

# 聚四氟乙烯多孔膜的压电活性及其稳定性 \*

夏钟福<sup>1)</sup> 马珊珊<sup>1)</sup> 朱伽倩<sup>1)</sup> 邱勋林<sup>1)</sup> 张治文<sup>1)</sup>

Reimund Gerhard-Multhaupt<sup>2)</sup> Wolfgang Kuenstler<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092 )

<sup>2)</sup>( 德国 Potsdam 大学物理系 Potsdam D-14469 )

( 2002 年 6 月 1 日收到 2002 年 12 月 13 日收到修改稿 )

研究了经单向机械拉伸形成的非极性空间电荷型薄膜驻极体聚四氟乙烯( PTFE )多孔膜的压电性. 讨论了由 PTFE 多孔膜和非多孔的聚合物薄膜( PTFE 聚酰亚胺 PI , 氟化乙丙烯共聚物 FEP 和聚三氟氯乙烯 PCTFE )组成的双层膜的突出压电活性. 初步研究结果指出: 在优化的极化条件下形成的上述双层压电膜以外电极测量的准静态压电  $d_{33}$  常数可达 186 pC/N , 这个数值与压电陶瓷锆钛酸铅 PZT 的相应常数接近, 而比铁电聚合物聚偏氟乙烯( PVDF )的相应常数约高出一个数量级. 还研究了这类柔性多孔膜压电性的突出的热稳定性, 考察了充电参数如充电时间、充电温度和电晕电场等及储存的电荷密度对这类双层膜的压电活性的影响. 充电参数对压电性的影响还借助于电荷动力学规律和材料性质进行了解释.

关键词: 聚四氟乙烯多孔膜, 压电性, 空间电荷驻极体, 充电参数, 压电活性的热稳定性

PACC : 7760 , 7730 , 7220J

## 1. 引 言

迄今为止, 具有商业价值和表现强压电效应的主要压电传感材料有单晶材料如钛酸钡( BT )多晶陶瓷如锆钛酸铅( PZT )以及无机弛豫型钙钛矿单晶铌锆酸铅-钛酸铅( PZN/PT )等无机材料<sup>[1,2]</sup>. 但是, 由于这些材料质脆易损、难以形成柔性膜、高电容率及高声阻抗( 比人体及水高出约一个数量级 )而限制了它们的应用. 铁电聚合物聚偏氟乙烯( polyvinylidene fluoride , PVDF )及其共聚物虽然具有柔性、薄膜型、低电容率和低声阻抗等优点并已研发出成百种功能元器件, 但由于它们的使用温度较低( 80℃ 时已出现明显的退极化 )和较低的压电活性(  $d_{33}$  约为 15 pC/N 和  $d_{31}$  约为 28 pC/N )导致器件的较低灵敏度, 也限制了它们的应用. 自从第 10 届国际驻极体会议以来, 由于与功能陶瓷及铁电聚合物相比综合性能具有明显的竞争优势, 因此国际驻极体界对以聚丙烯 PP 蜂窝膜( polypropylene cellular film )和聚四氟乙烯( PTFE )多孔膜为代表的这类新结构的空间电荷型压电

聚合物驻极体倾注了更多的关注并开展了较系统的研究. 由于这类材料组合了压电陶瓷和铁电聚合物的优势, 即既具有与压电陶瓷相近的压电活性( 如 PP 蜂窝膜和 PTFE 多孔膜<sup>[3-5]</sup> )突出的耐温性( 如 PTFE 多孔膜<sup>[6]</sup> ), 又具有铁电聚合物的柔顺性、低电容率、高电荷稳定性及与水和人体良好的声阻抗匹配, 从而在近年来迅速发展成一类非极性空间电荷型的驻极体新结构压电材料, 并已成为具有重要商业应用前景的高压电活性有机压电传感芯片材料.

