

А.Е. Сергеева*, С.Н. Федосов*, В.И. Солошенко**

*Одесская государственная академия пищевых технологий

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

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРАФТАЛАТА

Рекомендовано до друку науковим семінаром
кафедри фізики твердого тіла і твердотільної електроніки ОНУ 03.09.2001 р.

Проведено комплексне експериментальне дослідження електретного ефекту в плівках ПЕТФ. Показано, що в ПЕТФ існують два види поляризаційного заряду, обумовлені орієнтацією диполів і ефектом Максвелла–Вагнера. При електризації у коронному розряді істотну роль грає інжектований заряд. Встановлено, що стабільність поляризаційного гетерозаряду нижча, ніж інжектованого гомозаряду. Запропоновано якісну модель, що пояснює особливості електретної поведінки ПЕТФ.

Проведено комплексное экспериментальное исследование электретного эффекта в пленках ПЭТФ. Показано, что в ПЭТФ существуют два вида поляризационного заряда, обусловленные ориентацией диполей и эффектом Максвелла–Вагнера. При электризации в коронном разряде существенную роль играет инжектированный заряд. Установлено, что стабильность поляризационного гетерозаряда ниже, чем инжектированного гомозаряда. Предложена качественная модель, объясняющая особенности электретного поведения ПЭТФ.

An experimental study of the PET-films electret behaviour has been carried out. It has been shown that there are two kinds of the polarization charge in PET, one related to the orientation of dipoles and another caused by Maxwell-Wagner's effect. In corona-poled samples, the injected charge plays an important role. It has been found that the polarization heterocharge stability is lower than that of the injected homocharge. A qualitative model has been constructed explaining the observed features in the electret behaviour of PET.

Введення. Широке застосування поліетилентерафталата (ПЭТФ) в конденсаторах і як ізоляції в кабелях стимулювало дослідження електретного ефекту в цьому полімері. Оскільки ПЭТФ – це полярний діелектрик, то при певних умовах в ньому можливо існування і взаємодія двох видів електретного заряду, часто названих гомозарядом і гетерозарядом [електрети]. Гомозаряд утворюється шляхом інжекції носіїв із зовні, а гетерозаряд – за рахунок внутрішньої поляризації. Природа електретного ефекту в ПЭТФ до сих пор не відома, хоча проведено багато досліджень [1–7].

ПЭТФ – це полукристаллический полімер з температурою стекловання 70...90 °С і температурою плавлення кристалітів около 150°С. В діапазоні від рідкого азоту до плавлення кристалітів спостерігаються три релаксационних процеса [1,2,4], названі в порядку зростання температури β-, α-, ρ- релаксаціями, однак їх природа до кінця не в'ячена.

Існують дані про те, що при електризації ПЭТФ відбувається інжекція зарядів з захоптом на ловушки [1,2,5,7], причому негативний заряд більш подвижний, а дипольна поляризація з'являється тільки при температурі вище 70°С [5]. По даним інших авторів [4], інжекція зарядів в ПЭТФ взагалі не відбувається, оскільки абсорбційні зарядні і розрядні токи однакові. При електризації в коронному розряді на кривих термостимульованої деполізації (ТСД) спостерігаються два піки [8]. З'явлення низькотемпературного дипольного піка пояснено вторичною дипольною поляризацією в полі захопненого заряду.

Данные по стабильности электретного потенциала в изотермических и термостимулированных условиях противоречивы [2], так же, как по величине и положению пиков ТСД. В ряде работ указано, что преобладает α пик [3,6], в других – что более выражен ρ пик [2]. Особенно противоречивы данные по токам ТСД в режиме разомкнутой цепи [3], когда измеряемые токи настолько малы, что соизмеримы с шумами и помехами.

Из анализа литературных данных следует, что до сих пор нет четкой, даже качественной картины электретного поведения пленок ПЭТФ. С учетом этого нами проведено комплексное поисковое экспериментальное исследование электретного эффекта в пленках ПЭТФ, электризованных термоэлектретным методом и в коронном разряде. Целью исследования было выявление взаимосвязи между гомо- и гетерозарядом и создание качественной модели электретного поведения пленок ПЭТФ.

