

钛酸铅与偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物形成的 铁电复合物相变过程的热释电研究*

彭智 张兴元**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

周漪琴 章吉祥

(青岛大学理工学院化学系 青岛 266071)

摘要: 研究了偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物与钛酸铅形成的铁电复合物 $PT/P[VDF(70)-TrFE(30)]$ 的热释电行为。 $P[VDF(70)-TrFE(30)]$ 室温下存在两个铁电相,即较无序的铁电相和较有序的铁电相,升温经过各自的相转变点后转变成较有序的顺电相和较无序的顺电相。热释电电流谱上出现在 95°C 和 108°C 的两个电流峰,分别由两个铁电相的结构陷阱以及部分取向的偶极所贡献。采用 T_c 以上温度极化并冷却到不同温度的方法可明确鉴别出该试样两个顺电相降温转变过程,转变点分别为 62°C 和 50°C 。实验证实陷阱仅存在于铁电相而不存在于顺电相中。钛酸铅的引入虽不导致新电流峰出现,但可使共聚物的 T_c 降低、电流加大。热释电方法可非常灵敏地跟踪铁电共聚物的相变过程。

关键词: 偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物; 钛酸铅; 铁电相变; 热释电

中图分类号: TM22, O63 **文献标识码:** A

1 引言

铁电陶瓷钛酸铅 (PT) 良好的压电性和热电性使之广泛应用于水声探测和换能器件中,但其脆性大、声阻抗高却限制了应用范围,且介电常数较高,流体静力压电、热电特性也不理想。偏氟乙烯-三氟乙烯铁电共聚物 $P(VDF-TrFE)$ 声阻较低,与水或生物软组织有较好的声阻匹配,且柔韧易于大面积成膜,是接收声信号的优质材料,但与铁电陶瓷相比,其机电耦合系数和热电系数较低。PT 与 $P(VDF-TrFE)$ 形成的复合物由于综合了各自的优点,其潜在的应用价值已引起广泛重视。热释电 (Thermally Stimulated Current, TSC) 是一种非常灵敏的测试技术,已广泛应用于聚合物的偶极松弛与转变、实电荷输运等方面的研究。虽然早在 1975 年, Murayama 等就发现空间电荷与聚偏氟乙烯 (PVDF) 的压电性和热电性密切相关^[1], 之后也有一些有关 PVDF 和 $P(VDF-TrFE)$ 的热释电研究的报导^[2-4], 但涉及铁电相变的并不多,更很少有用 TSC 方法研究 $PT/P(VDF-TrFE)$ 复合物以及逐步跟踪其铁电相变的报道。

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人, Email: zxym@mail.ustc.edu.cn

收稿日期: 1999-01-21; 修回日期: 1999-11-29.

本文旨在用热释电方法研究 PT/P(VDF-TrFE) 复合物相变以及相变时空间电荷的形成过程,同时探讨了复合物中陶瓷相对热释电流的影响。

2 实验部分

含 70% 偏氟乙烯 (VDF) 和 30% 三氟乙烯 (TrFE) (mol%) 的共聚物 P[VDF(70)-TrFE(30)] 粒状试料为法国 Piezotech 公司产品。首先将共聚物溶于甲乙酮中,加入 30% 体积分数的 PT 粉末,超声震荡使均匀混合后将溶液倒入蒸发皿中。待溶剂完全挥发后,将所得混合物膜破碎,在不锈钢模具中热压 1 h 成型 (200 °C, 50 MPa),冷却后用高精度钻石锯 (Buehler Isomet™ 2000) 将其切割成厚度约 400 μm 的厚片。制得的复合物厚膜经表面抛光后敷以银浆作电极 (Agar Scientific LTD., UK),电极面积 125 mm²。

