

# 聚四氟乙烯和氟化乙丙烯共聚物复合膜的压电性\*

张晓青† 黄金峰 王学文 夏钟福

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)  
(2008 年 10 月 9 日收到, 2008 年 11 月 5 日收到修改稿)

以多孔 PTFE 膜为骨架, 而以致密(非多孔)FEP 膜为储电介质层的孔洞结构复合压电驻极体膜的制备方法, 利用正压电效应, 测量了复合膜的准静态压电系数  $d_{33}$ ; 研究了压电系数的热稳定性和复合膜中空间电荷的动态特性, 并通过介电谐振谱的分析, 比较了这类复合膜的准静态和动态压电系数. 结果表明: FEP 和 PTFE 复合膜压电驻极体的准静态压电系数  $d_{33}$  可以达到 300 pC/N. 经 90°C 老化 20 h 后的  $d_{33}$  仍保持在初始值的 40%, 且趋于稳定. 预老化处理是提高这类复合膜压电系数热稳定性的有效手段. 浅能阱电荷受热激发脱阱后主要是沿着固体电介质的表面迁移, 最终与同一孔洞中的异性电荷复合, 而深能阱电荷受激脱阱后则是以穿越固体介质层与相邻孔洞内的异性电荷复合为主. PTFE/FEP 复合膜压电驻极体的动态  $d_{33}$  数值较准静态  $d_{33}$  小, 主要是由于材料的杨氏模量随频率上升而增大引起的.

关键词: 压电驻极体, 压电性, 多孔聚四氟乙烯, 致密氟化乙丙烯共聚物

PACC: 7750, 7755, 8120, 7855

## 1. 引 言

某些以非极性聚合物材料为基体的孔洞结构薄膜经过适当的电极化处理后可能表现突出的压电活性. 由于这类材料同时具有压电材料和驻极体的特点而被命名为压电驻极体或铁电驻极体<sup>[1-3]</sup>. 它们是上世纪 90 年代发展起来的新一类机电传感材料. 压电驻极体的压电性是源于材料内部特殊的孔洞结构和俘获在孔壁表面上相反极性的空间电荷. 这类功能材料不仅具有较高的压电活性<sup>[1-7]</sup>, 而且呈现聚合物的柔顺性, 可大面积成膜、低成本、低介电常数以及与空气和水相匹配的低声阻抗等突出特性, 因此它们在通信、噪声控制、无损检测、医疗、保安、电声设备及军事领域等均具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>, 从而成为驻极体领域内一个新的研究热点. 近年来, 有关这种新型材料的研究主要集中在多孔聚丙烯薄膜(cellular PP)上, 并已实现了一些产业化应用. 但是由于这类薄膜自身热稳定性的限制, 它的工作温度一般不能超过 60°C, 从而限制了其应用范围. 因此, 寻找既具有高热稳定性, 又具有强压电活

性的多孔聚合物薄膜材料已成为压电驻极体研究领域的新课题. 由于压电驻极体的基体是空间电荷驻极体, 因此基体材料自身的电荷热稳定性直接影响到材料压电活性的热稳定性. 本文选用具有高热稳定性的聚四氟乙烯(PTFE)和氟化乙丙烯(FEP)驻极体为基材, 制备出了微孔结构复合压电驻极体膜. 利用正压电效应, 测量了复合膜的准静态压电系数  $d_{33}$ ; 研究了压电系数的热稳定性和复合膜中空间电荷的动态特性, 并通过介电谐振谱的分析, 比较了复合膜的准静态和动态压电系数. 实验结果为这类功能膜用作高热稳定的压电驻极体提供技术和理论上的支持.

