

А.Е. Сергеева*, С.Н. Федосов*, Ж. А. ДжиакOMETTI,
В.И. Солошенко***, А.Ф. Бутенко***

*Одесская государственная академия пищевых технологий

**Университет штата Сан-Паулу, Сан-Карлос, Бразилия

***Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

ТОКИ ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ ПОЛИСТИРОЛА, ЭЛЕКТРИЗОВАННЫХ В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

Доповідь зроблено на засіданні наукового семінару
кафедри фізики твердого тіла і твердотільної електроніки ОНУ 16.12.2002 р.

Досліджено кінетику електретного потенціалу і струми термостимульованої деполізації плівок полістиролу, легованих оптично активною добавкою ДР-1 і електризованих у коронному розряді з постійним зарядним струмом. Виявлено, що на поверхні, яка бомбардується іонами, крім накопичення заряду відбувається часткова інжекція зарядів в об'єм з їх подальшим дрейфом в полі, створеному поверхневим і об'ємними зарядами. Показано, що найбільш термостабільним є поверхневий заряд.

Исследованы кинетика электретного потенциала и токи термостимулированной деполаризации пленок полистирола, легированных оптически активной добавкой ДР-1 и электризованных в коронном разряде при постоянном зарядном токе. Установлено, что на бомбардируемой ионами поверхности помимо накопления заряда происходит частичная инжекция зарядов в объем с их последующим дрейфом в поле, созданном поверхностным и объемным зарядами. Показано, что наиболее термостабильным является поверхностный заряд.

Kinetics of the electret potential and thermally stimulated currents have been studied in polystyrene films doped with the optically active molecules of DR-1 and poled in corona discharge under constant current conditions. It has been found that apart from accumulation of the charge at the bombarded by corona ions surface, a partial injection of the charge in the bulk takes place with the followed drift of the carriers in the field created by surface and volume charges. It has been shown that the most thermally stable is the surface charge.

Введение. Известно, что неполярные полимерные пленки с добавкой сильно полярных молекул хромофора после соответствующей обработки обладают нелинейными оптическими свойствами, в частности способны генерировать вторую гармонику, и в связи с этим являются перспективными материалами для нелинейной оптики и оптоэлектроники [1]. Особые оптические свойства в таких материалах появляются только после электризации в сильном электрическом поле, в результате которой возникает асимметрия, обусловленная направленным ориентированием молекул хромофора в направлении напряженности электрического поля. В связи с этим нелинейные оптические полимеры можно рассматривать как своеобразные электреты с гетерозарядом [2].

В области физики электретов широко используется электризация образцов в коронном разряде [3]. В последние годы этот метод был значительно усовершенствован путем использования управляющей сетки [4], а также применения постоянного за-

рядного тока [5]. Электризация в короне нелинейных оптических (НЛО) полимеров также является одним из перспективных методов из-за существенных преимуществ, таких как: возможность проводить электризацию без металлических электродов; высоких значений напряженности электрического поля; положительного действия поверхностного заряда в поддержании ориентации молекул хромофора; а также благодаря возможности заряжать тонкие пленки, несмотря на наличие точечных дефектов [3]. Тем не менее все еще необходимы дальнейшее усовершенствование коронной зарядки и надлежащий выбор условий электризации, учитывая, что в области нелинейных оптических полимеров до сих пор в большинстве случаев применялась простая, но плохо контролируемая модификация коронного разряда без управляющей сетки [6].

В настоящей работе исследована электризация образцов полистирола, легированного молекулами хромофора, в коронном разряде с управляющей сеткой (коронном триоде) методом постоянного зарядного тока. Эффективность электризации оценивалась с использованием метода термостимулированной деполяризации (ТСД) [7]. Главная цель работы состояла в том, чтобы проанализировать относительное влияние параметров процесса электризации, отобранных в качестве переменных, на улучшение эффективности ориентирования молекул дипольной добавки.