本文作者于 1996 年就开展对 PTFE 多孔膜驻极体行为的研究, 并于 1997 年 10 月首次报道了它的突出电荷储存能力<sup>[7]</sup>, 引起了许多同行和 3M 公司的关注. 1998 年和 2001 年我校波耳固体物理研究所与德国 Fraunhofer 应用聚合物研究所及德国 Darmstadt 技术大学和 Potsdam 大学分别建立了两项中德驻极体合作项目, 开展对 PTFE 多孔膜的电荷储存机理及应用的研究. 1999 年 9 月在第 10 届国际驻极体会议上, 本文作者与德国 Gerhard-Multhaupt 的两个关于该多孔膜的储电性及压电行为初研成果的报告<sup>[8,9]</sup>引起了较大的反响. 本文就是在上述背景下我

\* 国家自然科学基金( 批准号 50073016 )和德国大众汽车基金会( 批准号 1/77365 )资助的课题.

们实验室研究结果的报道.

## 2. 样品的制备和实验技术

### 2.1. 样品的制备和充电

根据本课题对材料微结构参数的特殊要求,由上海塑料研究所制备的 PTFE 多孔膜被用作为单层压电传感膜或作为双层压电膜系中的储电“柔”性层.这种膜的孔度约为 70%,孔径为 5—10  $\mu\text{m}$ ,膜厚分别约 35 和 60  $\mu\text{m}$ .它是用 PTFE 树脂通过在受控温度下经单向机械拉伸形成.为了避免成膜中薄膜的龟裂,树脂以 100# 汽油混合并被挤压成棒状,再在适当的高温下经不同的转速多次碾压单向拉伸成膜.本文中的所有样品均取自同一卷膜材,以确保材料在微观结构上具有相近的形貌特征和物性.样品或者被单面蒸镀 100 nm 厚的铝电极,或者双面裸露.膜厚为 25  $\mu\text{m}$  的非多孔 PTFE 膜(Teflon PTFE, Dilectrix DF 100, Du Pont Co.)25  $\mu\text{m}$  厚的非多孔聚酰亚胺膜(polyimide, PI, Kapton H<sup>®</sup>, Du Pont Co.),25  $\mu\text{m}$  厚的非多孔氟化乙丙烯共聚物,或称四氟乙烯六氟丙烯共聚物(tetrafluoroethylene-hexa-fluoropropylene, FEP, Type A, Du Pont Co.)及非多孔的聚三氟氯乙烯(polychlorotrifluoroethylene, Aclar PCTFE, Allied Chemical Corp.)膜分别用作双层压电膜系中的“刚”性层.

样品在常温或高温下经栅控恒压电晕充电(栅压  $V_G$  取值  $\pm 400$ — $\pm 3500$  V, 针-栅电压为  $\pm 8000$  V),或无栅电晕充电(点电晕电压  $V_p$  为  $\pm 7000$ — $\pm 13000$  V),充电时间 10 min—5 h.充电后的样品利用补偿法以表面电位计(electrostatic voltmeter, Monroe Electronics, Isoprobe<sup>®</sup>, Model 244, USA)测定等效表面电位,并计算出初始等效面电荷密度  $\sigma$ .开路热刺激放电(thermally stimulated discharge, TSD)电流谱,是在一个带程序控温系统的烘箱内(Model S17, Germany; Keithley 614, USA)以 3°C/min 的线性升温率从室温升至 320°C.

在不同条件下,样品内电荷层的平均电荷重心  $\bar{r}$  沿样品厚度的迁移规律通过热脉冲技术进行检测(热脉冲测试系统为 THU-01, Germany<sup>[10]</sup>).首先用周期为 80  $\mu\text{s}$  激光脉冲(或通常光脉冲)对样品的镀铝面辐照,使样品受热形成热膨胀和相对电容率  $\epsilon$  的变化.受热区的电荷层对未受热区电荷层的空间

位移导致测量系统外电压的变化,其结果相对于样品背电极的平均电荷重心  $\bar{r}$  由公式<sup>[10]</sup>

$$\begin{aligned}\bar{r} &= \frac{\int_0^s x_i \rho(x) dx}{\int_0^s \rho(x) dx} \\ &= \frac{s [\Delta V(t \gg \tau)]}{\Delta V(t_0 = 0)}\end{aligned}\quad (1)$$

确定.(1)式中  $s$  为样品厚度,  $\rho(x)$  为沿样品厚度呈分布函数的空间电荷密度,  $\tau$  为热扩散时间常数.