## 2. 样品制备和实验方法

### 2.1. 复合膜的制备

样品膜是由杜邦公司提供的厚度为 12.5  $\mu\text{m}$  致密 FEP 薄膜和厚度为 12.5  $\mu\text{m}$  的多孔 PTFE 薄膜. 多孔膜的表面形貌如图 1 中的扫描电镜(SEM)照片所示. 首先将上述两种薄膜交替层叠, 且最外层始终

\* 国家自然科学基金(批准号 50503018 和 50873078)和上海市青年科技启明星计划(批准号 07QA14056)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: x.zhang@mail.tongji.edu.cn

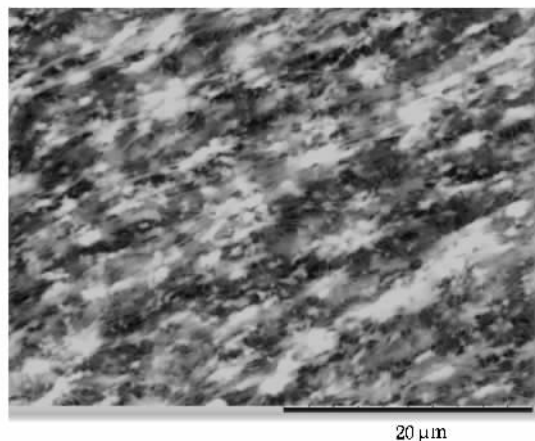


图1 多孔 PTFE 薄膜表面的扫描电镜照片

是致密的 FEP 薄膜,然后在温度  $T_0 = 280^\circ\text{C}$  时施加 10 kPa 的压强将膜系黏合.热压温度  $T_0$  被选定在 FEP 的熔点 ( $260^\circ\text{C}$ ) 以上和 PTFE 熔点 ( $327^\circ\text{C}$ ) 以下的温区内<sup>[4,6]</sup>,是为了使熔融状态下的 FEP 和 PTFE 牢固地黏合在一起,形成孔洞层与致密电介质交替的孔洞结构复合膜.施压的时间则需根据所选择的温度和压力大小确定.在我们的实验条件下,施压时间为 1 h.

利用栅控恒压电晕充电系统在室温下对复合膜进行电极化处理.电晕电极与样品表面距离是 4.2 cm,栅-膜间距 3 mm.电晕电压  $V_p$ -30 kV,栅电压  $V_g$  在 0—10 kV 内可调,充电时间 120 s.此外,部分样品还采用了无栅恒压电晕充电.

在电晕极化过程中(图 2)电荷首先沉积于样品的自由面和近表面.随着沉积电荷密度的增加,膜系孔洞内的电场强度增强.到达临界击穿场强时,气泡中的气体开始电离并产生等量异性电荷,这些电荷在气泡内局域电场的作用下分别向孔洞的上下内表面迁移,最终被俘获在相应孔洞的上下介质层的陷阱中,形成取向的宏观“电偶极子”.由于薄膜内部的气相(气泡)和固相存在巨大的力学性能差异,在外力作用下导致其宏观“电偶极子”相对于薄膜上下表面电极产生位移,诱导出电极上的感应电荷密度的变化,产生压电效应<sup>[8]</sup>.

## 2.2. 复合膜压电性的表征

材料的压电活性主要是通过其压电系数来表征的.本文是通过准静态的方法测量了上述复合膜的压电系数  $d_{33}$ .即对压电复合膜的表面施加一定的静压力(砝码),然后去掉该压力,通过静电计

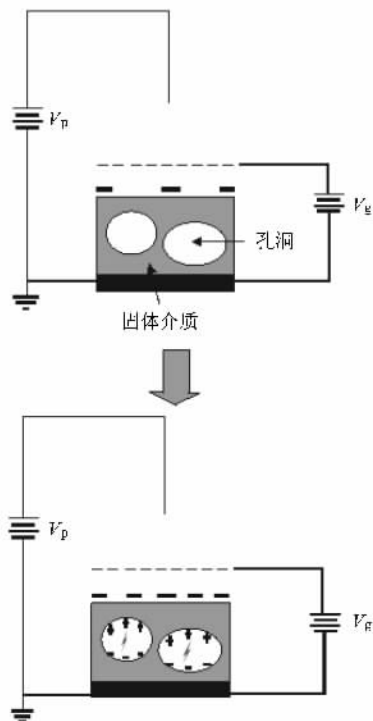


图2 在电晕充电时压电驻极体膜中宏观“电偶极子”建立过程的示意图

(Keithley600B electrometer, USA)检测释压过程中在样品电极上的感应电荷量的变化,通过下式计算出压电系数  $d_{33}$ ,

$$d_{33} = \frac{Q}{F}, \quad (1)$$

其中  $Q$  是样品电极上感应的电荷量,而  $F$  是施加在样品上的机械力.

