

利用电荷-弹簧模型讲授压电传感材料

邱勋林

华东理工大学上海市智能感知与检测技术重点实验室，上海，200237；

摘要：材料的压电效应物理概念抽象、数理推导繁杂，初学者往往难以掌握要领。不少学生学完课程后仍不清楚材料的压电效应到底源自何处，在选择特定应用的压电材料时不知从哪些方面入手。本文结合作者的教学实践和研究经验，提出利用简易直观的电荷-弹簧模型进行压电传感材料的教学。重点介绍了压电传感材料的种类，并运用电荷-弹簧模型分析了各类压电传感材料的压电效应，使抽象的概念变得形象、具体，易于掌握，希望有利于相关老师的教学。

关键词：电荷-弹簧模型；压电材料；压电系数；弹性模量

DOI：10.69979/3041-0673.25.10.035

压电性是某些非中心对称材料的特性，是指材料在受到机械应力时，会出现极化电荷（正压电效应），反之，如果施加电场，材料产生与电场强度成正比的应变（逆压电效应）。自1880年居里兄弟发现石英晶体的压电性以来，压电学得到长足的发展，已经形成一整套较为完整和系统的理论，成为了物理学的一个重要分支^[1]。由于压电传感材料可以实现机械变量（位移或力）与电信号（电荷或电压）之间的相互转化，在传感器与驱动器、微能量采集等领域具有广泛应用。压电材料巨大的应用价值进一步促进了压电学的发展，从1940年代以来，已开发出了大量性能优异的压电材料和压电器件。尤其是在近几十年，随着科技的进步，新型压电材料和压电器件不断涌现，已经成为了传感领域的重要组成部分。然而，压电学涉及晶体的结构及对称性、固体的弹性、压电效应与压电方程等内容，物理概念抽象、数理推导繁杂，初学者，特别是非物理相关专业的学生，往往难以掌握要领。作者基于自身的教学实践和研究经验，提出利用简易直观的电荷-弹簧模型分析材料的压电效应，让抽象的概念易于理解，促进压电传感材料的教学。

本文概述了压电传感材料的种类，并重点介绍了压电驻极体（亦称为铁电驻极体）。压电驻极体是具有微米量级以上宏观尺度孔洞结构的非极性聚合物多孔膜或复合膜空间电荷驻极体。由于其组合了压电陶瓷的高压电灵敏度和压电聚合物的柔顺性，近年来引起了学术界和工业界的广泛关注，已经成为压电传感材料及其应用领域的一个热点研究方向。运用简易直观的电荷-弹簧模型分析了压电传感材料的压电效应。针对各自的机电耦合情况，将各类压电传感材料简化为相应的偶极相

与基体相的组合，从而让抽象的概念变得形象、具体，易于掌握。

1 压电材料简介

传统压电材料是极性的无机压电材料（如单晶和陶瓷），有机压电聚合物及压电陶瓷-聚合物复合材料。1940年代发现的锆钛酸铅二元系压电陶瓷（lead zirconate titanate, PZT）因其高压电效应而应用最为广泛^[2]。在居里温度以下，这类材料会在不同的微区（电畴）产生自发极化。不同电畴的自发极化方向不同，可通过施加强电场进行取向。PZT的压电性源自于本征偶极子的形变（初级压电效应）。1970年代报道了聚偏氟乙烯（polyvinylidene fluoride, PVDF）的压电性和热释电性^[3]。在强电场作用下进行极化，β相PVDF的分子偶极子沿电场方向排列，从而产生宏观极化量。在玻璃相变温度以上，PVDF的非晶区比晶区柔软，易于压缩，因此，PVDF的压电性主要来自偶极矩密度的变化（二级压电效应）。迄今已报道了一系列极性压电聚合物，包括VDF与 trifluoroethylene (TrFE), tetrafluoroethylene (TFE) 及 hexafluoropropylene (HFP) 的共聚物，奇数尼龙和聚脲等。此后，为了组合不同材料各自的优势，人们对压电陶瓷-聚合物复合材料开展了大量的研究^[4]。大部分压电复合材料为压电陶瓷和聚合物的两相材料系统。Newnham等提出连通性的概念来表述复合材料中各组分相的分散状态。在他们提出的标记法中，第一个数字表示压电陶瓷相的连通性维度，第二个数字则为聚合物相的连通性维度。如，0-3压电复合材料是指压电陶瓷颗粒分散于聚合物基体中。基于这一概念，人们设计和制备了一系列压电复合材料，并对其性能及在传感器和驱动器领域的应用开展了研究。

