

铁电复合材料 TGS-PVDF 的介电和热释电性能的研究

王 民 房昌水 卓洪升 李晓红 刘凤霞

(山东大学晶体材料研究所, 山东, 济南, 250100)

制备了 TGS-PVDF 铁电复合材料, 测量了该材料的介电常数、介质损耗和热释电系数, 计算了该材料的热释电优值因子, 并初步测试了由该材料制成的热释电探测器的性能。

关键词: 铁电复合材料, 介电和热释电性能。

1 引 言

在探索新型压电和热释电材料方面, 由铁电微晶与某些高分子材料所组成的铁电复合材料是当前重要的研究方向。用压电陶瓷粉末(如 PZT, BaTiO₃ 等与橡胶、环氧树脂、有机聚合物等组成的铁电复合材料, 其压电性已接近陶瓷材料^[1, 2], 但在热释电性能方面, 由于热释电系数比较小, 介电常数比较高而不能满足热释电探测器件的要求。我们研究一种新的由硫酸三甘氨酸(TGS)单晶粉末和聚偏氟乙烯(PVDF)组成的铁电复合材料, 研究了它的制备方法和物理性能。本文主要报导有关介电和热释电性能的研究结果。

2 TGS-PVDF 复合材料的介电和热释电性能分析

对两种材料组成的复合体, Newhamm^[3, 4] 等人根据晶粒尺寸与样品厚度之间的关系, 给出了两种理想化的简单模型来计算复合体的介电常数 $\bar{\epsilon}$ 和热释电系数 \bar{p} , 当晶粒尺寸与样品厚度相当时, 样品可视为由两种材料组成的并联式电容器, 其 $\bar{\epsilon}$ 和 \bar{p} 分别表示为

$$\bar{\epsilon} = {}^1\beta^1\epsilon + {}^2\beta^2\epsilon, \tag{1}$$

$$\bar{p} = {}^1\beta^1p_3 + {}^2\beta^2p_3 + \frac{{}^1\beta^2\beta({}^1\alpha_3 - {}^2\alpha_3)({}^1d_{33} - {}^2d_{33})}{{}^1\beta^2S_{33} + {}^2\beta^1S_{33}}, \tag{2}$$

当晶粒尺寸远小于样品厚度时, 样品可视为串联式电容器, 其 $\bar{\epsilon}$ 和 \bar{p} 可分别表示为

$$\bar{\epsilon} = \frac{{}^1\epsilon^2\epsilon}{{}^1\beta^2\epsilon + {}^2\epsilon^1\beta}, \tag{3}$$

$$\bar{p} = \frac{{}^1\beta^1p_3^2\epsilon + {}^2\beta^2p_3^1\epsilon}{{}^1\beta^2\epsilon + {}^2\beta^1\epsilon} + \frac{2^1\beta^2\beta({}^2\epsilon^1d_{31} - {}^1\epsilon^2d_{31})({}^2\alpha_1 - {}^1\alpha_1)}{({}^1\beta^2\epsilon + {}^2\beta^1\epsilon)[{}^1\beta({}^2S_{11} + {}^2S_{12}) + {}^2\beta({}^1S_{11} + {}^1S_{12})]}, \tag{4}$$