1. Методика исследования и экспериментальные результаты. Исследование включало: 1) измерение изотермических зарядных и разрядных токов при разных напряжениях и температурах; 2) нахождение температурных зависимостей изохронных значений изотермических токов; 3) расчет диэлектрической релаксации на инфранизких частотах по методике Хамона; 4) измерение токов ТСД поляризованных пленок; 5) исследование изотермической и термостимулированной стабильности электретного потенциала. Исследование проведено на образцах пленок ПЭТФ толщиной 25 мкм, на обе стороны которых испарением в вакууме были нанесены круглые алюминиевые электроды площадью 2 см² и толщиной 100 нм.

Для измерения зарядных абсорбционных токов на образцы подавали постоянное напряжение 50 или 1000 В в течение (0,5...1)·10⁵ с. Затем образцы закорачивали и измеряли ток деполяризации в течение такого же времени. Результаты измерений приведены на рис. 1.

На рис. 2 показаны графики температурной зависимости изохронных значений разрядного изотермического тока, построенные для моментов времени, соответствующих 10, 100 и 1000 с после закорачивания образцов. Опыты проводили при разных температурах в диапазоне 25...150 °С с шагом в 25 °С.

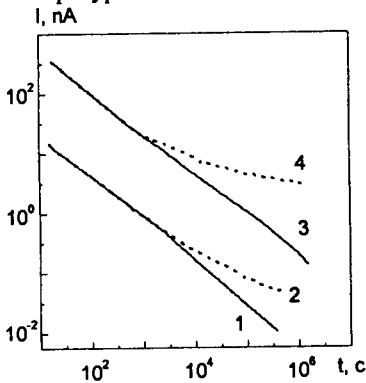


Рис.1. Зарядные (2,4) и разрядные (1,3) изотермические токи в ПЭТФ при 100°С и разным приложенном напряжении (1,2 – 50 В; 3,4 – 1000 В)

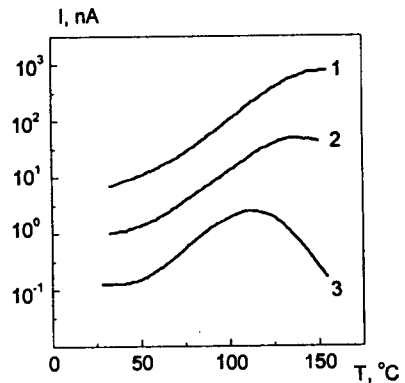


Рис.2. Изохронные значения разрядного изотермического тока в зависимости от температуры в пленках ПЭТФ, поляризованных при напряжении 1000 В в течение 104 с (1 – 10 с; 2 – 100 с; 3 – 1000 с)

Рассчитанные по методу Хамона [8] кривые диэлектрической релаксации, т.е. частотная зависимость мнимой части ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости, в области инфранизких частот показаны на рис. 3. Идея расчетов заключается в том,

что с течением времени в процесс релаксации включаются все более медленные процессы, эффективная частота которых лежит в области инфранизких частот.

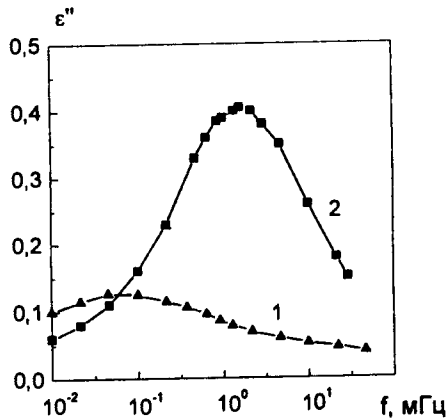


Рис.3. Рассчитанная в приближении Хамона частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости пленок ПЭТФ при разных температурах (1 – 100°C; 2 – 150°C). Поляризующее напряжение 1000 В, время поляризации 104 с

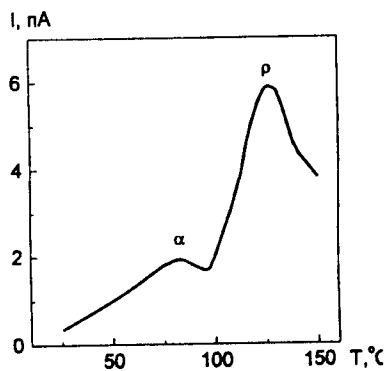


Рис.4. Термостимулированный ток деполяризации пленок ПЭТФ, поляризованных при 100 В в течение 2000 с при 120°C