1. Методика исследования и экспериментальные результаты. Атактический аморфный полистирол был получен путем очистки коммерческой смолы. Пленки толщиной 20 мкм изготавливались из смеси полистирола с 2%-ной добавкой хромофора 4-нитро-4-[*N*-этил-*N*-(2-гидроксиэтил)амино] азобензола, известного как Dispersed Red 1, или ДР1 [8], растворенного в хлороформе. Алюминиевый электрод был нанесен на одну поверхность образцов термическим напылением в вакууме. Образцы были электризованы в коронном триоде в сухой воздушной среде при постоянном токе зарядки 2 нА, в то время как непрерывно измерялась кинетика электретного потенциала. После зарядки образцы охлаждались в электрическом поле с все еще включенной короной. Следующие параметры были выбраны в качестве переменных: (а) материал (ПС+ДР1) и чистый полистирол), (б) полярность коронного разряда (положительная и отрицательная), (в) температура электризации (30, 80 и 100 °С), (г) обработка после электризации, избыточный поверхностный заряд был либо нейтрализован путем короткого замыкания, либо образцы были оставлены в разомкнутом состоянии, (д) старение в течение определенного времени при комнатной температуре, (е) модификация метода ТСД: с короткозамкнутыми электродами (КЗ), с диэлектрической вставкой (ДВ) либо с воздушным зазором (ВЗ).

Коронный разряд возбуждался при помощи заостренного электрода из нержавеющей стали, к которому подводилось высокое постоянное напряжение 16 кВ положительной или отрицательной полярности. Между образцом, металлизированная поверхность которого была заземлена, и коронирующим электродом находилась управляющая сетка. Полярность потенциала на управляющей сетке совпадала с полярностью коронного разряда, а его величина автоматически регулировалась при помощи цепи обратной связи так, чтобы зарядный ток, регистрируемый электрометром, оставался постоянным. Как было показано ранее [3], величина напряжения на сетке с небольшой погрешностью, не превышающей 5%, соответствует поверхностному электретному потенциалу, который в процессе электризации непрерывно повышается.

После завершения электризации образцы либо находились в разомкнутом состоянии, либо проводилось их виртуальное закорачивание. Для этого управляющую сетку заземляли, а полярность коронного разряда изменяли на противоположную. Ионы

коронного разряда, бомбардирующие поверхность образца, нейтрализовали поверхностный заряд до тех пор, пока электретный потенциал не становился равным нулю. Таким образом, в виртуально закороченных образцах поле внутри образцов отсутствовало, в то время как в разомкнутых образцах сохранялось сильное электрическое поле, поддерживаемое избыточным поверхностным зарядом.

Измеряемые электрометром и непрерывно регистрируемые токи термостимулированной деполяризации возникали при линейном нагревании образцов со скоростью 3 К/мин. В режиме КЗ к свободной поверхности образца плотно прижимали плоский металлический электрод. В режиме ДП между верхним электродом и поверхностью образца находилась диэлектрическая прокладка из пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) толщиной 9 мкм, а в режиме ВЗ – воздушный зазор шириной 0,5 мм.

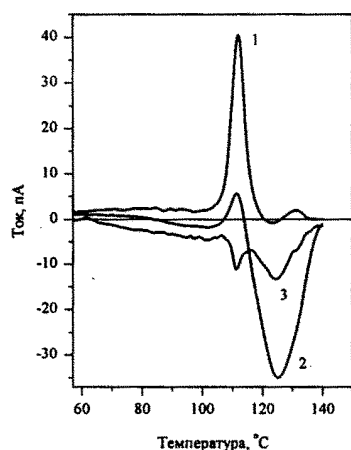


Рис. 1. Кинетика электретного потенциала пленок легированного полистирола, электризованных в положительном (сплошные линии) и отрицательном (пунктирные линии) коронном разряде в режиме постоянного зарядного тока 2 нА при различных температурах: (1) – 80 °C, (2) – 90 °C, (3) – 100 °C, (4) – 110 °C.

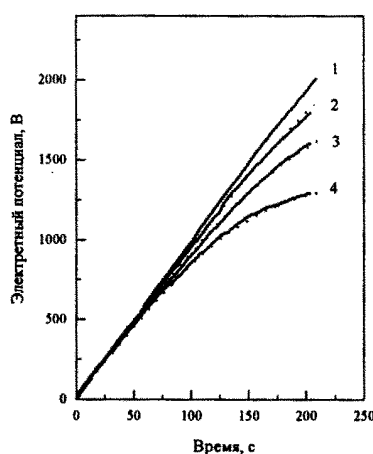


Рис. 2. Токи термостимулированной деполяризации легированных пленок полистирола, электризованных в отрицательном коронном разряде при напряжении на сетке 1 кВ и при температуре 80 °C, измеренные с использованием трех модификаций метода ТСД: (1) – с короткозамкнутыми электродами, (2) – с диэлектрической прокладкой, (3) – с воздушным зазором.