试样的居里点 T_c 用 Perkin Elmer DSC 7 型示差扫描量热计检测,升温速率为 10 °C/min,热释电流在经改进的热电分析仪上测得^[9],电流感度 10⁻¹³ A,数据采集和温度控制由微机联控实现。样品的极化场强 $E_p = 20$ kV/cm,极化时间 $t_p = 20$ min, TSC 测试的升温速率为 4 °C/min。

3 结果与讨论

复合物试样在 120 °C 极化后,若在冷却时保持电场,则共聚物和 PT 两相均被极化;若在冷却时撤去电场,则只有 PT 相被极化。观察两种极化条件下得到的 TSC 曲线,可以明确复合物热释电流峰的归属和铁电陶瓷 PT 对热释电流的贡献。图 1 为 120 °C 极化的 PT/P[VDF(70)-TrFE(30)] 复合物热释电流谱图。曲线 1 是共聚物和 PT 两相均被极化的结果,曲线 2 只有 PT 相被极化。对比曲线 1、2 可以看出,共聚物相是热释电流的主要贡献者,在室温至 135 °C 范围内 PT 相的存在仅使电流升高而并没有导致新电流峰的出现,表明在测试温度范围内,PT 相未能使复合物产生新的陷阱。曲线 3 是在曲线 1 完成测试冷却后再次升温得到的,由于没有加任何电场,所以两相均未极化,其形状与曲线 2 类似但强度较低。

作为一种铁电材料,P(VDF-TrFE)的介电常数和热力学函数温度谱均呈现滞后现象,升、降温过程具有不同的 T_c 。室温下 P(VDF-TrFE)以 TT 构象(铁电相)存在,高于 T_c 则转变为 TG 构象(顺电相)^[6]。DSC 分析结果

显示,P[VDF(70)-TrFE(30)] 共聚物的升温 T_c 为 110 °C,降温的则为 62 °C。由于这里采用的极化场强 E_p 远低于 P[VDF(70)-TrFE(30)] 的矫顽场(约 500 kV/cm),极化温度又远高于其玻璃化转变温度(约 -33 °C)^[6],共聚物非晶区域在极化过程中产生的偶极取向会在室温下迅速松弛,所以室温以上的热释电流主要由空间电荷解俘获所贡献。然而若在较高温度下极化,如接近其铁电相变温度,则共聚物的矫顽场会大大降低^[7],这样即使在 20 kV/cm 的场强下

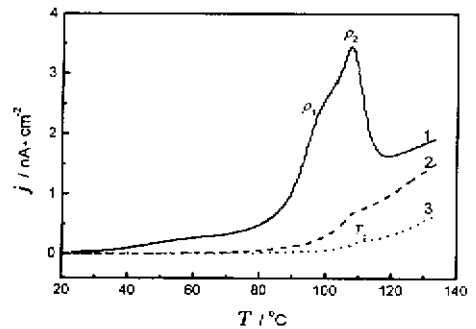


图 1 120 °C 极化的复合物 TSC 谱图

1. 两相均被极化; 2. 仅陶瓷相被极化;
3. 两相均不极化。

Fig. 1 TSC spectra of the composite poled at 120 °C
1. two phases are poled, 2. Only ceramic phase is poled, 3. no phase is poled.

也可能引起少量晶区的偶极反转形成电场诱导铁电畴^[9], 从而在随后的 TSC 测试中表现出来, 因此高温下极化的复合物样品的 TSC 会含有少量晶区偶极松弛成分。曲线 2、3 在 110 °C 左右出现一个小峰, 此峰可能是上一次极化时晶区中反转取向的偶极所贡献。另一方面, 这些由电场诱导形成的铁电畴总按电场方向取向, 且这些畴又太小, 因此自顺电相冷却时很难成为可随机取向的多畴结构^[9], 从而在相变点反复出现, 峰温也与 DSC 测得的共聚物转变温度一致。

通过考察处于顺电相状态极化的样品在保持电场的条件下冷却到不同温度的系列 TSC 谱图, 可进一步证实峰的归属。如图 2 所示, 110 °C 以上极化的复合物若冷却到室温 (20 °C),

