

铁电复合材料介电击穿的相场模拟*

王子荷, 米 璋, 王 杰

(浙江大学 航空航天学院, 杭州 310027)

摘要: 以铁电聚合物为基体和铁电陶瓷为填充物的铁电复合材料, 克服了单相铁电材料大极化强度与高击穿强度二者不可兼得的关系, 表现出优异的压电、储能等多场耦合性能, 受到人们越来越多的关注. 然而铁电复合材料界面的应力和电场集中会引发材料的机电耦合失效, 其中介电击穿是铁电复合材料的主要失效方式之一. 因此, 理解陶瓷填充物对铁电复合材料介电击穿性能的影响, 对其在高性能能量转换与存储器件中的应用至关重要. 该文针对铁电复合材料的多场耦合失效问题, 构建包含极化、应变和击穿序参量的相场模型, 研究了铁电复合材料在电载荷作用下的介电击穿行为. 相场模拟结果表明, 随着陶瓷填充物颗粒尺寸的增大, 电击穿路径会避开陶瓷颗粒, 同时材料内部的最大电场会逐渐增大, 从而导致复合材料的击穿强度会越来越低. 此外, 模拟结果还发现介电击穿强度与填充物颗粒尺寸之间呈现出非线性关系. 该文研究结果为铁电复合材料介电击穿强度的设计提供了一定的理论基础.

关键词: 相场模型; 介电击穿; 铁电复合材料; 极化强度

中图分类号: O34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.450266

Phase Field Simulation of Dielectric Breakdown in Ferroelectric Composites

WANG Zihe, MI Zhang, WANG Jie

(School of Aeronautics and Astronautics, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, P.R.China)

Abstract: The ferroelectric composite material with ferroelectric polymer as the matrix and ferroelectric ceramic as the filler overcomes the inverted relationship between high polarization strength and high breakdown strength of single-phase ferroelectric materials, exhibits excellent multi-field coupling properties such as piezoelectricity and energy storage. Recently, it draws increasing attention. However, the stress and electric field concentration at the interface of ferroelectric composite materials can cause the electromechanical coupling failure of the materials, and the dielectric breakdown is one of the main failure modes of ferroelectric composite materials. Therefore, understanding the effects of ceramic fillers on the dielectric breakdown performances of ferroelectric composite materials is crucial for their application in high-performance energy conversion and storage devices. Aimed at the multi-field coupling failure of ferroelectric composite materials, a phase field model involving polarization, strain, and breakdown order parameters was established to study the dielectric breakdown

* 收稿日期: 2024-10-08; 修订日期: 2024-10-31

基金项目: 国家重点研发计划课题(2022YFB3807601); 国家自然科学基金(12272338; 12192214)

作者简介: 王子荷(2001—), 女, 硕士生(E-mail: 22324113@zju.edu.cn);

王杰(1975—), 男, 教授, 博士, 博士生导师(通讯作者. E-mail: jw@zju.edu.cn).

引用格式: 王子荷, 米璋, 王杰. 铁电复合材料介电击穿的相场模拟[J]. 应用数学和力学, 2024, 45(11): 1428-1439.

behavior of ferroelectric composite materials under electrical loads. The phase field simulation results indicate that, as the particle size of the ceramic filler increases, the electrical breakdown path will avoid the ceramic particles, and the maximum electric field inside the material will gradually increase, resulting in a lower breakdown strength of the composite material. In addition, a nonlinear relationship exists between the dielectric breakdown strength and the particle size of the filler. The work provides a certain theoretical basis for the design of dielectric breakdown strength of ferroelectric composite materials.

Key words: phase field model; dielectric breakdown; ferroelectric composite; polarization strength

0 引 言

铁电材料是一类重要的智能材料和典型的力-电-热多场耦合材料,其能同时表现出优良的压电、电卡和介电等功能特性,如图 1(a)所示,被广泛应用于各种能量转换与存储器件。在压电性能方面,铁电材料因其高压电系数和高机电耦合系数而受到关注^[1],是当今诸多压电器件的核心材料,广泛应用于医疗超声成像、舰艇水声声纳、结构无损检测仪、机器人触觉传感器等方面;在电卡性能方面,基于铁电材料电卡效应的固态制冷技术具有能量转化率高、绿色环保、成本低、易于小型化等优点,是一种具有广阔发展前景的低碳环保制冷技术^[2-3],有望替代传统的基于非环保氟利昂的气体压缩制冷技术;在介电性能方面,铁电材料电容器具有高功率密度,高操作电压,快速充放电以及长循环寿命,在受控核聚变、高功率微波武器、电磁弹射系统、混合动力车以及医疗电子等高功率脉冲技术领域有着广泛的应用^[4-5]。

铁电材料的压电、电卡和储能性能及其服役可靠性与材料内部的极化强度密切相关,同时也取决于其所能承受的最大击穿电场。一般而言,铁电材料的极化强度和击穿电场强度越大,其多场耦合性能指标就越优异。因此,要满足极端条件下高精度与高可靠性的工作要求,铁电材料需要同时具备高击穿强度和大极化强度。然而,与金属材料中强度与韧性不可兼得类似,铁电材料的极化强度和电场击穿强度性能通常表现为负相关的“倒置关系”,如图 1(b)所示。正是这种倒置关系,使得一般单相铁电材料很难同时具备大极化强度和高击穿场强,如何克服电场强度和极化强度这一倒置关系成为铁电研究领域的重大科学难题。

铁电陶瓷和铁电聚合物是两类重要的铁电材料,二者分别有各自的优势和不足之处。一般来说,铁电聚合物具有较高的介电击穿强度、较低的相变温度和良好的柔韧性,是柔性压电传感、固态制冷和能量存储的优选材料,但其极化强度相对铁电陶瓷要小得多。另一方面,尽管铁电陶瓷具有大的极化强度和较强压电性能、电卡制冷能力,但是它的介电击穿强度低、相变温度高而且易碎,限制了它在多场耦合与柔性环境中的应用。因此,为了充分利用铁电陶瓷和聚合物各自的优点,结合铁电陶瓷大的极化强度与铁电聚合物大的击穿强度,可克服单一材料极化强度与击穿强度之间的倒置关系,达到极化强度和击穿强度同时提升的目的,合理的优选方案之一就是发展以 PVDF 聚合物为基体以 BaTiO_3 (BTO) 陶瓷为填充物的铁电复合材料^[6-7]。然而,在聚合物基体中填充陶瓷提高铁电材料极化性能的同时,电场可能会集中在 PVDF-BTO 界面附近,而这些区域就成为介电击穿的易发处^[8-9]。介电击穿是介电材料的一种不可逆失效行为,它是由内部杂质和缺陷在外加电场作用下引起的^[10-14]。如果发生介电击穿,介电材料将具有导电性,不可逆地失去能量转换与存储能力。介电击穿是铁电材料性能提升和安全性提高的主要限制因素^[15-16]。

铁电聚合物中击穿演化的过程受到铁电陶瓷填充物微结构的影响,又由于在高电场负载下多场耦合的复杂性,铁电复合材料中介电击穿过程的模拟较为复杂。最近,一些学者对复合材料中的介电击穿展开了研究。Shen 等^[13]利用相场模型研究了 PVDF-BTO 纳米复合材料在电载荷下的击穿行为,发现复合材料中的击穿演化路径和强度受纳米陶瓷填充物形状和取向的影响显著,优化了具有高储能密度的复合材料微结构的设计。Cai 等^[17]也利用相场模型研究了 PVDF-BTO 复合材料中 BTO 纳米颗粒分布与组分对其介电稳定性的影响,发现 BTO 陶瓷颗粒越大,复合材料的击穿强度越低。当前的理论研究在复合材料的介电性能方面已经相对全面,但往往没有将材料的铁电性和应变纳入考量,从而忽略了极化和应变对铁电复合材料介电击穿的影响。

