均匀,倒在蒸发皿中,待溶剂完全挥发后制成膜状复合物。此复合物被破碎后放入模具内于 200 °C 加压成圆柱状,冷却后用高精度金刚石锯 (Buehler® Isomet™ 2000) 切割成厚度约 500 μ m 的厚片 (直径 13~19 mm)。厚片经表面抛光处理后两面涂银浆作电极 (电极面积 70~100 mm²)。制备复合材料所用的 PT、BT 陶瓷粉末是分别在 700~900 °C 预烧结和 1300 °C 烧结而成; PZT (PKI 522) 为美国 Piezo Kinetics Inc. 产品,经 1285 °C 烧结而成。烧结后的陶瓷经球磨机磨成粉末,尺寸约为 0.5~0.9 μ m。

为了获得不同极化状态的试样以便了解其对三阶非线性介电系数的影响,对试样采用了不同的极化处理方法^[14, 15]。(1) 试样 A, PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] 厚片,直接压制、切割而

成,未极化。(2) 试样 B1,PT/P[VDF(70)-TrFE(30)] 厚片于 120 ℃ 的硅油浴中施加 32 MV/m 的直流电场预极化 2h,撤去电场后冷至室温。将厚片的 +、- 极连接短路(目的是消除由极化时注入的空间电荷的影响),得到仅陶瓷相 PT 被极化的试样。+、- 意指极化时分别与高压电源的 +、- 极相连接的电极。(3) 试样 B2,压制、切割而成的 PT/P[VDF(70)-TrFE(30)] 厚片于 120 ℃ 的硅油浴中在 32 MV/m 的直流电场作用下预极化 2h,在保留电场的情况下冷至室温,其它处理方式同试样 B1,得到陶瓷相与共聚物相均被极化的试样。(4) 试样 C1,BT/P[VDF(70)-TrFE(30)] 厚片于 110 ℃ 的硅油浴中用 25 MV/m 的直流电场预极化 1h,撤去电场后冷至室温,其它处理方式同试样 B1,得到仅陶瓷相 BT 被极化的试样。(5) 试样 C2,压制、切割而成的 BT/P[VDF(70)-TrFE(30)] 厚片于 110 ℃ 的硅油浴中在 25 MV/m 的直流电场作用下预极化 1h,在保留电场的情况下冷至室温,其它处理方式同试样 B2,得到 BT 与共聚物相均被极化的试样。

制得的 5 个系列的复合物厚片试样 A、B1、B2、C1、C2 分别放入硅油浴中,在 2.1 所述的测试系统中用不同的电场强度、温度测得试样的位移电流在取样电阻上三阶响应的压降幅值与相位。电场强度在 1 ~ 10 MV/m,频率为 1 kHz。温度谱分为升温 and 降温二个过程,测试温度范围 24 ~ 140 ℃。用 Pekin-Elmer DSC 7 型示差扫描量热计测得试样的差热分析谱图。

3 结果与讨论

3.1 ϵ_3 的陶瓷组分依赖关系

实验测定了试样在不同电场强度下三阶位移电流在取样电阻上压降的振幅与相位,由(2)式计算出三阶非线性介电系数 ϵ_3 。图 1 为试样 A 在不同测试电场下的三阶非线性介电系数 ϵ_3 与组分含量的关系。由图可见,在实验所用的测试场强(1 ~ 8 MV/m)下, ϵ_3 都随 ϕ 的升高而增大。即 PZT 含量越高, ϵ_3 值越大。这种 ϵ_3 随陶瓷含量变化的趋势在其它极化试样中也同样可见。图 2 为试样 B2 在不同场强下 ϵ_3 与 PT 含量 ϕ 的关系。B1 试样的图形类似。由 B1、B2 试样的 $\epsilon_3 \sim \phi$ 关系可知无论是二相都被极化或仅陶瓷相被极化的试样,在所用测试场强(1 ~ 10 MV/m)范围内, ϵ_3 都随 ϕ 的升高而增大。同样的现象在试样 C1、C2 中也可见到,只不过对 C1、C2 试样来说,较高场强(>7 MV/m)下 ϵ_3 随场强增大的趋势不太明显而已。

