ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 266-270

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 266-270

УДК 678.01: 537.226

ISSN 1729-4428

Т.А. Ревенюк, С.Н. Федосов, Ж.А. Джиакометті*, О.Є. Сергєєва

Процеси електричної релаксації в легованих плівках полістиролу, електризованих у коронному розряді

Кафедра фізики, Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна 112, Одеса, 65039, Україна, тел. 380 482 291180, e-mail: fedosov@optima.com.ua
** Інститут фізики, Університет штату Сан Пауло, CP 369, 13560-970, Сан Карлос, Бразилія, тел: 55 16 2715365*

Вивчено струми термостимульованої деполяризації та кінетика електретного потенціалу плівок полістиролу, легованих оптично активною домішкою ДР1 і електризованих у коронному розряді. Встановлено, що крім накопичення заряду на поверхні плівки, яка бомбардується іонами, відбувається часткова інжекція зарядів в об'єм з їх наступним дрейфом у полі, створеному поверхневим і об'ємним зарядами. Застосування трьох модифікацій методу термостимульованої деполяризації дозволило розділити процеси релаксації дипольної поляризації, об'ємного і поверхневого заряду. Показано, що найбільш термостабільним є поверхневий заряд. Проаналізовано переваги методу електризації нелінійних оптичних полімерів у коронному розряді.

Ключові слова: полістирол, поляризація, коронний розряд, електрети.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 12.01.2004.

I. Вступ

Відомо, що неполярні полімерні плівки з домішкою сильно полярних молекул хромофора після відповідної обробки мають нелінійні оптичні властивості, зокрема вони здатні генерувати другу гармоніку. В зв'язку з цим такі плівки можуть бути перспективними матеріалами для нелінійної оптики та оптоелектроніки [1]. Особливі оптичні властивості в таких матеріалах з'являються тільки після електризації їх в сильному електричному полі, внаслідок чого виникає асиметрія, яка обумовлена орієнтуванням молекул хромофора в напрямку напруженості електричного поля. В зв'язку з цим нелінійні оптичні полімери можна розглядати як своєрідні електрети з гетерозарядом [2].

В фізиці електретів широко використовується електризація в коронному розряді [3]. В останні роки цей метод був значно удосконалений шляхом використання керуючої сітки [4], а також застосування сталого зарядного струму [5]. Електризація в короні нелінійних оптичних (НЛО) полімерів є також одним з перспективних методів через такі важливі переваги, як можливість проводити електризацію без металевих електродів, високі значення напруженості електричного поля, позитивна дія поверхневого заряду для підтримки орієнтації молекул хромофора і можливості заряджати тонкі плівки, незважаючи на наявність точкових дефектів [3]. Проте, ще необхідні подальші удосконалення коронної зарядки і належний вибір умов електризації, враховуючі те, що в фізиці НЛО полімерів дотепер у більшості випадків застосовувалася проста, але погано контрольована модифікація коронного розряду без керуючої сітки [6].

В даній роботі досліджена електризація зразків полістиролу (ПС), легованого молекулами хромофора, у коронному розряді з керуючою сіткою (коронному тріоді) методом сталого зарядного струму. Ефективність електризації оцінювалася з використанням методу термостимульованої деполяризації (ТСД) [7]. Головна мета роботи полягала в тому, щоб проаналізувати відносний вплив параметрів процесу електризації на поліпшення ефективності орієнтування молекул дипольної домішки.