本文针对铁电复合材料的多场耦合失效,建立了包含极化、应变和击穿序参量的相场模型,研究了

PVDF-BTO 铁电复合材料中陶瓷填充物对铁电聚合物基底介电击穿行为的影响,计算模型考虑了材料的铁电性以及包含了铁电性与电击穿和应变的耦合,也考虑了 PVDF 和 BTO 的各项材料性质差异.模拟结果表明,铁电陶瓷填充物将显著改变击穿路径的演化,击穿路径的分支将会被陶瓷颗粒所吸引.随着陶瓷填充物颗粒尺寸的增大,电击穿路径会避开陶瓷颗粒,同时材料内部的最大电场会逐渐增大,从而导致复合材料的击穿强度越来越低.模拟结果还发现,介电击穿强度与填充物颗粒尺寸之间呈现出非线性关系.本文研究结果为铁电复合材料介电击穿强度的设计提供了一定的理论基础.

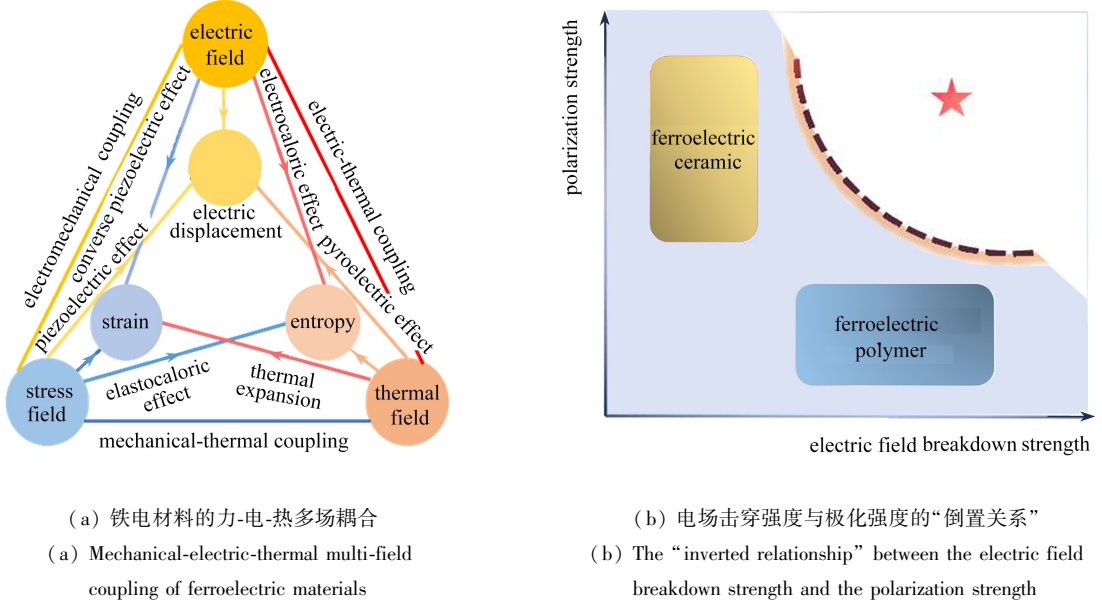


图 1 铁电材料的相关属性

Fig. 1 Related properties of ferroelectric materials

1 铁电复合材料介电击穿的相场模型

1.1 介电击穿自由能

针对铁电复合材料的电击穿路径演化,本文建立了包含极化、应变和击穿序参量的二维相场模型.在所建立的二维相场模型中,我们考虑了 2 个方向的位移与极化强度、电势和击穿共 6 个自由度.总自由能包括机械能、电场能、极化相关的 Landau 能和击穿能,并且为了描述序参量在界面处的连续变化,总自由能中还包括界面相关的极化、击穿梯度能.本研究采用的相场模型通过连续的空间序参量 η 来表征介质的击穿状况. η 的取值范围为 0 到 1,其中 $\eta = 0$ 表示击穿相, $\eta = 1$ 表示未击穿相,0-1 表示过渡界面相.击穿能密度可表示为

$$f_{\text{sep}} = W_c \eta^2 (1 - \eta)^2, \quad (1)$$

其中 W_c 为击穿能系数.式(1)中的击穿能量形成了双势阱,其中两个极小值分别对应击穿相和未击穿相.两个势阱之间有能量势垒,其高度与击穿能系数 W_c 相关,这决定了击穿发生相变的难易程度.

与介电击穿相关的能量密度除击穿能外,还包括描述击穿相与未击穿相之间界面的梯度能密度,其表达式为

$$f_{\text{grad}(\eta)} = \frac{\Gamma}{4} |\nabla \eta|^2, \quad (2)$$

其中, Γ 为梯度能系数, ∇ 为梯度算子.

同样地,能量密度与极化序参量相关,涵盖了 Landau 能量密度和极化梯度能量密度.其中 Landau 能量密度可以表示为如下自发极化强度的 8 阶多项式:

$$f_{\text{bulk}} = \alpha_1 (P_1^2 + P_2^2) + \alpha_{11} (P_1^4 + P_2^4) + \alpha_{12} P_1^2 P_2^2 + \alpha_{111} (P_1^6 + P_2^6) + \alpha_{112} (P_1^2 P_2^4 + P_1^4 P_2^2) + \alpha_{1112} (P_1^2 P_2^6 + P_1^6 P_2^2) + \alpha_{1122} (P_1^4 P_2^4 + P_1^4 P_2^4), \quad (3)$$

其中, P_1 和 P_2 是局部坐标系下两个正方向的极化分量, $\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{111}, \alpha_{112}, \alpha_{1112}$ 和 α_{1122} 是 Landau 能量系数. 梯度能量密度是极化梯度的函数, 可以表示为

$$f_{\text{grad}(P)} = \frac{1}{2} G_{11}(P_{1,1}^2 + P_{2,2}^2) + G_{12}P_{1,1}P_{2,2} + \frac{1}{2} G_{44}(P_{1,2} + P_{2,1})^2 + \frac{1}{2} G'_{44}(P_{1,2} - P_{2,1})^2, \quad (4)$$

其中 G_{11}, G_{12}, G_{44} 和 G'_{44} 是梯度系数, 应变相关的自由能量密度包括弹性能量密度和电致伸缩能量密度, 可分别表示为

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} c_{11}(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + c_{12} \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} + 2 c_{44} \varepsilon_{12}^2, \quad (5)$$

$$f_{\text{coup}} = -q_{11}(\varepsilon_{11}P_1^2 + \varepsilon_{22}P_2^2) - q_{12}(\varepsilon_{11}P_2^2 + \varepsilon_{22}P_1^2) - 2q_{44} \varepsilon_{12}P_1P_2, \quad (6)$$

其中 c_{ij} 为弹性系数, q_{ij} 为电致伸缩系数, $\varepsilon_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2$ 为总应变, u_i 表示总的位移.