На рис. 1 показана кинетика электретного потенциала легированных пленок полистирола при электризации в короне постоянным током при разных температурах. В начальной стадии электризации наблюдается линейное увеличение потенциала независимо от температуры, однако затем рост потенциала замедляется тем сильнее, чем выше температура. Из рис. 1 также видно, что полярность коронного разряда практически не влияет на кинетику электретного потенциала легированных пленок полистирола. В то же время было установлено, что отклонение от линейности в случае чистого полистирола больше в положительно заряженных образцах, чем в отрицательно заряженных, особенно при повышенных температурах.

Кривые токов ТСД легированных пленок полистирола, электризованных в коронном разряде при 80 °С, представлены на рис. 2. Токи измерялись в трех разных модификациях метода ТСД. В короткозамкнутых образцах наблюдался один узкий пик, за которым следовало плато, в то время как при наличии диэлектрической прокладки формировались две пары противоположно направленных пиков, а в модификации с воздушным зазором отмечались два униполярных пика.

Образцы легированного полистирола были электризованы в положительном и отрицательном коронном разряде при температурах 30, 80 и 100 °С, представляющих температуры ниже, вблизи и выше температуры стеклования $T_g=95$ °С. Установлено, что величина и положение пиков ТСД практически не зависят от полярности короны. На рис. 3 и 4 приведены соответствующие токи ТСД в отрицательно заряженных образцах, измеренные до и после нейтрализации избыточного поверхностного заряда. Как можно видеть из рис. 3 и 4, наблюдаются два пика токов ТСД. В разомкнутых образцах (рис. 3) большой пик появляется при температуре 95–100 °С, в то время как в области 70–100 °С, вероятно, имеет место суперпозиция двух пиков.

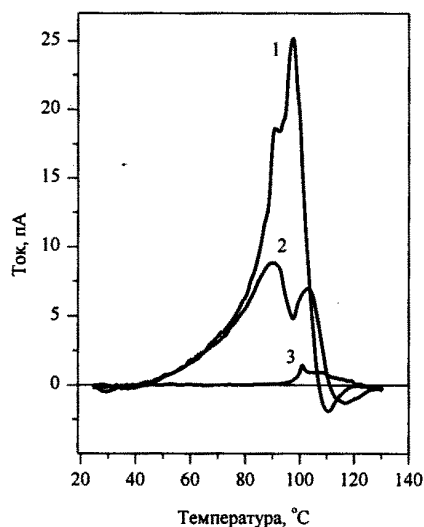


Рис. 3. Токи термостимулированной деполяризации легированных пленок полистирола, электризованных в отрицательном коронном разряде при напряжении на сетке 2 кВ при различных температурах: (1) - 30 °С, (2) - 80 °С и (3) - 100 °С. Поверхностный заряд не был нейтрализован.

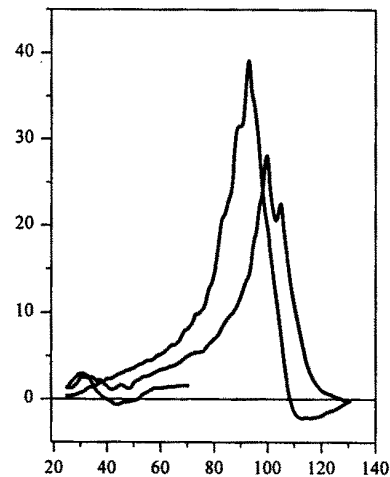


Рис. 4. Токи термостимулированной деполяризации легированных пленок полистирола, электризованных в отрицательном коронном разряде при напряжении на сетке 2 кВ при различных температурах: (1) - 30 °С, (2) - 80 °С и (3) - 100 °С. Поверхностный заряд был нейтрализован путем виртуального закорачивания в коронном разряде.

2. Обсуждение полученных результатов. Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены на основе анализа механизмов инжекции и переноса зарядов в диэлектриках [9], теории токов термостимулированной деполяризации [7] и взаимодействия поляризации с поверхностным и объемным зарядом в исследуемых материалах.

При зарядке идеального конденсатора постоянным током I справедливо такое соотношение:

$$I = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{d} \frac{dV}{dt}, \quad (1)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость, d – толщина диэлектрика, A – площадь поверхности, V – поверхностный (электретный) потенциал.

