

# VDF/TrFE 铁电共聚物极化分布与退极化过程的激光强度调制方法研究\*

张兴元<sup>1)2)</sup> 陈王丽华<sup>2)</sup> 蔡忠龙<sup>2)</sup>

1) (中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

2) (香港理工大学应用物理系及材料研究中心, 香港九龙)

(1998 年 10 月 12 日收到; 1998 年 11 月 27 日收到修改稿)

建立起激光强度调制法测量装置及其测量与数据处理方法, 研究了 VDF/TrFE 铁电共聚物的极化分布和退极化过程. 发现 25  $\mu\text{m}$  厚的 VDF(80)/TrFE(20) 薄膜在距表面 8  $\mu\text{m}$  左右薄层热电系数显示极大值, 而 12  $\mu\text{m}$  厚的则在中心处, 两者的热电系数皆以两表面呈对称分布. 在 145  $^{\circ}\text{C}$  热处理产生退极化. 随着时间的增长, 热电系数减小, 退极化由试样的一面向另一面逐渐进行, 2 h 后由强电场形成的极化基本消失. 直流极化 30  $\mu\text{m}$  厚的 VDF(70)/TrFE(30) 薄膜, 热电系数分别在离两表面 6, 8  $\mu\text{m}$  处达恒定值, 基本以两表面呈反对称分布.

PACC: 7730; 7770; 4260F

## 1 引 言

研究介电材料中空间电荷和极化分布, 无论对于介电极化基础理论的发展还是对于介电材料的实际应用都具有非常重要的意义. 除了测量空间电荷分布的多种特殊方法<sup>[1]</sup>之外, 一般测量极化分布的主要方法有分析极化驻极体截面中的电荷连续分布法<sup>[2]</sup>, 测量具有极化的双层或多层结构压电材料的压电、热电系数法<sup>[3-5]</sup>以及用非均匀分布驱动力(如压力波、热波(温度)等)去激发驻极体从而产生电响应的方法<sup>[6-8]</sup>等. 随着压电、热电材料的广泛应用, 发展了专门基于压电效应所产生的极化分布测量法, 如压力脉冲、压力步进法<sup>[6, 9, 10]</sup>; 基于热电效应的测量方法, 如时域热脉冲法<sup>[11]</sup>、频域激光强度调制方法(LIMM)<sup>[12]</sup>等. 由 Lang 等<sup>[12-14]</sup>提出的 LIMM 具有设备简单以及在一般实验室条件下即可实行的优点, 被广泛用来分析铁电材料, 如 PSZT 以及聚偏氟乙烯(PVDF)、偏氟乙烯/三氟乙烯(VDF/TrFE)铁电共聚物的热电系数分布, 不过实验数据的分析需要较复杂的数学处理过程<sup>[15-20]</sup>. Ploss 等<sup>[21]</sup>发展了 LIMM, 使极化分布的表述可直接从测量热电材料的热电电流频率谱经过简单计算后实现. 此方法具有简单、直观、便于联机等优点, 避免了原先 LIMM 数学处理过程中的多重解问题.

本文首先利用实验室的一般装置, 建立起 LIMM 的测量系统以及适合此系统的测量和数据处理方法, 测定并分析了 VDF/TrFE 铁电共聚物的极化分布, 用此系统还直接观察到经过一定时间热处理的材料退极化过程.

\* 国家自然科学基金(批准号: 29573123)、香港 RGC 和香港理工大学资助的课题.

## 2 实 验

### 2.1 LIMM 测试系统与原理

图 1 为 LIMM 测试系统框图. 由 4 mW He-Ne 激光器产生的激光束首先经过频率调制. 调制光经平面镜后分为两束, 其中的反射光射入光电转换系统. 由光电二极管产生的电流作为相位参比输入低噪声电流前置放大器(Stanford Model SR570)被放大后再进入锁相放大器(Stanford Model SR830); 透射光则直接照射从而加热试样使之产生热电电流, 经电流前置放大器放大后由锁相放大器测定. 频率调制系统由光学斩光器及其控制装置实行. 斩光器控制装置(Stanford Model SR540)直接控制斩光器转速, 从而产生所需频率的调制激光束. 斩光器控制装置同时也向锁相放大器输入频率参比信号. 锁相放大器测得的为热电电流信号的振幅、相位或实部、虚部, 经微机处理后即可得到材料中的热电系数与频率的关系, 从而也可进一步获得热电系数沿试样厚度方向的空间分布. 此测试系统的测量频率可在 5—3500 Hz 范围内连续调制(受光学斩光器限制).

