ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 447-451

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 447-451

УДК 537.226:678.01

ISSN 1729-4428

С.Н. Федосов, О.Є. Сергєєва

Електретний ефект в тонких плівках поліетилентерафталату

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, e-mail: fedosov@optima.com.ua, aeserg@ukr.net

З використанням вимірювання ізотермічних зарядних і розрядних струмів в електризованих плівках ПЕТФ при різних напругах і температурах, розрахунку параметрів діелектричної релаксації на інфранизьких частотах за методикою Хамона, вимірювання струмів ТСД досліджений електретний ефект в плівках ПЕТФ і встановлено, що внутрішня поляризація (гетерозаряд) в ПЕТФ менш стабільна, ніж гомозаряд. Представлена якісна модель електретного ефекту в плівках ПЕТФ.

Ключові слова: електрети, електризація, ПЕТФ, ТСД, гомо- і гетерозаряд.

Стаття поступила до редакції 12.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Широке застосування поліетилентерафталата (ПЕТФ) в конденсаторах і як ізоляції в кабелях стимулювало дослідження електретного ефекту в цьому полімері. Оскільки ПЕТФ це полярний діелектрик, то за певних умов в ньому можливо існування і взаємодія двох видів електретного заряду, які часто називають гомозарядом і гетерозарядом [1, 2]. Гомозаряд утворюється шляхом інжекції носіїв ззовні, а гетерозаряд – за рахунок внутрішньої дипольної поляризації. Природа електретного ефекту в ПЕТФ дотепер не ясна, хоча було проведено багато досліджень [3 - 13].

ПЕТФ - це напівкристалічний полімер з температурою склування 70...90 °С і температурою плавлення кристалітів близько 150 °С. У діапазоні температур від рідкого азоту до плавлення кристалітів спостерігаються три релаксаційні процеси [2], які названі у порядку зростання температури a_r -, b -, a -, r - релаксаціями, проте їх природа до кінця не з'ясована.

Є дані про те, що при електризації ПЕТФ відбувається інжекція зарядів із захопленням їх на пастки [6, 9, 13], причому негативний заряд більш рухомий, ніж позитивний, а дипольна поляризація з'являється лише при температурі вище 70 °С [9]. За даними інших авторів [8] інжекція зарядів в ПЕТФ взагалі не відбувається, оскільки зарядні і розрядні струми абсорбції однакові. При електризації в коронному розряді на кривих термостимульованої деполяризації (ТСД) спостерігаються два піки [13]. Поява низькотемпературного дипольного піку була пояснена вторинною дипольною поляризацією в полі захопленого заряду.

Дані зі стабільності електретного потенціалу в ізотермічних і термостимульованих умовах суперечливі [6], так само, як з величини і положення піків ТСД. В деяких роботах вказано, що переважає *a* пік [7, 10], в інших [6, 12, 13] – що більш вираженим є *r* пік. Особливо суперечливі дані по струмах ТСД в режимі розімкненого кола [7, 12, 13], коли вимірювані струми настільки малі, що вони сумірні з шумами і наводками.

З аналізу літературних даних виходить, що немає чіткої, навіть якісної картини електретної поведінки плівок ПЕТФ. З урахуванням цього нами проведено комплексне пошукове експериментальне дослідження електретного ефекту в плівках ПЕТФ електризованих термоелектретним методом і в коронному розряді. Метою дослідження було виявлення взаємозв'язку між гомозарядом і гетерозарядом і створенням якісної моделі електретної поведінки плівок ПЕТФ.

I. Методика експерименту

Дослідження проведене на зразках плівок ПЕТФ товщиною 25 мкм, на обидві сторони яких випаровуванням у вакуумі були нанесені круглі алюмінієві електроди площею 2 см^2 і товщиною 100 нм.

Дослідження включало: 1) вимірювання ізотермічних зарядних і розрядних струмів при різних напругах і температурах; 2) знаходження температурних залежностей ізохронних значень ізотермічних струмів; 3) розрахунок діелектричної релаксації на інфранизьких частотах за методикою Хамона; 4) вимірювання струмів ТСД поляризованих

плівок; 5) дослідження ізотермічної і термостимульованої стабільності електретного потенціалу.