### 2.2. 准静态压电系数的测量

根据压电方程,具有压电活性的功能电介质材料的压电应变常数可表示为<sup>[11]</sup>

$$d_{mj} = \left( \frac{\partial D_m}{\partial X_j} \right)_{E,T} = \left( \frac{\partial x_j}{\partial E_m} \right)_{X,T}, \quad (2)$$

式中  $D$  和  $x$  分别表示电位移矢量和应变的分量,  $E$  和  $X$  则分别代表样品的电场强度和样品的应力分量,  $T$  表示温度.由于本实验中仅涉及到沿直角坐标系  $Z$  轴方向的纵向压电应变常数  $d_{33}$ ,故公式可改写成

$$d_{33} = \left( \frac{\partial D_3}{\partial X_3} \right)_{E,T} = \left( \frac{\partial x_3}{\partial E_3} \right)_{X,T}. \quad (3)$$

压电应变常数的单位为 C/N(或 m/V).

在本文研究工作中所使用的 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测试仪(中国科学院声学研究所提供)的测试条件下(2)式可简化为

$$d_{33} = (Q/A)(F/A) = Q/F = CV/F, \quad (4)$$

式中  $A$  为样品的受力( $F$ )面积,  $Q$  为样品内的电荷,  $V$  为样品两边的电位差.为满足在测量  $d_{33}$  时维持恒定的边界条件(4)式中的  $C$  为其量值比样品的电容量大得多的并联电容.

实验中所使用的准静态压电常数测试仪,是由两根多芯电缆将测量头与电子仪器本体连接组成.测量头内包括一个电磁驱动器,当由它所产生的低频交变力加至内部的比较试样上后,由于两个试样在机械上相互串联,从而确保二者所受的应变力相等.当仪器本体对测量头的力驱动器提供一个驱动信号,并对测量头上的输出信号进行处理后,直接将  $d_{33}$  量值及极性显示在数字屏上.由于测量中利用准静态法测定  $d_{33}$  系数,其测定值比传统的静态法可获得更精确可靠的实验结果.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 空间电荷型 PTFE 多孔膜驻极体的压电活性

对仅含空间电荷的非极性驻极体材料在受外力或受热作用后,只要材料产生的是均匀应变,则空间电荷就不能对压电响应作出贡献。如果材料性质或应变是非均匀的(例如被非均匀压缩或膨胀),必将引起相对于薄膜的两个面电极上由于非均匀形变而引起空间电荷层的位移。这种位移在外电路上将诱导出由于电极上感应电荷的变化  $\Delta\sigma$  所形成的短

路电流或开路电压。

鉴于本文中使用了其孔度高达 70% 的 PTFE 多孔膜具有质轻和突出的力学柔顺性特点,使它可能在相同的外力作用下,表现出比非多孔的柔性铁电聚合物和刚性的压电陶瓷有更高的相对应变量,从而引起了高压电活性。我们的初步研究结果指出,对单层 PTFE 多孔膜,以外电极系统测量出的压电常数  $d_{33}$  可达 103.8 pC/N,而以多孔 PTFE 薄膜作为“柔”性层的双层压电膜的  $d_{33}$  已高达 186.0 pC/N(见表 1),这比 PVDF 相应值约高一个数量级,而和优异的压电陶瓷材料 PZT 的压电常数相近。