II. Методика експерименту

Атактичний аморфний полістирол був отриманий шляхом очищення комерційної смоли. Плівки товщиною 20 мкм виготовлялися із суміші полістиролу з 2 %-ною домішкою хромофора 4-нитро-4-[N-етил-N-(2-гидроксиетил)аміно] азобензолу, відомого як Dispersed Red 1 або ДР1 [8], розчиненого в хлороформі. Алюмінієвий електрод

був нанесений на одну поверхню зразків термічним напилюванням у вакуумі. Зразки були електризовані в коронному тріоді в сухому повітрі при сталому струмі зарядки 2 нА. В процесі електризації безупинно вимірялася кінетика електретного потенціалу. Після зарядки зразки охолоджувалися в електричному полі коронного розряду. В якості змінних були обрані такі параметри: (а) матеріал (ПС+ДР1) і чистий ПС, (б) полярність коронного розряду (позитивна і негативна), (в) температура електризації (30, 80, 100°С), (г) обробка після електризації: надлишковий поверхневий заряд був або нейтралізований шляхом короткого замикання, або зразки були залишені в розімкнутому стані, (д) старіння протягом визначеного часу при кімнатній температурі, (е) модифікація методу ТСД: з короткозамкнутими електродами (КЗ), з діелектричною вставкою (ДВ), або з повітряним зазором (ПЗ).

Коронний розряд збуджувався за допомогою загостреного електрода з нержавіючої сталі, до якого підводилася висока постійна напруга 16 кВ позитивної або негативної полярності. Між зразком, металізована поверхня якого була заземлена, і коронуючим електродом знаходилася керуюча сітка. Полярність потенціалу на керуючій сітці збігалася з полярністю коронного розряду, а його величина автоматично регулювалася за допомогою ланцюга зворотного зв'язку так щоб зарядний струм, який реєструвався електрометром, залишався постійним. Як було показано раніше [3], величина напруги на сітці з невеликою похибкою, що не перевищує 5%, відповідає поверхневому електретному потенціалу, який у процесі електризації безупинно підвищується.

Після завершення електризації зразки або знаходилися в розімкнутому стані, або проводилося їх віртуальне закорочування. Для цього керуючу сітку заземлювали, а полярність коронного розряду змінювали на протилежну. Іони коронного розряду, які бомбардували поверхню зразка, нейтралізували поверхневий заряд доти, поки електретний потенціал не ставав рівним нулю. Таким чином, у віртуально закорочених зразках поле всередині зразків було відсутнє, в той час, як у розімкнутих зразках зберігалося сильне електричне поле, яке підтримувалось надлишковим поверхневим зарядом.

Вимірювані електрометром і безупинно реєстровані струми ТСД виникали при лінійному нагріванні зразків зі швидкістю 3 К/хв. У режимі КЗ до вільної поверхні зразка щільно притискали плоский металевий електрод. У режимі ДП між верхнім електродом і поверхнею зразка знаходилася діелектрична прокладка з плівки політетрафторетилену (ПТФЕ) товщиною 9 мкм, а в режимі ПЗ – повітряний зазор шириною 0,5 мм.

III. Експериментальні результати

На рис. 1 показана кінетика електретного потенціалу легованих плівок полістиролу при електризації в короні постійним струмом при різних температурах. У початковій стадії електризації спостерігається лінійне збільшення потенціалу незалежно від температури, однак потім ріст потенціалу сповільнюється тим сильніше, чим вища температура. З рис. 1 також видно, що полярність коронного розряду практично не впливає на кінетику електретного потенціалу легованих плівок ПС. У той же час було встановлено, що відхилення від лінійності у випадку чистого ПС більше в позитивно заряджених зразках, ніж у негативних, особливо при підвищених температурах.