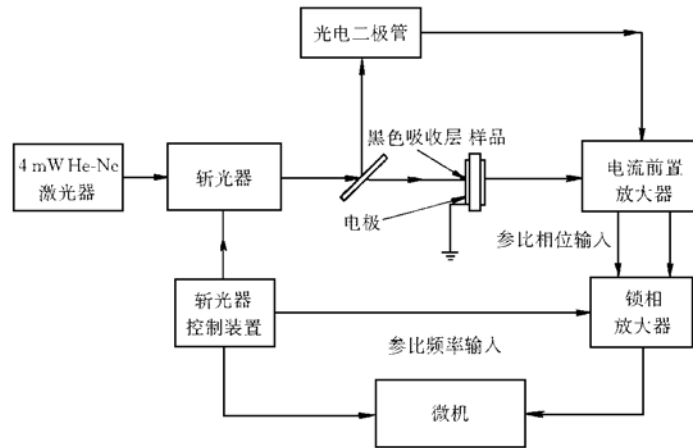


图 1 LIMM 测试系统框图

根据 Ploss 等<sup>[21]</sup>提出的方法, 调制激光束能够加热样品的深度  $x_r$  为

$$x_r = \sqrt{2D/\omega} = \sqrt{D/\pi f}, \quad (1)$$

$$D = \kappa/\rho c, \quad (2)$$

式中  $x_r$  为试样内部  $r$  薄层处离表面的距离(深度),  $D$  为热扩散系数,  $\kappa$  为热导率,  $c$  为单位质量的热容,  $\rho$  为密度,  $\omega = 2\pi f$  为角频率, 其中  $f$  为调制光频率.

如果在  $x_r$  产生的热电电流的实部为  $I_R$ 、虚部为  $I_I$ , 则热电系数的分布函数  $p(x_r)$  为

$$p(x_r) = \frac{dc\rho}{j_{\sim} A \eta} (I_R - I_I), \quad (3)$$

式中  $d$  为试样的厚度,  $\eta$  为吸收系数,  $A$  为试样的受热面积,  $j_{\sim}$  为调制光强度的振幅.

## 2.2 试样制备与测试

本文涉及的试样有三种.

试样 A: 已极化试样. 极化的 VDF(80)/TrFE(20) (括号中数字为摩尔百分含量) 共聚物薄膜, 厚度  $25\ \mu\text{m}$ , 由法国 Piezotech 公司生产. 双面镀金作电极(电极面积为  $104\ \text{mm}^2$ ).

试样 B: 同试样 A, 厚度为  $12\ \mu\text{m}$ .

试样 C: 颗粒状 VDF(70)/TrFE(30) 共聚物(法国 Piezotech 公司产品)用甲乙酮制成重量浓度为 5% 的溶液, 室温下控制溶剂蒸发速度, 制得厚度为  $30\ \mu\text{m}$  的透明膜试样. 此透明膜经  $120\ ^\circ\text{C}$  热处理 2 h 使其充分结晶. 结晶的试样经双面真空镀铝作电极(电极面积为  $104\ \text{mm}^2$ ), 室温下用  $70\ \text{MV/m}$  直流电场极化 1 h.

研究退极化过程所用试样制法: 试样 A、试样 B 分别在  $145\ ^\circ\text{C}$  下热处理 10 min 至 2 h, 得到极化渐渐减弱的系列试样.

LIMM 测量: 将试样两面的电极分别涂黑(便于接受热辐射), 在以上所述的测试系统中分别从样品的前后两表面加热测得热电电流谱.