表 1 部分聚合物压电薄膜材料的压电  $d_{33}$  常数及极化参数表

压电膜	点电晕电压/kV	栅压/kV	充电时间/min	充电温度/℃	$d_{33}^m$ /pC·N <sup>-1</sup>
多孔 PTFE/Teflon PTFE	-11.5	-3.5	30	200	-186.0
多孔 PTFE/PI Kapton	-13.0	无栅	30	150	-130.2
多孔 PTFE/Teflon FEP	-11.5	无栅	30	150	-74.8
多孔 PTFE/Aclar PCTFE	-13.0	-3.5	30	120	-123.0
多孔 PTFE 单层膜	-13.0	无栅	30	150	-103.8
PVDF( Solef <sup>®</sup> Co. )					-19.0

我们已经知道,如果从微观结构考虑,材料的压电活性依赖于晶体结构的非对称性;偶极子或畴结构的有序排列,或者在材料内存在的过剩空间电荷的积累效应。因此上述不同类型电荷的有序取向和分布及储存的稳定性是材料压电活性的基础。PTFE 是一种久负盛名的长寿命的空间电荷驻极体材料。例如,在各自最佳充电温度下,经恒压电晕充电后的样品,再经开路 TSD 实验至 230℃ 时的剩余面电荷密度,Teflon PTFE 仍保留充电后初值的 94%,Teflon FEP 只剩不到初值的一半,而 Aclar PCTFE 仅当 TSD 至 140℃ 时就已衰减到初值的 31%<sup>[12]</sup>。我们的实验结果还指出,与上述三种最优异的氟聚合物驻极体相比,PTFE 多孔膜显示出更好的电荷储存能力。利用等温退极化程序计算所得结果说明,经正负充电的 PTFE 多孔膜的电荷储存寿命,比相应极性充电的非多孔 PTFE(Teflon PTFE)和 Teflon FEP 分别约长 3 倍和 10 倍<sup>[8]</sup>。优异的电荷储存稳定性,尤其是在高温下的电荷储存能力,决定了用这类多孔薄膜材料研制的压电传感膜长的使用寿命<sup>[7,8,13]</sup>。

#### 3.2. 空间电荷型多孔/非多孔双层薄膜驻极体的压电活性<sup>[4,9,14]</sup>

对界面上含有横向均匀分布、电荷密度为  $\sigma$  的双层储电薄膜系统,如果其上、下两层分别由具有不同的力学性能的“柔”性层(膜厚  $s_1$ ,电容率  $\epsilon_1$  和弹性刚度  $c_1$ )和“刚”性层(厚度  $s_2$ ,电容率  $\epsilon_2$  和弹性刚度  $c_2$ )组成。当驻极体薄膜两面已蒸镀金属电极或双面裸露并与外电极紧密接触时,则在电极上的感应电荷密度为<sup>[11]</sup>

$$\sigma_s = \frac{-\sigma}{1 + \frac{\epsilon_1 s_2}{\epsilon_2 s_1}} = \frac{-Q}{A \left( 1 + \frac{\epsilon_1 s_2}{\epsilon_2 s_1} \right)}. \quad (5)$$

如果在垂直于膜面的单位面积上施加力  $P = F/A$ ,由于形变引起该系统上、下层的厚度分别减小了  $\Delta s_1$  和  $\Delta s_2$ ,则在材料的弹性限度内,应力和应变的变化服从

$$\frac{\Delta s_1}{s_1} - \frac{\Delta s_2}{s_2} = \frac{F}{A} \left( \frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} \right). \quad (6)$$

依据(3)(4)和(6)式,由外力作用引起面电荷密度变化而形成的压电应变常数  $d_{33}$  可由下式<sup>[15]</sup>表示:

$$d_{33} = \sigma \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 s_1 s_2}{(\epsilon_2 s_1 + \epsilon_1 s_2)^3} \left( \frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} \right). \quad (7)$$

