

PVDF:TGS 复合材料介电和热释电性能 与膜厚度的关系*

郭冠军

(坦克学院物理教研室, 安徽, 蚌埠, 233013)

徐平茂

(山东大学光学系, 济南, 250100)

王 民

(山东大学晶体研究所, 济南, 250100)

摘要: 研制了不同厚度的 PVDF:TGS 复合膜, 实验结果表明: 膜越薄, 其介电常数、介电损耗和热释电系数越大. 对实验结果做了定性解释. 研制了复合薄膜探测器, 其 D^* (500 K, 12.5 Hz) 达 $1.55 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{W}^{-1}$.

关键词: PVDF:TGS, 复合材料, 介电常数, 介电损耗, 热释电系数.

引言

TGS 单晶质地脆弱, 加工过程中易破碎, 成品率低, 不易加工成大面积的薄片. 聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有热导小, 介电常数小等特点, 尽管其热释电系数较小 (约比单晶低一个数量级), 由于它的介电常数也小, 因而优值因子并不算太小, 且这种聚合物易加工成大面积均匀的薄膜, 具有良好的弹性, 机械强度比单晶大. 因此, 人们开始尝试用 PVDF 来克服其它材料的不足, 以改善其性能. 目前已有许多关于 PVDF:(PZT, BaTiO₃) 复合材料的报道^[1~4]. 王民、房昌水^[5]制做了 PVDF:TGS 复合材料, 研究了 TGS 所占比例对复合材料性能的影响, 他们得出的结论是当 PVDF 与 TGS 的重量比为 1:1 时, 复合材料性能最佳. 并制做了探测器, 其 D^* (500 K, 12.5 Hz) 为 $(5 \sim 7) \times 10^7 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{W}^{-1}$. 他们制

本文 1992 年 7 月 3 日收到, 修改稿 1993 年 6 月 10 日收到.

* 国家自然科学基金资助课题.

得的晶体粉末的颗粒尺度在 $50\mu\text{m}$ 以上, 复合膜较厚. 对于更细颗粒的薄膜复合材料的性能、以及薄膜厚度对材料性能的影响还缺乏研究.

1 实验

首先将 TGS 晶体粉碎, 采用 500 目的分样筛, 对晶体粉末进行初选, 对过筛的粉末进一步研磨, 再次过筛, 采用多次研磨, 多次过筛的方法制备晶体粉末. 采用的溶剂是二甲基甲酰胺 $[(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}]$, 按重量比 PVDF: $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}=1:100\sim 150$ 配制混合液. PVDF 与 TGS 的重量比是 1:1, 把晶体粉末倒入上述混合液中, 搅拌均匀, 然后, 把三者的混合液倒在清洁的平板玻璃上, 采用流延法制备薄膜材料.

在薄膜两面蒸镀圆形铝电极, 电极直径为 7mm , 这样就制备了测量材料介电和热电性能所需的样品, 在测量过程中, 样品处于自由状态. 介电常数和介电损耗在低频 (1kHz) 下测量, 测量时所加电场为 $5\sim 10\text{V/cm}$. 热释电系数用电荷积分仪测量, 样品在室温下极化, 极化电场为 30kV/cm , 极化时间约 0.5h . 撤去电场后, 使样品两边短路约 $1\sim 2\text{h}$, 然后再测量热释电系数, 测量时升温速率为 $2\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$.

采用流延法制备的薄膜材料的两个表面, 与平板玻璃接触的那一面较光滑, 另外一面较粗糙 (参见图 1), 这是由于 TGS 的比重略低于 PVDF 的比重.

