

# 氟聚合物压电驻极体的压电性 及其电荷的动态行为\*

张晓青† 黄金峰 王飞鹏 夏钟福

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2007 年 5 月 22 日收到, 2007 年 7 月 17 日收到修改稿)

描述了一种可控微结构的多孔聚合物压电功能膜的制备方法, 讨论了采用该工艺制备的聚四氟乙烯 (PTFE) 和全氟乙丙烯共聚物 (FEP) 复合膜压电驻极体的压电性能及其热稳定性. 通过等温压电系数衰减和短路热刺激放电 (TSD) 方法, 研究了氟聚合物复合膜压电活性热稳定性改善的根源, 以及脱阱电荷运输和复合的特性. 结果表明, 这类氟聚合物压电驻极体膜的准静态压电系数  $d_{33}$  可高达 2200 pC/N, 压电系数  $d_{33}$  的压强特性在直到 20 kPa 的压强范围内呈现良好的线性; 与聚丙烯 (PP) 压电驻极体膜相比较, 氟聚合物复合膜压电驻极体不但具有更高的压电活性, 而且呈现更优良的热稳定性, 并且预老化处理可以进一步提高其压电活性的热稳定性. 氟聚合物热稳定性的提高是源于材料微结构的稳定以及基体电介质的优异电荷储存性能, 储存在微孔洞上下固体介质壁上的空间电荷在热激发脱阱后, 在驻极体电场作用下的输运路径主要沿着固体介质层的表面迁移并与异性电荷复合.

关键词: 氟聚合物, 压电驻极体, 热稳定性, 电荷动态特性

PACC: 7750, 7755, 8120, 7855

## 1. 引 言

以有机聚合物驻极体材料为基质的微孔结构薄膜经过适当的电极化处理后, 可表现突出的压电活性和类似于铁电材料的电滞回线. 这种微孔结构薄膜在电极化的过程中, 使呈椭圆形孔洞的固体介质壁因气隙放电而沉积等值和极性相反的空间电荷, 形成了微米量级的宏观“电偶极子”. 如果将一个孔洞视为一个畴结构, 那么具有取向“电偶极子”的孔洞就是一个电畴. 由于这种材料同时具有压电材料和驻极体的特点, 因而被命名为压电驻极体 (piezoelectret) 或铁电驻极体 (ferroelectret), 是 1990 年前后发展起来的新一类压电功能材料<sup>[1]</sup>. 在这类新结构功能材料中, 当前研究最多的是 PP 压电驻极体, 其压电系数  $d_{33}$  比铁电聚合物 PVDF 约高出 20 倍以上; 与压电陶瓷相比, 压电驻极体除具有较高的压电系数  $d_{33}$  以外, 还拥有聚合物的柔顺性、可大面积成膜、低成本、低电容率以及与空气和水匹配的低

声阻抗等突出特性. 目前唯一商品化的 PP 压电驻极体膜被成功地应用在医用智能床垫和报警器上, 并已经推向了市场. 而以 PP 压电驻极体膜为敏感芯片的声电传感器在实验室已研制成功. 这种新型的压电式声电传感器不仅结构简单 (单片式), 成本低廉, 灵敏度高, 而且在整个声频区表现出平坦的响应<sup>[2]</sup>. 预计在不久的将来, 压电驻极体可能在通讯、保安、控制、生命科学及军事等方面展现出广阔的应用前景<sup>[3]</sup>.

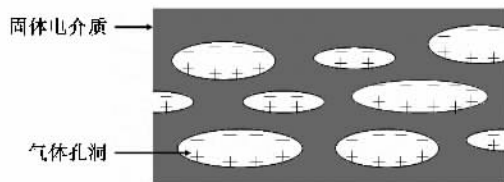


图 1 压电驻极体的微观结构和电荷分布的示意图

压电驻极体的压电活性是源于沉积在内部孔洞上下两壁上极性相反的长寿命空间电荷和材料的特定微孔结构. 该材料的压电活性与孔洞的电介质壁

\* 国家自然科学基金 (批准号 50503018), 上海市青年科技启明星计划 (批准号 07QA14056) 和上海市自然科学基金 (批准号 05ZR14125) 资助的课题.