由于本实验中由多孔 PTFE 和 Teflon PTFE 组成的双层薄膜材料是具有相同的分子结构,因此(7)式括号中的差值在我们所涉及的频区及温区内可处理为常数<sup>[4,14]</sup>。(7)式说明,只有当上述的双层膜中存在着力学性质(如弹性顺度  $s = \frac{1}{c}$ )的非均匀性时,才能呈现压电效应。(7)式还说明,压电常数  $d_{33}$  与双层膜系中的储存电荷密度呈线性相关。在本实验中,通过利用热脉冲技术测定热处理过程中平均电荷重心  $\bar{r}$  迁移规律说明,由于在不同的充电参数下(尤其是在不同温度下)经常温恒压电晕充电后,再经不同温度热处理的 PTFE 多孔膜和 Teflon PTFE,其平均电荷重心  $\bar{r}$  始终位于样品的自由面附近。如图 1 所示,在室温至 300°C 的充电温区内,随着充电温度的上升,  $\bar{r}$  向体内的相对迁移量约占厚度的 5%,即在整个处理温区内  $\bar{r}$  可近似地看作常数。根据公式<sup>[11]</sup>

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon V_s}{\bar{r}}, \quad (8)$$

由于  $\sigma$  和等效表面电位  $V_s$  的线性相关,从而在描述上述双层膜的压电活性  $d_{33}$  随  $\sigma$  的变化关系时可能利用直接测量量  $V_s$  来代替  $\sigma$ 。(8)式中的  $\bar{r}$  是相对于样品背电极的平均电荷重心。因此,从图 2 的  $d_{33}$ - $V_s$  响应曲线的结果说明,在相当大范围内(当双层膜的膜厚为 60  $\mu\text{m}$  时,经受控高温充电后,  $V_s = 0$ —1500 V 对应的  $\sigma = 0$ — $4.0 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ ),其  $d_{33}$  基本上正比于双层膜系统中储存的电荷密度。然而当电荷密度十分高时,由于充电后的各单层膜在系统组合时可能发生局部放电以及多孔膜内部分孔洞的气隙击穿效应,或在双层膜一体化充电时,可能在界面处或孔隙间产生局部放电现象,从而导致  $d_{33}$  的下降(曲线 BC 段)。

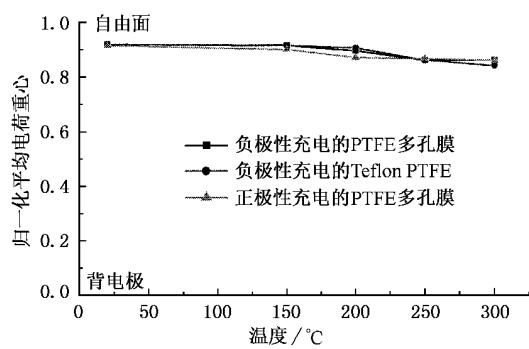


图 1 PTFE 多孔膜和 Teflon PTFE 薄膜驻极体的平均电荷重心  $\bar{r}$  随充电温度的变化曲线

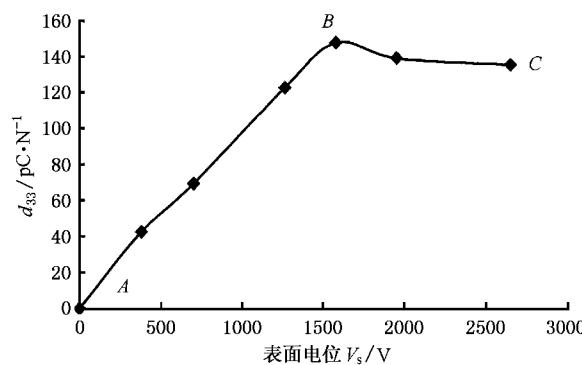


图 2 多孔 PTFE/Teflon PTFE 双层膜的  $d_{33}$ - $V_s$  关系曲线

### 3.3. 极化参数对双层膜压电活性的影响

极化参数(充电时间  $t_p$ ,充电温度  $T_p$  和电晕电场  $E_p$  及沉积电荷密度  $\sigma$  等)将明显地影响有机多孔压电材料的压电活性及其稳定性。这是因为极化参数的调控将直接影响到注入样品内的电荷密度,沉积电荷的几何分布及电荷在不同能值陷阱中的俘获效率,从而影响到关系材料压电活性及其稳定性电荷分布状态和驻极体行为。