式(1)~(4)中各参数的左上标表示它们所在的相,右下标表示各参数相应的分量, β 表示各相在复合体中所占的比例, ϵ 为相对介电常数, p_s 为样品表面法线方向的热释电系数, α 为热膨胀系数, d 为压电系数, S 为弹性柔顺系数.用式(1)~(4),原则上可以估计出 TGS-PVDF 复合材料的介电常数和热释电系数的大小. TGS 单晶的介电常数具有强烈的各向异性性质,三个主介电常数中, ϵ_2 (热释电轴方向上的介电常数)最大,并随温度的上升呈非线性增加,并在居里温度($T_c=49^\circ\text{C}$)附近达到峰值($\epsilon_{\max}\approx 10^4$ 量级),而垂直于热释电轴方向的两个主介电常数 ϵ_1 和 ϵ_3 却很小,在室温至 70°C 范围内,介电常数的变化在 $6\sim 15$ 之间^[5].对于晶粒取向随机分布的 TGS 致密陶瓷样品,无论是并联模式还是串联模式,介电常数都将大大低于 TGS 单晶的 ϵ_2 ,而接近 ϵ_1 或 ϵ_3 .另一方面, PVDF 有机材料的介电常数仅有 $6\sim 7$.因此,由 TGS 晶粒和 PVDF 所组成的复合材料,其介电常数将低于 TGS 单晶,从而为提高 TGS-PVDF 的热释电优质因子 $M(=p/\epsilon)$ 提供了有利条件.

TGS 单晶是目前室温下应用的最佳的热释电材料之一,室温下的热释电系数可达 $3\times 10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$,并随温度的上升呈非线性增加,在居里温度附近达到极值.如果样品是由 TGS 晶粒组成的陶瓷结构,那么每个晶粒的自发极化强度 P_s 的取向在 360° 空间是随机分布的.当样品进行极化时,样品的总自发极化强度为零;当施加外直流电场使样品充分极化后,各晶粒的 P_s 方向将是以极化方向为轴的半空间分布.如果忽略各晶粒之间相互作用的影响,不难计算出这种陶瓷样品的自发极化强度为单畴 TGS 单晶的自发极化强度的一半.根据热释电系数的定义, TGS 陶瓷样品的热释电系数为单晶 TGS 的一半.另一方面,经过晶化和极化处理后的 PVDF 薄膜也有一定的热释电系数,其典型值为 $2\times 10^{-9}\text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$.这一值虽然很小,但 PVDF 具有介电常数小和容易制成任意厚度的薄膜等优点,从而具有较高的实用价值.

基于上述分析,由 TGS 晶粒和 PVDF 组成的铁电复合材料,其热释电系数将大大超过 PVDF,而介电常数与 PVDF 相比并不太大,而且具有柔性好,易制成大面积均匀薄膜等优点.

3 实验结果与讨论

实验样品是用 TGS 单晶粉末加入不同比例的 PVDF 粉料和适当的溶剂后用流延法制成的,晶粒尺寸小于 $50\mu\text{m}$,样品厚度一般为 $50\sim 120\mu\text{m}$,样品在真空下蒸镀铝作为电极.

样品的介电常数和介质损耗用 HP4274A 型 LRC 电桥测量,测试频率为 1kHz ,测试电场强度 $<5\text{V}/\text{cm}$.样品温度用 NiCr-NiAl 温差电偶测量,介电常数的典型测量结果如图 1 所示,该图清楚地表明, TGS-PVDF 复合材料的相对介电常数随 TGS 比例的增加而变大,并在相应于 TGS 相变温度附近出现峰值.各比例下的介电常数都低于 TGS 单晶的 ϵ_2 ,略高于 PVDF 的 ϵ (见图 1 中的曲线 1).这与我们预期的结果完全一致.

图 1 中 TGS 的体积 V_{TGS} 与 PVDF 的体积 V_{PVDF} 的比例为 $0:1$ (曲线 1); $1:1$ (曲线 2); $2:1$ (曲线 3); $3:1$ (曲线 4); $5:1$ (曲线 5).

TGS-PVDF 复合材料的热释电系数是用电荷积分法测量的^[6],测量之前,在 75°C 附近对样品施加约 $6\text{kV}/\text{cm}$ 的极化电场,经 $2\sim 3\text{h}$ 缓慢地降至 0°C 附近,去掉电场后将两电极短

