

铁电复合物 PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] 退极化场系数的电场与温度效应*

张兴元 陈王丽华 蔡忠龙
(中国科学技术大学) (香港理工大学)

摘要 用自建的适合厚片材料测量的介电测试系统研究了不同组分含量的 PZT / P [VDF (77) - TrFE(23)] 0-3 型铁电复合物厚片介电系数的电场和温度依赖性. 在低电场和室温附近的温度范围, 由 Bruggeman 方程预测的介电系数和实验值较为接近. Yamada 模型通过退极化场系数 L_z 的变化, 可拟合复合物介电系数的电场和温度依赖关系. 结果显示 L_z 随电场的升高而降低, 随温度的改变 (升温、降温过程) 而与复合物介电系数类似, 出现明显的热滞后现象.

关键词 铁电复合物 介电系数 退极化场系数

分类号 TM22

文章编号 1005-3093(2000)01-0017-07

EFFECTS OF ELECTRIC FIELD AND TEMPERATURE ON DEPOLARIZATION FIELD COEFFICIENT IN PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] FERROELECTRIC COMPOSITES

ZHANG Xingyuan**

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

Chan Wong Lai-wah Choy Chung-loong
(Department of Applied Physics and Materials Research Centre,
The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong)

ABSTRACT A system for measuring dielectric permittivity of thick films and data processing method have been set up. The relationships between the dielectric permittivity and the electric field as well as temperature for thick PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] 0-3 composite films were investigated. Bruggeman equation is suitable for the prediction of dielectric permittivity of composite at low electric field and around the ambient temperature while Yamada model can be used to best fit the measured

* 国家自然科学基金资助项目 29573123、香港 RGC 和香港理工大学资助项目。
1999年1月28日收到初稿; 1999年7月16日收到修改稿。

本文联系人: 张兴元, 合肥市 230026, 中国科学技术大学高分子科学与工程系

** To whom correspondence should be addressed

dielectric permittivities which depend on the measuring electric field and temperature with the change of depolarization field coefficient L_z . It is found that L_z decreases as the electric field rises. The variation of L_z with temperature shows a distinct thermal hysteresis phenomenon similar to that appeared in dielectric permittivity of the composite.

KEY WORDS ferroelectric composite, dielectric permittivity, depolarization field coefficient

复合材料的介电性质一直受到人们的密切关注与研究. 对于双组分复合材料, 已提出过许多方程和公式或模型来预测其介电性质, F.G.Shin 等也对其内在关系进行过比较与探讨^[1~3]. 在 0-3 型 PZT/P[VDF-TrFE] 复合材料中, 由于分散相粒子 PZT 以及连续相介质(基体) 共聚物都具有较大的自发极化, 粒子间以及粒子与基体间存在着较强的静电相互作用, 所以复合物的介电系数出现明显的测试电场依赖性和升、降温过程的热滞后现象, 使许多已提出的方程或模型所给出的复合物介电系数预测值与实验值之间存在或多或少的偏差. 本文首先建立起适合于厚片试样介电系数测试要求的能施加较高场强的测量系统, 用此系统测得了在不同电场强度和温度下的介电系数, 分别用 Bruggeman 方程以及 Yamada 模型对实验结果进行拟合和比较, 讨论了用 Yamada 模型拟合所得的退极化场系数 L_z 的意义以及 L_z 的测试电场和温度依赖性.

1 实 验 方 法

介电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. 试样在测试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强度与相位或实部与虚部. 根据 Heiler 等提出的方法^[4,5], 介电系数可通过公式

$$\epsilon/\epsilon_0 \approx \frac{j_0 \sin\theta}{2\pi f_0 E_0} = \frac{V_R/R \cdot \sin\theta}{2\pi f_0 E_0} \quad (1)$$

计算. 式中 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$, 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; j_0 为位移电流振幅; V_R 为位移电流在取样电阻上形成的压降振幅; θ 为压降振幅的相位角; R 为取样电阻阻值.

铁电共聚物 VDF(77)-TrFE(23)(括号中数字为物质的量百分含量) 粒状试料由法国 Piezotech Co. 生产. 室温下将其配制成甲乙酮溶液, 分别加入不同体积分数的 PZT 陶瓷 (体积分数 ϕ 在 0~0.5 之间) 粉末, 在超声波作用下搅拌均匀, 倒入蒸发皿中, 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 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 400 μm 的厚片 (直径 19mm). 厚片经表面抛光处理后两面涂银浆作电极 (电极面积 100mm²). 制备复合物所用的 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 0.9 μm .