Линейное увеличение поверхностного потенциала в начальной стадии электризации постоянным током (рис. 1) указывает на то, что заряд находится на поверхности, не проникая в объем диэлектрика. Диэлектрическая постоянная, рассчитанная по наклону графиков $V(t)$ в соответствии с формулой (1), составила $\varepsilon_1=2,5$ в чистом полистироле и $\varepsilon_2=2,67$ в легированных образцах. Полученные значения являются типичными для неполярных полимеров, а повышенное значение диэлектрической проницаемости легированных образцов обусловлено наличием в них сильно полярной добавки хромофора ДР1 и появлением вследствие этого дипольной составляющей поляризации.

Отклонение графиков $V(t)$ от линейности, наблюдаемое при относительно больших временах электризации, свидетельствует об инжекции части заряда в объем диэлектрика. Мы обнаружили, что в чистом полистироле положительный заряд проникает глубже в объем, чем отрицательный, особенно при повышенных температурах. Однако в легированных образцах, как показано в рис. 1, такого различия не наблюдается. Это объясняется, вероятно, тем, что инжекция и образование объемного заряда подавлены формированием сильной поляризации. Для анализа роста потенциала в чистом полистироле мы использовали модель Архипова – Руденко – Сесслера [10], которую модифицировал Феррейра [11], введя параметры не только захвата зарядов, но и их выброса из ловушек. Анализируя экспериментальные кривые с помощью этой модели мы нашли произведение подвижности зарядов на время захвата на ловушку $\mu\tau = 2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1}$. Температурная зависимость коэффициента выброса зарядов соответствовала модели Вильямса – Ландела – Ферри, применяемой для описания молекулярной подвижности главной полимерной цепи при температурах выше температуры стеклования [12], и указывала на то, что ловушки были, вероятно, расположены на дефектах и неоднородностях главной полимерной цепи.

Анализируя токи ТСД, следует учесть, что вклад в измеряемые токи могут внести три процесса. А именно, релаксация поверхностного заряда, объемного заряда и дипольной поляризации, причем токи релаксации заряда и поляризации направлены в одну сторону в случае короткозамкнутых электродов и в разные стороны при наличии воздушного зазора. Известно, что релаксация поверхностного заряда не дает вклада в ток ТСД в случае короткозамкнутых электродов [8]. Поэтому в таких образцах, как видно из рис. 2, имеется только один узкий пик. В то же время при наличии воздушного зазора между одним из электродов и поверхностью диэлектрика очень вероятно, что один из пиков вызван релаксацией объемного, а другой – поверхностного заряда. Формирование и последующая релаксация поверхностного заряда возможны также при наличии диэлектрической прокладки, когда заряды первоначально мигрируют к поверхности, а затем к тыльному заземленному электроду [8]. Из анализа рис. 2 следует, что в электризованных пленках полистирола имеются все три указанные выше составляющие, причем наиболее термостабильным является поверхностный заряд, которому соответствуют отрицательные пики при температуре 125 °С в режимах ДП и ВЗ. В режиме короткозамкнутых электродов поверхностный заряд отсутствует и поэтому имеется только пик релаксации объемного заряда при температуре 110 °С. Соответствующие пики видны и на двух других кривых рис. 2. Что

касается пика релаксации дипольной поляризации, то он небольшой по величине и находится в широком диапазоне 60–100 °С. Это объясняется тем, что температура электризации (80 °С) была ниже температуры стеклования (95 °С), поэтому подвижность молекулярных цепей была недостаточно высокой для того, чтобы позволить большим молекулам хромофора ДР1 эффективно ориентироваться под действием электрического поля.

Как видно из рис. 3 и 4, повышение температуры электризации до 100 °С существенно увеличивает величину замороженной дипольной поляризации и соответствующий пик при температуре 90 °С соизмерим с пиком релаксации объемного заряда. Понятно, что вклад поляризации в ток ТСД является одинаковым в нейтрализованных и не нейтрализованных образцах, но в первом случае отсутствует поверхностный заряд и, соответственно, вызванный им ток ТСД. Поэтому в нейтрализованных образцах (рис. 4) пик дипольной поляризации проявляется наиболее четко и его легко выделить.