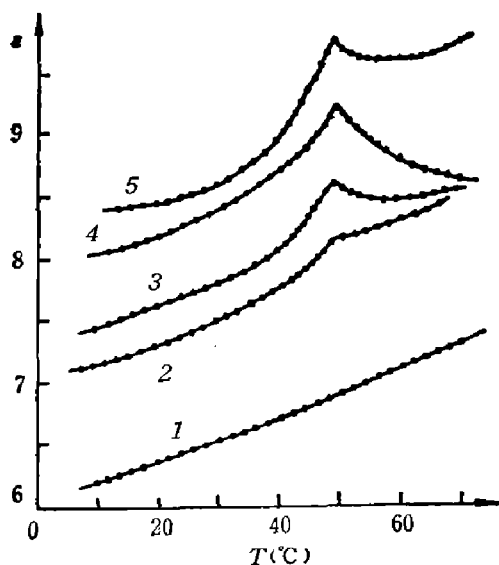


图1 TGS-PVDF 复合材料的相对介电常数

Fig. 1 Dielectric constants of TGS-PVDF composite material

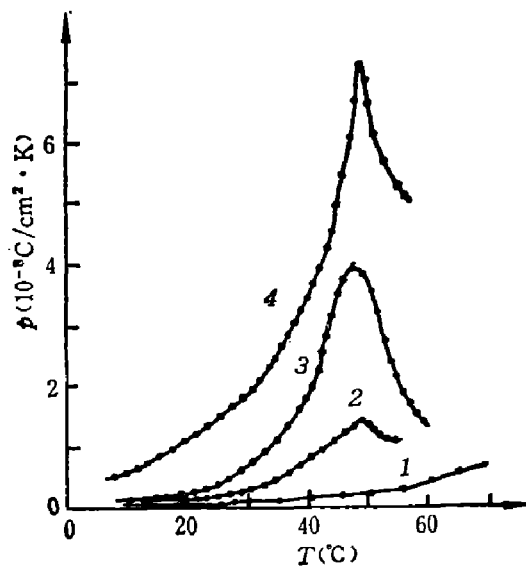


图2 TGS-PVDF 复合材料的热释电系数

Fig. 2 Pyroelectric coefficient of TGS-PVDF composite material

路并静置 1 h 左右,以释放掉表面上的充电电荷.热释电系数的典型测试结果如图 2 所示.该图表明,TGS-PVDF 复合材料的热释电系数随温度的上升呈非线性增加,并在相应于 TGS 单晶相变温度 (49°C) 附近达到峰值.这一现象类似于 TGS 单晶的热释电系数随温度变化的规律^[6],这也证明复合材料的热释电系数主要来自于 TGS 晶粒,但这与 TGS 晶粒在复合材料中所占的比例并不成线性关系.在我们的实验条件下,当 TGS 与 PVDF 的比例均为 1:1 时,热释电系数最大(见图 2 中曲线 4).

介质损耗是引起热释电探测器件热噪声的主要来源,因此它是判定热释电材料优劣的重要参数之一.测量结果表明大多数样品的 $\tan \delta$ 值为 2×10^{-2} ,高于 TGS 单晶的典型值($\tan \delta = 3 \times 10^{-3}$)近一个数量级,与 PVDF 热释电薄膜相当. TGS-PVDF 复合材料的介质损耗偏高,主要原因是这种混合物材料内部存在大量的界面和缺陷.

图 2 中 TGS 与 PVDF 的体积比分别为 0:1(曲线 1); 0.4:1(曲线 2); 2:1(曲线 3); 1:1(曲线 4).

热释电红外探测材料性能优劣的另一个重要参数是优值因子 $M = p/\epsilon$, M 值的计算结果如图 3 所示.为了比较 TGS 单晶的 M 值也示于该图中.上述结果表明, TGS-PVDF 复合材料的 M 值在室温以上大大超过 TGS 单晶,当 TGS 与 PVDF 的比例为 1:1 时, M 值为最大.图 3 中 TGS 与 PVDF 的体积比分别为 0, 4:1(曲线 1); 2:1(曲线 2); 5:1(曲