3.2 ϵ_3 的测试场强效应

为了观察各组分试样 ϵ_3 的测试场强效应,图 3 给出 PZT/P(VDF-TrFE) 三阶非线性介电系数

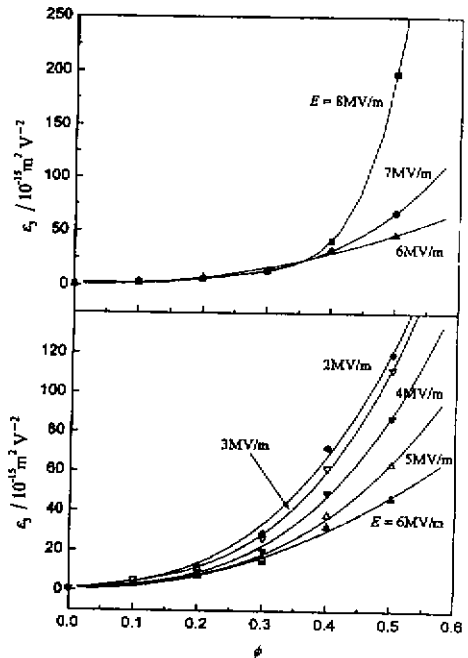


图 1 不同场强下 PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] 三阶非线性介电系数与组分含量的关系

Fig. 1 Correlation of the third order nonlinear dielectric permittivity with the component for PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] at various electric fields

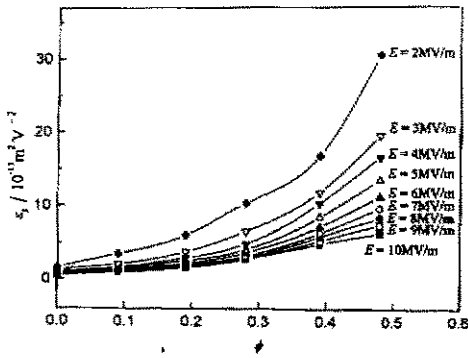


图 2 不同场强下 PT/[P(VDF(70)-TrFE(30))] (B2) 三阶非线性介电系数与组分含量的关系

Fig. 2 Correlation of the third order nonlinear dielectric permittivity with the component for PT/[P(VDF(70)-TrFE(30))] (B2) at various electric fields

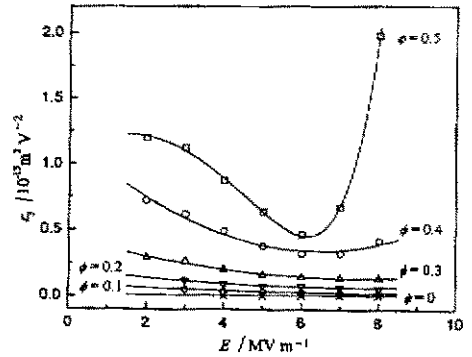


图 3 不同组分含量 PZT/[P(VDF(77)-TrFE(23))] 三阶非线性介电系数与场强的关系

Fig. 2 Correlation of the third order nonlinear dielectric permittivity with the electric field for PZT/[P(VDF(77)-TrFE(23))]

ϵ_3 与电场强度的关系。由图可见,对于某一固定的测试电场, ϵ_3 随 PZT 含量 ϕ 的升高而增大, 增加的量随场强而变。对于一定 PZT 含量的试样, ϵ_3 随场强的改变表现有二种:一种是较低 PZT 含量的情况。当 $\phi \leq 0.3$ 时,各组分试样的 ϵ_3 随测试场强的增大而减小,且 ϕ 越高, ϵ_3 随电场变化的幅度越大,即变化关系越明显。此外, PZT 含量 ≤ 0.3 的复合物, ϵ_3 值较小,在 $0.2 \times 10^{-14} \sim 3 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 间;第二种是较高 PZT 含量情况。 $\phi = 0.4$ 时,由图 3 可见,当场强从 2 MV/m 升至 6 MV/m 时, ϵ_3 随场强升高而降低;但当场强高于 6 MV/m 时, ϵ_3 却反而升高。对于 $\phi = 0.5$ 的试样, ϵ_3 的这种先降后升的情况非常明显。 ϵ_3 在 $E = 6 \text{ MV/m}$ 时呈极小值,约 $5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{V}^2$;而在 $E = 2$ 和 8 MV/m 时则分别达 $1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 和 $2.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。 $\phi = 0.5$ 试样 ϵ_3 随场强改变而发生较大变化可能与复合物中 PZT 组分在高场作用下的极化有关。