† E-mail: x.zhang@mail.tongji.edu.cn

的驻极体行为、孔洞膜的力学特性和形貌特征,以及介质层和气隙的体积比密切相关。图 1 是压电驻极体薄膜的截面示意图。

以传统工艺制备封闭微孔结构聚合物膜的方法主要有两种:一是通过化学发泡工艺得到孔洞结构的材料;二是将聚合物树脂与无机或有机颗粒进行熔融共混,通过挤出或热压工艺形成薄板,借助聚合物树脂和添加颗粒之间力学性能的巨大差异而在双向拉伸过程中形成微孔结构的薄膜。但是,上述两类制备方法都无法实现对薄膜微观结构的精细调控。本文首先报道一种可控微孔结构聚合物压电驻极体膜制备的新方法,然后讨论了采用该工艺制备的孔洞氟聚合物压电驻极体膜的压电活性及其热稳定性。

## 2. 实 验

### 2.1. 有机微孔结构薄膜的制备

图 2 是可控微结构的有机聚合物薄膜的制备工艺示意图。本实验中采用的薄膜是由杜邦公司提供的厚度分别为  $12.7 \mu\text{m}$  和  $3 \mu\text{m}$  的致密 FEP 和 PTFE 薄膜,其中 FEP 薄膜的熔融温度为  $265^\circ\text{C}$ ,而 PTFE 薄膜的熔融温度为  $327^\circ\text{C}$ ;金属栅网是由细铜丝编织而成具有正方形孔洞的纱网。本文采用了两种方形孔洞的铜栅网,其孔径大小分别为  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  和  $0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$ 。首先将若干张(例如三、五或七张...)FEP 和 PTFE 薄膜交替层叠在一起置于金属平板上,薄膜上方放置一个铜网并施加约  $10 \text{ kPa}$  的压力,再将系统升温至  $280^\circ\text{C}$  和恒温  $15 \text{ min}$ 、最后系统被冷却后取出样品。

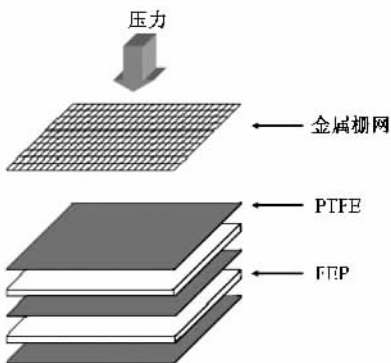


图 2 可控微结构膜制备工艺的示意图

由于在压力的作用下,熔融态的 FEP 和非熔融

态的 PTFE 可以牢固地黏合,因此,采用上述工艺可以保证与金属网丝接触部分的 FEP 和 PTFE 薄膜在外压力的作用下紧固地黏合在一起,而网丝之间的区域由于未受到力的作用和 FEP 和 PTFE 薄膜之间残留的一定量气体而形成了微孔结构,进而通过选取不同规格的金属栅网(如调控其目数、丝径、孔形、气孔率等等)及热黏合工艺参数可能实现微孔结构的人工调控。

### 2.2. 电极化工艺

上述微孔膜必须经过电极化以形成为驻极体后才能表现出压电活性。本文中的实验采用针-平板结构的电晕充电装置对微孔结构的氟聚合物膜系进行电极化处理:首先将样品膜放置在平板电极上,调节针电极与平板电极间的距离为  $7 \text{ cm}$ ,并以  $32 \text{ kV}$  的直流电压实施历时  $60 \text{ s}$  的恒压电晕充电。充电后在样品两面蒸镀厚为  $100 \text{ nm}$  的铝电极。

### 2.3. 准静态正压电系数 $d_{33}$ 的测量

压电效应反映了压电功能材料的力学量和电学量之间的转换关系。在恒电场和恒熵时,沿直角坐标系  $Z$  轴方向的纵向正压电应变系数  $d_{33}$  可表示为

$$d_{33} = \left( \frac{\partial D_3}{\partial X_3} \right)_{E, T}, \quad (1)$$

其中  $D$ ,  $X$ ,  $E$  和  $T$  分别表示电位移矢量、应力分量、电场强度和温度。

处于不同工作状态下的压电系数  $d_{33}$  可分别用激光干涉法、声学法以及准静态法等进行测定。本文采用准静态法测量上述压电驻极体膜的压电系数  $d_{33}$ 。测量程序是将样品置于一样品架上(整个测量装置放置在大气环境中),并以一定重量的法码加在样品上,和利用静电计(Keithley 600B electrometer, USA)直接检测出样品上下两电极产生的电荷,再根据公式

$$d_{33} = \frac{Q}{F}, \quad (2)$$

计算出压电系数  $d_{33}$ 。其中  $Q$  是样品电极上感应出的电荷量,而  $F$  是施加在样品上的机械力。为了消除加载过程对测量数据的影响,文中以准静态法测量的数据均是在加载后约  $10 \text{ s}$  读数。