将制得的复合物厚片试样放入硅油浴中, 在上述测试系统中用不同的电场强度、在不同的温度下测得试样位移电流在取样电阻上的压降振幅与相位. 电场强度在 1~8MV/m 之间, 频率为 1kHz. 温度谱分为升温 and 降温二个过程, 测试温度范围 24~140 °C. 用 Pekin-Elmer DSC 7 型示差扫描量热计 (DSC) 测得试样的热分析谱图.

2 结果与讨论

实验测定了试样在不同电场强度和不同温度下(升、降温过程)的位移电流在取样电阻上压降的振幅与相位,由(1)式计算出介电系数 ϵ 。不同组分含量 PZT / P[VDF(77) - TrFE(23)] 复合物 ϵ 与电场强度的关系如图1所示。由图可见,当陶瓷含量 ϕ 小于0.2时,基本上显示不出 ϵ 的电场依赖性。 $\phi=0.2$ 时, ϵ 从场强为1MV/m时的23.4增至场强为8MV/m时的25.2,增加幅度为8%。 ϕ 高于0.2的试样,随场强升高 ϵ 显示出明显增大的趋势,且随着 ϕ 的升高, ϵ 的电场依赖性显著增强。如当 ϕ 达0.3时, ϵ 从场强为1MV/m时的31.5增至场强为8MV/m时的38.1,上升约21%;而对于 ϕ 为0.5的试样,当场强从1MV/m升至8MV/m时, ϵ 则从69.7增至118.9,上升71%。

不同组分含量的复合物试样升温 and 降温过程的介电系数温度谱如图2所示。图2a、b分别为升温 and 降温过程。图2a中,各组分复合物随着温度的升高, ϵ 增大;在相变区域出现弛豫峰后, ϵ 再降低。对 $\phi=0$ (纯共聚物)和 $\phi=0.1$ 的试样, ϵ 约在132℃出现峰值。当PZT含量提高时,出现峰值的温度降低。如 $\phi=0.5$ 的试样,出现峰值的温度已降到127℃,比 $\phi=0.1$ 时的下降5℃。另外,随PZT含量 ϕ 的提高, ϵ 也迅速增加。如 $\phi=0.1$ 试样 ϵ 的峰值为53,而 $\phi=0.5$ 时已达163,升高约110。由图2b所示的降温过程温度谱可见,随着温度从140℃降低,各组分试样的 ϵ 升高,几乎都在80℃出现峰值,然后随温度降低而减小。比较升、降温过程的 ϵ 可知,降温过程各试样的 ϵ 总是大于升温过程,且峰值比升温过程的要大许多。如 $\phi=0.5$ 降温过程的峰值为193,比升温过程的大30左右。更重要的是图2所示 ϵ 的升、降温温度谱表明了各组分复合物显著的热滞后行为。为更清楚地理解复合物的热滞后现象,实验还测得了共聚物升、降温过程的DSC谱图。DSC结果说明共聚物升温过程的居里温度 t_c 为125℃,降温过程的则为70℃,二者相差55℃,热滞后现象非常明显。将DSC结果与介电系数温度谱相比较,可知升、降温过程中出现的二个弛豫峰对应的正是复合物升温 and 降温过程的居里温度 t_c 。介电温度谱给出的 t_c 高于DSC得到的结果。升温过程的介电弛豫还显示,随 ϕ 的增加,也即共聚物组分的减少,升温过程的 t_c 下降。 ϕ 每增加10%, t_c 约降低1℃,显示了陶瓷组分对共聚物基体在相变区偶极协同运动的影响。

对于球形粒子(分散相)均匀分散在连续的基体(连续相)中的双组分复合体系,Bruggeman曾提出方程^[6]

$$\frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon^{1/3}} = \frac{(1 - \phi)(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_p^{1/3}} \quad (2)$$

从理论上预测复合物介电系数与组分含量的关系。式中 ϵ_c 、 ϵ_p 、 ϵ 分别为陶瓷、共聚物、复合物的介电系数, ϕ 为陶瓷的体积分数。这样,当知道 ϵ_c 、 ϵ_p 后即可由(2)式从理论上计算