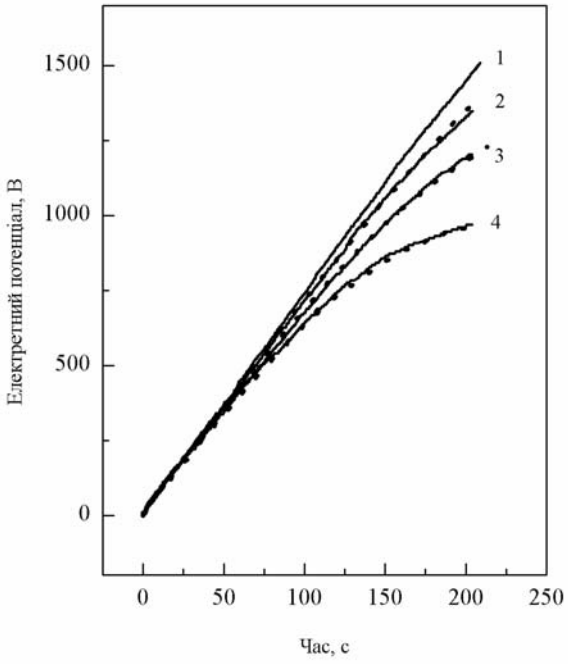

Рис. 1. Кінетика електретного потенціалу плівок легованого ПС, електризованих у позитивному (суцільні лінії) і негативному (пунктирні лінії) коронному розряді в режимі постійного зарядного струму 2 нА при різних температурах: (1) – 80°С, (2) – 90°С, (3) – 100°С, (4) – 110°С.

Криві струмів ТСД легованих плівок ПС, електризованих у коронному розряді при 80°С, показані на рис. 2. Струми вимірялися в трьох різних модифікаціях методу ТСД. В короткозамкнутих зразках спостерігався один вузький пік, за яким йшло плато, у той час як при наявності діелектричної прокладки формувалися дві пари протилежно спрямованих піків, а в модифікації з повітряним зазором відзначалися два уніполярних піки.

Зразки легованого ПС були електризовані в позитивному і негативному коронному розряді при температурах 30, 80 і 100°С, які відповідали температурам нижче, поблизу і вище температури склування $T_g = 95$°С. Встановлено, що величина і положення піків ТСД практично не залежать від полярності корони. Як можна бачити з рис. 3 і 4, на яких приведені відповідні струми ТСД у негативно заряджених зразках, які обмірювались до і після нейтралізації надлишкового поверхневого заряду,

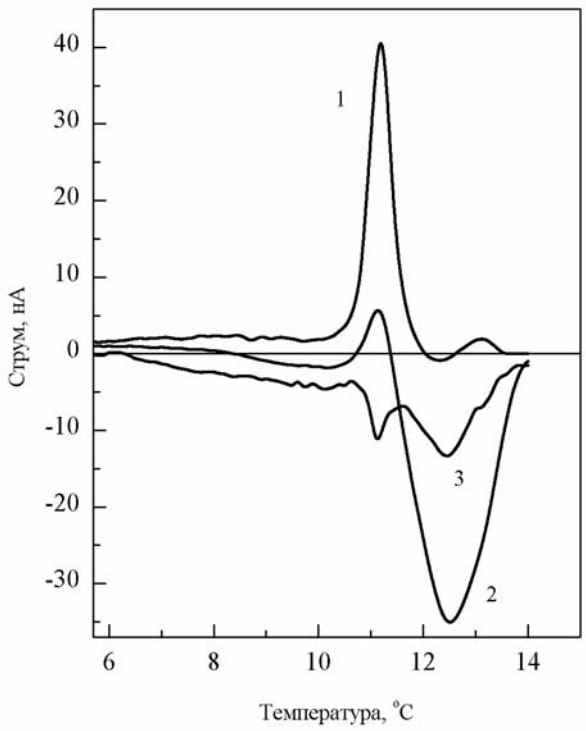

Рис. 2. Струми ТСД легованих плівок ПС електризованих у негативному коронному розряді при напрузі на сітці 1 кВ і при температурі 80 °С, які вимірювались з використанням трьох модифікацій методу ТСД: (1) – з короткозамкнутими електродами, (2) – з діелектричною прокладкою, (3) – з повітряним зазором.

спостерігаються два піки струмів ТСД. В розімкнутих зразках (рис. 3) великий пік з'являється при температурі 95...100°С, у той час, як в області 70...100°С ймовірно має місце суперпозиція двох піків.