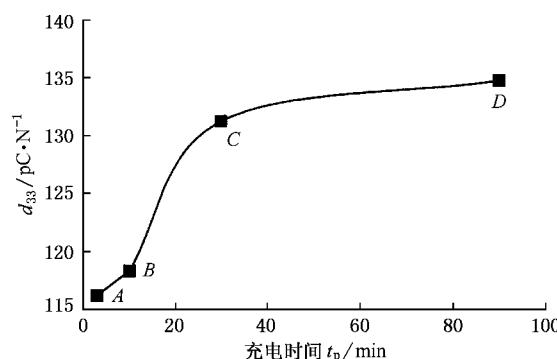


图 3 多孔 PTFE/Teflon PTFE 双层膜的  $d_{33}$ - $t_p$  关系曲线

图 3 给出了多孔 PTFE/Teflon PTFE 双层膜的压电常数  $d_{33}$  与充电时间  $t_p$  的关系曲线。曲线形状与聚合物薄膜驻极体在充电期间的等效表面电位  $V_s$  随  $t_p$  变化曲线类似。它们都存在着三个区<sup>[16]</sup>:线性区 AB 是充电初期由于材料的表面陷阱中俘获电荷对  $d_{33}$  常数的贡献。非线性区 BC 是由于随着充电时间的延长,在表面陷阱填满后,注入电荷对体陷阱注入比重的不断增加,由此引起沉积电荷密度随  $t_p$  延长的量值递增,引起  $d_{33}$  以类似的规律同步增长。即  $d_{33}$  的增加是由于表面陷阱和体陷阱俘获电荷密度

的共同贡献.饱和区  $CD$  段则发生在经过足够长的充电时间后,表面和体陷阱电荷的俘获已趋于饱和;位移电流大大降低,传导电流的比重明显上升.此时的注入电荷载流子的大部分作为饱和漏电流从背电极释放,从而引起  $d_{33}$  也趋于“饱和”.

压电活性随极化温度  $T_p$  的变化大体分为两个阶段.对上述双层膜系统,在  $T_p < 200^\circ\text{C}$  时,随着充电温度的上升,  $d_{33}$  逐步增加,当  $T_p$  位于  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  温区内时,上升速率较快,是由于聚合物材料的体电导率随温升呈现指数性增加的缘故.高温下注入电荷的体传导电流的激增,能有效地扩大注入电荷对体内陷阱的俘获截面,改善了材料充电过程中的体俘获率,使  $d_{33}$  快速上升.然而,在  $T_p > 200^\circ\text{C}$  时,由于过高的热激发能而加剧了已俘获在较浅能阱中电荷的脱阱概率,还遏制了较深能阱中对注入电荷的俘获效率.在其它极化参数一定时,导致了沉积电荷密度下降,相应地引起了  $d_{33}$  的降低.

我们的实验结果还指出,无栅电晕充电时在临界击穿电场以上,电晕电场的过度提高并不能有效地引起压电活性的改善.随着  $V_p$  的上升,  $d_{33}$  趋于饱和,这或许是由于样品内的陷阱已趋于填满和由于材料的高孔度及孔隙间的部分连通性.即当电晕电场加强(尤其是在高温条件下),载流子的穿透能力上升而使注入体内电荷的一部分穿越孔洞构成导电通道而进入背电极.总之,优化极化参数是提高 PTFE 多孔膜压电活性的基本途径之一.