Для вимірювання абсорбційних зарядних струмів на зразки подавали постійну напругу 50 або 1000 В протягом (0,5...1)·10^5 с. Потім зразки закорочували і вимірювали струм деполяризації протягом такого ж часу. Результати вимірювань наведені на рис. 1.

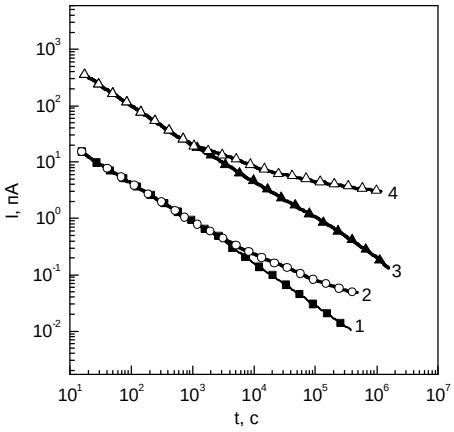

Рис. 1. Зарядні (2,4) і розрядні (1,3) ізотермічні струми в ПЕТФ при 100 °С і різній прикладеній напрузі (1,2 – 50 В; 3,4 – 1000 В).

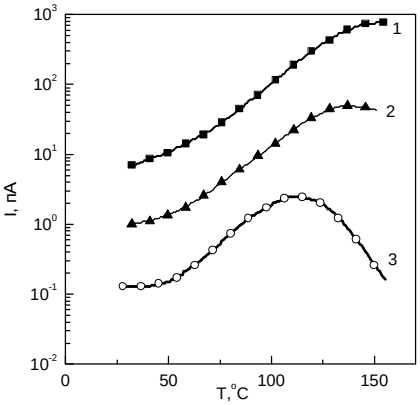

Рис. 2. Ізохронні значення розрядного ізотермічного струму в залежності від температури в плівках ПЕТФ, поляризованих при напрузі 1000 В протягом 10^4 с. 1 – 10 с; 2 – 100 с; 3 – 1000 с.

На рис. 2 показані графіки температурної залежності ізохронних значень розрядного ізотермічного струму, побудовані для моментів часу, відповідних 10, 100 і 1000 с після закорочування зразків. Досліди проводили при різних температурах в діапазоні 25...150 °С з кроком в 25 °С.

Розраховані за методом Хамона [14] криві діелектричної релаксації, тобто частотна залежність уявної частини комплексної діелектричної проникності *e"*, в області інфранизьких частот показані на рис. 3. Ідея розрахунків полягає в тому, що з часом в процес релаксації включаються все більш повільні процеси, ефективна частота яких лежить у області інфранизьких частот.

На рис. 4 показаний струм ТСД в плівках, заряджених термоелектретним методом, тобто при швидкому охолоджуванні в полі. Швидкість нагріву при вимірюванні струмів ТСД складала 2 К/хв. Дані про залежність електретного потенціалу від часу і температури наведені на рис. 5 і 6. Для отримання цих даних використовували зразки, які були заряджені в коронному розряді [15] і мали металевий електрод лише на тильній стороні. Потенціал вимірювали методом Кельвіна за допомогою вібруючого електроду. У першому випадку температура була постійною, а в другому – лінійно підвищувалася із швидкістю 2 К/хв.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Як видно з графіків на рис. 1, спостерігається залежність розрядних струмів від часу, яка відповідає емпіричному закону Кюрі - Швейдлера

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

де k – коефіцієнт пропорційності, n - показник ступеня, який в наших дослідах виявився приблизно рівним одиниці.

Зарядні струми на першій стадії співпадають з розрядними, маючи лише протилежний напрям. Надалі зарядний струм асимптотично наближається до стаціонарного значення, яке залежить від ефективної провідності. Розбіжність між зарядним і розрядним струмами більше при високій прикладеній напрузі (криві 2 на рис. 1). Це говорить про те, що при високих напругах крім оборотної дипольної поляризації відбувається також інжекція заряду із захопленням на пастки. З графіків на рис. 1 видно, що коефіцієнт пропорційності у формулі (1) лінійно залежить від прикладеної напруги.