静电能量密度表达为

$$f_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} K_\eta(E_1^2 + E_2^2) - (E_1P_1 + E_2P_2), \quad (7)$$

其中 K_η 为材料介电系数. 介电击穿导致材料电导率的变化, 将原本的绝缘体转变为导电材料. 因此, 可以认为介电常数是依赖于击穿序参量 η 的函数, 其具体表达式定义如下:

$$K_\eta = \frac{\varepsilon_M}{4\eta^3 - 3\eta^4 + \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_B}}, \quad (8)$$

其中 ε_M 和 ε_B 分别为背景材料和击穿相的介电系数, 击穿相的介电系数设定值 ε_B 远大于背景绝缘材料的介电系数 ε_M ; η 从 1 变化到 0 使得介电系数 K_η 从 ε_M 变化到 ε_B .

介电击穿会引起分子结构的破坏和材料失去绝缘性^[14], 材料的击穿区域和未击穿区域在铁电和力学特性等参数上呈现出均匀性, 这些参数依赖于击穿序参量 η . 为了保持界面处材料参数的连续性, 本研究引入了依赖于 η 的 Landau、弹性、电致伸缩和极化梯度系数函数来代替式(3)—(6)中的原始参数, 具体形式如下:

$$c_{ij}^* = c_{ij}[(1 - k_c)\eta + k_c], \quad (9)$$

$$\alpha_{ij}^* = \alpha_{ij}[(1 - k_f)\eta + k_f], \quad (10)$$

$$q_{ij}^* = q_{ij}[(1 - k_f)\eta + k_f], \quad (11)$$

$$G_{ij}^* = G_{ij}[(1 - k_f)\eta + k_f], \quad (12)$$

其中 k_c, k_f 是小于 1 的正数.

基于式(1)—(7), 铁电多晶材料介电击穿的总自由能密度表示如下:

$$f = f_{\text{bulk}} + f_{\text{elas}} + f_{\text{coup}} + f_{\text{grad}(P)} + f_{\text{elec}} + f_{\text{sep}} + f_{\text{grad}(\eta)}. \quad (13)$$

1.2 热力学能量控制方程

自由能的计算是通过在整个体积上对自由能密度进行积分来实现的, 可以用公式 $F = \int f dV$ 表示. 极化矢量 P_i 和击穿变量 η 的时间演化遵循 Ginzburg-Landau 方程(TDGL)^[18], 该方程具体形式为

$$\frac{\partial P_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta P_i(\mathbf{r}, t)}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L_0 \frac{\delta F}{\delta \eta(\mathbf{r}, t)}, \quad (15)$$

其中, L 和 L_0 为动力学系数, t 为时间, $\delta F/\delta P_i(\mathbf{r}, t)$ 和 $\delta F/\delta \eta(\mathbf{r}, t)$ 分别表示热力学中对极化矢量和击穿标量演化的驱动力, $\mathbf{r} = (x_1, x_2)$ 为空间矢量. 除了满足 TDGL 方程外, 还要满足力学平衡方程和 Maxwell 方程, 其表达式如下:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \frac{\partial f}{\partial E_i} \right) = 0. \quad (17)$$

在上述力电平衡方程中,铁电复合材料中的体力和体电荷都设为零.将控制方程应用于全部材料,复合材料两相界面之间位移连续,在空间上通过有限元离散和在时间上通过差分,数值求解控制方程(14)~(17),即可获得电击穿、极化、电场和应变随时间的演化规律.

2 结果与分析

2.1 铁电复合材料 PVDF-BTO 中的介电击穿

本研究将首先分析复合材料结构中的击穿行为.研究的重点是铁电聚合物 PVDF 作为基底材料,与铁电陶瓷 BTO 混合形成的铁电复合材料.关于这两种材料的详细参数,可以参见附录表 A1 和表 A2.本研究采用的计算区域是一个 $200 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 的矩形样本,样本上均匀随机分布着 8 个圆形的 BTO 颗粒,这些颗粒的直径为 10 nm 和 16 nm ,如图 2(a) 和 2(b) 所示,其中陶瓷颗粒均为晶轴取向为 0° 的单晶. BTO 和 PVDF 的介电常数分别为 $\varepsilon_F = 500\varepsilon_0$, $\varepsilon_M = 5\varepsilon_0$,其中 ε_0 代表真空介电常数.模型的计算区域采用二维四节点网格.对于直径为 10 nm 的 BTO 颗粒模型,包含 52 382 个节点和 51 980 个单元.由于需要保证计算精度,圆形区域的网格划分较密; BTO 颗粒为 16 nm 直径的模型网格数更多,包含了 57 078 个节点和 56 668 个单元.为了进行比较,我们构建了一个纯铁电聚合物 PVDF 模型,该模型采用了与 10 nm 直径 BTO 颗粒相同的网格划分方式.在所有模型中,电学边界条件设定为固定左右边电势,并施加了强度为 240 kV/mm 沿 x 正方向的电场载荷.力学边界条件为表面无牵引力的简支,诱导击穿演化的击穿相初始区域位于计算区域左边界中心,尺寸为 $5 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$.

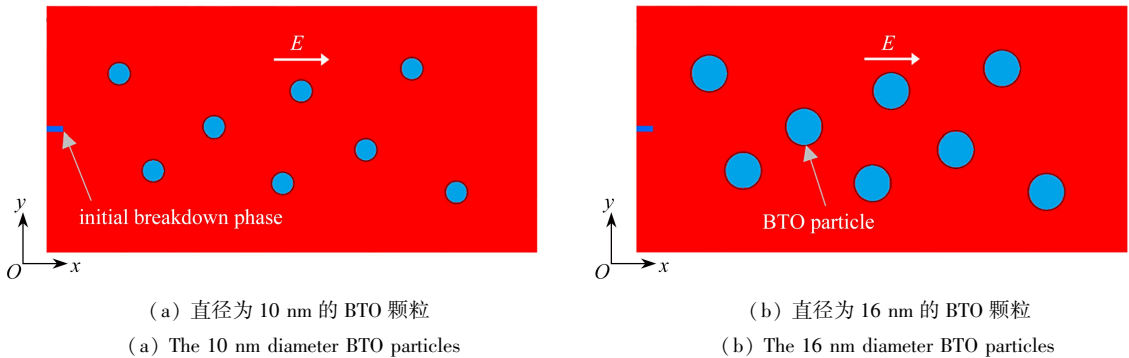


图 2 包含初始击穿相的铁电复合材料 PVDF-BTO 示意图,沿 x 正方向施加电场

Fig. 2 Schematic diagram of ferroelectric composite PVDF-BTO containing an initial breakdown phase with an electric field applied along the x -positive direction

2.1.1 铁电复合材料中电场分布与畴结构分布

铁电复合材料的微观结构较为复杂,由于陶瓷填充的随机分布,电场分布变得不均匀,使得其击穿路径的演化与纯铁电聚合物存在显著差异.本文首先分析了铁电复合材料中电场分布与畴结构分布的规律性.在外加电场作用下,纯铁电聚合物中的电场分布较为均匀,平均电场强度为 240 kV/mm .而在铁电复合材料中,由于陶瓷颗粒 BTO 的介电常数和自发极化强度高于聚合物 PVDF,陶瓷区域的局部电场强度较低,聚合物区域的电场分布出现不均匀现象.尤其是在复合材料的界面区域,沿外电场方向的聚合物局部电场强度较高,而垂直于外电场方向的界面区域电场强度相对较低.击穿路径的尖端区域中,聚合物的局部电场强度达到最高,如图 3 所示.图 3(a) 和图 3(b) 是直径为 10 nm 的 BTO 颗粒,图 3(c) 和图 3(d) 是直径为 16 nm 的 BTO 颗粒,图 3(e) 和图 3(f) 为无陶瓷颗粒填充物.