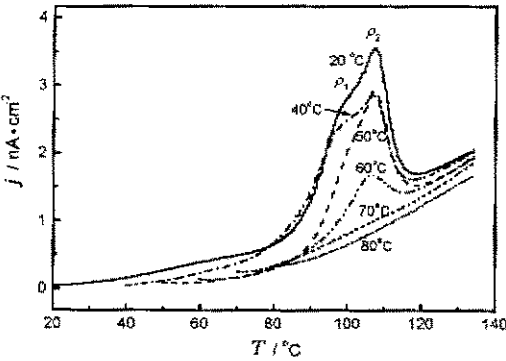


图 2 复合物在 120 °C 极化后冷却至不同温度的 TSC 谱图

Fig. 2 TSC spectra of the composite poled at 120 °C and cooled to different temperatures

谱图显示两个重叠峰, 低温处的峰约为 95 °C, 高温处的峰较尖锐, 在 108 °C 左右。若样品极化时只冷却到 70 °C 即进行升温测试, 则观察不到任何 TSC 峰。这说明电流峰是在低于 70 °C 形成的。当保持电场冷却到 60 °C 时, 则 108 °C 峰就会部分呈现出来。进一步冷却到 50 °C 可使峰形基本完整, 并且有了一些 95 °C 峰的成分。继续降低温度, 可见 95 °C 峰在冷却到 40 °C 时即明显出现, 此峰显然是在低于 50 °C 形成的。由实验可知, 当样品继续冷却至 20 °C 时, 峰形不再发生大的变化, 仅电流密度有所提高。

考虑到样品降温相转变发生在 62 °C, 由图 2 可清晰地看出 ρ_1 、 ρ_2 两个电流峰与样品的降温相变过程密切相关, 在降温情况下, 70 °C

以上样品仍处于顺电相, TSC 曲线不出现峰值表明顺电相中不存在陷阱, 既然 ρ_1 、 ρ_2 两峰出现在降温 T_c 之后, 可以认为陷阱仅存在于铁电相中。发生顺电-铁电相变过程中陷阱形成并俘获电荷, 在随后的升温测试过程中, 温度达 T_c 时陷阱被破坏, 电荷释放出来形成 TSC 峰。所以 TSC 峰温对应于共聚物的相变温度。

Tanaka 等用 DSC 方法观察到, 在一定温度范围内 P[VDF(70)-TrFE(30)] 共聚物中存在两个铁电相。铁电相中 VF_2 为 TT 构象, 而在顺电相中则为 TG 构象^[8, 10]。Gregorio 等根据不同结晶温度的 DSC 结果, 提出了室温下样品中存在两个铁电相的模型: 较有序的 $F_{\beta 1}$ 相和较欠序的 $F_{\beta 2}$ 相。这两个铁电相源于熔融结晶过程。在熔融降温时, 样品首先形成一个较有序顺电相 $P_{\alpha 1}$ 和一个较欠序顺电相 $P_{\alpha 2}$ (含较多 TT 构象缺陷)。进一步降温, 这两个顺电相分别转变为较欠序铁电相 $F_{\beta 2}$ (含较多 TG 构象缺陷) 和较有序顺电相 $F_{\beta 1}$ ^[11]。然而 DSC 结果却未能给出升、降温过程中各相变间的转变温度。综合图 1、图 2 的结果, 发现用 TSC 方法可确切地得出 P[VDF(70)-TrFE(30)] 共聚物中两个铁电相和两个顺电相的相互转变温度, 其相互转变关系可用图 3 表示。图 3 所示的降温过程中, 较欠序顺电相 $P_{\alpha 2}$ 因含有较多 TT 构象, 倾向于较早转变成较有序铁电相 $F_{\beta 1}$, 相变温度较高 (62 °C 左右); 在更低些的温度 (约 50 °C), 较有序顺电相 $P_{\alpha 1}$ 只能部分转变成较欠序的铁电相 $F_{\beta 2}$, 因为是固-固相变所以转变不完全, 其中包含有较多 TG 缺陷。升温过程则相反, 较欠序的铁电相 $F_{\beta 2}$ 因含有较多 TG 构象, 应首先转变成较有序顺电相 $P_{\alpha 1}$, 导致 TSC 在 95 °C 出现峰值; 较有序的铁电相 $F_{\beta 1}$ 因较稳定, 需要在较高温度 (约 108 °C) 才