像含 PZT 复合物的这种场强效应现象在试样 C 系列中同样也可观察到。图 4 为不同组分含量试样 C2 的 ϵ_3 与场强的关系, C1 的图形类似。图 4 显示出,当 $\phi < 0.4$ 时,各组分试样的 ϵ_3

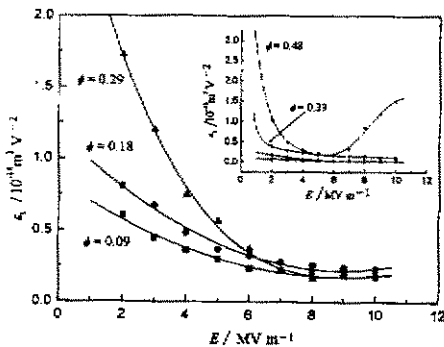


图 4 不同组分含量 BT/[P(VDF(70)-TrFE(30))] (C2) 三阶非线性介电系数与场强的关系

Fig. 4 Correlation of the third order nonlinear dielectric permittivity with the electric field for BT/[P(VDF(70)-TrFE(30))] (C2)

都随场强的增大而减小,仍然是 ϕ 越高, ϵ_3 随电场变化的幅度越大。而 $\phi = 0.48$ 的试样,当场强从 1 MV/m 增加到 6 MV/m 时, ϵ_3 随场强的升高而急速下降;场强高于 6 MV/m 时, ϵ_3 又反过来上升,且随电场变化上升的幅度较大。 ϵ_3 在 6 MV/m 场强下达极小值 $1.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{V}^2$,而在 1 和 10 MV/m 的场强下却分别达 2.9×10^{-13} 和 $1.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。对于 B 系列试样,没有观测到 A、C 系列的这种高 ϕ 情况下 ϵ_3 出现极小值的现象。图 5 为不同组分含量 B1、B2 试样 ϵ_3 与场强的关系。由图可见,对于某一固定的测试电场, ϵ_3 随 PT 含量的升高而增大,其规律已如前述。在 $\phi = 0 \sim 0.48$ 内各组分试样的 ϵ_3 都随场强的增大而减小,且 PT

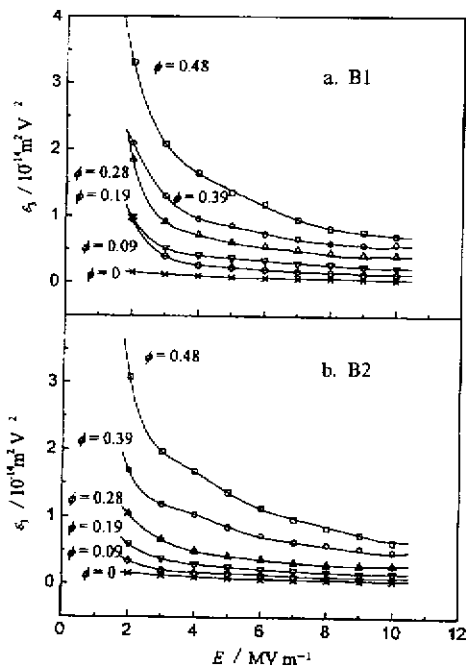


图5 不同组分含量PT/P[VDF(70)-TrFE(30)]三阶非线性介电系数与场强的关系

Fig. 5 Correlation of the third order nonlinear dielectric permittivity with the electric field for BT/P[VDF(70)-TrFE(30)]

试样以及在同一场强下测试所得的 ϵ_3 值也是不相等的。分别比较二者 ϵ_3 值发现, 仅陶瓷相被预极化的 B1、C1 试样 ϵ_3 值在各测试电场总是大于同一 ϕ 值的 B2、C2 试样的 ϵ_3 值, 即二相都被预极化的 ϵ_3 要小于仅陶瓷相被预极化的 ϵ_3 值。