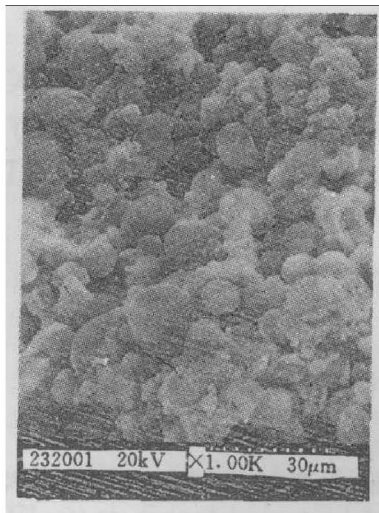


图 1 在电镜下观察到的复合膜粗糙表面的情况
Fig. 1 The SEM microphoto of the coarse surface of the composite material film

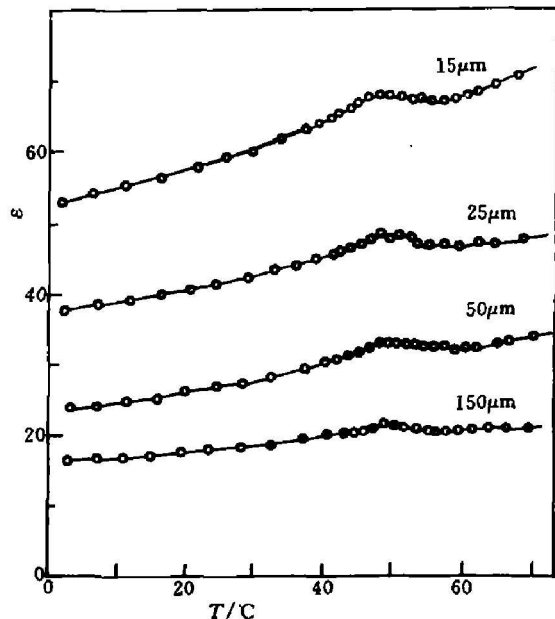


图 2 介电常数与温度的关系
Fig. 2 The dielectric constant vs. temperature of the composite material films

2 实验结果

图 2 是 TGS:PVDF 复合材料介电常数随温度变化的曲线. 从图中可以看出, 介电常数与样品的厚度有关, 随着样品变薄, 介电常数增大. 复合膜的介电常数, 尤其是厚膜的

介电常数随温度变化不大. 无论薄膜还是厚膜, 其介电常数在晶体的相变点 ($T_c = 49^\circ\text{C}$) 附近都没有尖锐的峰值, 这点与单晶材料不同. 单晶在相变点附近出现介电反常, 介电常数可达 10^4 量级.

图 3 是复合材料介电损耗随温度变化的曲线. 从图中可以看出, 介电损耗也与样品的厚度有关, 对于经过同样干燥处理的样品, 随着样品变薄, 损耗增大. 在室温下, TGS 单晶的损耗为 0.003, 对于 $20\ \mu\text{m}$ 的复合材料, 其损耗在 0.02 左右, 对于 $100\ \mu\text{m}$ 以上的厚膜, 其损耗在 0.008 左右.