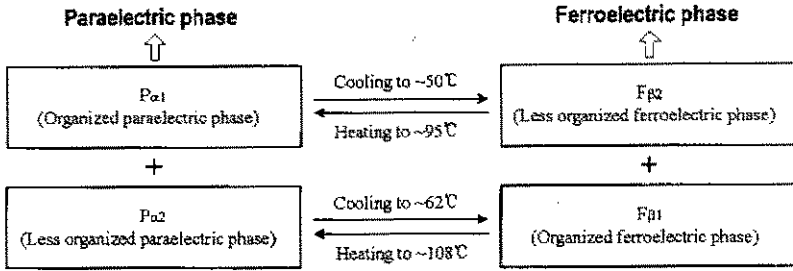


图 3 P[VDF(70)-TrFE(30)] 共聚物中两个铁电相和两个顺电相的相互转变

Fig. 3 Diagram of phase transition in P[VDF(70)-TrFE(30)]

能转变成顺电相 $P_{\alpha 2}$ ，因为同样是固-固相变不完全的原因， $P_{\alpha 2}$ 中含有较多的 TT 构象缺陷。

采用不同温度极化的方法可揭示复合物两个铁电相随温度的转变过程。由图 4 可见 60°C 极化的复合物出现三个峰，其中 ρ_1 峰对应着较欠序铁电相 $F_{\beta 2}$ 到较有序顺电相 $P_{\alpha 1}$ 的转变， ρ_2 峰对应着较有序铁电相 $F_{\beta 1}$ 到较欠序顺电相 $P_{\alpha 2}$ 的转变。由于极化温度远低于 T_c ，极化过程中样品没有发生相变，载流子难以注入铁电相，电荷大多受陷于样品的浅陷阱中，结果导致在低温处出现一个电流密度较低的宽峰 ρ ，可以认为此峰由两个铁电相的浅陷阱所贡献。不过极化时总会有少量载流子注入 $F_{\beta 1}$ 和 $F_{\beta 2}$ 相的结构陷阱中，而这部分载流子只有在温度达到各自的相变点时才能释放出来，从而形成较弱的 ρ_1 和 ρ_2 峰。