### 2.4. 压电系数 $d_{33}$ 的等温衰减测量

压电系数  $d_{33}$  等温衰减的考察则是将样品放入

恒温箱中,检测老化过程中  $d_{33}$  随老化时间的变化。

## 2.5. 样品的短路热刺激放电电流谱的测量

样品的短路 TSD 电流谱的测量是在一个含有程序控温炉(Heraeus T5042 EK, Germany)组合多功能电表(Keithley 6514, USA)的 TSD 系统内进行。升温速率为  $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 氟聚合物复合膜的可控微观结构特征及其压电活性的压强特性

图 3 是由 2 层 FEP 和 3 层 PTFE 薄膜制备的氟聚合物复合膜微孔结构的扫描电镜照片。从图中可以看出在 FEP 和 PTFE 薄膜的界面间分布着对应栅网结构的独立和规则排列的气孔,而相邻气孔之间的 FEP 和 PTFE 薄膜则被热黏合在一起。氟聚合物微孔膜系的这种微观结构特征与多孔 PP 膜类似<sup>[14]</sup>。这种规则孔洞的形成是因为当温度介于 FEP 和 PTFE 熔融温度之间时,与金属栅网的网丝接触部分的 FEP 和 PTFE 薄膜在外压力的作用下相互熔融黏合,而网丝之间的区域由于未受到力的作用和由于在 FEP 和 PTFE 薄膜之间残留的一定量气体而形成了微孔结构,进而通过选取不同规格的金属栅网(如调控其目数、丝径、孔形、气孔率等等)及热黏合工艺参数可能实现微孔结构的人工调控。

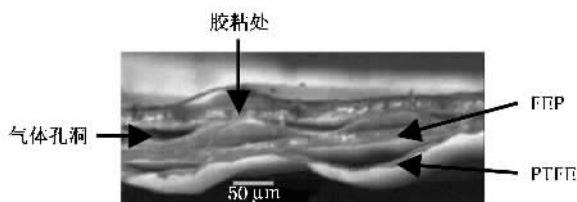


图 3 微孔结构氟聚合物膜的扫描电镜图像

压电功能材料的产业化应用要求材料的压电系数在一定压强范围内必须满足良好的线性关系,它也是评价材料压电性能及其应用可能性的重要指标之一。对压电驻极体而言,材料压电性的压强特性,即材料压电活性的线性度和材料的微观孔洞的结构特点密切相关。基于此,我们首先考察了微孔结构氟聚合物压电驻极体膜压电系数的压强特性。图 4 是具有相同几何参数的两个复合膜样品的实验结果,结果说明它们都表现出高达  $1200 \text{ pC}/\text{N}$  的压电系数

$d_{33}$  和在实验所示的压强范围内随着外加压强的增大其  $d_{33}$  首先上升(在小于  $5 \text{ kPa}$  时)然后趋于平坦。我们的结果还说明:在  $1\text{—}18 \text{ kPa}$  的压强范围内,这类压电驻极体的压电系数  $d_{33}$  的起伏都在 10% 的范围内。氟聚合物复合膜压电效应的这一特征与 PP 压电驻极体膜的压电活性随压强变化的行为类似,这从另一个方面证实了采用上述工艺制备的具有规则孔洞结构的氟聚合物膜也是由许多独立的封闭气孔( cellular 结构)构成,即气孔之间没有因相互贯通而形成大的气隙层,从而避免了由气隙效应引起的随压强增大导致压电系数  $d_{33}$  的急剧衰减现象的发生<sup>[4-6]</sup>。