在图 3 展示的电场分布中,无论是 x 方向(图 3(a)、3(c)、3(e))还是 y 方向(图 3(b)、3(d)、3(f)),电场矢量倾向于与复合材料的界面垂直.进一步观察图 3,可以发现在 10 nm 和 16 nm 直径的陶瓷颗粒界面区

域,聚合物的局部 x 方向电场强度分别达到 580 kV/mm 和 675 kV/mm,这揭示了一个趋势:陶瓷颗粒的尺寸越大,界面区域的电场强度也越高.在铁电复合材料的电场分布中,介电系数较低的聚合物区域承受了更多的电场外载,尤其是在材料的界面处,聚合物的电场强度显著增加达到极大值.这种局部电场的分布特征表明,尽管 BTO 陶瓷的击穿强度较低,但由于其局部电场较小,不足以引发介电击穿.相反,沿着外电场方向的聚合物界面区域成为了介电击穿的易发区域.此外,陶瓷颗粒的尺寸增加,会导致局部电场强度的增加和影响范围的扩大.

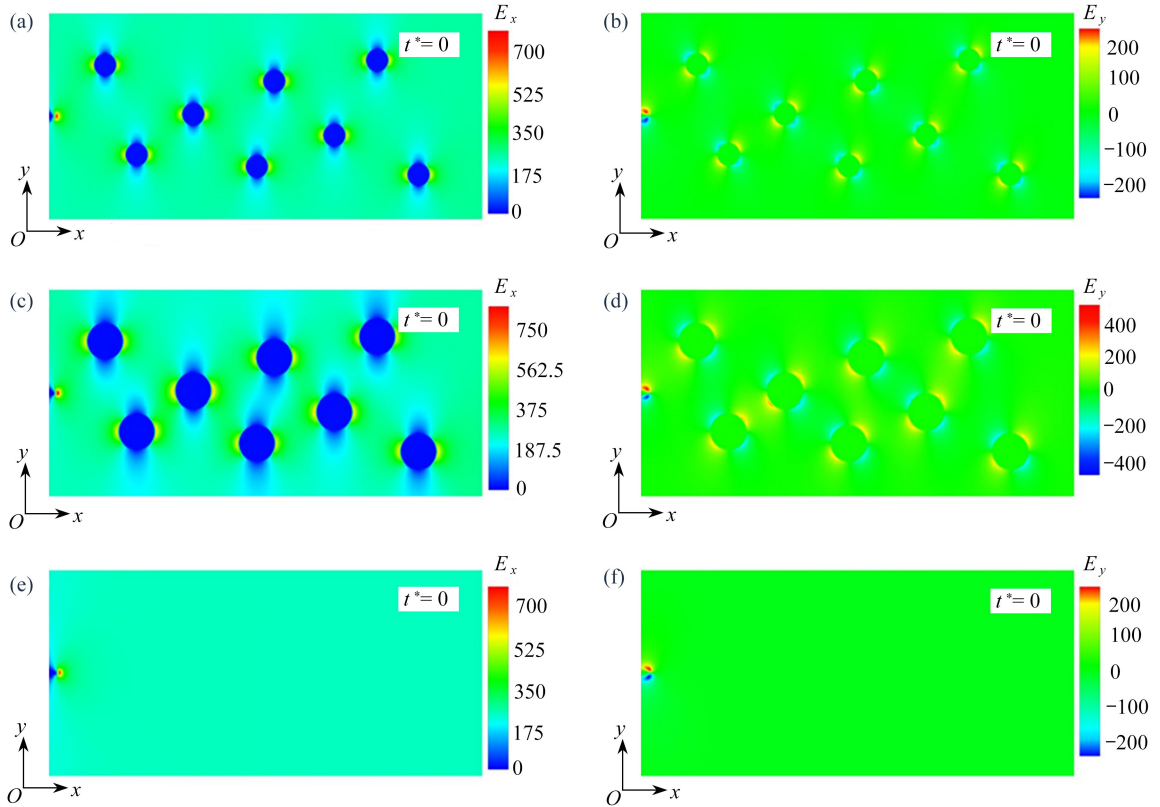
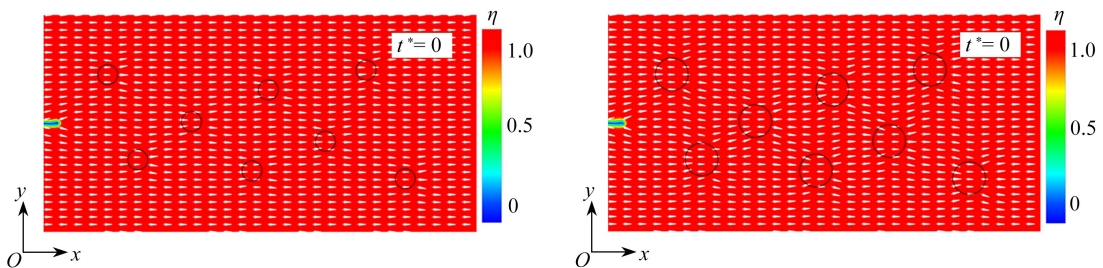


图 3 在外加电场作用下、 $t^* = 0$ 时刻的电场分布

Fig. 3 Electric field distributions at moment $t^* = 0$ under the applied electric field

注 为了解释图中的颜色,读者可以参考本文的电子网页版本,后同.

在铁电复合材料中,无论是 10 nm 还是 16 nm 直径的陶瓷颗粒模型,聚合物基底和陶瓷填充颗粒中极化矢量的取向通常与外部电场一致,如图 4(a)、4(b) 部分所示.然而,在界面区域,尤其是电场强度较高的区域,极化矢量会因局部电场的均匀性而改变方向,趋向于与界面垂直,如图 4(e) 所示.



(a) 10 nm 的 BTO 颗粒复合材料的畴结构
(a) The domain structure of the composite with 10 nm BTO particles

(b) 16 nm 的 BTO 颗粒复合材料的畴结构
(b) The domain structure of the composite with 16 nm BTO particles