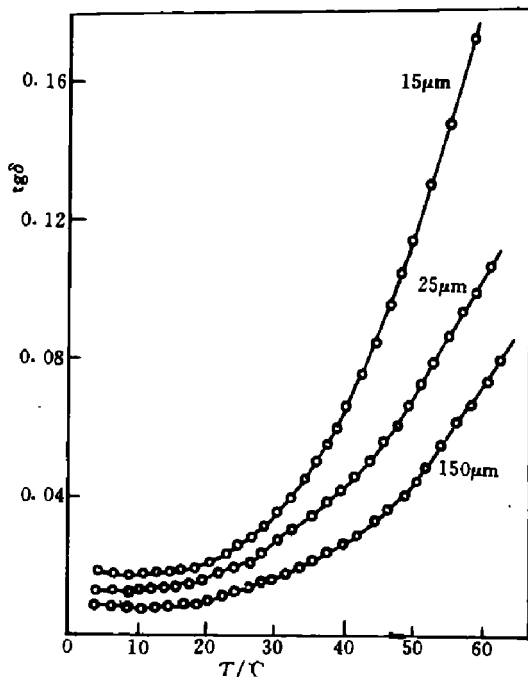


图 3 介电损耗与温度的关系

Fig. 3 The dielectric loss vs. temperature of the composite material films

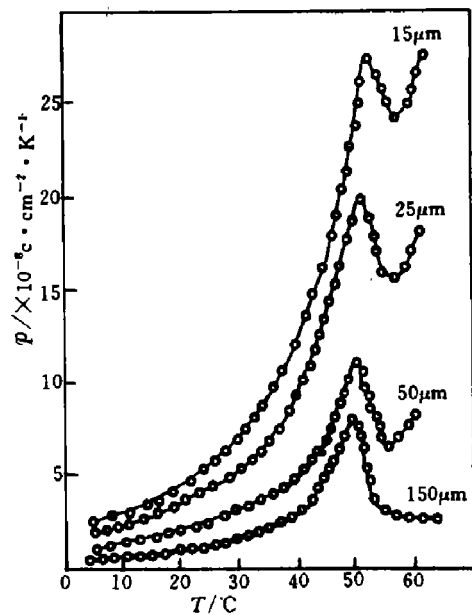


图 4 热释电系数与温度的关系

Fig. 4 The pyroelectric coefficient against temperature of the composite material films

图 4 是复合材料的热释电系数随温度变化的曲线. 复合膜的热释电系数与样品的厚度有关, 样品越薄, 测出的热释电系数越大. 在厚膜情况下 (厚度 $> 100\ \mu\text{m}$), 主要表现出多晶特点. 当膜厚为 $50\ \mu\text{m}$ 以下时, 热释电系数曲线过了晶体的相变点后, 略有下降, 尔后又上升. 这主要是在薄膜情况下, 高温区热刺激电流的影响所造成的, 温度越高, 样品给出的热刺激电流越大.

我们采用 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 的薄膜制做了探测器, 探测器光敏面元直径为 $2\ \text{mm}$. 测试前, 在室温下极化, 极化电场为 $30\ \text{kV}/\text{cm}$, 极化时间约 $0.5\ \text{h}$, 测试环境温度为 15°C . 探测器的性能参数为 $D^*(500\ \text{K}, 12.5\ \text{Hz}) = 1.55 \times 10^8\ \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$, $\text{NEP}(500\ \text{K}, 12.5\ \text{Hz}) = 1.95 \times 10^{-9}\ \text{W}$.

3 实验结果分析

3.1 介电常数

制得的复合材料一面较光滑, 另外一面较粗糙, 在粗糙的表面上, 晶体颗粒裸露在外, 形成了几微米厚的表面层. 由于采用的晶体颗粒的尺度是一样的, 表面层的厚度对于厚膜或薄膜来讲基本上是不变的, 表面层的存在使材料的电性能显著下降. 由于表面层上主要是 TGS 晶体颗粒, 作者认为表面层的介电常数较大, 大于体膜 (不含表面层的膜) 的介电常数.

厚度与介电常数之间的关系为

$$\frac{T}{\epsilon} = \frac{T'}{\epsilon'} + \frac{T_f}{\epsilon_f}, \quad (1)$$

式中 T 、 T' 、 T_f 分别为样品、体膜和表面层的厚度. ϵ 、 ϵ' 、 ϵ_f 分别为样品、体膜和表面层的介电常数. 由式 (1) 可导出

$$\epsilon = \epsilon' + \Delta\epsilon, \quad (2)$$

$$\Delta\epsilon = \frac{\epsilon' \left(1 - \frac{\epsilon'}{\epsilon_f}\right)}{\frac{T}{T_f} - \left(1 - \frac{\epsilon'}{\epsilon_f}\right)}. \quad (3)$$

$\Delta\epsilon$ 是由于表面层的存在, 而导致复合膜的介电常数产生的增量.

对于厚膜情况, T/T_f 较大, $\Delta\epsilon$ 较小, 表面层的影响较小. 当膜很厚时, T/T_f 很大, $\Delta\epsilon$ 趋于零, $\epsilon = \epsilon'$, 表面层的影响可以忽略. 对于薄膜情况, T/T_f 变小, $\Delta\epsilon$ 变大, 表面层的影响较大, 当膜很薄时, T/T_f 趋于 1, ϵ 趋于 ϵ_f .