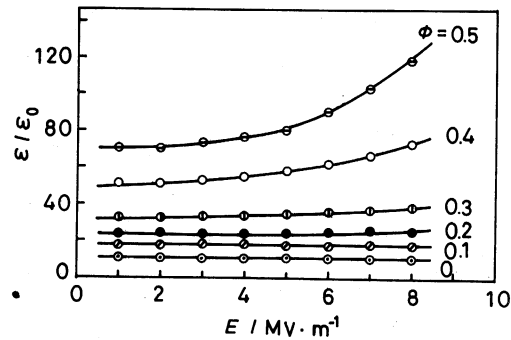


图1 不同组分含量 PZT / P[VDF(77)-TrFE(23)] 介电系数与场强的关系

Fig.1 Correlation of dielectric permittivity with electric field for thick PZT / P[VDF(77) - TrFE(23)] films

出复合物介电系数与组分含量 ϕ 的关系. 根据 (2) 式需要, 实验也测得了在不同场强和不同温度下纯陶瓷和共聚物的介电系数 ϵ_c 和 ϵ_p .

图 3 分别示出了 PZT/P[VDF(77)/TrFE(23)] 在 1MV/m 和 8MV/m 场强下介电系数与组分含量的关系. 用 Bruggeman 方程得到的理论预测值如图中实线 b 所示. 可以发现在较低电场的情况下 (图中为 1MV/m), Bruggeman 方程的预测值与实验结果很接近. 然而不足的是在 Bruggeman 方程中, 并不存在可变化的因子, Bruggeman 方程只能描述一种情况. 由于 ϵ 存在如图 2 所示的电场依赖关系, 所以当场强升高时, Bruggeman 方程的预测值就渐渐偏离实验结果了. 从图 3 的下图中可看出当 $E=8\text{MV/m}$ 时, 理论与实测值已发生很大偏离, 尤其是 ϕ 升高到 0.3 以上时. 因此, Bruggeman 方程只能近似描述较低电场的情况.

当测试温度改变时, 由图 2 可见 ϵ 会发生较大变化. 根据某一温度下的 ϵ_c 与 ϵ_p 值, 用 Bruggeman 方程可预测在这一温度下的理论值. 计算结果显示, 在室温至高于室温 20°C 左右的范围内, 由 (2) 式所得的预测值与实验值较为接近, 但当温度再进一步升高时, 理论与实验值就开始发生偏离. 且温度越高, 理论与实验值偏离越明显. 因此, Bruggeman 方程也只适合

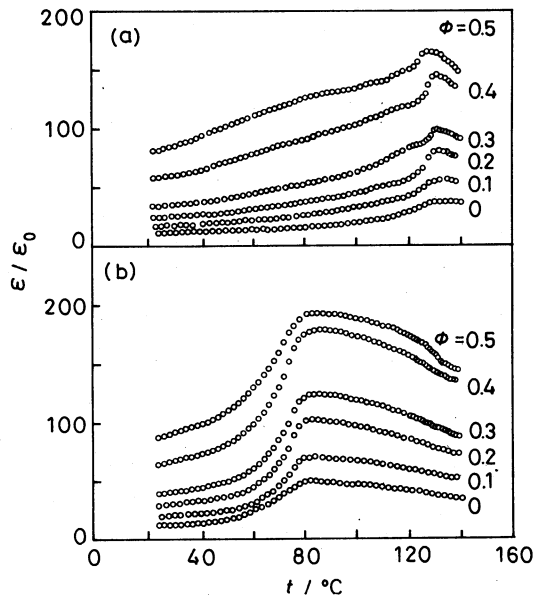


图 2 不同组分含量 PZT / P[VDF(77) - TrFE (23)] 介电系数温度谱

Fig.2 Component dependence of temperature spectra of dielectric permittivity for PZT / P[VDF(77) - TrFE (23)] ($E = 5\text{MV/m}$). (a) heating; (b) cooling