### 3.4. PTFE 多孔膜压电活性的热稳定性

如前所述,  $d_{33}$  量值与非极性多孔膜压电传感系统中的储存电荷密度线性相关,因此  $d_{33}$  的稳定性应该同时取决于材料的驻极态特征及材料的结构性能(如力学性能),尤其是热稳定性.鉴于 PTFE 多孔薄膜驻极体在有机聚合物驻极体材料中表现出优异的电荷稳定性(尤其是在高温条件下<sup>[7,8,13]</sup>),因此,它们的  $d_{33}$  同样应该表现出类似的行为.如图 4 所示,孔度为 70% 的 PTFE 压电膜在经  $100^\circ\text{C}$  高温老化 24 h 后,其  $d_{33}$  仍然保持初值的 85% 以上.事实上,

在经过 5 h 的老化衰减后,随着老化时间的延长,其  $d_{33}$  已无明显衰减(图 4 曲线 1).然而 PP 多孔膜<sup>[17]</sup>,虽然在常温下和 PTFE 多孔膜呈现出同一数量级的压电活性,但经  $80^\circ\text{C}$  历时 5 h 的热处理,其  $d_{33}$  已衰减到初值的一半,而经过 10 h 已衰减到初值的 31%(图 4 曲线 2)<sup>[9,18]</sup>.PTFE 和 PP 多孔薄膜驻极体的电荷储存稳定性呈现出了颇大的差异.开路 TSD 电流谱的结果比较说明,负电晕充电的 PP 驻极体电流谱的两个电流主峰温分别位于约  $50$  和  $130^\circ\text{C}$ <sup>[19]</sup>,而 PTFE 多孔薄膜驻极体对应的两个电流主峰温分别位于  $210$  和  $260^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>.储存电荷的大部分被俘获在较深陷阱中是 PTFE 多孔膜  $d_{33}$  优良温度特性的驻极态根源.另一方面,材料连续使用的高温温限分别为  $250\text{--}260^\circ\text{C}$  和  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  的巨大差异<sup>[11]</sup>,又使 PTFE 多孔膜比 PP 多孔膜在力学及温度特性方面显示出明显的优势,从而使 PTFE 多孔膜在相当宽的温区内保持其材料性能的稳定性(力学柔顺性)和电荷储存的高稳定性.

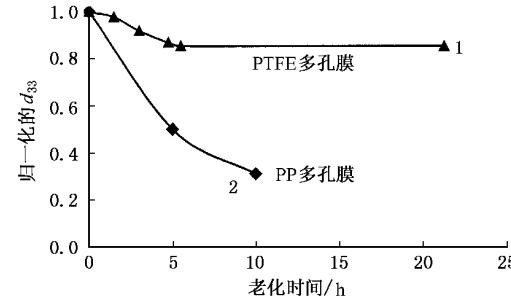


图 4 PTFE 和 PP 多孔膜  $d_{33}$  的热稳定性比较

## 4. 结 论

由于空间电荷储存的高稳定性和突出的力学柔顺性而形成的高压电活性及低密度、优良的温度特性等不寻常的优点,使得 PTFE 多孔膜在可能用作传感、驱动和控制系统中的位移检测器和微位移执行器,应用于声讯系统中的压电话筒和压电扬声器等方面,与铁电聚合物及压电陶瓷相比,具有明显的竞争优势.