На рис. 4 показан ток ТСД в пленках, заряженных термоэлектретным методом, т.е. при быстром охлаждении в поле. Скорость нагрева при измерении токов ТСД составляла 2 К/мин. Данные о зависимости электретного потенциала от времени и температуры приведены на рис. 5 и 6. Для получения этих данных использовали образцы, заряженные в коронном разряде [9] и имеющие металлический электрод только на тыльной стороне. Потенциал измеряли методом Кельвина с помощью вибрирующего электрода. В первом случае температура была постоянной, а во втором – линейно повышалась со скоростью 2К/мин.

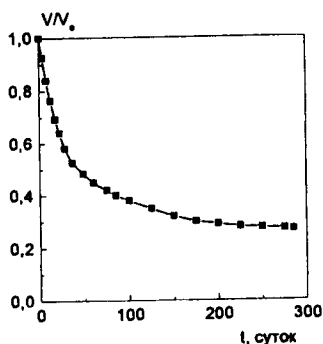


Рис.5. Кинетика изотермического спада электретного потенциала пленок ПЭТФ при 20°C, электризованных в коронном разряде при 100°C, U_c=1000 В с охлаждением в поле

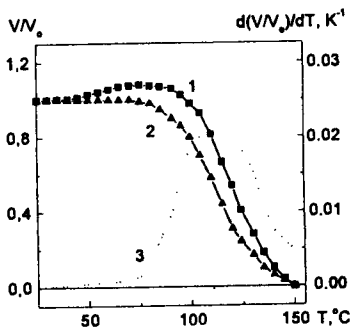


Рис.6. Температурная зависимость потенциала пленок ПЭТФ, электризованных в отрицательном коронном разряде при 100°C и U_c=1000 В через сутки (1) после электризации и через 10 суток (2); (3) – производная от электретного потенциала по температуре. Скорость нагрева 2 К/мин

2. Обсуждение полученных результатов. Как видно из графиков на рис. 1, наблюдается степенная зависимость разрядных токов от времени, соответствующая эмпирическому закону Кюри – Швейдлера

$$I(t) = k \cdot t^{-n}, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, n – показатель степени, который в наших опытах оказался приблизительно равным единице.

Зарядные токи на первой стадии совпадают с разрядными, имея лишь противоположное направление. В дальнейшем зарядный ток асимптотически приближается к стационарному значению, зависящему от эффективной проводимости. Расхождение между зарядным и разрядным током больше при высоком приложенном напряжении (кривые 2 на рис. 1). Это говорит о том, что при высоких напряжениях, помимо обратной дипольной поляризации, происходит также инжекция заряда с захватом на ловушки. Из графиков на рис. 1 видно, что коэффициент пропорциональности в формуле (1) линейно зависит от приложенного напряжения.

Как видно из графиков на рис. 2, в исследованном диапазоне температур наблюдается один широкий релаксационный пик, который смещается в сторону более низких температур с течением времени. Энергия активации Q , рассчитанная методом начального наклона в предположении экспоненциальной зависимости тока от температуры

$$I(t) = I_0 \exp(-Q/kT), \quad (2)$$

составила 1,6 эВ.

На рис. 3 также виден широкий пик релаксации, смещающийся с ростом температуры в область более высоких частот. Полуширина этого пика при температуре 150 °С соответствует почти двум декадам в логарифмическом масштабе, что значительно больше, чем в случае дебаевского пика, соответствующего одному типу релаксаторов.

Из рис. 2 и 3 следует, что в диапазоне температур 25...150 °С имеется, по крайней мере, один релаксационный процесс с широким распределением времен релаксации, причем среднее время релаксации при 150 °С составляет ~ 500 с. Симметричность изотермических зарядных и разрядных токов (рис. 1) указывает на то, что возможными механизмами, ответственными за эту релаксацию, могут быть электродная поляризация или дипольная разориентация. Возможно также, что влияют и объемно-зарядовые процессы. ПЭТФ имеет полукристаллическую структуру, причем проводимость аморфной фазы значительно меньше, чем кристаллической. В этих условиях возможно накопление зарядов на межфазных границах (эффект Максвелла – Вагнера).