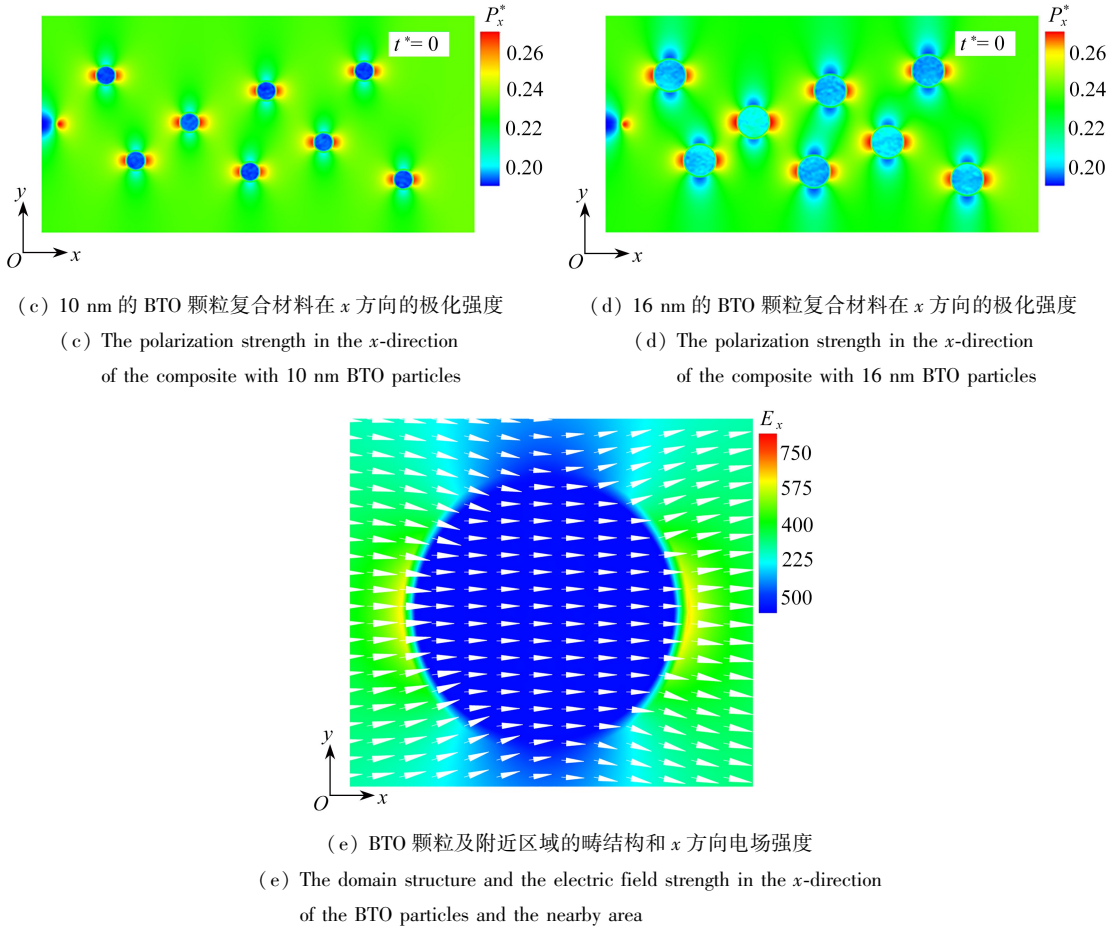


图 4 在外加电场作用下, $t^* = 0$ 时, 复合材料相关特性

Fig. 4 Under an applied electric field, the related characteristics of the composite at $t^* = 0$

观察 x 方向的极化强度, 如图 4(c)、4(d) 所示, 虽然 BTO 陶瓷的自发极化强度高于 PVDF, 但局部电场的分布使得陶瓷颗粒中的极化强度低于聚合物区域. 特别是在外电场作用下的界面区域, 聚合物的极化强度显著增加, 与局部电场的分布一致.

2.1.2 铁电复合材料中击穿演化的路径

在探讨铁电复合材料的击穿路径发展时, 如图 5 所示, 无论是纯铁电聚合物还是复合材料模型, 击穿路径都沿着外电场方向扩展, 并且在电场强度较高的地方可能会出现分支现象. 击穿时的瞬态电场分布情况在图 6 和图 7 中给出. 图 5—图 7 中的分图 (a)—(c) 是直径为 10 nm 的 BTO 颗粒的复合材料, (d)—(f) 是包含直径为 16 nm 的 BTO 颗粒的复合材料, (g)—(i) 是无填充的 PVDF 聚合物材料. 在含有 16 nm 直径陶瓷颗粒的模型中, 击穿路径倾向于向首个陶瓷颗粒方向扩展, 如图 5(d) 所示. 根据前文对电场分布的分析, 我们可以了解到, 陶瓷颗粒的尺寸增加会导致其周围的聚合物区域受到更大的影响. 在界面处聚合物的局部电场强度增加, 会使该区域成为介电击穿的潜在起点, 更容易引发击穿的发生. 在复合材料模型的击穿路径发展中, 与纯聚合物模型相比, 击穿路径在分支后有向第二个陶瓷颗粒区域发展的倾向, 到达左端面后暂停扩展. 此时, 第二个陶瓷颗粒右侧界面的聚合物区域出现较高的电场强度, 而陶瓷颗粒内部的电场强度保持较低, 如图 6(b) 和 6(e) 所示. 另一条击穿路径的分支在到达第三个陶瓷颗粒后也暂停, 同样在该颗粒右侧界面引起聚合物电场强度集中, 从而在高电场区域形成新的不连续击穿路径, 如图 5(b) 和 5(e) 所示. 由于 BTO 陶瓷颗粒内部的电场强度仅为 $0 \sim 10$ kV/mm, 低于 50 kV/mm 的击穿强度, 而在陶瓷颗粒右端界面的聚合物局部电场强度已达到 PVDF 材料 370 kV/mm 的击穿强度, 这导致击穿路径并未穿越陶瓷颗粒, 而是在另一端界面形成新的击穿路径. 随着击穿路径的扩展, 原先中断的路径中陶瓷颗粒内部的电场强度逐渐增强, 一旦达到临界值, 击穿相在界面两侧开始延伸并最终连接, 形成一条连续的击穿通道, 如图 5(c) 和 5(f) 所示. 在

后续的击穿发展中,路径继续按照这一模式生长.在复合材料模型中,部分陶瓷颗粒由于其对聚合物电场分布的影响范围较小,并未导致击穿路径的转向.在击穿过程的最终阶段,击穿尖端的电场强度持续上升,如图 5(c)、5(f)和 5(i)所示,形成了类似树状的击穿路径.一些路径最终到达计算区域的右侧边界,建立了导电回路,导致铁电复合材料发生完全击穿.

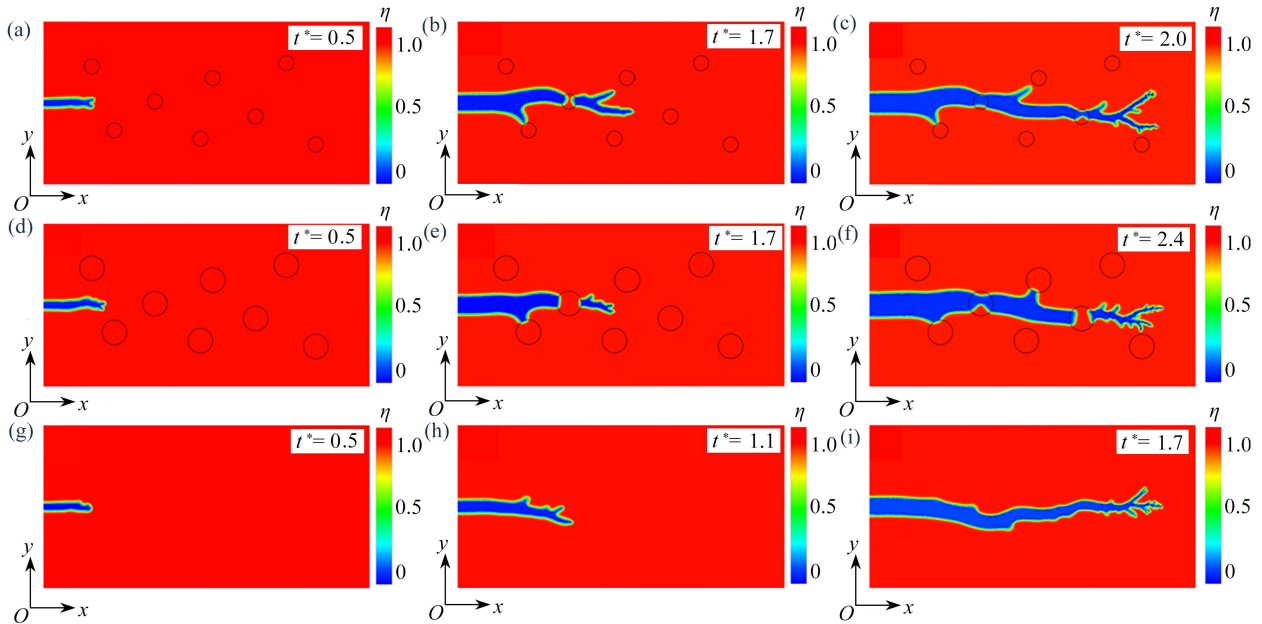


图 5 在 x 方向 240 kV/mm 外加电场作用下的击穿路径随时间演化的瞬时状态

Fig. 5 Transient states of the breakdown paths evolving with time under an applied electric field of 240 kV/mm in the x -direction