3.2 介电损耗

在测量介电损耗时, 在样品两端加了 1 kHz 的交变电场, 由于介质极化存在弛豫, 交变电场会引起介质的损耗. 要求出损耗, 首先要求出样品的复电导. 表面层的复电导为

$$Y_f = \frac{1 + i\omega\tau_f}{R_f}, \quad (4)$$

表面层的损耗为

$$\tan \delta_f = \frac{\gamma_f}{\omega\epsilon_0\epsilon_f}, \quad (5)$$

其中 $\tau_f = R_f C_f = \epsilon_0 \epsilon_f / \gamma_f$, γ_f 是表面层的电导率. 体膜的电导为

$$Y' = \frac{1 + i\omega\tau'}{R'}, \quad (6)$$

体膜的损耗为

$$\tan \delta' = \frac{\gamma'}{\omega\epsilon_0\epsilon'}, \quad (7)$$

其中 $\tau' = R' C' = \epsilon_0 \epsilon' / \gamma'$, γ' 是体膜的电导率. 则总电导为

$$Y = \frac{Y_f Y'}{Y' + Y_f} = \frac{1 + [(\tau_f + \tau')\tau - \tau_f \tau']\omega^2}{R(1 + \omega^2\tau^2)} + \frac{i[(\tau_f + \tau' - \tau)\omega + \tau' \tau_f \tau \omega^3]}{R(1 + \omega^2\tau^2)}, \quad (8)$$

其中 $\tau = \tau_f \frac{T/T_f - (1 - \epsilon'/\epsilon_f)}{T/T_f - (1 - \gamma'/\gamma_f)}$. 样品的总损耗为

$$\begin{aligned} \tan \delta &= \frac{1 + [(\tau_f + \tau')\tau - \tau_f\tau']\omega^2}{(\tau_f + \tau' - \tau)\omega + \tau'\tau_f\tau\omega^3} \\ &= \frac{\gamma'}{\omega\epsilon_0\epsilon'} \left[1 + \frac{\left(1 - \frac{\epsilon_f\gamma'}{\epsilon'\gamma_f}\right) \left(\frac{\gamma'}{\gamma_f} + \frac{\omega^2\epsilon_0^2\epsilon'^2}{\gamma'\gamma_f}\right)}{\left(1 + \frac{\epsilon_0^2\epsilon_f^2\omega^2}{\gamma_f^2}\right) \left(\frac{T}{T_f} - 1\right) + \frac{\epsilon_f\gamma'}{\epsilon'\gamma_f} \left(\frac{\gamma'}{\gamma_f} + \frac{\omega^2\epsilon_0^2\epsilon'^2}{\gamma'\gamma_f}\right)} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

由于在表面层上蒸镀了金属电极, 金属离子会扩散到表面层中, 导致表面层的电导率增加, 从而使表面层的介电损耗增大. 作者认为表面层的损耗大于体膜的损耗, 即 $\tan \delta_f > \tan \delta'$, 从而有 $\frac{\epsilon_f\gamma'}{\epsilon'\gamma_f} < 1$.

式 (9) 方括号中的第二项始终是正的, 它是由于表面层的存在而造成的. 对于厚膜, 由于 T/T_f 较大, 介电损耗较小, 表面层的影响不大, 当复合膜较厚时, $T/T_f \gg 1$, 从式 (9) 可得 $\tan \delta = \gamma'/(\omega\epsilon_0\epsilon') = \tan \delta'$, 损耗完全由体膜决定, 表面层的影响可以忽略. 对于薄膜, T/T_f 变小, 介电损耗增大, 表面层的影响加大, 当复合膜很薄时, T/T_f 趋于 1. 从式 (9) 可得 $\tan \delta = \gamma_f/(\omega\epsilon_0\epsilon_f) = \tan \delta_f$, 损耗完全是表面层产生的.