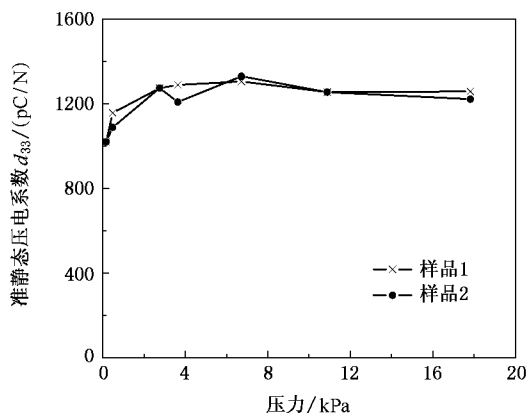


图 4 氟聚合物压电驻极体膜准静态  $d_{33}$  的压强特性

### 3.2. 氟聚合物压电驻极体压电活性的热稳定性

#### 3.2.1. 氟聚合物压电驻极体的等温衰减分析

这种新型的微孔结构的氟聚合物压电驻极体不仅表现出与孔洞 PP 膜强度相当的压电活性(PP 压电驻极体的最高准静态压电系数  $d_{33}$  约为  $1400 \text{ pC}/\text{N}$ <sup>[7]</sup>),而且具有孔洞 PP 无法比拟的优良的热稳定性。对比微孔结构氟聚合物复合膜和孔洞 PP 膜压电活性热稳定性的研究结果(图 5)说明:在  $90^{\circ}\text{C}$  的高温下经过一天的老化,氟聚合物样品的压电系数仅从老化前的  $1289 \text{ pC}/\text{N}$  衰减到  $500 \text{ pC}/\text{N}$ ,约为初值的 40%,而在相同的老化条件下 PP 膜的剩余压电系数  $d_{33}$  则已降至初值( $600 \text{ pC}/\text{N}$ )的 16% 左右,即剩余的压电系数为  $98 \text{ pC}/\text{N}$ 。若在同样的温度下再储存 4 天,氟聚合物复合膜的压电系数  $d_{33}$  被稳定在  $350 \text{ pC}/\text{N}$  左右,而多孔 PP 膜剩余的压电系数  $d_{33}$  仅为  $80 \text{ pC}/\text{N}$  左右。说明氟聚合物复合膜压电活性的热稳定性明显优于多孔 PP 膜。

进而,我们还考察了样品在实施等温衰减前进行的预老化处理对其压电活性热稳定性的影响.图 6 给出了  $d_{33}$  的衰减与样品预老化处理时间的关系曲线.它说明随着预老化时间的延长,氟聚合物压电驻极体  $d_{33}$  的热稳定性逐步增强.例如将  $d_{33}$  初值为 2200 pC/N 的氟聚合物压电驻极体膜进行 46 h 的预老化处理,其剩余  $d_{33}$  约为 1200 pC/N,并表现出高稳定性,例如在相同的温度下储存 110 h,其  $d_{33}$  仅衰减了约 5%.因此,当压电驻极体传感器需要应用在高温环境中时(例如在汽车传感器方面的应用),氟聚合物压电驻极体可能满足它们的要求.