压电系数  $d_{33}$  等温衰减的考察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.采用短路热刺激放电(TSD)技术来表征复合膜压电系数的热稳定性并考察电荷动态特性.而电流温度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  $200^\circ\text{C}/\text{h}$ .

压电驻极体膜介电谐振谱的测量则是采用高精度阻抗分析仪(4294A, Agilent, Japan),记录薄膜样品在自由振动模式下的复电容随频率变化的谱线.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 复合膜的微观结构

图3为采用上述热压工艺制备的压电驻极体复

合膜的 SEM 断面照片.由图可见该复合膜的多孔 PTFE 层与致密的 FEP 层交替层叠,层间紧密结合.此外用作压电传感器薄膜由于需要在复合膜的上下表面蒸镀金属电极,为了避免金属粒子沿厚度方向上的开放孔洞进入复合膜内部的孔洞层内,引起电荷的损失(甚至因上下电极导通而丧失压电性),复合膜内部的孔洞沿薄膜厚度方向是否封闭就成为该复合膜压电驻极体的工艺关键.由图 3 复合膜断面的 SEM 照片可见:多孔 PTFE 沿厚度方向开放的孔洞经过与致密 FEP 薄膜黏合,已构成了复合膜厚度方向的封闭结构,而复合膜的不透明性表明其为多孔结构.

为了进一步考察复合膜内部孔洞的结构,我们做了如下的酒精渗透试验<sup>[9]</sup>:首先把薄膜折成圆锥状,然后将酒精注入至锥体中一半的位置,经过了 12 h 存放仍然没有观察到酒精渗透现象,说明复合膜在厚度方向上具有良好的封闭性.然而,如果将整个样品全部浸入酒精溶液中仅仅经过 1 h 薄膜呈现完全透明,这是由于酒精进入复合膜的孔洞内,使不透明的薄膜变为透明.上述酒精渗透试验证明了复合膜内部的孔洞沿薄膜厚度方向的封闭性和沿薄膜表面方向呈开放性结构.

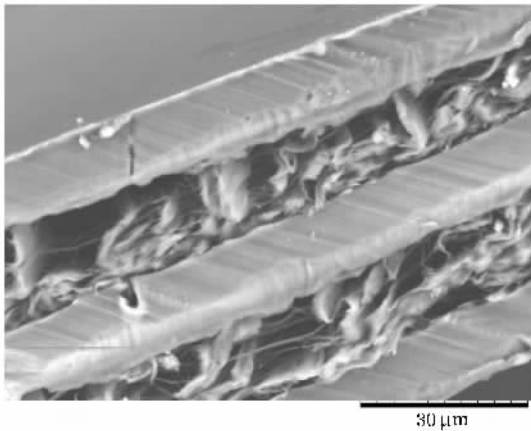


图 3 PTFE/FEP 复合膜断面扫描电镜照片

### 3.2. 栅压对复合膜压电系数 $d_{33}$ 的影响

图 4 是极化栅压  $V_g$  与样品表面电位  $V_s$  及压电系数  $d_{33}$  之间的关系曲线.由图中可见,当  $V_g$  低于 4 kV 时,  $V_s$  与  $V_g$  呈线性关系,但这时的复合膜几乎没有压电性(即  $d_{33} \approx 0$ ).然而当  $V_g$  大于 4 kV 时,随着  $V_g$  的增加,虽然样品的表面电位没有明显的增加,但其对应的压电系数  $d_{33}$  却发生了显著的变化:

当  $V_g$  在 4—5.5 kV 时,  $d_{33}$  随  $V_g$  的增加仅有小幅度的上升;在 5.5—8 kV 区间内,  $d_{33}$  则随  $V_g$  呈指数关系剧增;而在  $V_g$  高于 8 kV 时,压电系数趋于饱和.