Вопрос о природе релаксации в ПЭТФ могут прояснить данные по токам ТСД. На рис. 4 видны два пика, причем первый наблюдается при температуре порядка 80 °С, близкой к температуре стеклования, а второй – при температуре 120 °С. Температурное положение пиков говорит о том, что первый соответствует α -релаксации и обусловлен увеличением подвижности диполей, связанных с главной полимерной цепью вблизи температуры стеклования, а второй (ρ -пик) вызван освобождением объемного заряда из ловушек, расположенных скорее всего, на границах кристаллитов. Об этом свидетельствует тот факт, что ρ -пик соответствует температуре, при которой начинают разрушаться границы кристаллитов и когда скорость рекристаллизации наибольшая.

Поскольку имеются два вида носителей заряда разной природы – отрицательные электроны и положительные ионы [2,5,7], то должны существовать два вида ловушек и два релаксационных процесса. Однако их трудно разделить экспериментально, т.к. они лежат в одном диапазоне температур.

На рис. 5 и 6 приведены данные о стабильности электростатического потенциала, свидетельствующие о том, что ПЭТФ не пригоден для изготовления высокостабильных гомоэлектретов, т.к. электростатический потенциал при комнатной температуре непрерывно

уменьшается даже при выдержке в течение одного года (рис. 5). В то же время до температуры 80...90°C кратковременная стабильность электретного потенциала довольно высока (рис. 6).

В первом приближении можно считать, что гомозаряд характеризуется поверхностной плотностью $\sigma(t, T)$, а гетерозаряду соответствует однородная поляризация $P(t, T)$, приводящая к появлению связанного поверхностного заряда $\sigma_0 = P$. Тогда зависимость электретного потенциала от времени и температуры может быть выражена следующей формулой:

$$U(t, T) = \frac{[\sigma(t, T) - P(t, T)] \cdot d}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3)$$

где d – толщина образца.

Точные законы изменения $\sigma(t, T)$ и $P(t, T)$ неизвестны, однако ясно, что обе величины с течением времени уменьшаются, причем гомозаряд всегда остается значительно большим, чем гетерозаряд. При термостимулированной релаксации после зарядки наблюдается начальный рост электретного потенциала, обусловленный тем, что $P(t, T)$ уменьшается быстрее, чем $\sigma(t, T)$. После полного распада поляризации наблюдается очень быстрый спад потенциала (рис. 6). В образцах, выдержанных 20 дней после электризации, начального участка роста потенциала не наблюдается, т.к. наиболее нестойкая часть поляризации релаксирует в течение этого времени даже при комнатной температуре. Дифференцирование кривой спада потенциала дает четкий пик (кривая 3 на рис. 6) при температуре 120 °С, в точности соответствующей ρ -пику в опытах по ТСД (рис. 4).

3. Качественная модель электретного эффекта в ПЭТФ. Полученные результаты позволяют объяснить процессы в пленках ПЭТФ при их электризации, а также при изотермической и термостимулированной релаксации, используя представления о наличии и взаимодействии двух видов заряда.

ПЭТФ имеет полярные элементы в главной цепи, которые во внешнем поле при температуре выше температуры стеклования ориентируются вдоль поля. Кроме того, за счет увеличенной подвижности собственных носителей заряда происходит их дрейф и захват на межфазных границах (эффект Максвелла–Вагнера). Происходящие процессы схематически показаны на рис. 7а.

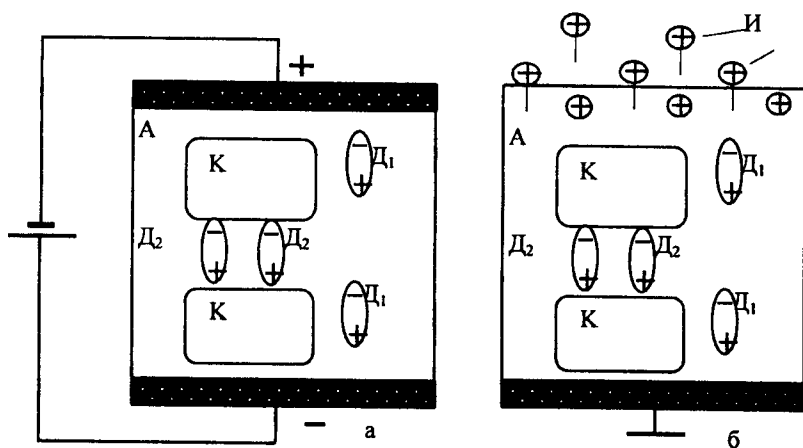


Рис.7. Схема процессов, происходящих в пленках ПЭТФ при термоэлектретной зарядке (а) и при электризации в коронном разряде (б): А – аморфная фаза; К – кристаллическая фаза; D1 – ориентированные диполи; D2 – виртуальные диполи, образованные за счет эффекта Максвелла–Вагнера; И – ионы коронного разряда