通过比较图 5(c)、5(f)和 5(i),可以观察到击穿路径的延伸长度大致相同,但从演化的时间步长来看,纯聚合物模型的击穿速度最快,其次是含有 10 nm BTO 颗粒的模型,最慢的是含有 16 nm BTO 颗粒的模型.这一现象表明,陶瓷颗粒的填充降低了击穿路径延伸的整体速度,并且在模拟范围内,陶瓷颗粒的尺寸越大,形成穿透材料的击穿导电通路所需的时间越长.先前的模拟结果也显示,击穿路径在遇到陶瓷颗粒时会暂时停止延伸,并在另一端界面形成新的击穿路径.这两段击穿路径之间的陶瓷颗粒需要较长时间以及更高的局部电场强度才能被击穿.由于未被击穿的陶瓷颗粒会继续承受外部电场的作用,这会影响到击穿路径尖端的局部电场.因此陶瓷颗粒的半径越大,路径尖端的局部电场越小,从而减缓了路径的延伸速度.

通过分析图 6 和图 7 中 x 和 y 方向的电场强度,可以发现铁电陶瓷的填充对周围铁电聚合物的电场和畴结构分布产生了显著影响,尤其是在界面区域,聚合物的局部电场出现集中现象.当击穿路径到达复合材料的界面时,它不会连续地延伸,而是在界面的另一端形成新的击穿区域,并继续沿着与外电场平行或反平行的方向扩展.这两段不连续的击穿路径随着陶瓷填充内部电场强度的增加而相互靠近,最终连接起来,穿透材料形成一条完整的导电回路.这一过程揭示了铁电复合材料与纯聚合物在击穿行为上的显著不同.

2.2 陶瓷填充的尺寸对击穿强度的影响

在本研究的最后部分,我们探讨了陶瓷颗粒尺寸对铁电复合材料击穿强度的影响.在 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 的区域内,分别填充直径为 4 nm , 8 nm , 12 nm , 16 nm 和 20 nm 的圆形 BTO 颗粒,其余区域为 PVDF 基底,如图 8(a)所示.先前的模拟结果已经指出,铁电复合材料中最易发生介电击穿的区域是沿着外电场方向的界面区域的聚合物.当我们施加 370 kV/mm 的 x 方向电场时,如图 8(a)中不同半径的填充颗粒的 x 方向电场强度所示,界面区域的电场强度显著高于其他区域.此外,随着陶瓷颗粒半径的增加,电场强度集中的区域也随之扩大.图 8(b)展示了填充颗粒半径对界面区域最大电场强度的影响,可以看出,随着陶瓷颗粒直径的增加,界面区域的局部电场强度也随之增加,且这种关系是正相关的.但是,这种增加的速率并不是恒定的,而是随着直径的增加而逐渐减缓,显示出一种非线性的增长模式.这种模式与电场集中区域面积的改变有关.

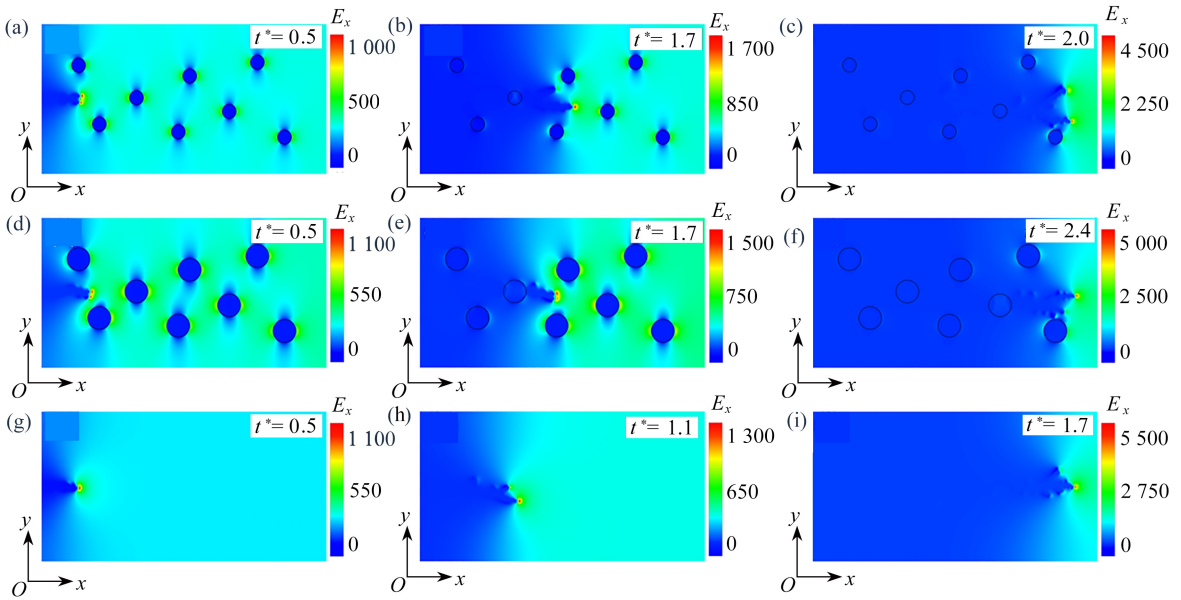


图6 在外加电场作用下电场 E_x 随时间演化的瞬时状态

Fig. 6 Transient states of electric field E_x evolving with time under an applied electric field