根据压电驻极体的理论模型,它们的压电系数  $d_{33}$  可表述为<sup>[10]</sup>

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

式中  $\epsilon_r$  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、气隙层以及复合膜的总厚度;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,  $Y$  是复合膜的杨氏模量.由(2)式可知,压电驻极体的压电系数  $d_{33}$  与俘获在复合膜内孔洞壁上的电荷密度成正比.而从图 4 可见,在  $V_g$  小于 4 kV 时,虽然样品有高的表面电位,由于  $d_{33}$  几乎为零,由此推断在  $V_g$  小于 4 kV 时,复合膜内的孔洞气体因尚未达到阈值击穿电压而未能发生电离,这时的表面电位主要是由沉积在样品表面和近表面的真实电荷所贡献.而由于在测量样品的压电系数时,必需给样品的上下表面分别蒸镀金属电极,由于蒸镀金属电极时的部分金属粒子进入样品的表面和近表面,使存储在该区域的真实电荷迅速消失,这显然是零压电活性的根源.然而,当  $V_g$  增至 4—5.5 kV 时,复合膜孔洞中的空气将发生局部击穿,部分电荷沉积在膜内孔洞层的上下表面,形成宏观电偶极子,从而对其压电系数做出贡献.而当  $V_g$  在 5.5—8 kV 区间,被击穿的孔洞数量急剧增加和孔洞内气体电离效应加强,使得沉积在孔洞层上下表面上的电荷量的急剧上升,表现为压电系数  $d_{33}$  的迅速增加.而在足够高的  $V_g$  时,当沉积电荷密度达到饱和,压电系数  $d_{33}$  将不再随栅电压而变化<sup>[11]</sup>.

### 3.3. 复合膜压电驻极体压电系数 $d_{33}$ 的热稳定性

对许多实际应用,传感器被要求工作在高温环境中,在这种情况下不仅要求材料具有较高的压电活性,而且要求其压电活性具有良好的热稳定性.采用文中热压工艺制备的 PTFE/FEP 复合膜表现出了比 PP 压电驻极体好得多的热稳定性.图 5 为 PTFE/FEP 复合膜在不同老化温度下压电系数  $d_{33}$  的等温衰减曲线及 PP 压电驻极体  $d_{33}$  在 90℃ 下的衰减曲线.结果显示:在室温环境下,样品经过 20 h 的存

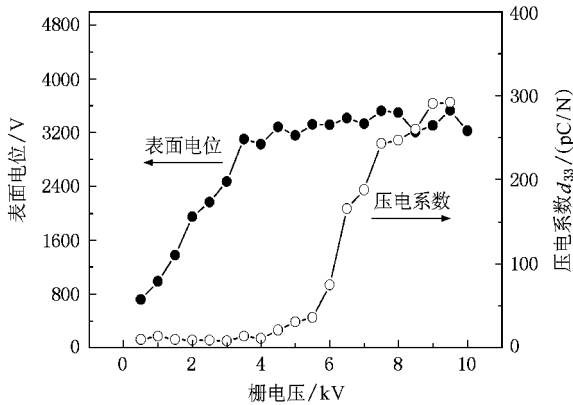


图4 PTFE/FEP复合膜表面电位、压电系数 $d_{33}$ 与栅压的关系

储,复合膜样品的 $d_{33}$ 几乎没有变化(其值仍保持在初始值的95%以上);如果将样品放置在 $90^{\circ}\text{C}$ 环境中时, $d_{33}$ 仍然保持了初始值的40%.而PP膜在相同的条件下其压电系数仅为初值的17%(图5).