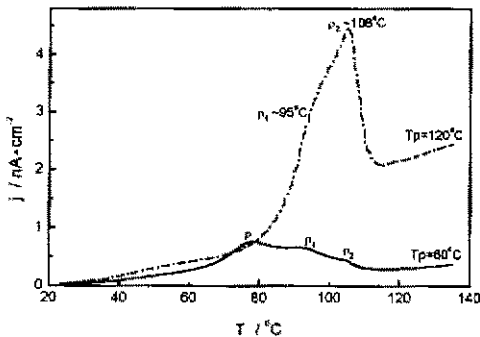


图 4 在 60°C 与 120°C 极化的复合物的 TSC 谱图

Fig. 4 TSC spectra of the composite poled at 60°C and 120°C respectively

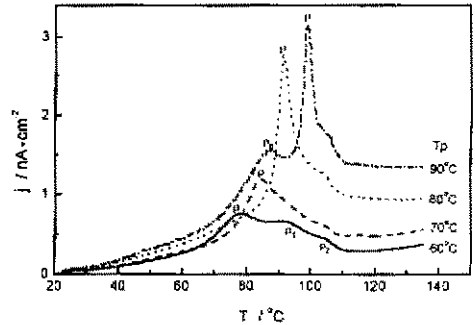


图 5 不同极化温度的复合物 TSC 谱图

Fig. 5 TSC spectra of the composite poled at different temperature

ρ 峰随着极化温度的提高而向高温区移动并且峰的高度增加，其变化趋势如图 5 所示。这是因为在较高温度下载流子更容易被注入试样，且注入的陷阱能级也相对较深所致。当 $T_p = 85^\circ\text{C}$ 时，在 ρ 峰的低温端出现一个新峰 ρ_0 ， T_p 增至 90°C 时此峰已清晰可见。Lovinger 等 X 射线衍射分析结果表明^[13]，样品在此温度下已经开始了一定程度的相转变， ρ_0 峰的出现并随温度升高而加大正是这种转变的体现，因此有理由相信相转变首先发生在较为欠序的 $F_{\beta 2}$ 相，随着 $F_{\beta 2}$ 相的转变，较有序相 $F_{\beta 1}$ 成分相对增多，使 ρ 峰峰形变得尖锐。

极化温度分别为 90°C 、 100°C 和 110°C 的热释电谱图如图 6 所示。由图可见， ρ_0 峰也随极化温度的提高而向高温方向移动，并迅速增强。当 $T_p = 100^\circ\text{C}$ 时成为一个完整的宽峰，峰温接近 $F_{\beta 2} \sim P_{\alpha 1}$ 转变。这表明在此温度下，试样中大部分 $F_{\beta 2}$ 相完成了转变。与此同时 ρ 峰收缩为一个

尖锐的小峰, 峰温与 $F_{\beta 1} \sim P_{\alpha 2}$ 转变接近。到 105°C 时, $F_{\beta 1}$ 相也基本完成了转变, 两个相变峰融合在一起, 峰形不再发生大的变化。

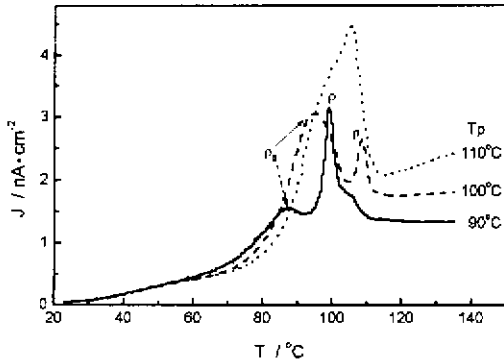


图6 不同极化温度的复合物的TSC谱图

Fig. 6 TSC spectra of the composite poled at different temperatures

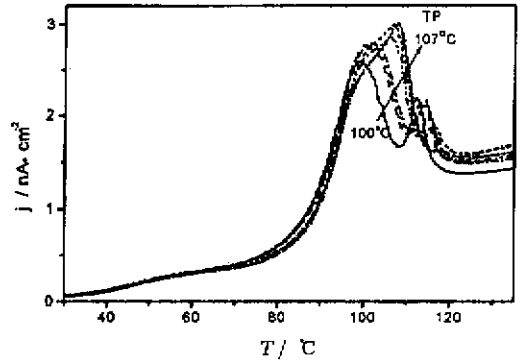


图7 TSC谱图的渐变过程(箭头方向为极化升温)

Fig. 7 The gradual change of TSC spectra of the composite. The poling temperatures are from 100 to 107°C along the arrow.