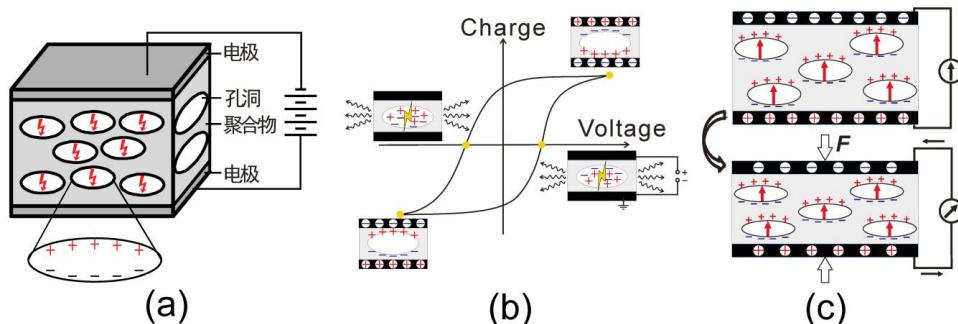


图1 多孔膜压电驻极体结构与原理示意图。（a）结构示意图，通过介质阻挡放电孔洞的内表面分别捕获正、负极性的空间电荷；（b）聚合物多孔膜压电驻极体的电滞回线示意图；（c）聚合物多孔膜压电驻极体的初级压电效应示意图。

上世纪末出现了一类崭新的压电材料，即压电驻极体材料^[5]。驻极体(Electret)是“永磁体”的类比词，有时也称为永电体，是指可以长久储存空间电荷和/或极化的功能电介质材料^[6]。广义上来讲，驻极体包含非极性的空间电荷驻极体和极性铁电、热释电和压电驻极体。习惯上，驻极体一般指空间电荷驻极体。压电驻极体是具有微米量级以上宏观尺度孔洞结构的聚合物多孔膜或复合膜，其孔洞中充满空气，属于两相异质结构材料。图1(a)示出了作为这类聚合物多孔膜驻极体的结构示意图。此类多孔膜通常采用在聚合物熔体中添加适量的矿物粒子并辅以双向拉伸制备而成。对多孔膜施加足够高的充电电压，使得孔洞内气体(通常是常压空气)中的电场高于其击穿电场(而聚合物基体中的电场尚未达到聚合物本身的击穿电场)。此时，孔洞内的气体发生击穿，产生等量的正、负极性电荷(但聚合物本身不发生击穿)。这是一种微等离子体放电(亦称为介质阻挡放电 dielectric barrier discharge, DBD)，产生的正、负电荷在充电电场作用下朝相反的方向迁移。由于聚合物是空间电荷驻极体，两种极性的电荷最终将分别被捕获在孔洞的上、下内表面，形成了宏观上的“电偶极子”(图1(a))^[7]。改变充电电压的极性可以将宏观偶极子反向，呈现出类似传统铁电材料的电滞回线(图1(b))。充满空气的孔洞比聚合物基体要柔软得多。在外力的作用下，孔洞发生形变，从而导致宏观偶极矩的变化，并引起电极上感应电荷密度的变化，形成开路电压或短路电流，呈现正压电效应(图1(c))。反之，若在电极上施加电压，在电场力作用下，宏观偶极子尺寸发生变化，引起材料发生形变即为逆压电效应。这类聚合物多孔膜本身是非极性空间电荷驻极体，不存在分子偶极子，因此被称为压电驻极体(或铁电驻极体)。