图6分别以 ϕ 约为0.3的 B、C 系列试样为例, 给出了仅陶瓷相以及陶瓷和共聚物二相都被预极化试样 ϵ_3 值的比较图。其它组分含量试样的图形类似, 图6的上图为 $\phi = 0.28$ 的 B1、B2 试样 ϵ_3 值比较, 下图为 $\phi = 0.29$ 的 C1、C2 试样 ϵ_3 值的比较, 可见在 2~10 MV/m 测试场强范围内, B1、C1 的 ϵ_3 值总是分别大于 B2、C2 试样的 ϵ_3 值。因此, 从预极化状况不同的试样比较中可发现共聚物基体的极化可导致复合物 ϵ_3 值减小, 类似于(一阶) ϵ_1 的情况(共聚物基体的极化导致复合物 ϵ_1 降低)。

含量越高, ϵ_3 随电场变化的幅度越大。没有像 A、C 系列的那种高 ϕ 含量的试样在 6 MV/m 时出现极小值的情况。

从以上分析可看出需要注意的是, 对于一定陶瓷含量的复合物, 虽然测试场强降低时可得到较大的 ϵ_3 值, 但实际测量时三阶响应的压降振幅值却是减小的, 相应的噪音干扰也就增加, 因此同时增大了测量误差。此外, 当测试场强降低到某一值以下(试样 A 系列 $\phi = 0.1, 0.2$ 时为 3 MV/m, 其它的为 2 MV/m; 试样 B 系列为 2 MV/m; 试样 C 系列 $\phi = 0.1 \sim 0.3$ 时为 2 MV/m, 其它的为 1 MV/m) 时, 非线性响应的组分降低以至消失, 材料出现的为线性响应, 加上 ϕ 较高的试样, 由于 ϵ_3 的值随测试电场的增加变化较大, 因此在研究这类材料的三阶非线性介电响应时, 选择适当的测试场强就显得比较重要。

3.3 ϵ_3 的相极化效应

实验发现, 对于 B、C 系列试样, 由于分为仅陶瓷相被预极化以及陶瓷和共聚物相都被预极化二种情况, 所以即使对同一组分含量的

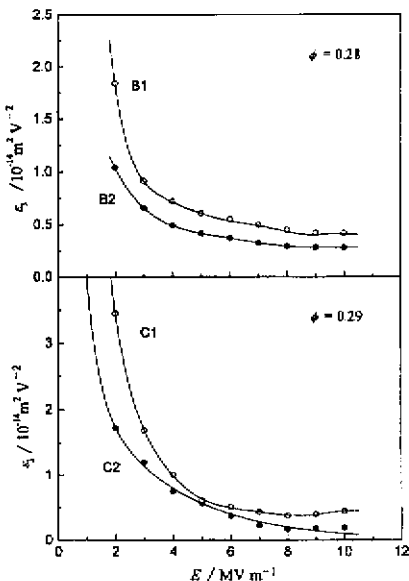


图6 三阶非线性介电系数的相极化效应

Fig. 6 Phase polarization effect of the third order nonlinear dielectric permittivity for B and C

3.4 ϵ_3 的温度依赖关系

图7、图8分别为试样A三阶非线性介电系数 ϵ_3 的升温 and 降温过程温度谱。图7(b)、图8(b)分别是图7(a)、图8(a) $\phi=0\sim 0.3$ 复合物 $\epsilon_3\sim T$ 关系的放大图。为了确认升、降温过程的相转变区域,图9示出了共聚物升、降温过程的DSC谱图。DSC测试结果说明共聚物升温过程的居里温度 T_c 为 125°C ,降温的则为 70°C ,二者相差 55°C ,热滞后现象非常明显。比较图7、图8、图9可以确认图7中 ϵ_3 在 $125\sim 127^\circ\text{C}$ 出现峰值的区域以及图8中在 85°C 出现峰值的区域对应的正是复合物相转变区域。由图7(b)可知,当陶瓷含量 $\phi < 0.1$ 时,随温度升高, ϵ_3 值变化不大,在 $125\sim 127^\circ\text{C}$ 的相变区出现峰值,可认为是 ϵ_3 反映的表观相变温度。随着温度进一步升高, ϵ_3 的符号由正变负。 $\epsilon_3\sim T$ 关系基本和共聚物($\phi=0$)的相似。在 T_c 以上, ϵ_3 符号改变的原因与唯象理论中自由能表达式中的高次项系数 ξ 有关^[12]。当 $\phi > 0.2$ 时,由图可见,各复合物 ϵ_3 值为正值,各试样在 $127\sim 130^\circ\text{C}$ 都出现峰值。与 $\epsilon_1\sim T$ 关系相似,这种现象标志着复合物由铁电相到顺电相的转变,姑且称之为表观相转变。