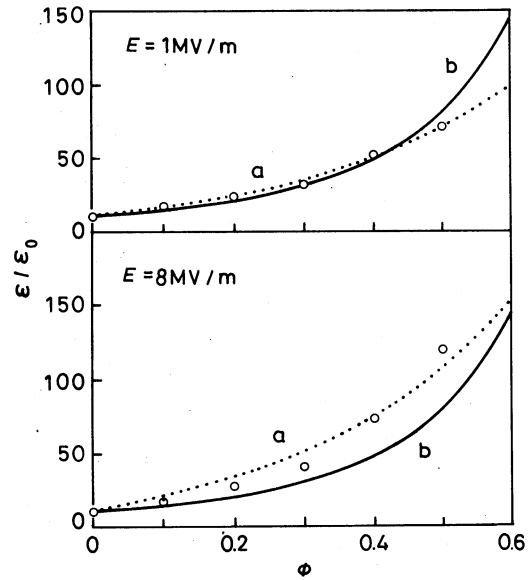


图 3 不同场强下 PZT / P[VDF(77) - TrFE (23)] 介电系数组分依赖性及其理论拟合结果

Fig.3 Comparison of the component dependence of dielectric permittivity for the experimental and fitting results in PZT / P[VDF(77) - TrFE (23)] composite (a: Yamada model; b: Bruggeman equation)

室温附近复合物介电系数的预测.

Yamada 等在研究 PZT 与 PVDF 形成的双组分复合体系的介电、压电和弹性性质时, 将双组分复合体系看成为椭球形粒子 (分散相) 均匀分散在连续的基体 (连续相) 中, 从而提出方程^[1]

$$\epsilon = \epsilon_p \left[1 + \frac{\phi(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_p + (\epsilon_c - \epsilon_p)(1 - \phi)L_z} \right] \quad (3)$$

来描述复合物介电系数的组分依赖性. 式中 ϵ_c 、 ϵ_p 、 ϵ 、 ϕ 的含义同式 (2); L_z 为退极化场系数, 原定义为由椭球形状所决定的参数^[1,7,8]

$$L_z = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u+c^2)\sqrt{(u+a^2)(u+b^2)(u+c^2)}} \quad (4)$$

式中 a 、 b 、 c 分别为椭球在 x 、 y 、 z 三个方向的半轴长, z 为厚片的厚度方向. 用方程 (3) 去拟合复合物在不同场强以及不同温度下的实验结果时, 发现通过 L_z 值的改变, 由 (3) 式计算的理论与实验值基本一致. 图 3 中已用虚线 a 示出了用 Yamada 模型拟合实验结果的情况. 无论是对于场强为 1MV/m 还是 8MV/m 的情况, 相对于式 (2) 来说, 由 (3) 式拟合的结果都比 (2) 式给出的值与实验值吻合得好. 图中未示出的在 1~8MV/m 之间其它场强的情况下, 拟合结果与实验值都是比较吻合的. 进一步研究证实, 不同温度下 (3) 式的拟合结果也都与实验值吻合较好. 这样, 通过参数 L_z 的改变, Yamada 等给出的方程式 (3) 能在较宽的电场以及温度范围内描述复合物介电系数的组分依赖性.

Yamada 模型拟合实验结果所得的 L_z 与电场强度的关系如图 4a 所示. 由图可见, L_z 随场强增大而降低. 一般来说, 退极化场系数 L_z 是由椭球形状决定的参数, 可由 (4) 式计算出. 假设椭球在 x 、 y 二个方向的半轴长 a 与 b 相等, 则由 (4) 式决定的 L_z 随着轴比 c/a 变化. 计算结果为当 c/a 为 0 时, L_z 为 1; c/a 为 1 时, 即分散粒子为球状, 则 L_z 为 1/3; 当 c/a 为 10 时, L_z 为 0.0203. c/a 越大, 即椭球越细长, L_z 越小. Yamada 等在研究 PZT/PVDF 复合体系时, 得到结果为形状因子 $n=8.5$ (n 为 L_z 的倒数), 即 $L_z=1/n=0.1176$ ^[1], 按 c/a 与 L_z 关系, 相当于椭球的长短轴轴比为 2.8, 且椭球的长轴垂直于复合物膜的表面. 图 4b 示出了对应于图 4a L_z 值的 c/a 与场强的关系, 可见 c/a 随场强的升高而增大.