Если, не изменяя температуры, отключить внешнее поле, то все процессы будут идти в противоположном направлении с такими же скоростями. Именно поэтому зарядные и разрядные токи при невысоких напряжениях одинаковы (рис. 1). Если, не отключая внешнего поля, быстро охладить образец, то ориентация диполей и смещение собственных носителей будут термически заморожены. Это состояние является термодинамически неустойчивым, поэтому релаксация будет происходить как в изотермическом, так и в термостимулированном режимах. На кривой тока ТСД это проявится в виде пика, находящегося вблизи температуры стеклования (α -пик на рис. 4). При дальнейшем нагревании происходит освобождение зарядов, захваченных на межфазных границах. Возникающий при этом ток деполаризации, как видно из рис. 7а, имеет то же направление, что и ток разупорядочения диполей (ρ -пик на рис. 4).

В ПЭТФ, электризованном в коронном разряде, существенную роль, кроме описанных выше процессов, играет инжектированный и захваченный вблизи поверхности гомозаряд, образование которого схематически показано на рис. 7б. гомозаряд является довольно стабильным и сохраняется в течение длительного времени, значительно превышая по величине гетерозаряд (рис. 5).

Внутренняя поляризация (гетерозаряд) в ПЭТФ менее стабильна, чем гомозаряд. Об этом свидетельствуют взаимное положение α - и ρ -пиков на кривых ТСД (рис. 4) и наличие начального участка роста потенциала при нагревании (кривая 1, рис. 6). Релаксация значительной части гетерозаряда происходит в изотермических условиях, как видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 6. Длительная стабильность электретного потенциала полностью определяется свойствами гомозаряда (кривая 3 на рис. 6).

Заключение. Из-за отсутствия достоверных данных о параметрах диполей, ловушек носителей заряда, неопределенности в начальных и граничных условиях аналитический расчет описанной модели электретного эффекта в ПЭТФ чрезвычайно затруднен и может быть темой отдельного исследования, выходящего за рамки данной работы. Вместе с тем, отсутствие в рассмотренной модели допущений, не подтвержденных экспериментальными данными, и соответствие выводов результатам опытов свидетельствует о ее непротиворечивости и пригодности в качестве основы для дальнейших более углубленных исследований в этом направлении.

1. Turnhout J. van. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – P.527.
2. Turnhout J. van. // Electrets. – California: Laplacian Press, Morgan Hill. – 1999. – Vol. 1. – P.105–170.
3. Yang G.M., Sessler G.M., Muller H. Electret-behavior of PET films in various stages of Production // Proc. 9th Int. Symp. Electrets. – Shanghai, 1996. – P.201–206.
4. Das Gupta D.K., Joyner K. On the Nature of Absorption Currents in PET // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1996. – V.29, №6. – P.829–840.
5. Gunter D., Eberle G., Buhler E. Space Charge and Polarization in PET at Different Temperatures // Proc. 7th Int. Symp. Electrets. – Berlin. – 1991. – P.343–348.
6. Shindo K. Depolarization Current at High Temperature by Migration of Space Charge // Proc. 7th Int. Symp. Electrets. – Berlin. – 1991. – P.594–599.
7. Xia Z., Yuda W., Yang G. Corona Charging of Elevated Temperature and Charge Transport in PET // Proc. 7th Int. Symp. Electrets. – Berlin. – 1991. – P.39–44.
8. Electrets: in 2 vol. / Ed. Gerhard-Mulhaupt. – R.Laplacian Press, Morgan Hill. – California, 1999. – Vol. 2. – 338 p.
9. Giacometti J.A., Fedosov S.N., Costa M.M. Corona Charging of Polymers - Recent Advances // Braz. J. Phys. – 1999. – V.29, № 2. – P.269–279.