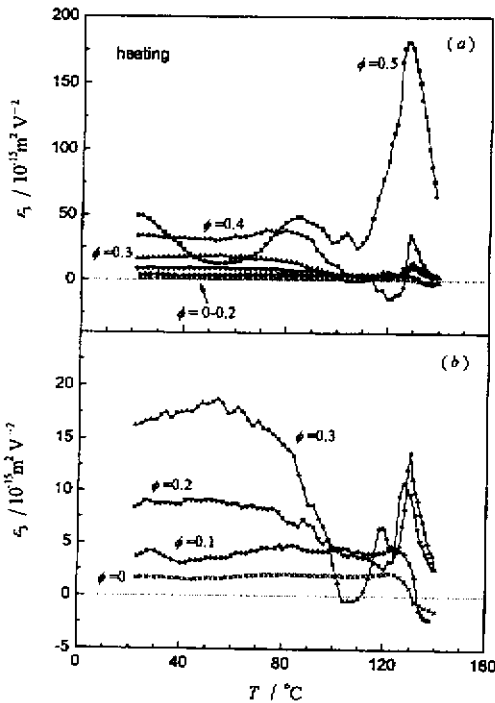


图7 PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)]三阶非线性介电系数的升温温度谱

图b为a的 $\phi=0\sim 0.3$ 的放大图, $f_0=1\text{kHz}$, $E=5\text{MV/m}$

Fig. 7 Component dependence of heating temperature spectra of the third order nonlinear dielectric permittivity for PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)]

Fig. b is the enlargement of Fig. a for $\phi=0\sim 0.3$

万方数据

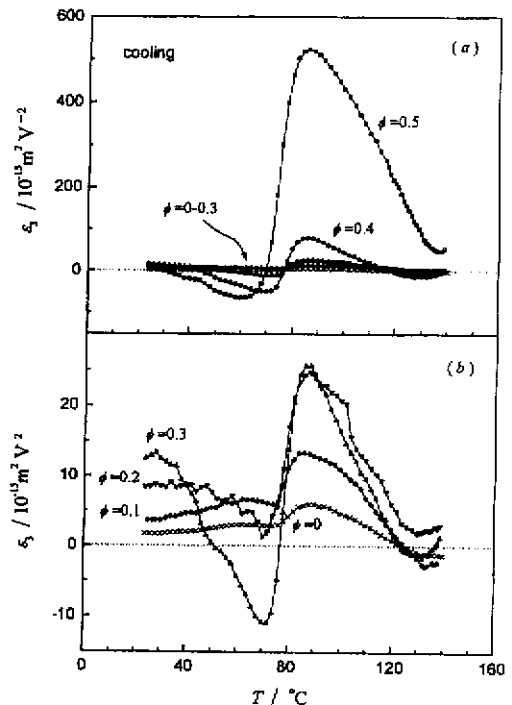


图8 PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)]三阶非线性介电系数的降温温度谱

图b为a的 $\phi=0\sim 0.3$ 的放大图, $f_0=1\text{kHz}$, $E=5\text{MV/m}$

Fig. 8 Component dependence of cooling temperature spectra of the third order nonlinear dielectric permittivity for PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)]

Fig. b is the enlargement of Fig. a for $\phi=0\sim 0.3$

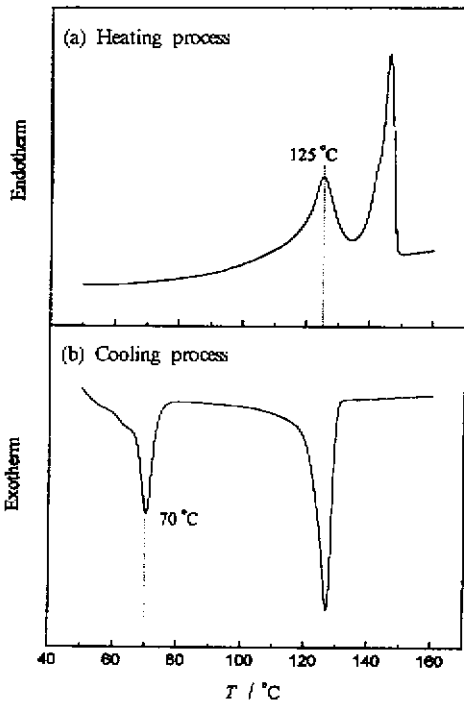


图9 VDF(77)-TrFE(23) 共聚物的 DSC 热谱图
 $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 9 DSC spectra for VDF(77)-TrFE(23)
 copolymer at heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