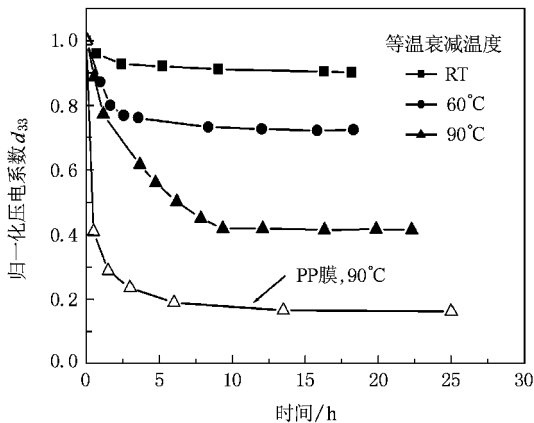


图5 PTFE/FEP复合膜和PP膜在不同老化温度下压电系数 $d_{33}$ 的等温衰减曲线

适当条件下的高温预老化处理是提高驻极体热稳定性的有效途径<sup>[12,13]</sup>.这是因为俘获在不同深度能阱内的驻极体电荷在受到热刺激后,浅阱内的电荷在获得足够的能量后脱阱,在驻极体电场的作用下这些自由电荷在迁移的过程中可能被更深的能阱俘获而成为更稳定的深阱电荷.但是,同时部分脱阱电荷在迁移途中可能与异号电荷复合,导致电荷密度的下降.对于空间电荷驻极体,由于它们的电荷稳定性决定了材料压电活性的热稳定性,因此用预老化处理可能进一步改善PTFE/FEP复合膜压电系数的热稳定性.图6给出了经预老化处理(预老化温度 $120^{\circ}\text{C}$ ,预老化时间5h)样品的压电系数 $d_{33}$ 在 $90^{\circ}\text{C}$ 下的等温衰减曲线.结果表明,经25h后,其压电系

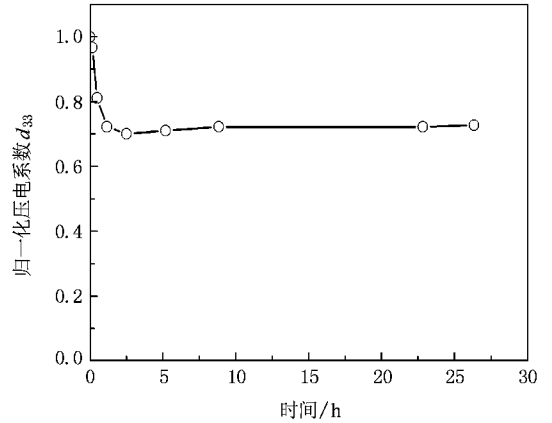


图6 经过预老化处理后PTFE/FEP复合膜压电系数 $d_{33}$ 在 $90^{\circ}\text{C}$ 下的等温衰减曲线(初始 $d_{33} = 230 \text{ pC/N}$ )

数 $d_{33}$ 仍保持为初始值的75%.显然和未预老化处理的样品(图5)相比,其热稳定性有了显著的提高.

对于这类孔洞结构的FEP/PTFE复合膜,致密的FEP是主要的储电介质层.因此,复合膜系的电荷的稳定性主要取决于FEP的驻极体热稳定性.显然,储存在复合膜内孔洞上下表面异号电荷中的任一种电荷的衰减都会导致复合膜内的电荷密度降低,使得复合膜的压电系数的下降.由于经常温充电后FEP内驻极体正电荷的大部分均处于热稳定性较差的浅能阱中<sup>[14]</sup>,在热老化初期压电系数 $d_{33}$ 急剧减小显然是因为储存在FEP中的正电荷的大量脱阱的结果.随着老化时间的延长,主要由深阱电荷组成的剩余极化随老化时间的延长将不会发生明显变化,因此它们的压电系数 $d_{33}$ 也趋于稳定.显然,FEP薄膜优异的驻极体热稳定性是PTFE/FEP复合膜的 $d_{33}$ 高热稳定性的根本原因.

### 3.4. 复合膜压电驻极体中电荷的动态特性

TSD电流谱的测量和分析是研究驻极体宏观规律和微观性能的基本手段之一<sup>[12,13]</sup>.由于在电晕充电后样品的两面已蒸镀了金属电极,使得沉积在薄膜的表面和近表面层的单极性过剩电荷在蒸镀电极的过程中消失,而薄膜内部因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然保留在材料的陷阱内,所以,短路TSD电流谱的分析可能用来揭示压电驻极体内部孔洞介质层的上下表面所沉积两种极性的过剩空间电荷在热激发脱阱后的输运和复合规律<sup>[15]</sup>.图7是在短路TSD实验过程中PTFE/FEP复合膜压电驻极体的电荷分布