图7所示的为 T_p 从 100°C 升至 105°C 的TSC结果。图7说明, 当 T_p 在 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 变化时, TSC曲线可发生突变, 这与 Lovinger 等的结果所表明的相转变在某个温度区间变化很快, 差 5°C 就会有较大幅度改变^[12] 的结论一致。代表 $F_{\beta 1}$ 相转变的狭窄温区说明其结构较 $F_{\beta 2}$ 完整得多, 从图7中还可以看出, 电流自 80°C 开始迅速增加, 在 110°C 出峰完毕后衰减下来, 相变温区约 30°C 。另外, 从图7的 100°C 极化复合物的TSC峰形看, 样品中较欠序的 $F_{\beta 2}$ 相含量较高, 这可能与样品制备过程有关。由于退火和淬火会明显地影响样品的铁电转变行为和畴结构^[13], $F_{\beta 2}$ 相的宽峰还表明该相结构缺陷较复杂, 缺陷种类较多, 以至于陷阱形成了一定的分布宽度。 T_p 高于 110°C 的试样峰形不再变化, 显然极化过程中两个铁电相均转变成了顺电相, 其热释电行为不再与极化温度有关。

4 结论

1. PT/ P[VDF(70)-TrFE(30)] 复合物在室温下存在两个铁电相, 反映在 TSC 谱图上为两个电流峰;
2. 陷阱仅存在于铁电相中, 顺电相不存在陷阱;
3. 铁电陶瓷 PT 的引入导致共聚物组分的 T_c 降低、热释电流增大;
4. 用热释电方法可跟踪共聚物或复合物的相转变过程。

致 谢: 实验样品由香港理工大学蔡忠龙教授和陈玉丽华教授提供, 作者表示衷心感谢。

参 考 文 献

[1] Murayama N, Oikawa T, Kato T, Nakamura K. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13: 1033
 [2] Pfister G, Abkowitz M A. *J. Appl. Phys.*, 1974, 45: 1001
 [3] Mehendru P C, Chand S, Radhakrishnan S. *Phys. Lett.*, 1981, 86A: 383

- [4] Teyssedre G, Bernes A, Lacabanne C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1995, **33**: 2419
- [5] Peng Zhi (彭 智), Liu Dong (刘 冬), Hu Shaohong (胡少宏), Zhou Yiqin (周漪琴), Zhang Xingyuan (张兴元). *Computers and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), 1998, **15**: 248
- [6] Tashiro K, Kobayashi M. *Spectrochimica Acta*, 1994, **50A**: 1573
- [7] Furukawa T, Nakajima K, Koizumi T, Date M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**: 1039
- [8] Oka Y, Murata Y, Koizumi N. *Polym. J.*, 1986, **18**: 417
- [9] Tanaka H, Yukawa H, Nishi T. *Macromolecules*, 1988, **21**: 2469
- [10] Koga K, Nakano N, Hattori T, Ohigashi H. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**: 965
- [11] Gregorio R Jr, Botta M M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1998, **36**: 403
- [12] Lovinger A J, Furukawa T, Davis G T, Broadhurst M G. *Polymer*, 1983, **24**: 1225
- [13] Tanaka R, Tashiro K, Kobayashi M. *Polymer*, 1999, **40**: 3855

Investigation of Phase Transition Process in PT/P[VDF(70)–TrFE(30)] Ferroelectric Composite by Using Thermally Stimulated Current Method*

Peng Zhi Zhang Xingyuan**

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

Zhou Yiqin Zhang Jixiang

(Department of Chemistry, Qingdao University, Qingdao 266071)

Abstract The thermally stimulated current (TSC) behaviors of PT/P[VDF(70)–TrFE(30)] composite were investigated systematically. Two kinds of the ferroelectric phase (less organized ferroelectric and organized ferroelectric phase) coexist in the copolymer matrix at room temperature. The phase transitions can be identified clearly by poling sample above the Curie point and then cooling it to different temperatures. The result shows that the para-to-ferroelectric transitions on cooling appear at 62 °C and 50 °C, and ferro-to-paraelectric transitions on heating at about 95 °C and 108 °C, respectively. It also indicates that traps exist in ferroelectric phase but not in paraelectric phase of the copolymer. Lead titanate (PT) does not contribute to the current peaks within the experimental temperature range, but it makes T_c decrease and causes the current density increase compared with the pure copolymer.

Key words P(VDF/TrFE) copolymer, Lead titanate, Ferroelectric transition, Thermally stimulated current

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.