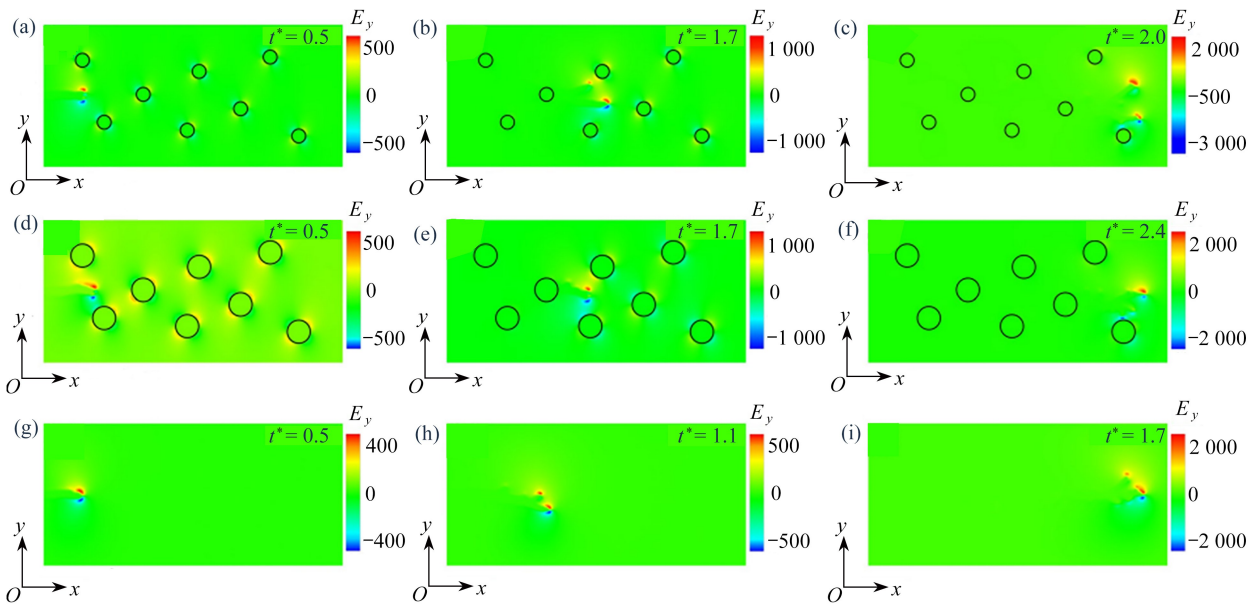


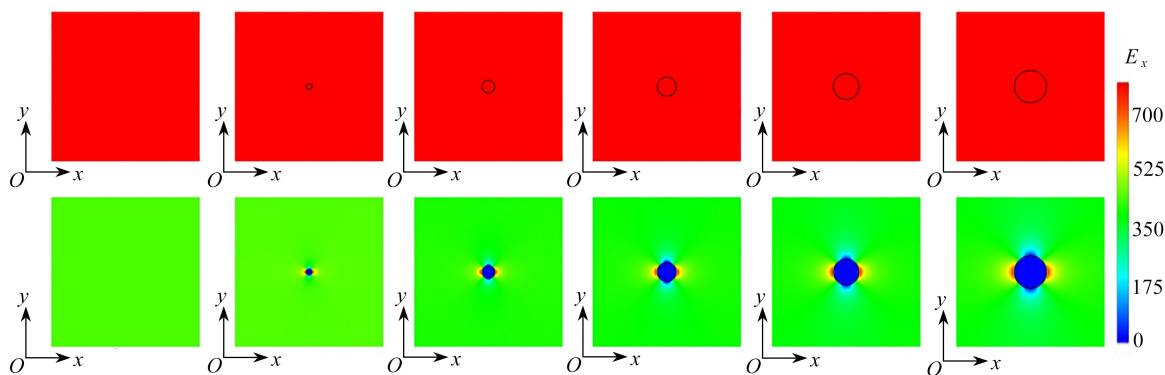
图7 在外加电场作用下电场 E_y 随时间演化的瞬时状态

Fig. 7 Transient states of electric field E_y evolving with time under an applied electric field

当界面区域的最大电场强度达到 PVDF 的击穿强度所需的外部电场强度,即名义击穿强度时,随着陶瓷颗粒直径增加而降低,如图 8(c) 所示。陶瓷颗粒的引入显著降低了复合材料的的名义击穿强度,并且这种强度随着陶瓷颗粒直径的增加而持续下降,同样呈现出非线性的关系。这表明在铁电复合材料中陶瓷颗粒的存在显著地影响了材料的击穿强度,且颗粒半径越大,击穿强度越低。此外,击穿强度的降低速率随着陶瓷颗粒尺寸的增加而逐渐减缓。通过分析图 8(a) 中的 x 方向电场强度,可以发现,较大的陶瓷填充颗粒会导致界面处电场集中区域的面积增大,这是击穿强度非线性变化的原因。

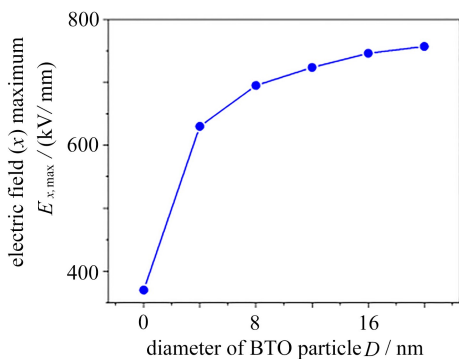
陶瓷填充在铁电复合材料中会引起明显的电场集中,增加了材料局部发生击穿的可能性。因此,陶瓷填充在提升铁电聚合物基体的介电性能和能量存储能力的同时,也可能导致局部成为击穿的弱点。通过模拟不同尺寸的陶瓷填充,结果表明,随着陶瓷颗粒直径的增加,它们对局部电场强度的增强作用逐渐降低。这一发

现有有助于指导铁电复合材料中陶瓷填充尺寸的合理选择,对于优化填充铁电复合材料的性能具有重要的参考价值。



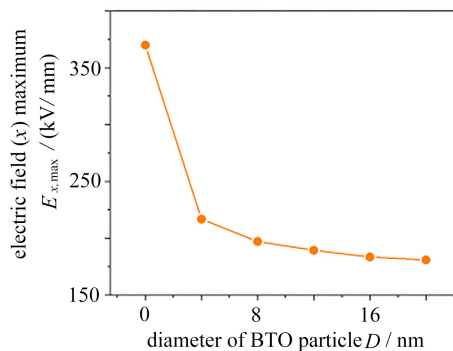
(a) 不同直径的 BTO 颗粒的模型中电场 E_x 分布

(a) The distributions of electric field E_x for models with the BTO particles of different diameters



(b) 在外加电场作用下电场强度 E_x 的极大值随陶瓷填充半径的变化曲线

(b) Variation curves of the maximum value of electric field strength E_x with the ceramic doping radius under an applied electric field



(c) 名义击穿强度随陶瓷颗粒半径的变化曲线

(c) Variation curves of the nominal breakdown strength with the radius of ceramic particles

图 8 陶瓷颗粒尺寸对铁电复合材料击穿强度的影响

Fig. 8 Effects of ceramic particle sizes on breakdown strengths of ferroelectric composites

3 结 论

本文针对铁电复合材料的多场耦合失效,建立了包含极化、应变和击穿的相场模型,研究了电场作用下 PVDF-BTO 铁电复合材料的电场和畴结构分布,并探讨了陶瓷填充颗粒尺寸对击穿行为的影响。模拟结果发现,陶瓷颗粒对铁电复合材料中聚合物基底的电场分布有很大的影响,在界面区域引起了电场的集中,使得界面区域的聚合物更易发生介电击穿。同时发现,BTO 陶瓷颗粒内部的电场强度相对较低,这种电场分布特征导致击穿路径会绕过陶瓷颗粒,而在对面界面形成新的击穿点。随着击穿过程的进行,陶瓷颗粒内部的电场强度逐步增加,一旦达到临界值,原先分离的击穿路径开始相互靠拢并最终连接,形成了贯穿材料的导电路径。此外,陶瓷颗粒的引入显著降低了材料的击穿强度,并且颗粒尺寸越大,击穿强度越低。相场模拟的结果与实验数据相符^[8],验证了本文所建立的铁电材料介电击穿相场模型的有效性。本文的发现也为铁电复合材料介电击穿强度的设计提供了有价值的参考。