Как следует из рис. 4, в образцах, электризованных при температуре 30 °С, дипольная поляризация вообще не формируется и токи ТСД обусловлены только релаксацией заряда. Вместе с тем, если электризованные образцы оставить в разомкнутом состоянии, то положение и величина пика релаксации дипольной поляризации изменяются с течением времени – пик становится большим и смещается в сторону более низких температур. Эта особенность указывает на то, что дипольная поляризация увеличивается как результат продолжающегося медленного ориентирования молекул хромофора даже при комнатной температуре в сильном электрическом поле, созданном избыточным поверхностным зарядом, захваченным на поверхностные или приповерхностные ловушки. В этом заключается большое преимущество метода электризации нелинейных оптических полимеров в коронном разряде по сравнению с часто применяемым методом "сэндвича", когда образец находится между двумя металлическими электродами.

Заключение

На основании анализа кинетики электретного потенциала при электризации пленок полистирола, легированных молекулами хромофора ДР1, и токов термостимулированной деполяризации показано, что метод электризации в коронном разряде с управляющей сеткой является перспективным для применения в области создания нелинейных оптических полимеров. Важными преимуществами коронного метода электризации являются его универсальность и возможность проводить виртуальное закорачивание путем полного удаления избыточного поверхностного заряда. Одинаково эффективной является электризация и в положительном и в отрицательном коронном разряде. При старении электризованных образцов в разомкнутом состоянии дипольная поляризация возрастает, в то время как закорачивание образца останавливает этот процесс.

При электризации в коронном разряде, помимо накопления заряда на бомбардируемой ионами поверхности, происходит также частичная инжекция зарядов в объем с их последующим дрейфом в поле, созданном поверхностным и объемным зарядом. Из анализа кинетики электретного потенциала был определен важный параметр дрейфа зарядов – произведение подвижности на время захвата.

Для получения высокой степени ориентации оптически активных диполей следует проводить электризацию при температуре близкой к температуре стеклования. Применение трех модификаций метода ТСД позволило отделить процессы релаксации,

обусловленные разупорядочением преимущественной ориентации молекул ДР1, от релаксации поверхностного и объемного зарядов. Установлено, что поверхностный заряд является наиболее термостабильным и сохраняется до температуры порядка 125 °С, в то время как дипольная поляризация разрушается при более низких температурах в области стеклования полимера, когда резко повышается подвижность основных цепей. Полученные в работе данные могут быть использованы при разработке технологии электризации как оптически активных полимеров, так и других диэлектрических пленок.

1. Somani P. R. and Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future // *Materials Chemistry and Physics* – 2003. – V.77, n.1. – P.117–133.
2. Sessler G. M. (ed.). // *Electrets*, Third Edition, Laplacian Press, Morgan Hill, 1999.
3. Giacometti J.A., Fedosov S.N., Costa M.M. Corona Charging of Polymers - Recent Advances // *Braz. J. Phys.* – 1999. – V.20, n.2. – P.269–279.
4. Ferreira G. F. L., Chinaglia D. L., Giacometti J. A. Corona triode current-voltage characteristics: on effects possibly caused by the electronic component // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1999. – V.32, n.4. – P. 628–633.
5. Molinie P. Charge injection in corona-charged polymeric films: potential decay and current measurements // *Journal of Electrostatics*. – 2000. – V.46, n.3. – P.265–273.
6. Shi W., Fang C., Xu Z., Pan Q., Gu Q., Xu D., Wei H., Yu J. Poling and characterization of nonlinear polymer DCNP/PEK-c thin films // *Solid State Communications* – 2000. – V.113, n.9. – P.483–487.
7. Leal Ferreira G. F. Comparison of thermally stimulated currents from temperature-dependent and temperature-independent activation energy distributions // *Journal of Electrostatics* – 2001. – V.50, n.3. P.159–167.
8. Choi D.H., Park J. H., Lee J. H., Lee S. D. Stability of second-order nonlinear optical properties in sol-gel matrix bearing disperse red DR-1 // *Thin Solid Films*. – 2000. – V.360, n.1. – P.213–221.
9. Kao K. C. and Hwang W. *Electrical Transport in Solids - with particular reference to organic semiconductors*. // 2nd Edition, 685 pp., Pergamon Press, Oxford, England, 1998.
10. Sessler G. M. Charge distribution and transport in polymers // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 1997. – V.4, n.2. – P.614–628.
11. Leal Ferreira G. F. and Figueiredo M. T. Corona charging of electrets. Models and results // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 1999. – V.6, n.2. – P.614–628.
12. Gurvich M. R. and Andonian A. T. On characterization of Williams-Landel-Ferry equation for non-linear analysis // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V.35, n.2. – P.289–292.

Получено 19.02.2003 г.