和电路示意图.由电荷的分布状态可知:如果脱阱的正负电荷沿孔洞介质壁的表面迁移并与同一孔洞壁上的异性电荷复合,则释放的电荷在短路 TSD 电流谱中表现为正电流,脱阱正电荷的迁移途径如图 7 中的箭头 1 所示;如果因热激发而脱阱的负电荷和(或)正电荷是在内电场的作用下分别穿越固体电介质层向上、下电极方向迁移,并最终与相邻孔洞壁表面上的异性电荷复合(或者与电极上的感应的异性电荷复合),则在短路 TSD 电流实验中表现为负电流,它们的迁移途径如箭头 2 所示.由于实验过程中无法将上述两种机理引起的正负电流贡献分开来,所以,外电路检测到的短路 TSD 电流实际上是两种复合效应机理的叠加.

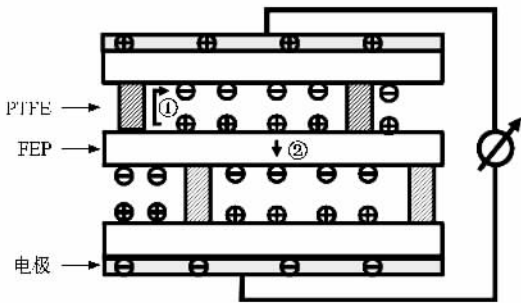


图 7 PTFE/FEP 复合膜压电驻极体中的电荷运输模型

图 8 分别给出了 PTFE/FEP 复合膜和 PP 膜两类压电驻极体的短路 TSD 电流谱.结果显示,复合膜样品的短路 TSD 电流谱是峰温位于 125℃ 的正电流峰和峰温位于 210℃ 附近的负电流峰构成的.曲线说明:在 125℃ 峰位处对应的脱阱电荷的运输途径主要是沿着孔洞上下介质层的表面迁移,并最终与同一孔洞内的异性电荷复合;而在 210℃ 附近对应的深能阱空间电荷受激发脱阱后的运输途径则主要是穿越固体介质层与相邻孔洞内的异性电荷复合,沿着介质层的表面迁移与同一孔洞内的异性电荷复合.这一迁移特性与多孔 PP<sup>[7]</sup>及辐照交联 PP<sup>[16]</sup>压电驻极体的不同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.比较图 8 中两类压电驻极体的短路 TSD 电流谱发现,PTFE/FEP 复合膜压电驻极体具有比孔洞 PP 压电驻极体好得多的热稳定性.例如复合膜的电流谱中含有 210℃ 高温峰,而 PP 膜在 165℃ 时材料就已经开始融化.

### 3.5. 复合膜压电驻极体的介电谐振谱

若只考虑样品以纵向伸缩(thickness extension,

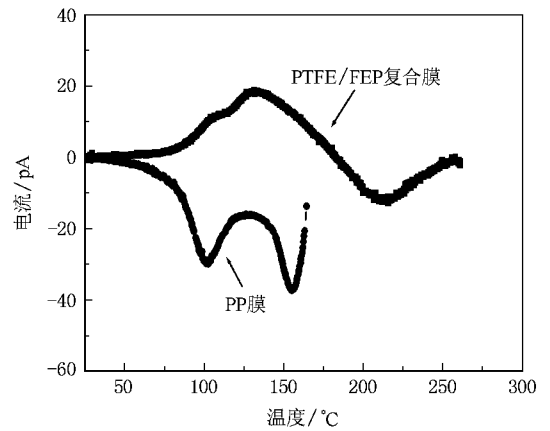


图 8 PTFE/FEP 复合膜和 PP 膜压电驻极体的短路 TSD 电流谱

TE)模式的谐振,在压电谐振频率附近,压电薄膜的介电谐振谱可表示为<sup>[17-20]</sup>

$$\alpha(\omega) = \frac{C_0}{1 - k_t^2 \frac{\tan(\omega/4f_a)}{\omega/4f_a}} - iC_{\text{loss}}, \quad (3)$$

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{s}, \quad (4)$$

这里的  $C(\omega)$  为随频率变化的压电薄膜电容的实部,  $C_0$  为其静态电容( $\epsilon_0$  真空介电常数,  $\epsilon_r$  薄膜的相对介电常数,  $A$  电极的有效面积,  $s$  薄膜厚度),而  $k_t$ ,  $f_a$  和  $C_{\text{loss}}$  则分别表示压电薄膜的机电耦合系数, TE 模式下反谐振频率和恒定的介电损耗.