IV. Обговорення результатів

Отримані експериментальні результати можуть бути пояснені на основі аналізу механізмів інжекції і переносу зарядів у діелектриках [9], теорії струмів ТСД [7] і взаємодії поляризації з поверхневим і об'ємним зарядом у досліджуваних матеріалах.

При зарядці ідеального конденсатора сталим струмом I справедливо таке співвідношення

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

де ε_o – електрична стала, ε – діелектрична проникність, d – товщина діелектрика, A – площа поверхні, V – поверхневий (електретний) потенціал. Лінійне збільшення поверхневого потенціалу в початковій стадії електризації постійним струмом (рис. 1) вказує на те, що заряд знаходиться на поверхні, не проникаючи в об’єм діелектрика. Розрахована за нахилом графіків V(t) відповідно до (1) діелектрична проникність складала $\varepsilon_1 = 2{,}5$ в чистому ПС і $\varepsilon_2 = 2{,}67$ в легованих зразках. Отримані значення є типовими для неполярних полімерів, а підвищене значення діелектричної проникності легованих зразків обумовлено наявністю в них сильно полярної домішки хромофора ДР1 і появою внаслідок цього дипольної складової поляризації.

Відхилення графіків V(t) від лінійності, яке спостерігається при відносно великих часах електризації, свідчить про інжекцію частини заряду в об’єм діелектрика. Було встановлено, що в чистому ПС позитивний заряд проникає в об’єм глибше, ніж негативний, особливо при підвищених температурах. Однак, у легованих зразках, як показано на рис. 1, такого розходження не спостерігається, очевидно тому, що інжекція й утворення об'ємного заряду пригнічені формуванням сильної поляризації. Для аналізу зростання потенціалу в чистому ПС ми використовували модель Архипова-Руденко-Сесслера [10], яку модифікував Феррейра [11], увівши параметри не тільки захоплення зарядів, але і їх викиду з пасток. Аналізуючи експериментальні криві за допомогою цієї моделі ми знайшли добуток рухливості зарядів на час захоплення на пастку $\mu\tau = 2\cdot10^{-14}$ м^2 В$^{-1}$. Температурна залежність коефіцієнта викиду зарядів відповідала моделі Вільямса-Ландела-Феррі, застосовуваної для опису молекулярної рухливості головного полімерного ланцюга при температурах вище температури склування [12] і вказувала на те, що пастки були, імовірно, розташовані на дефектах і неоднорідностях головного полімерного ланцюга.

Аналізуючи струми ТСД треба враховувати, що у струми можуть внести вклад три процеси, а саме, релаксація поверхневого заряду, об'ємного заряду і дипольної поляризації, причому струми релаксації заряду і поляризації спрямовані в одну сторону у випадку короткозамкнутих електродів, і в різні сторони при наявності повітряного зазору. Відомо, що релаксація поверхневого заряду не дає внеску в струм ТСД у випадку короткозамкнутих електродів [8], тому в таких зразках, як видно з рис. 2, є тільки один вузький пік. В той же час, при наявності повітряного зазору між одним з електродів і поверхнею діелектрика дуже імовірно, що один з піків був викликаний релаксацією об'ємного, а другий - поверхневого заряду. Формування і наступна релаксація поверхневого заряду можливі також при наявності діелектричної прокладки, коли заряди спочатку мігрують до поверхні, а потім до тильного заземленого електрода [8]. З аналізу рис. 2 випливає, що в електризованих плівках ПС є всі три зазначені вище складові, причому найбільш термостабільним є поверхневий заряд, якому відповідають негативні піки при температурі 125°С в режимах ДП і ВЗ. В режимі короткозамкнутих електродів поверхневий заряд відсутній і тому є тільки пік релаксації об'ємного заряду при температурі 110°С. Відповідні піки спостерігаються і на двох інших кривих рис. 2. Що стосується релаксації дипольної поляризації, то відповідний пік невеликий за значенням і знаходиться в широкому діапазоні температур 60...100°С. Це пояснюється тим, що температура електризації (80°С) була нижче