通过对孔洞尺寸的调控，可使材料既具有巨大的“宏观偶极子”，同时又拥有十分柔软的孔洞结构，从而呈现很强的压电效应。多孔膜压电驻极体组合了压电陶瓷的高压电灵敏度和压电聚合物的柔顺性，在诸多领域具有良好的应用价值。芬兰国家技术研究中心(VTT)已经将聚丙烯(polypropylene, PP)多孔膜压电驻极体商品化，用于拾音器、柔性键盘、可进行健康及睡眠监测的智能床垫(EMfit QSTM)等。多孔膜压电驻极体具有结构简单和柔性的优点，也适用于话筒和麦克风、智能包装、语音识别等领域。此外，由于其极低的声阻抗，聚合物多孔膜压电驻极体特别适合制作用于空气耦合超声无损检测的压电超声换能器^[8]。

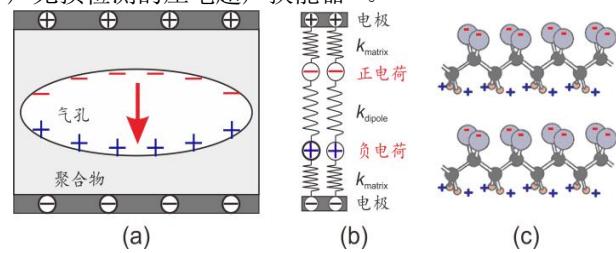


图2 (a) 聚合物多孔膜压电驻极体示意图，通过施加足够高的电压极化，使得孔洞内空气被击穿，产生的正、负电荷分别被捕获在孔洞的上、下内表面，形成宏观偶极子；(b) 两相异质结构材料的电荷-弹簧模型示意图；(c) 极性压电聚合物聚偏氟乙烯的分子偶极子示意图。

2 压电材料的电荷-弹簧模型

如前所述，非极性聚合物多孔膜压电驻极体与传统极性压电材料的机理是十分不同的，初学者往往不得要领。作者与合作者总结了不同类型压电材料的特性，并利用简化的电荷-弹簧模型分析了各类电介质材料的压电响应^[9-11]。如图2(a)和图2(c)所示，非极性多孔膜压电驻极体与极性压电聚合物的微观结构具有显著

差异。压电驻极体中的宏观偶极子（即内部带电的孔洞）的尺寸约为 $100 \times 100 \times 10 \mu\text{m}^3$ ，而 β -PVDF 中的分子偶极子的大小为 $0.858 \times 0.49 \times 0.256\text{nm}^3$ ，前者比后者约大 15 个量级。因此，两类压电聚合物材料的微观机理差异巨大。然而，作为压电材料，它们又存在一定的共性。概括来讲，非中心对称的压电材料必定包含具有相互分离正、负电荷的偶极相（“D”，即 Dipole）及与其共存的基体相（“M”，即 Matrix），且偶极相与基体相具有不同的力学性能。偶极相可以由分子偶极子、极性相反的稳定界面电荷（Maxwell-Wagner polarization，麦克斯韦-瓦格纳极化）、压电驻极体中的内部带电气孔和/或材料体内的捕获电荷与电极上的感应电荷组合而成。因此，压电材料中偶极相的尺度可覆盖极宽的范围，从亚纳米（分子偶极子），微米（半晶聚合物的晶粒），到毫米（压电驻极体的孔洞）甚至更大范围（各种复合材料的界面）。图 2 (b) 示出了压电材料的电荷-弹簧模型。为简化起见，模型由一个包含偶极相和基体相的两相系统构成。需要指出的是，此处“偶极相”代表所有前述带有相互分离正、负电荷的材料相，而不仅仅局限于传统压电材料的固有偶极子。

该模型可用来分析不同材料的压电性能。不失一般性，我们考虑沿厚度方向极化的薄膜或薄板结构复合材料，得到压电 d_{33} 系数的表达式^[10]。

$$d_{33} = -\frac{P_3}{Y_M} + \frac{P_3}{Y_D}, \quad (1)$$

其中 P_3 为等效剩余极化， Y_M 和 Y_D 分别为基体相和偶极相的杨氏模量。由上式可知，材料的压电效应存在相互消解的两个贡献，即偶极子密度效应（dipole-density effect，即二级压电效应，上式中第一项）和偶极矩效应（dipole-moment effect，即初级压电效应，上式中第二项）。显然，当一种材料具有非均匀力学性能 ($Y_M \neq Y_D$, 条件 1) 和相互分离的正、负电荷分布 ($P \neq 0$, 条件 2) 时，必将呈现压电效应。