如果仅考虑 L_z 为分散粒子形状的量度, 则对于拟合所得的 L_z 值从几方面看都难于被接受. 一是 PZT 粒子基本上呈球形 (可由 SEM

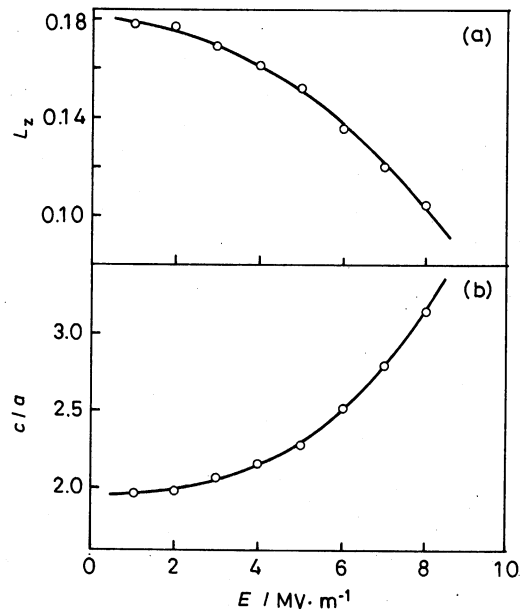


图 4 PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] 退极化场系数 (a) 和轴比 (b) 与电场强度的关系

Fig.4 Correlation of depolarization field coefficient (a) and c/a (b) with electric field for PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)]

照片看出),即使部分类似椭球形,但其长短轴之比也远达不到 2.0 以上,且无规分布于连续的聚合物基体中;二是从高温压制成的复合物厚片来看,由于压力是垂直于厚片表面施加的,所以即使是椭球,其长轴也应该平行于厚片表面;再者是图 4b 中的 c/a 随场强增加而发生的较大变化(即椭球发生较大变形)也是不可能的. Dias 等曾就 Yamada 的结果作了详细的论述^[9]. Banno 根据改善的立方模型,对 Yamada 的结果也从材料二相的维数方面作了另一解释^[10]. 他们认为形状因子 $1/L_z$ 虽不是陶瓷粒子形状的绝对度量,但可认为是复合物膜维数的体现. 即使陶瓷粒子近似球形,但如果将陶瓷粒子维数与分散于复合物中的陶瓷粒子的维数相比较,则可发现其在厚度方向的维数要比在其它平行于膜平面二个方向的维数大,相当于球形粒子在厚度方向被拉长,即由 L_z 值所体现的轴比 c/a 大于 1. 不过即使如此,由图 4 所示的 L_z 值随电场强度的变化关系可推得相对应的轴比 c/a 变化范围为 1.96~3.12,即椭球的长短轴比 c/a 随电场强度的升高而增大很多,这显然是难以理解的.

作者在另文中已讨论过,认为考虑到在由铁电陶瓷和共聚物形成的 0-3 型铁电复合物中,由于铁电陶瓷粒子具有较强的自发极化,而自发极化的偶极矩形成的电场(偶极场)的叠加使连续介质中的每一球形粒子的周围存在一局域场. 随着陶瓷含量的升高,偶极场之间的静电相互作用越来越强. 在较高测试电场情况下,外加场强的增大会使偶极场之间的静电相互作用被克服,使粒子的电偶极子更多地朝向电场方向,结果导致 L_z 下降(c/a 上升). L_z 不仅仅是由粒子形状和复合物组分维数所决定的参量,而且还包含了粒子间静电相互作用的影响因素. 这样,由 Yamada 模型预测所得到的 L_z 随场强升高而降低的现象就可理解为因外电场升高而使粒子间静电相互作用被削弱所引起.

图 5 为 Yamada 模型拟合 ϵ 的温度依赖性所得到的 L_z 、 c/a 与温度的关系. 由图 5a 可见,升温过程中随着温度的升高, L_z 在 70 °C 附近达极小值,温度高于 70 °C 之后, L_z 逐渐增大,在 130 °C 附近由于发生相变而出现一小的转折后继续升高. 相应的 c/a 值则从室温下的 2.25 升到 70 °C 附近的 2.7 之后再下降至 140 °C 的 1.26. 这可理解为在室温附近,偶极场之间有较强的静电相互作用,随温度升高,外电场逐渐使电偶极子朝电场方向取向,导致 c/a 升高. 在 70 °C 之后,由于分子热运动随温度升高而急剧增加,从而电偶极子向电场方向的取向被大大削弱,引起 c/a 下降. 图 5b 的降温过程显示随着温度从 140 °C 降到 80 °C 左右, $L_z(c/a)$ 值几乎不变,而 c/a 值一直处于约 1.26 的状态.