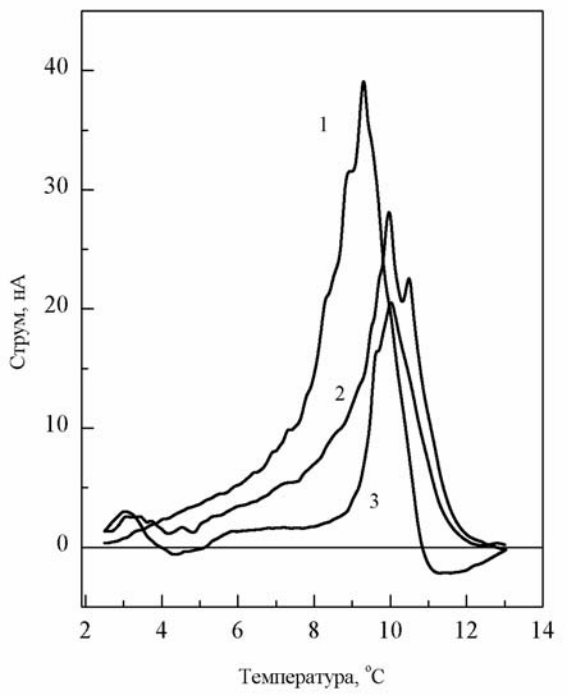

Рис. 3. Струми ТСД легованих плівок ПС електризованих у негативному коронному розряді при напрузі на сітці 2 кВ при різних температурах: (1) – 30°С, (2) – 80°С і (3) – 100°С. Поверхневий заряд не був нейтралізований.

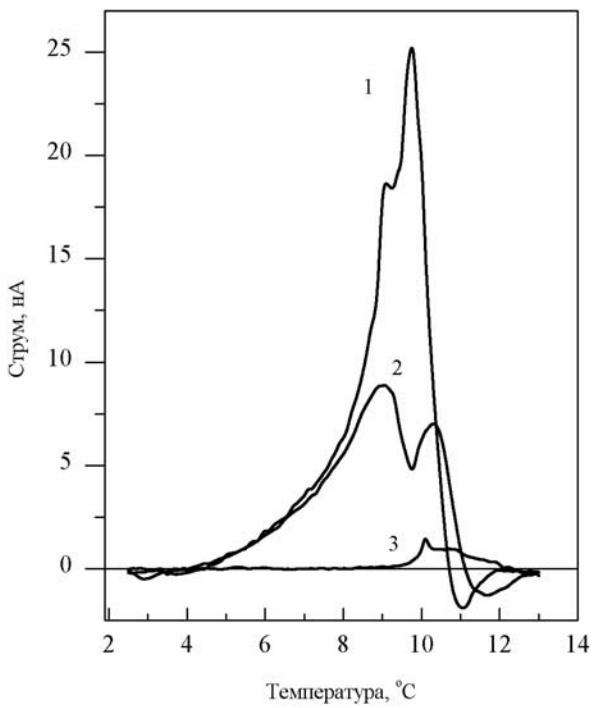

Рис. 4. Струми ТСД легованих плівок ПС, електризованих у негативному коронному розряді при напрузі на сітці 2 кВ при різних температурах: (1) – 30°С, (2) – 80°С і (3) – 100°С. Поверхневий заряд був нейтралізований шляхом віртуального закорочування в коронному розряді.

температури склювання (95°С), тому рухливість молекулярних ланцюгів була недостатньо високою для того щоб дозволити великим молекулам хромофора ДР1 ефективно орієнтуватися під дією електричного поля.