推知, 随陶瓷含量的改变, 各组分复合物的唯象理论高次项参数 ε 的正、负及大小是不同的。

参 考 文 献

- [1] Furukawa T, Imura M. in Proc. 9th Int. Sympo. on Electrets, Shanghai, 1997: 419
- [2] Ikeda S, Kominami H, Koyama K, Wada Y. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**: 3339
- [3] Furukawa T, Tajitsu Y, Zhang X, Johnson G E. *Ferroelectrics*, 1992, **135**: 401
- [4] Ikeda S, Kominami H, Koyama K, Wada Y. *Ferroelectrics*, 1987, **76**: 421
- [5] Heiler B, Ploss B. in Proc. 8th Int. Symp. on Electrets, Paris, 1994: 662
- [6] Furukawa T, Kodama H, Uchinokura O, Takahashi Y. *Ferroelectrics*, 1995, **171**: 33
- [7] Dias C J, Das-Gupta D K. *Ferroelectric polymers and ceramic-polymer composites*, Ed Das-Gupta D K. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1994: 217
- [8] Kwok K W, Chan H L W, Choy C L. *Ferroelectrics*, 1997, **201**: 75
- [9] Chan H L W, Chen Y, Choy C L. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, 1996, **3**: 800
- [10] Chan H L W, Chan W K, Choy C L, Lei D. in Proc. 9th Int. Sympo. on Electrets, Shanghai, 1997: 858
- [11] Chan H L W, Ng P K L, Choy C L. *Ferroelectrics*, 1997, **201**: 225
- [12] Furukawa T. *Phase Transitions*, 1989, **18**: 143

- [13] Heiler B, Ploss B. *Ferroelectrics*, 1994, **156**: 285
- [14] Chan H L W, Chan W K, Chen Y, Choy C L. *Ferroelectrics*, 1997, **196**: 141
- [15] Chen Y, Chan H L W, Choy C L. in Proc. 10th Int. Sympto. On Application of Ferroelectrics, East Brunswick, 1996: 619

Third Order Nonlinear Dielectric Permittivities of Ferroelectric Ceramic/VDF – TrFE 0 – 3 Composite Materials*

Zhang Xingyuan**

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Chan Wong Laiwah Choy Chungloong

(Department of Applied Physics and Materials Research Centre,

The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

Abstract A system for measuring nonlinear dielectric permittivity has been set up. The third order nonlinear dielectric permittivities of ferroelectric ceramic (PT, BT, PZT)/VDF – TrFE 0–3 composite thick films have been measured at the electric field ranging from 1 to 10 MV/m ($f_0=1\text{kHz}$) and at the temperature ranging from ambient temperature to 140 °C. It is found that the third order dielectric permittivity ϵ_3 of three kinds of composite increases with the increase of ceramic volume fraction ϕ , ϵ_3 of the composite also shows a dependence on electric field. A higher electric field produces a lower ϵ_3 , but BT/P[VDF(70) – TrFE(30)] and PZT/P[VDF(77) – TrFE(23)] whose ϕ is higher than 0.4 show a minimum at 6 MV/m of electric field. ϵ_3 of the composite which two phases being poled is less than that of the composite which only the ceramic phase being poled. The temperature spectra of ϵ_3 for PZT/P[VDF(77) – TrFE(23)] also produces an apparent thermal hysteresis phenomenon similar to that of ϵ_1 .

Key words VDF – TrFE copolymer, Ferroelectric composite, Third order nonlinear dielectric permittivity

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China, by the Hong Kong Research Grant Council, and also by Hong Kong Polytechnic University internal grant.

** To whom correspondence should be addressed.