## 3 结果与讨论

为了从(3)式获得热电系数分布  $p(x_r)$ , 实验首先必须测定热电电流谱  $I(f)$ , 再根据

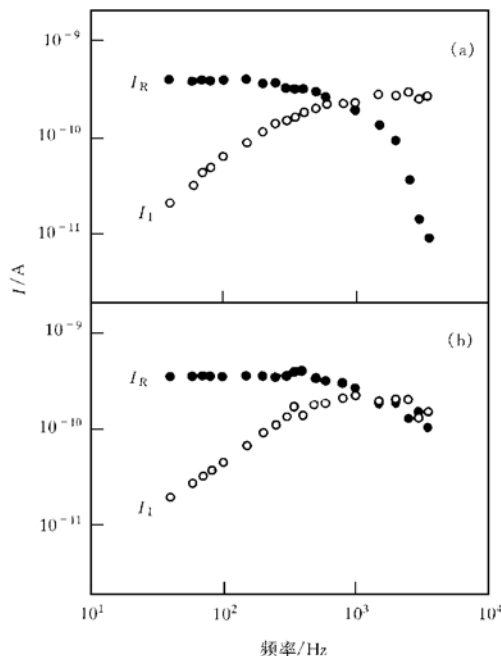


图2 厚度为  $25\ \mu\text{m}$  的 VDF(80)/TrFE(20) 试样的热电电流频率谱 (a) 从  $x_r = 0$  面加热; (b) 从  $x_r = d$  面加热

(1) 式的频率与  $x_r$  关系将其转换成  $I(x_r)$  谱. 图 2 分别为从试样的前面 ( $x_r = 0$ ) 和后面 ( $x_r = d$ ) 加热试样所测得的热电电流频率谱. 在图 2(a) 中,  $I_R > 0$ ,  $I_I < 0$ ; 在图 2(b) 中,  $I_R < 0$ ,  $I_I > 0$ . 随频率的降低, 即所加热的试样内  $r$  薄层离表面的距离(深度)增大, 电流谱实部的绝对值增大, 而虚部的则减小. 厚度为  $12\ \mu\text{m}$  的试样也有类似形状的热电电流谱图. 由(3)式可看出, 要得到热电系数分布函数  $p(x_r)$ , 首先必须知道试样的有关参数. 为了估算热电系数的大小, 取本实验室测得的经热结晶处理的共聚物的  $\rho = 1.937\ \text{g/cm}^3$ ,  $c = 1.060\ \text{J/g} \cdot \text{K}$  (单位体积热容  $\rho c = 2.1 \times 10^6\ \text{J/m}^3\text{K}$ ), 热导系数  $\kappa = 0.235\ \text{W/m} \cdot \text{K}$ , 由(2), (1)式计算得到图 2 中相对于某一频率的深度即  $x_r$ . 对于试样吸收的能量  $j \sim A \eta$ , 取其值为  $1.012 \times 10^{-3}\ \text{W}^{[21]}$ , 再根据试样的厚度及其它参数, 由(3)式即可计

算得到  $p(x_r)$  谱. 对于试样 A、试样 B、试样 C, 计算得到的热电系数均在  $10^{-5} \text{ C/m}^2\text{K}$  量级, 与文献值一致<sup>[21, 22]</sup>.

图 3(a) 为未经热处理退极化试样 A 的热电系数分布图. 由于在 LIMM 中热电系数绝对值的大小意义不大, 所以图中的纵坐标  $p$  采用的为任意单位. 当从  $x_r = 0$  表面加热时, 计算所取的热电电流为热电电流谱中的  $0 \leq x_r \leq d/2$ ; 当从  $x_r = d$  表面加热时, 所取的则为热电电流谱中的  $d/2 \leq x_r \leq d$ . 这样做是为了降低由样品厚度增加所导致的多层热电电流叠加而产生的误差. 由图 3(a) 可见, 试样的热电系数在离表面约  $8 \mu\text{m}$  处达到极大, 基本上沿两表面呈对称分布. 图 3(a) 还表明, 越接近试样两表面的薄层热电系数就越小.