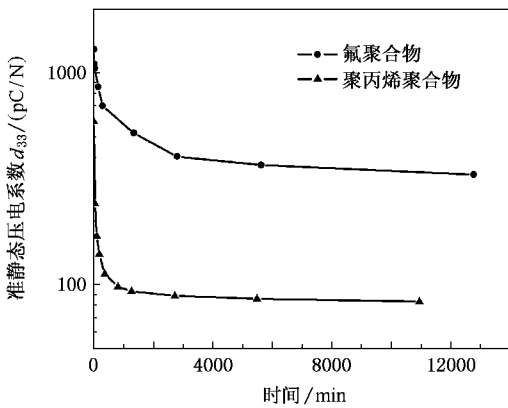


图 5 氟聚合物和 PP 压电驻极体膜准静态  $d_{33}$  在 90°C 时的衰减曲线

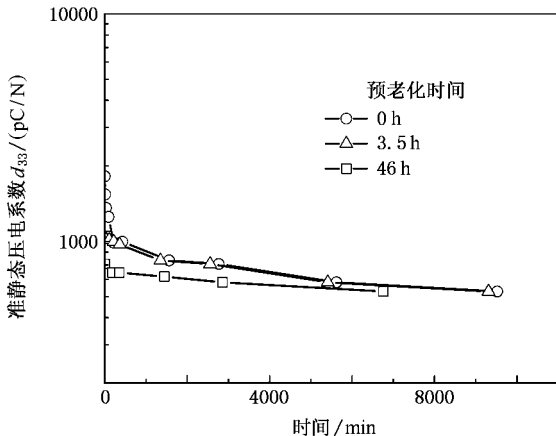


图 6 90°C 的预老化处理对氟聚合物压电驻极体膜热稳定性的影响

### 3.2.2. 氟聚合物压电驻极体高热稳定性的材料结构根源

根据压电驻极体的理论模型(图 7),孔洞压电驻极体的压电系数  $d_{33}$  可表述为<sup>[8]</sup>

$$d_{33} = \frac{\epsilon s}{Y} \frac{s_1 \sum_i s_{2i} \sigma_i}{s_2 (s_1 + \epsilon s_2)^2}, \quad (3)$$

式中  $\epsilon$  为固体电介质材料的相对介电常数; $s_1$ 、 $s_2$  和  $s = s_1 + s_2$  分别为上述介质层、气隙层以及孔洞膜的总厚度;其中  $s_{2i}$  为第  $i$  个气隙层的厚度,因此  $\sum s_{2i} = s_2$ ,而  $\sigma_i$  是第  $i$  层表面的电荷密度,和  $Y$  是孔洞薄膜的杨氏模量.为简化处理,假设各层的  $\sigma_i$  相等并且等于  $\sigma$ ,则(3)式中  $\sum s_{2i} \sigma_i$  等于  $s_2 \sigma$ ,并且(3)式可简化为

$$d_{33} = \frac{\epsilon \sigma}{Y} \frac{1 + (s_2/s_1)}{(1 + \epsilon (s_2/s_1))^2}, \quad (4)$$

由(4)式可见,压电系数  $d_{33}$  的量值不仅与构成微孔结构压电驻极体材料的驻极体性能密切相关(如电荷密度  $\sigma$ ),而且涉及到材料结构特性(如固体介质层和气隙层的厚度)和力学性能(如杨氏模量).进而,压电系数  $d_{33}$  的热稳定性则直接受到电介质材料的电荷储存热稳定性( $\sigma$  的热稳定性)和孔洞膜系的材料结构和力学参数(如  $s$  和  $Y$ )的热稳定性影响.鉴于本文中的样品是在 280°C 高温下通过 FEP 和 PTFE 之间熔融黏合而形成孔洞结构膜,这种膜的黏弹性质和几何结构在 90°C 的实验条件下相当稳定,因此在上述温度条件下  $s_1$ 、 $s_2$  和  $Y$  的变化可以忽略不计.由此,我们导出  $d_{33}$  在 90°C 下  $d_{33}$  与时间  $t$  的函数关系为

$$d_{33}(t) = k \alpha(t), \quad (5)$$

其中  $k = \frac{\epsilon}{Y} \frac{1 + (s_2/s_1)}{(1 + \epsilon (s_2/s_1))^2}$  为一常数.(5)式的结果指出,孔洞结构压电驻极体中的固体电介质层的电荷储存热稳定性决定了该材料压电活性的热稳定性.因此,在上述温区内,PTFE 和 FEP 优异的驻极体热稳定性是氟聚合物压电驻极体  $d_{33}$  高热稳定性的材料结构根源.