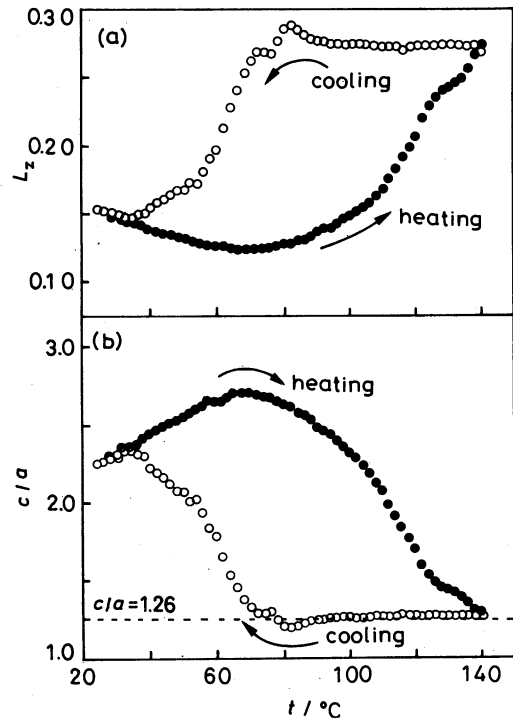


图 5 PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)] 退极化场系数 (a) 和轴比 (b) 与温度的关系

Fig.5 Correlation of depolarization field coefficient (a) and c/a (b) with temperature for PZT/P[VDF(77)-TrFE(23)]

这可认为是共聚物基体此时处于无序的顺电相, 一直保持着电偶极子向电场方向取向被削弱、热运动和外场对电偶极子的作用处于平衡的状态. 这样, $c/a=1.26$ 可被认为是由粒子形状和维数所决定的值. 反过来也可理解为高于 1.26 的部分应是静电相互作用对 c/a 值的贡献. 当温度降低到低于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 材料经过相变而进入有序的铁电相, 温度降低使热运动减弱, 电偶极子更多地朝向电场方向, 因此 L_z 迅速下降, 而 c/a 则迅速上升. 此外, 图 5 所示 L_z 的温度依赖关系还显示出一个重要现象, 即 $L_z(c/a)$ 的值在升、降温过程中是不等的, 类似于复合物介电系数升、降温过程中所出现的热滞后现象.

3 结 论

1. 在低电场和室温附近的温度范围, 可用 Bruggeman 方程预测铁电复合物的介电系数.
2. Yamada 模型可描述铁电复合物介电系数的电场和温度依赖关系.
3. 退极化场系数随电场的升高而降低, 随温度的改变而出现明显的表现热滞后现象.

参 考 文 献

- 1 T.Yamada, T.Ueda, T.Kitayama, J.Appl.Phys., **53**, 4328(1982)
- 2 F.G.Shin, W.L.Tsui, Y.Y.Yeung, J.Mat.Sci.Lett., **8**, 1383(1989)
- 3 F.G.Shin, Y.Y.Yeung, W.L.Tsui, J.Mat.Sci.Lett., **9**, 1002(1990)
- 4 B.Heiler, B.Ploss, in *Proc. 8th Int. Symp. on Electrets* (Paris, 1994) p.662
- 5 B.Heiler, B.Ploss, *Ferroelectrics*, **156**, 285(1994)
- 6 D.A.G.Bruggeman, *Ann. Phys.(Leipzig)*, **24**, 636(1935)
- 7 B.Sareni, L.Krahenbuhl, A.Beroual, C.Brosseau, J. Appl. Phys., **80**, 1688(1996)
- 8 A.Priou, *Dielectric Properties of Heterogeneous Materials* (Elsevier, New York, 1992)
- 9 C.J.Dias, D.K.Das-Gupta, *Ferroelectric Polymers and Ceramic-Polymer Composites*, edited by D.K.Das-Gupta (Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1994) p.217
- 10 H.Banno, Jpn. J. Appl. Phys., **24**(Suppl.2), 445(1985)