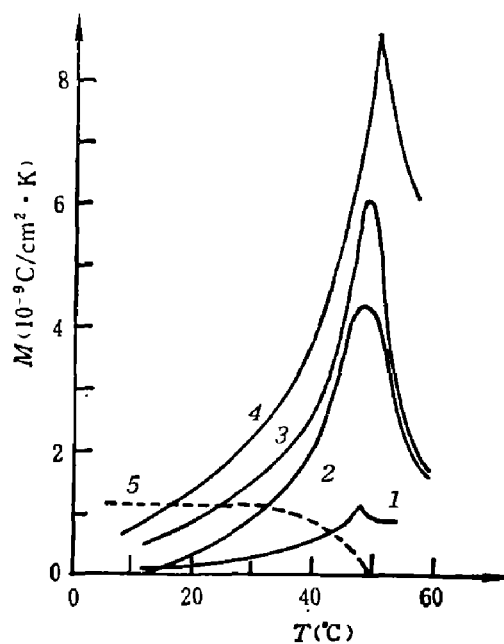


图3 优值因子M的温度曲线

Fig. 3 Temperature dependence of the figure of merit M

线3); 1:1(曲线4); TGS 单晶(曲线5)。

TGS 单晶、PVDF 热释电薄膜和 TGS-PVDF 复合材料的物理性能见表1。由表1可见, TGS-PVDF 复合膜的热释电系数明显低于 TGS 单晶, 其相对介电常数更低, 因此它的优值因子比 TGS 单晶高 2 倍多, 而且温度越高, M 值也越高(见图3)。TGS-PVDF 复合膜与经过晶化和极化处理的 PVDF 薄膜相比热释电系数高 7 倍多, 而相对介电常数略小, 结果优值因子 M 高于 PVDF 薄膜一个数量级。我们用 TGS-PVDF 复合材料制造的红外探测器, 在膜厚 $50\sim 80\ \mu\text{m}$ 和 18°C 的条件下, 测到的 D' 值已达 $5\sim 7\times 10^7\ \text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ 。

表1 TGS、PVDF 和 TGS-PVDF 性能比较表(30C)

Table 1 Comparison between properties of TGS, PVDF and TGS-PVDF

材 料	ϵ	$\frac{p}{(10^{-8}^\circ\text{C}/\text{cm}^2\text{K})}$	$\tan \delta$	$\frac{M}{(10^{-10}\text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{K})}$	参 考 文 献
TGS 单晶	51	4.6	3×10^{-3}	9	[6]
PVDF 薄膜	10	0.24	1.8×10^{-2}	2.4	比利时 SOLVAY 公司产品
TGS-PVDF 复合材料	7.4	1.8	2×10^{-2}	24	本文

我们实验结果证实, TGS-PVDF 复合材料作为红外探测器材料有良好的发展前景。

参 考 文 献

- 1 Mendiala J et al. *Ferroelectrics*, 1984; **53**(1): 159
- 2 Osaki S et al. *Ferroelectrics*, 1981; **32**(1): 1
- 3 Newnham R E et al. *Materials Research Bulletin*, 1978; **13**(5): 525
- 4 Skinner D P, Newnham R E, Cross L E. *Material Reserch Bulletin*, 1978; **13**(6): 599
- 5 Jona F, Shirane G. *Ferroelectric Crystals*, Pergamer Press, 1962, chap. 2
- 6 王民, 房昌水. 山东大学学报, 1986; **21**(1): 94

STUDY ON THE DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF TGS-PVDF FERROELECTRIC COMPOSITE MATERIAL

WANG MIN, FANG CHANGSHUI, ZHUO HONGSHENG, LI XIAOHONG, LIU FENGXIA

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

A new TGS-PVDF composite material film has been prepared and investigated. The dielectric constant and loss tangent ($\tan \delta$) as well as pyroelectric coefficient of the new film material have been measured and discussed. The pyroelectric figure of merit of the new material has been calculated and compared with that of TGS crystal. The performances of the pyroelectric detector made from the composite material have been measured.

Key words: Ferroelectric composite material, dielectric and pyroelectric properties.