如果待测样品处于不同的力学状态,可能得到不同的谐振频率.例如在自由振动时,即振动部分不受外力箝制,则  $f_a$  和弹性模量  $Y$ 、材料密度  $\rho$  及厚度  $s$  的关系为

$$f_a = \frac{1}{2s} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \quad (5)$$

式中的  $k_t$  和压电  $d_{33}$  系数、 $Y$  及  $\epsilon_r$  间的关系可由下式确定:

$$k_t = d_{33} \sqrt{\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r}}. \quad (6)$$

对聚合物材料,由于其损耗较大,为了获得准确的数据,我们采用了最小二乘法对(3)式进行拟合<sup>[20]</sup>,由此求得  $f_a$ ,  $k_t$ ,  $C_0$  和  $C_{\text{loss}}$  各量值.本文中样品薄膜为自由振动模式,因此,通过(5)和(6)式即可进一步确定 PTFE/FEP 复合膜压电驻极体的  $Y$  和  $d_{33}$ .

图 9 是一个由两层致密 FEP 和一层多孔 PTFE 构成三层复合膜压电驻极体介电谱的测量结果,而

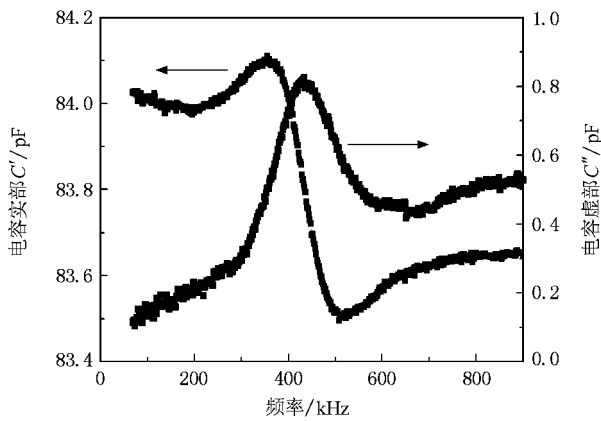


图9 PTFE/FEP复合膜压电驻极体的介电谱

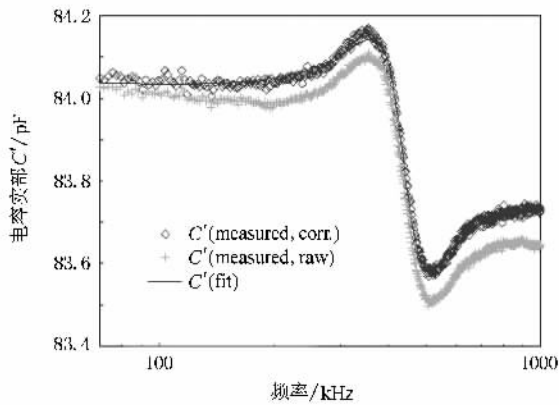


图10 PTFE/FEP复合膜压电驻极体的电容实部测量曲线及拟合曲线

图10则分别是电容实部的测量结果及其最小二乘法拟合的相应曲线.从图中可见,PTFE/FEP复合膜的谐振频率为430 kHz,而通过最小二乘法拟合得到的材料杨氏模量 $Y$ 和动态 $d_{33}$ 分别为2.45 MPa和113 pC/N.与准静态方法得到的 $d_{33}$ 相比较,显然由介电谐振谱确定的动态 $d_{33}$ 数值较小,这是由于材料的杨氏模量随频率的上升而增强的缘故.