图 4(a) 为试样 B 的热电系数沿厚度方向的分布图. 图 4(a) 表明, 试样 B 在试样的中间薄层热电系数达极大, 也以两表面呈对称分布. 越接近两表面, 热电系数越小. 厚度为  $25$  和  $12 \mu\text{m}$  试样的这种在两表面附近的退极化现象, 类似于 Ploss 等<sup>[21]</sup> 的结果.

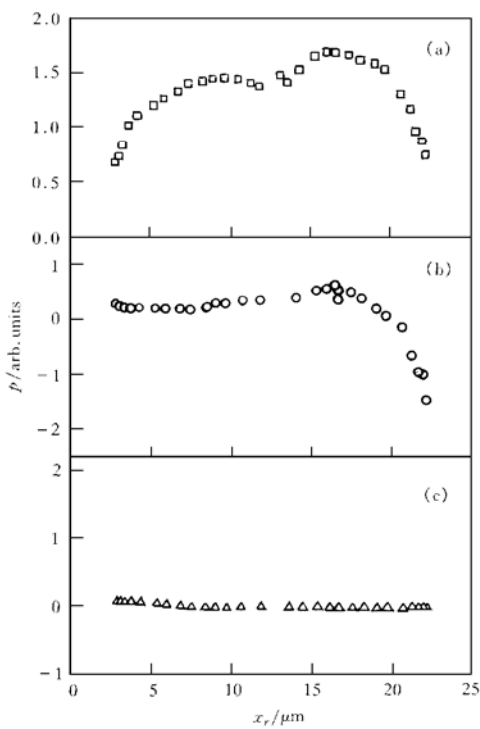


图 3 厚度为  $25 \mu\text{m}$  的 VDF(80)/TrFE(20) 试样的热电系数分布 (a) 为未热处理退极化; (b) 为  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min; (c) 为  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ , 120 min

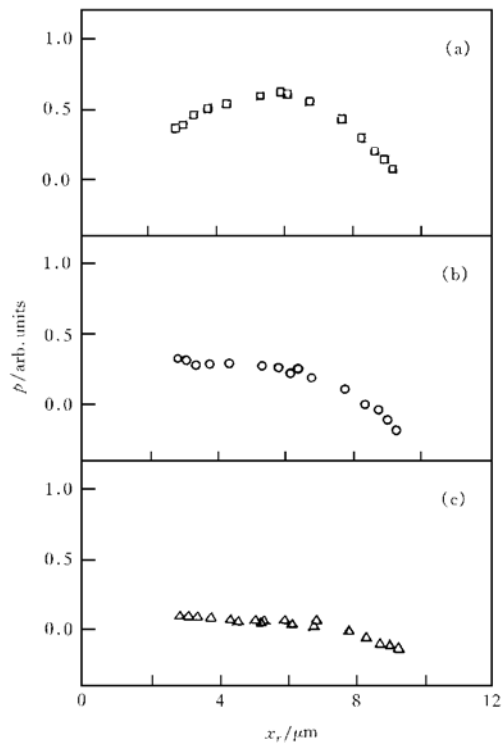


图 4 厚度为  $12 \mu\text{m}$  的 VDF(80)/TrFE(20) 试样的热电系数分布 (a) 为未热处理退极化; (b) 为  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min; (c) 为  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ , 120 min

由于试样 A、试样 B 为商品化生产的试样, 采用的是一定的极化方法, 为了研究其与一般实验室所用方法的差异, 本文采用直流电场室温下直接极化试样的方法. 用直流电场极化(极化条件见实验部分)的试样 C 的热电系数沿厚度方向的分布如图 5 所示. 由图 5

可见,对于由直流电场室温下极化的试样而言,热电系数在两表面处仍具有退极化趋势,在试样的正极(极化时与电场正极连接)离表面  $6\ \mu\text{m}$  薄层、试样的负极(极化时与电场负极连接)离表面  $8\ \mu\text{m}$  薄层处,热电系数增至饱和状态.在试样内部,热电系数具有较均匀的分布.与图 3、图 4 的热电系数分布相比,可发现在直流电场极化条件下,热电系数的分布基本以试样中间层呈反对称形式,而图 4、图 5 中的则呈对称分布.