基于弹簧-电荷模型，携带“偶极”电荷的电介质材料或材料系统存在以下三种情况

(1) $k_{matrix}=k_{dipole}$: 基体相和偶极相弹性模量相同（均匀力学性能），如具有各向同性力学性能的空间电荷驻极体。在这种情况下，材料不存在压电效应。

(2) $k_{matrix} < k_{dipole}$: 基体相比偶极相更柔软，如 β -PVDF 及其共聚物，掺有硬颗粒的聚合物复合材料和掺有聚合物颗粒的弹性体复合材料。压电效应主要来

源于偶极子密度效应（次级压电效应）。

(3) $k_{matrix} > k_{dipole}$: 基体相比偶极相更坚硬，如 PZT 等压电陶瓷，含有气态或液态介质相的聚合物复合材料。压电效应主要来源于偶极矩效应（初级压电效应）。

由公式 (1) 可知，材料的压电效应包含来自偶极子密度效应和偶极矩效应这两个相互消解的贡献。当两种贡献大小相等时，材料不存在压电效应。当其中一种贡献超过另一种时，材料将呈现压电效应。 β -PVDF 是迄今研究和应用最为广泛的极性压电聚合物。在玻璃相变温度以上，PVDF 的非晶区比晶区柔软，易于压缩，因此，PVDF 的压电性主要来自偶极子密度的变化（二级压电效应）。对这样的极性压电聚合物，厚度方向上的正应力主要增加了偶极子之间的距离，导致偶极子密度和电极上感应电荷量的降低。因此，其压电 d_{33} 系数为负。类似地，极性压电聚合物的压电 d_{31} 和 d_{32} 系数为正。对于聚合物多孔膜压电驻极体，含气孔洞比聚合物基体柔软得多。厚度方向上的正应力同样会增加样品的厚度，但此时厚度的增加主要来自孔洞的形变，进而引起宏观偶极矩和电极上感应电荷量增加。因此，压电驻极体呈现初级压电性（偶极矩效应），其压电系数与极性压电聚合物的相应压电系数符号相反，而与典型的压电陶瓷（如 PZT）的压电系数符号相同。

根据公式 (1)，对具有初级和次级压电效应的材料，其压电系数与剩余极化之比分别近似等于弹性顺度 $1/Y_D$ 和 $1/Y_M$ 。根据作者及团队的研究结果，在管状沟道结构氟化乙丙烯共聚物 (fluorinated ethylene propylene, FEP) 压电驻极体和 PP 多孔膜压电驻极体中存在这样的依赖关系（图 3）^[9]。基于文献中的数据，这一依赖关系也存在于极性压电聚合物（图 3）。图 3 显示，无机压电材料的压电系数比弹簧-电荷模型的预测值高出约两个数量级。研究发现，应根据材料特定的机电耦合情况对弹簧-电荷模型进行必要的修正^[11]。如，对具有四方相的钙钛矿型压电材料，偶极子的有效长度取决于极性四方相中的晶格常数 c 与非极性立方相中的晶格常数 a 之间的差异（亦称为四方性）。考虑偶极相及材料整体在外力作用下的形变，显然，若在外加压力作用下晶格常数沿四方轴从 c 被压缩到 a ，自发极化将减小到零。在钛酸钡 (BaTiO₃) 中，四方性比 $(c-a)/a$ 约为 0.01^[12]。因此，在外加压力的作用下，偶极子完全消失时（即偶极子形变达 100%）材料整体仅发生了