3.3 热刺激电流对热释电系数的影响

复合介质中存在着空间电荷, 它们在低温下被冻结, 在高温下被激活, 成为可以自由移动的载流子, 以热刺激电流的形式释放出来, 在高温区将对热释电系数的测量产生较大影响. 在复合介质中, 有以下几个因素导致空间电荷的产生: 第一, TGS 晶体颗粒表面存在着结构缺陷; 第二, PVDF 材料存在着本征结构缺陷, 如在分子链的两端、分子链扭曲、分子链出现分支、在分子链上出现悬挂原子团等; 第三, 复合介质中存在大量的界面, 界面两边的介电常数和电导率不同将在界面上积累电荷 (Maxwell-Wagner effect). 第四, 极化时, 在强电场作用下空间电荷被从电极注入到复合介质中.

由于空间电荷分布的不均匀, 对热刺激电流的求解是很困难的. Van Turnhout^[6] 在研究热刺激放电时, 做了一些假设, 得出了热刺激电流密度和样品单位面积释放电荷的表达式. 其热刺激电流密度为

$$j(t) = \frac{-\mu\rho^2(x, t) d^2(t)[1 - d(t)/T]}{2\epsilon_0\epsilon T}. \quad (10)$$

样品单位面积所释放出的电荷

$$\frac{q}{P_0 d_0} = -\frac{d_0}{2T} \left\{ 1 - \left(\frac{T^2}{d_0^2}\right) \exp \left[2 \left(1 - \frac{T}{d_0}\right) \right] \right\}, \quad (11)$$

式中 μ 是迁移率, d_0 是初始时刻电荷分布的深度.

由式 (10) 和 (11) 可以看出, 样品释放出的电荷由电荷层与样品的相对厚度决定, 薄样品将比厚样品释放出更多的电荷, 这是由于低能电子难以在样品中穿越几微米的厚度.

对于薄的样品, 在高温区, 热刺激电流将对热释电系数的测量产生较大影响.

4 结论

复合膜的厚度对材料的介电和热释电性能有影响, 复合膜越薄, 测得的介电常数、介电损耗和热释电系数越大. 我们用薄膜制做的器件, 其 $D^*(500\text{K}, 12.5\text{Hz})$ 达到 $1.55 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{W}^{-1}$.

致谢: 山东大学晶体所房昌水教授为本实验提供了晶体材料, 在薄膜的制备和测试过程中得到李世纯副教授、刘雪兰同志的协助, 作者谨此一并表示感谢.

参考文献

- 1 Skinner DP, Newnham KE, Cross LE. *Mat. Res. Bull.*, 1978;13:599
- 2 Amin M, Balloomal LS, Darwish KA *et al.* *Ferroelectrics*, 1988;81:381
- 3 Muralidhar C, Pillai PKC. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1987;6:346
- 4 Das-Gupta DK, Aldullah MJ. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1988;7:167
- 5 Wang M, Fang CS, Zhou HS. *Ferroelectrics*, 1991;118:191
- 6 Sessler GM. *Electrets*, New York: Springer-Verlag; 1980, p.120

THE RELATION BETWEEN THE THICKNESSES AND THE DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF PVDF:TGS COMPOSITE MATERIAL FILMS*

GUO GUANJUN

(*Section of Physics, P. O. Box 78, Bengbu, Anhui 233013, China*)

XU PINGMAO

(*Department of Optics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China*)

WANG MIN

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

Abstract: The composite material films with different thicknesses were prepared. Experimental results show that the thinner the film is, the higher the dielectric constant, the dielectric loss and the pyroelectric coefficient are. These results were explained qualitatively. The D^* (500 K, 12.5 Hz) of the detectors developed by the authors from the thin films was up to $1.55 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{W}^{-1}$.

Key words: PVDF:TGS, composite material, dielectric constant, dielectric loss, pyroelectric coefficient.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China.