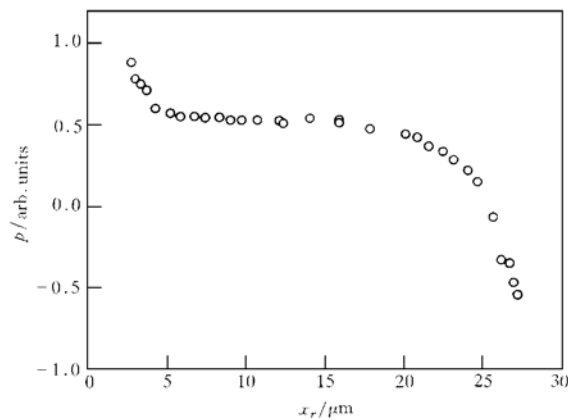


图 5 VDF(70)/TrFE(30) 的热电系数分布  $x_r = 0$  处为极化时与电场正极相连接

将试样 A、试样 B 放入温度  $145\ \text{℃}$  (接近熔点  $T_m = 149\ \text{℃}$ ) 的环境中进行热处理,随着时间的增长,试样中的极化渐渐消失,即发生了退极化.实验发现,经  $10\ \text{min}$  左右热处理后,试样的极化分布就有所变化.图 3(b), (c) 和图 4(b), (c) 分别示出了经过  $30\ \text{min}$ ,  $120\ \text{min}$  热处理后热电系数的分布情况.从图 3(b)、图 4(b) 中可以看出,经过  $145\ \text{℃}$  热处理  $30\ \text{min}$  后,试样 A、试样 B 的热电系数值减小,分布发生明显变化.不过这种变化不是沿试样的厚度方向对称进行的,而是先从接近一个面的内部渐渐退极化,接近另一个面内部的极化则在第一个面基本退极化完后才进行.随着热处理时间的延长,接近另一个面内部的极化渐渐消失.对试样 A 而言,经  $120\ \text{min}$  热处理退极化后已几乎看不出热电系数的分布,而试样 B 则在接近另一个面的内部仍有很少一部分未被退极化.试样 A、试样 B 的退极化过程从所测得的热电电流振幅的频率谱中也可明显地看出.随着退极化时间的延长,热电电流的振幅在各个频率(相对于不同的深度)渐渐减弱,实际上也显示了热电系数随着退极化时间的增大而减小的过程.

一般而言, VDF/TrFE 铁电共聚物的热电系数与剩余极化有关.热电系数随剩余极化的增大而升高<sup>[22]</sup>,而材料中各部分剩余极化状况总是受到极化场强与作用时间的影响.对于试样 A、试样 B,由于通常在商品化生产中为减少空间电荷的影响均采用交流极化方式,一定的极化场强和时间使得试样在离表面  $6-8\ \mu\text{m}$  处有较大的剩余极化,从而出现图 3(a)、图 4(a) 中的热电系数分布.在试样 C 的极化条件下,由于极化时试样两表面的极性相反,而所加的场强较大,作用时间也较长,因此在试样内部产生较为均匀的剩余极化,结果出现如图 5 所示的热电系数的反对称分布.当试样 A、试样 B 在接近熔点的温度

热处理时, 朝试样某一表面取向的结晶体中的偶极总是会首先由于剧烈的热运动而解取向(退极化), 剩余极化减小. 因此随着时间的延长, 退极化的趋势加大, 相应的热电系数亦减小, 从而导致如图 3、图 4 所示的随退极化时间的增大, 由试样的一个面先退极化的现象.