约1%的形变，说明此类材料偶极相的等效弹性顺度比材料的实际弹性顺度约高两个量级。通过这种修正，弹簧-电荷模型也适用于钙钛矿无机压电材料（图3）。

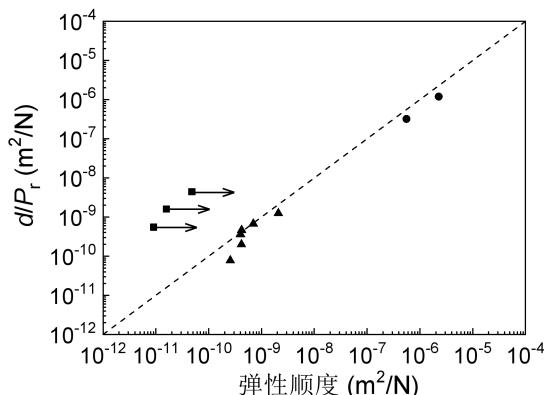


图3 三类压电材料中压电系数与剩余极化之比(d/Pr)随材料弹性顺度的关系。(■)无机压电陶瓷BaTiO₃(下),PZT(中)和PZN(上);(▲)由下往上依次为Polyamide-11,P(VDCN/VAc)(d31),Polyurea-5(d31),PVDF,P(VDF-TrFE)andP(VDF-HFP);(●)PP多孔膜(下)和管状沟道结构FEP压电驻极体(上)。虚线所示为坐标系的对角线(对应于斜率1)^[9]。

由电荷-弹簧模型可知，增大压电材料的剩余极化，并降低 YD （对具有初级压电效应材料）或 YM （对具有次级压电效应材料），有助于提高材料的压电灵敏度。当然，取决于实际应用，压电传感材料的其它性能也同样重要，有时甚至更为关键，比如共振频率和频率范围、非线性、最大应力和应变幅度、热膨胀行为、耐辐射性、以及时间和热稳定性等。总之，所有现存的压电传感材料都可视为满足前述电荷-弹簧模型两个基本条件的范例。实际上，如果将“偶极”相和“基体”相人为设计、加工到材料中去，根据电荷-弹簧模型，所得材料必将呈现压电效应，这为开发新型压电材料提供了新的思路。这一简易直观的电荷-弹簧模型大大促进了对现有压电传感材料的理解，同时也有助于推动开发崭新的压电传感材料。

3 结束语

本文以时间为主线介绍了不同种类的压电传感材料。传统压电材料是极性的无机压电材料（如单晶和陶瓷），有机压电聚合物及压电陶瓷-聚合物复合材料。从二十世纪末开始发展起来的压电驻极体是非极性异

质结构空间电荷驻极体。压电驻极体组合了压电陶瓷的高压电灵敏度和压电聚合物的柔顺性，在传感器、超声换能器、微能量采集等领域具有诱人的应用前景，引起了学术界和工业界的广泛关注。几类压电传感材料的微观机理有显著的差异，针对压电效应概念抽象，数理推导繁杂，难教难学这一情况，作者通过电荷-弹簧模型生动地解释压电传感材料应该满足的两个基本条件，即具有相互分离的正、负电荷及不均匀的力学性能。运用这一简易直观的电荷-弹簧模型分析了各类压电传感材料的性能，让抽象的概念变得形象、具体，易于掌握，促进了对压电效应的理解，收到了很好的教学效果。

参考文献

- [1] 张福学, 现代压电学[M], 北京: 科学出版社, 2001.
- [2] A. S. Bhalla, R. Y. Guo, R. Roy, Mater. Res. Innov., 2000, 4(1): 3–26.
- [3] K. S. Ramadan, D. Sameoto, S. Evoy, Smart Mater. Struct., 2014, 23: 033001.
- [4] A. Jain, K. J. Prashanth, Kr. S. Asheesh, et al., Polym. Eng. Sci., 2015, 55(7): 1589–1616.
- [5] X. Qiu, Y. Bian, J. Liu, et al., IET Nanodielectrics, 2022, 5: 113–124.
- [6] 夏钟福, 驻极体[M], 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] X. Qiu, R. Gerhard, A. Mellinger, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 2011, 18(1): 34–2.
- [8] N. Wang, H. Zhang, X. Qiu, et al., Adv. Mater., 2024, 2400657.
- [9] X. Qiu, W. Wirges, R. Gerhard, Ferroelectrics, 2014, 472 (1): 100–109.
- [10] R. Gerhard, IEEE Conf. Electr. Insul. Diel. Phen., 2014, pp. 1–10.
- [11] R. Gerhard, S. Bauer, X. Qiu, IEEE Conf. Electr. Insul. Diel. Phen., 2016, pp. 81–84.
- [12] J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, et al., J. Appl. Phys., 2010, 108(3): 034107.