- [ 1 ] Park S E ,Shroud T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [ 2 ] Park S E ,Shroud T R 1997 *IEEE Trans. on Ultrasonics , Ferroelectrics and Frequency Control* **44** 1140
- [ 3 ] Sessler G M ,Hillenbrand J 1999 *IEEE Report* No. 99CH36256 261
- [ 4 ] Gerhard-Multhaupt R ,Kuenstler W ,Goerne T *et al* 2000 *IEEE Trans. D-EI* **7** 480
- [ 5 ] Gerhard-Multhaupt R 2002 *IEEE Report* No. 02CH37383 36
- [ 6 ] Xia Z F ,Qiu X L ,Zhang Y W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 389 [ 夏钟福、邱勋林、张治文 2002 物理学报 **51** 389 ]
- [ 7 ] Xia Z F ,Jiang J ,Yang C 1997 *Ann. Rep.* , *IEEE Conf. Electr. Insul. Dielect. Phenom.* ( New York :IEEE ) 471
- [ 8 ] Xia Z F ,Wedel A ,Danz R 1999 *IEEE Report* No. 99CH36256 23
- [ 9 ] Gerhard-Multhaupt R ,Xia Z F ,Kuenstler W *et al* 1999 *IEEE Report* No. 99CH36256 273
- [ 10 ] Collins R E 1978 *J. Appl. Phys.* **51** 2973
- [ 11 ] Xia Z F 2001 *Electrets* ( Beijing :Science Press ) p353 ( in Chinese )
- [ 夏钟福 2001 驻极体 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 353 页 ]
- [ 12 ] Xia Z F 1992 *J. Appl. Science* **10** 174 ( in Chinese ) [ 夏钟福 1992 应用科学学报 **10** 174 ]
- [ 13 ] Xia Z F ,Gerhard-Multhaupt R ,Kuestler W *et al* 1999 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32** L83
- [ 14 ] Kuenstler W ,Xia Z F ,Weinhold J *et al* 2000 *Appl. Phys. A* **70** 5
- [ 15 ] Kacprzyk R ,Motyl E ,Gajewski J B *et al* 1995 *J. Electrostatics* **35** 161
- [ 16 ] Xia Z F ,Ding H ,Yang G M *et al* 1991 *IEEE Trans. EI* **26** 35
- [ 17 ] Kirjavainen K 1987 *U. S. Patent* 4654546
- [ 18 ] Hillenbrand J ,Sessler G M 2000 *IEEE Trans. D-EI* **7** 537
- [ 19 ] Ikezaki K ,Iritani K ,Shiratori S *et al* 1996 *IEEE Report* No. 96CH35808 235

## Piezoelectric activity and its stability of polytetrafluoroethylene( PTFE )films \*

Xia Zhong-Fu<sup>1)</sup> Ma Shan-Shan<sup>1)</sup> Zhu Jia-Qian<sup>1)</sup> Qiu Xun-Lin<sup>1)</sup> Zhang Ye-Wen<sup>1)</sup>  
R. Gerhard-Multhaupt<sup>2)</sup> W. Kuenstler<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Pohl Institute of Solid State Physics ,Tongji University ,Shanghai 200092 ,China )

<sup>2)</sup> Department of Physics ,Potsdam University , Potsdam D-14469 ,Germany )

( Received 1 June 2002 ; revised manuscript received 13 December 2002 )

### Abstract

Piezoelectricity of non-polar space charge electret ,porous PTFE film with unidirectional mechanical stretch was studied. Piezoelectricity of double-layer stacks of porous PTFE and non - porous polymer films ( such as PTFE ,PI ,FEP and PCTFE ) with space charge layer were investigated. The results of preliminary investigation pointed out that under the optimal poling conditions ,piezoelectric coefficient  $d_{33}$  of porous PTFE with external electrode was up to 186 pC/N which is close to the value of ferroelectric ceramics PZT ,and was about one order of magnitude that of ferroelectric polymer PVDF. Outstanding thermal stability of piezoelectricity for soft PTFE porous film was reported. Influences of poling parameters such as poling time ,corona electrical field and charging temperature etc ,as well as charge density stored in the material on piezoelectricity were investigated. The influences of charging parameters on piezoelectricity were also explained by means of charge dynamic character and the material property .

**Keywords** : porous polytetrafluoroethylene film , piezoelectricity , space charge electret , charging parameter , thermal stability of piezoelectric activity

**PACC** : 7760 , 7730 , 7220J

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 50073016 ) and the Volkswagen Foundation of Germany( Grant No. I/77365 ).