- [ 1 ] G. M. Sessler, R. Gerhard-Multhaupt, *Radiat. Phys. Chem.*, **23**(1984), 363.
- [ 2 ] R. E. Collins, *Ferroelectrics*, **33**(1981), 65.
- [ 3 ] R. J. Phelan, Jr., R. L. Peterson, C. A. Hamilton, G. W. Day, *Ferroelectrics*, **7**(1974), 375.
- [ 4 ] M. A. Marcus, *Ferroelectrics*, **32**(1981), 149.
- [ 5 ] M. A. Marcus, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 6273.
- [ 6 ] W. Eisenmenger, M. Haardt, *Solid State Commun.*, **41**(1982), 917.
- [ 7 ] R. Gerhard-Multhaupt, G. M. Sessler, J. E. West, K. Holdik, M. Haardt, W. Eisenmenger, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2769.
- [ 8 ] R. E. Collins, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 2973.
- [ 9 ] P. Laurenceau, G. Dreyfus, J. Lewiner, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 46.
- [ 10 ] G. M. Sessler, J. E. West, R. Gerhard-Multhaupt, *Phys. Rev. Lett.*, **48**(1982), 563.
- [ 11 ] A. S. de Reggi, C. M. Guttman, F. I. Mopsik, G. T. Davis, M. G. Broadhurst, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 413.
- [ 12 ] S. B. Lang, D. K. Das Gupta, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 2151.
- [ 13 ] S. B. Lang, D. K. Das Gupta, *Ferroelectrics*, **55**(1984), 151.
- [ 14 ] S. B. Lang, D. K. Das Gupta, *Ferroelectrics*, **60**(1984), 23.
- [ 15 ] S. B. Lang, Q. Yin, *Ferroelectrics*, **74**(1987), 357.
- [ 16 ] S. B. Lang, *Ferroelectrics*, **78**(1988), 129.
- [ 17 ] S. B. Lang, *Ferroelectrics*, **106**(1990), 269.
- [ 18 ] S. Bauer, B. Ploss, *Ferroelectrics*, **106**(1990), 393.
- [ 19 ] S. Bauer, B. Ploss, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 6361.
- [ 20 ] S. Bauer, B. Ploss, *Ferroelectrics*, **118**(1991), 363.
- [ 21 ] B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer, *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 5363.
- [ 22 ] T. Furukawa, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**(1989), 375.

## POLARIZATION DISTRIBUTION AND PROCESS OF DEPOLARIZATION IN VDF/ TrFE FERROELECTRIC COPOLYMERS AND ITS COMPOSITES BY MEANS OF LASER INTENSITY MODULATION METHOD \*

ZHANG XING-YUAN<sup>1)2)</sup> CHAN WONG LAI-WAH<sup>2)</sup> CHOY CHUNG-LOONG<sup>2)</sup>

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

2) (*Department of Applied Physics and Materials Research Centre,*

*The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong*)

(Received 12 October 1998; revised manuscript received 27 November 1998)

### ABSTRACT

Measuring system and method as well as data processing of the laser intensity modulation method (LIMM) have been set up. The polarization distribution and the process of depolarization for VDF/TrFE ferroelectric copolymers are investigated by LIMM. The pyroelectric coefficient shows a maximum at a distance of about 8  $\mu\text{m}$  from the two surfaces of 25  $\mu\text{m}$ -thick VDF(80)/TrFE(20) sample, while it shows a maximum at the centre for 12  $\mu\text{m}$ -thick one. The polarization displays a symmetric pyroelectric distribution. Annealing at 145  $^{\circ}\text{C}$  introduces depolarization. The pyroelectric coefficient decreases gradually from one side of the sample to the other with increasing annealing time and disappears at about 2 h later. The pyroelectric coefficient for 30  $\mu\text{m}$ -thick VDF(70)/TrFE(30) film poled by dc electric field at room temperature tends towards a constant at 6  $\mu\text{m}$  and 8  $\mu\text{m}$  from the two surfaces of the sample respectively, and produces an antisymmetric pyroelectric distribution.

**PACC:** 7730; 7770; 4260F

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29573123), by the Hong Kong Research Grant Council, and by the Hong Kong Polytechnic University internal grant.