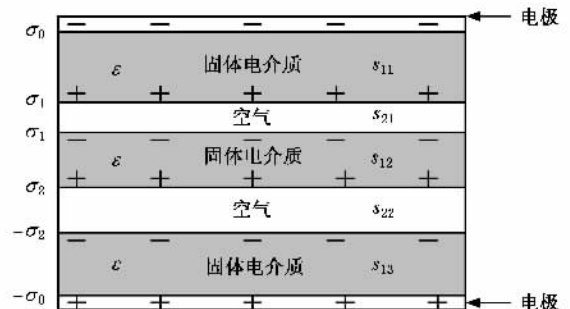


图 7 压电驻极体的理论模型

### 3.3. 氟聚合物压电驻极体中脱阱电荷的运输与复合

热刺激放电 (TSD) 电流谱的测量和分析可能了解驻极体中电荷储存的稳定性以及陷阱电荷在脱阱后的运输和衰减特性. 由于实验样品在电晕充电后已在双面蒸镀了金属电极, 使得沉积在薄膜近表面层的单极性过剩电荷在蒸镀电极的过程消失, 而薄膜内部孔洞因 Paschen 击穿而沉积在孔洞的固体介质与气隙上下两界面的等值异号电荷仍保留在材料体内. 因此, 分析短路 TSD 电流谱可以揭示压电驻极体内部孔洞介质层的上下表面分别沉积两种极性的过剩空间电荷在热激发脱阱后的运输和复合规律. 图 8(a) 和 (b) 分别是氟聚合物压电驻极体的电荷分布示意图和短路 TSD 电流谱. 结果显示, 在图 8 所描述的实验条件下, 所有样品的短路 TSD 电流谱均为正向峰. 对于未经预老化处理的样品除了有一个位于  $140^{\circ}\text{C}$  的主电流峰外, 在  $120^{\circ}\text{C}$  附近还呈现一个明显的峰肩, 而如果样品经  $110^{\circ}\text{C}$  预老化 10 min, 则主电流峰的位置不仅向高温区迁移至  $160^{\circ}\text{C}$  附近, 并且  $120^{\circ}\text{C}$  的峰肩消失, 进而如果在同一温度下延长预老化时间, 则主峰温继续向高温区发生一定

的迁移. 分析图 8 中样品膜在短路 TSD 过程中的电荷分布状态可知, 如果因热激发而脱阱的负电荷和 (或) 正电荷分别向上、下电极迁移, 并最终与电极上感应的异性电荷复合, 则所释放的电荷在短路 TSD 电流谱中应该表现为负电流峰; 如果脱阱电荷沿孔洞介质层的表面迁移, 和与同一孔洞相对孔壁上的异性电荷复合, 则释放的电荷在短路 TSD 电流谱中应表现为正电流峰. 而图 8(b) 中的短路 TSD 电流谱的实验结果应该是上述两种脱阱电荷复合机理的综合体现, 即是两种电荷脱阱后迁移和复合竞争效应的结果. 由于氟聚合物压电驻极体内的空间电荷在受热激发脱阱后在外电路上的热释电流均为正峰, 因此它们的运输途径应该主要是沿着介质层的表面迁移与同一孔洞内的异性电荷复合. 氟聚合物脱阱电荷的运输和复合这一特性与文献 [9] 中报道的多孔 PP 压电驻极体的不同规律可能源于差异颇大的材料性能、孔洞结构, 以及驻极体电场的分布. 比较氟聚合物和多孔 PP 压电驻极体短路 TSD 电流谱的主峰温发现, 氟聚合物的主峰温 ( $140^{\circ}\text{C}$ ) 比文献中报道的多孔 PP 的主峰温 ( $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$ ) 提高了  $30\text{--}50^{\circ}\text{C}$  [9, 10]. 这再次证实了氟聚合物压电驻极体具有比孔洞 PP 压电驻极体更优异的热稳定性.

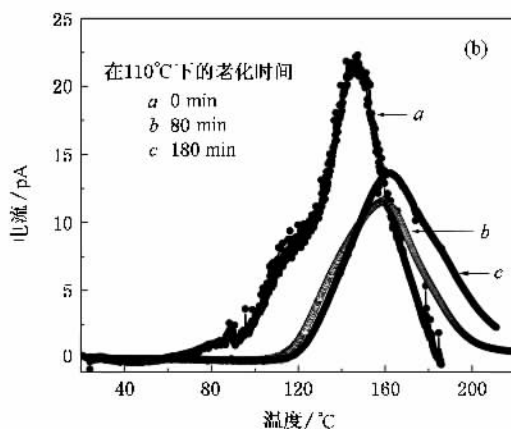
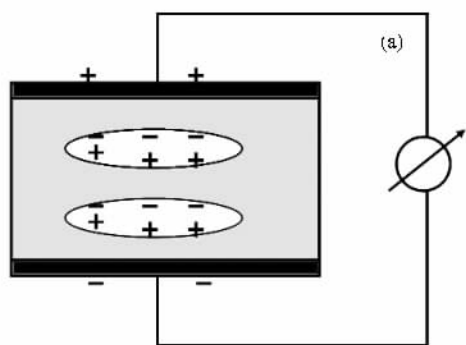


图 8 氟聚合物压电驻极体膜在短路 TSD 电流谱测量中的电荷分布状态示意图及其电流谱图

## 4. 结 论

采用金属栅网调控的热黏合工艺可以制备规则结构的孔洞薄膜. 利用该工艺制备的氟聚合物压电驻极体膜的准静态压电系数  $d_{33}$  可高达  $2200 \text{ pC/N}$ ; 并且压电系数  $d_{33}$  的压强特性在直到  $20 \text{ kPa}$  的压强范围内呈现良好的线性. 与 PP 压电驻极体膜相比