Як видно з рис. 3 і 4, підвищення температури електризації до 100 °С істотно збільшує величину замороженої дипольної поляризації, і відповідний пік при температурі 90°С сумірний з піком релаксації об'ємного заряду. Зрозуміло, що внесок поляризації в струм ТСД однаковий у нейтралізованих і не нейтралізованих зразках, але в першому випадку відсутній поверхневий заряд, і відповідно викликаний їм струм ТСД. Тому в нейтралізованих зразках (рис. 4) пік дипольної поляризації виявляється найбільш чітко і його легко виділити.

Як випливає з рис. 4, в зразках, електризованих при температурі 30°С дипольна поляризація взагалі не формується, і струми ТСД обумовлені тільки релаксацією заряду. Разом з тим, якщо електризовані зразки залишити в розімкнутому стані, то положення і величина піка релаксації дипольної поляризації змінюється з часом – пік збільшується за величиною і зміщується убік більш низьких температур. Ця особливість вказує на те, що дипольна поляризація збільшується як результат триваючого повільного орієнтування молекул хромофора навіть при кімнатній температурі в сильному електричному полі, створеному надлишковим поверхневим зарядом, захопленим на поверхневі чи приповерхневі пастки. В цьому полягає велика перевага методу електризації НЛО полімерів у коронному розряді в порівнянні з часто застосовуваним методом "сандвіча", коли зразок знаходиться між двома металевими електродами.

V. Висновки

На підставі аналізу кінетики електретного потенціалу при електризації плівок ПС, легованих молекулами хромофора ДР1, і струмів ТСД показано, що метод електризації в коронному розряді з керуючою сіткою є перспективним для застосування в області створення НЛО полімерів. Важливою перевагою коронного методу електризації є його універсальність і можливість проводити віртуальне закорочування шляхом повного знищення надлишкового поверхневого заряду. Однаково ефективною є електризація як в позитивному, так і в негативному коронному розряді. При старінні електризованих зразків у розімкнутому стані дипольна поляризація зростає, у той час як закорочування зразка зупиняє цей процес.

При електризації в коронному розряді крім накопичення заряду на поверхні, яка бомбардується іонами, відбувається також часткова інжекція зарядів в об’єм з їх наступним дрейфом у полі, яке створене поверхневим і об'ємним зарядом. З аналізу кінетики електретного потенціалу був визначений важливий

параметр дрейфу зарядів – добуток рухливості на час захоплення.

Для одержання високого рівня орієнтації оптично активних диполів слід проводити електризацію при температурі близькій до температури склювання. Застосування трьох модифікацій методу ТСД дозволило відокремити процеси релаксації, які обумовлені розупорядкуванням переважної орієнтації молекул ДР1 від релаксації поверхневого та об'ємного заряду. Встановлено, що поверхневий заряд є найбільш термостабільним і зберігається до температури порядку 125 ^{o}C, в той час як дипольна поляризація руйнується при більш низьких температурах (в діапазоні склювання полімеру), коли різко підвищується рухливість основних ланцюгів. Отримані в роботі дані можуть бути використані при розробці технології електризації як оптично активних полімерів, так і інших діелектричних плівок.

Ревенюк Т.А. – аспірант кафедри фізики;
Федосов С.Н. – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики;
Джиакометті Ж.А. – доктор філософії (Ph.D.), професор інституту фізики;
Сергєєва О.Є. – д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри фізики.

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

T.A. Revenyuk, S.N. Fedosov, J.A. Giacometti*, A.E. Sergeeva

Processes of Electrical Relaxation in Corona Poled Doped Polystyrene

Department of Physics, Odesa National Academy of Food Technologies, ul. Kanatna 112,
65039 Odesa, Ukraine, tel. 380 482 291180, e-mail: fedosov@optima.com.ua
** Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970,*
São Carlos, Brazil, tel: 55 16 2715365

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. 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. Application of three modifications of the thermally stimulated method allowed one to separate relaxation processes related to dipolar polarization, volume and surface charges. It has been shown that the most thermally stable is the surface charge. Advantages of the corona poling method for application in the field of non-linear optical polymers are analyzed.