附 录

表 A1 PVDF 的材料参数

Table A1 The material parameters of the PVDF

Landau coefficient		gradient energy coefficient of polarization	
$\alpha_1 / (\text{J} \cdot \text{m} / \text{C}^2)$	$-1.412(T-108) \times 10^7$	$G_{11} / (\text{J} \cdot \text{m}^3 / \text{C}^2)$	5×10^{-7}
$\alpha_{11} / (\text{J} \cdot \text{m}^5 / \text{C}^4)$	1.842×10^{11}	$G_{12} / (\text{J} \cdot \text{m}^3 / \text{C}^2)$	0
$\alpha_{12} / (\text{J} \cdot \text{m}^5 / \text{C}^4)$	3.684×10^{11}	$G_{44} / (\text{J} \cdot \text{m}^3 / \text{C}^2)$	2.5×10^{-7}
$\alpha_{111} / (\text{J} \cdot \text{m}^9 / \text{C}^6)$	2.585×10^{13}	$G'_{44} / (\text{J} \cdot \text{m}^3 / \text{C}^2)$	2.5×10^{-7}
$\alpha_{112} / (\text{J} \cdot \text{m}^9 / \text{C}^6)$	7.775×10^{13}		
electrostrictive coefficient		elastic constant	
$q_{11} / (\text{J} \cdot \text{m} / \text{C}^2)$	-8.52×10^9	$C_{11} / (\text{J} / \text{m}^3)$	3.41×10^9
$q_{12} / (\text{J} \cdot \text{m} / \text{C}^2)$	-4.20×10^9	$C_{12} / (\text{J} / \text{m}^3)$	1.68×10^9
$q_{44} / (\text{J} \cdot \text{m} / \text{C}^2)$	0	$C_{44} / (\text{J} / \text{m}^3)$	8.65×10^9
breakdown strength		gradient energy coefficient of breakdown	
$E_b / (\text{kV} / \text{mm})$	370	$\Gamma / (\text{J} / \text{m})$	1×10^{-10}
gradient energy coefficient of breakdown			
k_w	20		
k_c	0.1		
k_f	0.1		

表 A2 BaTiO₃ 的材料参数Table A2 The material parameters of the BaTiO₃

Landau coefficient		gradient energy coefficient of polarization	
$\alpha_1 / (\text{m}^2 \cdot \text{N} / \text{C}^2)$	$4.124 / (T-115) \times 10^5$	$G_{11} / (\text{m}^4 \cdot \text{N} / \text{C}^2)$	2.2×10^{-11}
$\alpha_{11} / (\text{m}^6 \cdot \text{N} / \text{C}^4)$	-2.097×10^8	$G_{12} / (\text{m}^4 \cdot \text{N} / \text{C}^2)$	0
$\alpha_{12} / (\text{m}^6 \cdot \text{N} / \text{C}^4)$	7.974×10^8	$G_{44} / (\text{m}^4 \cdot \text{N} / \text{C}^2)$	1.1×10^{-11}
$\alpha_{111} / (\text{m}^{10} \cdot \text{N} / \text{C}^6)$	1.294×10^9	$G'_{44} / (\text{m}^4 \cdot \text{N} / \text{C}^2)$	1.1×10^{-11}
$\alpha_{112} / (\text{m}^{10} \cdot \text{N} / \text{C}^6)$	-1.950×10^9	$\alpha_{1111} / (\text{m}^{14} \cdot \text{N} / \text{C}^8)$	3.863×10^{10}
$\alpha_{1112} / (\text{m}^{14} \cdot \text{N} / \text{C}^8)$	2.539×10^{10}	$\alpha_{1122} / (\text{m}^{14} \cdot \text{N} / \text{C}^8)$	1.637×10^{10}
electrostrictive coefficient		elastic constant	
$q_{11} / (\text{m}^4 / \text{C}^2)$	1.13×10^{10}	$C_{11} / (\text{N} / \text{m}^2)$	1.78×10^{11}
$q_{12} / (\text{m}^4 / \text{C}^2)$	2.86×10^8	$C_{12} / (\text{N} / \text{m}^2)$	9.60×10^{10}
$q_{44} / (\text{m}^4 / \text{C}^2)$	7.08×10^9	$C_{44} / (\text{N} / \text{m}^2)$	1.22×10^{11}
breakdown strength		gradient energy coefficient of breakdown	
$E_b / (\text{kV} / \text{mm})$	50	$\Gamma / (\text{J} / \text{m})$	1×10^{-10}
gradient energy coefficient of breakdown			
k_c	0.1		
k_f	0.1		

参考文献 (References):

- [1] ZHENG T, WU J G, XIAO D Q, et al. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, **98**: 552-624.
- [2] LU S G, ZHANG Q M. Electrocaloric materials for solid-state refrigeration [J]. *Advanced Materials*, 2009, **21** (19): 1983-1987.
- [3] LIU Y, SCOTT J F, DKHIL B. Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: recent developments and perspectives [J]. *Applied Physics Reviews*, 2016, **3**(3): 031102.

- [4] PAN H, KURSUMOVIC A, LIN Y H, et al. Dielectric films for high performance capacitive energy storage: multiscale engineering[J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(38): 19582-19591.
- [5] YUAN Q B, CHEN M, ZHAN S L, et al. Ceramic-based dielectrics for electrostatic energy storage applications: fundamental aspects, recent progress, and remaining challenges[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**: 136315.
- [6] SONG Y, SHEN Y, LIU H Y, et al. Improving the dielectric constants and breakdown strength of polymer composites: effects of the shape of the BaTiO₃ nano-inclusions, surface modification and polymer matrix[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(32): 16491-16498.
- [7] YU K, NIU Y J, ZHOU Y C, et al. Nanocomposites of surface-modified BaTiO₃ nanoparticles filled ferroelectric polymer with enhanced energy density[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(8): 2519-2524.
- [8] WANG Y U, TAN D Q, KRAHN J. Computational study of dielectric composites with core-shell filler particles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(4): 044103.
- [9] WANG J J, SONG Y, MA X Q, et al. Static magnetic solution in magnetic composites with arbitrary susceptibility inhomogeneity and anisotropy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(4): 043907.
- [10] DISSADO L A. Understanding electrical trees in solids: from experiment to theory[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2002, **9**(4): 483-497.
- [11] LIEBAULT J, VALLAYER J, GOEURIOT D, et al. How the trapping of charges can explain the dielectric breakdown performance of alumina ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(3): 389-397.
- [12] NEUSEL C, JELITTO H, SCHMIDT D, et al. Thickness-dependence of the breakdown strength: analysis of the dielectric and mechanical failure[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(1): 113-123.
- [13] SHEN Z H, WANG J J, LIN Y H, et al. High-throughput phase-field design of high-energy-density polymer nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(2): 1704380.
- [14] TANAKA T, GREENWOOD A. Effects of charge injection and extraction on tree initiation in polyethylene[J]. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1978, PAS-97(5): 1749-1759.
- [15] WADSWORTH J, CRABTREE G W, HEMLEY R J, et al. Basic research needs for materials under extreme environments[C]//*Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Materials Under Extreme Environments*. 2007. DOI:10.2172/935440.
- [16] MI Z, ZHANG Y, HOU X, et al. Phase field modeling of dielectric breakdown of ferroelectric polymers subjected to mechanical and electrical loadings[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2021, **217/218**: 123-133.
- [17] CAI Z M, WANG X H, LUO B C, et al. Dielectric response and breakdown behavior of polymer-ceramic nanocomposites: the effect of nanoparticle distribution[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, **145**: 105-113.
- [18] SONG Y, SHEN Y, HU P H, et al. Significant enhancement in energy density of polymer composites induced by dopamine-modified Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ nanofibers[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(15): 152904.