较, 氟聚合物复合膜压电驻极体不但具有更高的压电活性, 而且呈现更优良的热稳定性. 预老化处理可以进一步提高其压电活性的热稳定性. 氟聚合物热稳定性的提高是源于材料微结构的稳定以及基体电介质的优异电荷储存性能. 储存在孔洞上下固体介质壁上的空间电荷在热激发脱阱后, 在驻极体电场的作用下其运输路径主要是沿着固体介质层的表面迁移并与异性电荷复合.

作者感谢德国达姆斯塔特技术大学 Gerhard M. Sessler

教授在论文写作过程中的有益讨论.

- [ 1 ] Lindner M ,Hoislbauer H ,Schdauier R *et al* 2004 *IEEE Trans . Dielectr . Electr . Insul .* **11** 255
- [ 2 ] Hillenbrand J ,Sessler G M 2004 *J . Acoust . Soc . Am .* **116** 3267
- [ 3 ] Bauer S ,Gerhard-Multhaupt R ,Sessler G M 2004 *Physics Today* ( February ) **57** 37
- [ 4 ] Hillenbrand J ,Sessler G M 2004 *IEEE Trans . Dielectr . Electr . Insul .* **11** 72
- [ 5 ] Zhang X ,Hillenbrand J ,Sessler G M 2006 *Appl . Phys . A* **84** 139
- [ 6 ] Xia Z F , Ma S S , Zhu J Q *et al* 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 2075 ( in Chinese ) [ 夏钟福、马珊珊、朱伽倩等 2003 物理学报 **52** 2075 ]
- [ 7 ] Zhang X ,Hillenbrand J ,Sessler G M 2004 *J . Phys . D : Appl . Phys .* **37** 2146
- [ 8 ] Sessler G M ,Hillenbrand J 1999 *Appl . Phys . Lett .* **75** 3405
- [ 9 ] Wang F P , Xia Z F , Zhang X Q *et al* 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 6061 ( in Chinese ) [ 王飞鹏、夏钟福、张晓青等 2007 物理学报 **56** 6061 ]
- [ 10 ] Paajanen M ,Wegener M ,Gerhard-Multhaupt R 2001 *J . Phys . D : Appl . Phys .* **34** 2482

## Piezoelectric properties and charge transport for fluorocarbon polymers with cellular structure \*

Zhang Xiao-Qing<sup>†</sup> Huang Jin-Feng Wang Fei-Peng Xia Zhong-Fu

( Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China )

( Received 22 May 2007 ; revised manuscript received 17 July 2007 )

### Abstract

A new method for preparing piezoelectric polymer with cellular structure ( piezoelectret ) is introduced. Their piezoelectric activity and thermal stability are investigated for the fluorocarbon piezoelectret films produced in this method. The quasistatic piezoelectric  $d_{33}$  coefficients up to 2200 pC/N are obtained for the fluorocarbon piezoelectret films ;  $d_{33}$  coefficients are relatively independent on the applied pressure in the range of 20 kPa ; comparing to polypropylene piezoelectret film the new fluorocarbon films show not only higher values of  $d_{33}$  ,but also much better thermal stability ; Furthermore ,the thermal stability of the fluorocarbon piezoelectret film can be further improved by the process of pre-ageing . The enhanced thermal stability of  $d_{33}$  for such fluorocarbon films is due to the good thermal stability of charges in fluoroethylenepropylene ( FEP ) and polytetrafluoroethylene ( PTFE ) ,and the dimension stability of such cellular structure . The charge recombination is mainly through the drifting of the detrapped charges along the inside surfaces of the cavities when the films are thermally stimulated .

**Keywords :** fluorocarbon polymer , piezoelectret , thermal stability , dynamic characteristics of charge

**PACC :** 7750 , 7755 , 8120 , 7855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50503018 ) , the Shanghai Rising-Star Program ( Grant No. 07QA14056 ) and the Municipal Natural Science Foundation of Shanghai ( Grant No. 05ZR14125 ) .

<sup>†</sup> E-mail : x. zhang@mail. tongji. edu. cn