## 4. 结 论

通过热压工艺,制备出了以多孔PTFE为骨架,和以致密FEP为基本储电层的微孔结构复合压电驻极体膜.这种热压复合膜具有工艺简单、热稳定性高、薄膜表面平整、适合大规模工业化生产等优点.这类复合膜压电驻极体的准静态压电系数 $d_{33}$ 可达到300 pC/N.在90℃下老化25 h后的 $d_{33}$ 仍保持在初值的40%且趋于稳定.预老化处理是提高复合膜压电系数热稳定性的有效手段.浅能阱电荷受热激发脱阱后主要是沿着位于孔洞两边的固体电介质的表面迁移,并与同一孔洞中的异性电荷复合,而深能阱电荷脱阱后则以穿越固体介质层,与相邻孔洞内的异性电荷复合为主.PTFE/FEP复合膜压电驻极体的动态 $d_{33}$ 数值较准静态 $d_{33}$ 小,主要是由于材料的杨氏模量随频率上升而增强引起的.

- [1] Bauer S, Gerhard-Multhaupt R, Sessler G M 2004 *Phys. Today* **57** (2) 37
- [2] Gerhard-Multhaupt R 2002 *IEEE Trans. Dielectr. Insul.* **9** 850
- [3] Bauer S 2006 *IEEE Trans. Dielectr. Insul.* **13** 953
- [4] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M. 2006 *Appl. Phys. A* **84** 139
- [5] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M. 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2146
- [6] Zhang X Q, Huang J F, Wang F P *et al* 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1902 (in Chinese) [ 张晓青、黄金峰、王飞鹏等 2008 物理学报 **57** 1902 ]
- [7] 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 ]
- [8] Wang X W, Zhang X Q, Huang J F *et al* 2008 *Piezoelectrics & Acoustooptics Suppl.* No.1 **60** 223 (in Chinese) [ 王学文、张晓青、黄金峰等 2008 压电与声光 增刊1 **60** 223 ]
- [9] Huang J, Zhang X, Xia Z *et al* 2007 *J. Appl. Phys.* **103** 084111
- [10] Sessler G M, Hillenbrand J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3405
- [11] Zhang P F, Xia Z F, Qiu X L *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0904 (in Chinese) [ 张鹏峰、夏钟福、邱勋林等 2006 物理学报 **55** 0904 ]
- [12] Sessler G M 1987 *Electrets* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag)
- [13] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [ 夏钟福 2001 驻极体 (北京: 科学出版社) ]
- [14] Von Seggern H, West J E 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2754
- [15] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 054114
- [16] Zhang X, Huang J, Chen J *et al* 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 182901
- [17] Nicolson A M 1919 *AIEE Transactions* **38** 1467
- [18] Cady W G 1922 *Phys. Rev. Lett.* **19** 1
- [19] Ohigashi H 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 949
- [20] Mellinger A 2003 *IEEE Trans. Dielectr. Insul.* **10** 842

# Piezoelectricity of laminated polymer films made of nonporous fluoroethylene and porous polytetrafluoroethylene layers<sup>\*</sup>

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

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

(Received 9 October 2008; revised manuscript received 5 November 2008)

## Abstract

The piezoelectrets made of porous polytetrafluoroethylene (PTFE) films and nonporous fluoroethylene propylene (FEP) films are prepared by using a hot-pressing method. The quasi-static piezoelectric  $d_{33}$ -coefficients of such piezoelectret films are measured. The thermal stability of  $d_{33}$ -coefficients and dynamic characteristics of charges in the piezoelectret films are investigated. The dynamic  $d_{33}$ -coefficients are obtained by analyzing the dielectric resonance spectra of the piezoelectret films. The results show that the piezoelectric  $d_{33}$ -coefficients up to 300 pC/N are achieved for the laminated PTFE/FEP films. The  $d_{33}$  value retains 40% of the initial value when the sample was annealed at the temperature of 90°C for 20 h. Pre-ageing is an effective way to further improve the thermal stability of  $d_{33}$ -coefficients. The dominant drift path of the detrapped charges in the shallow traps is most likely along the surface of the PTFE fibers, while charge drift through the solid layer of FEP is possibly prevailing for the charges in the deeper traps. The  $d_{33}$  value determined from the dielectric resonance spectrum is smaller than the quasi-static  $d_{33}$  value, which is mainly due to the enhanced Young's modulus with the increase of frequency.

**Keywords** : piezoelectret, piezoelectricity, porous polytetrafluoroethylene, fluoroethylene propylene

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

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand Nos. 50503018 and 50873078) and the Shanghai Rising-Star Program (Grand No. 07QA14056).

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