Як видно з графіків на рис. 2, в дослідженому діапазоні температур спостерігається один широкий релаксаційний пік, який з часом зміщується у бік нижчих температур. Енергія активації Q, розрахована методом початкового нахилу в припущенні експоненціальної залежності струму від температури

$$I(t) = I_O \exp(-Q/kT) \qquad (2)$$

склала 1,6 еВ.

На рис. 3 також видно широкий пік релаксації, що зміщується із зростанням температури в область вищих частот. Напівширина цього піку при температурі 150 °С відповідає майже двом декадам в логарифмічному масштабі, що значно більше, ніж у разі дебаївського піку, який відповідає одному типу релаксаторів.

З рис. 2 і 3 витікає, що в діапазоні температур 25...150 °С є, принаймні, один релаксаційний процес з широким розподілом часів релаксації, причому середній час релаксації при 150 °С складає приблизно 500 с. Симетричність ізотермічних зарядних і розрядних струмів (рис. 1) вказує на те, що можливими механізмами, відповідальними за цю релаксацію, можуть бути електродна поляризація або

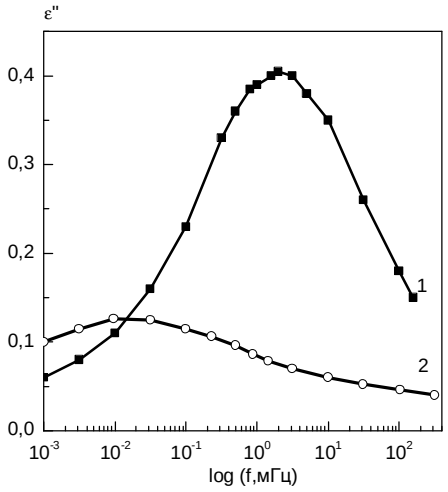

Рис. 3. Розрахована в наближенні Хамона частотна залежність уявної частини діелектричної проникності плівок ПЕТФ при різних температурах (1 – 100 °С; 2 – 150 °С). Поляризуюча напруга 1000 В, тривалість поляризації – 10^4с.

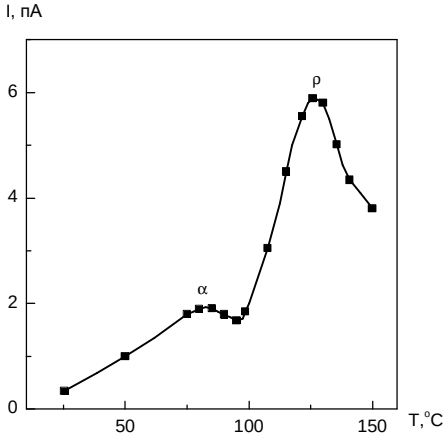

Рис. 4. Термостимульований струм деполяризації плівок ПЕТФ, поляризованих при напрузі 100 В протягом 2000 с при температурі 120 °С.

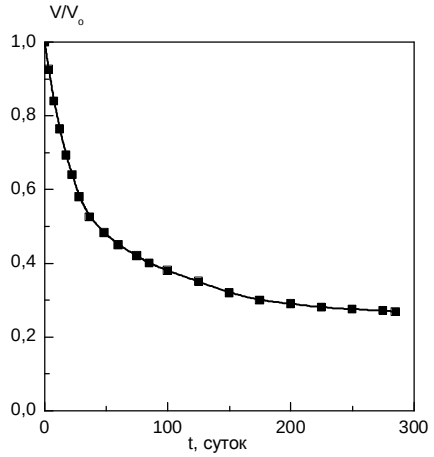

Рис. 5. Кінетика ізотермічного спаду електретного потенціалу плівок ПЕТФ при температурі 20 °С, які були електризовані в коронному розряді при температурі 100 °С U_c=1000 В з охолодженням в електричному полі.

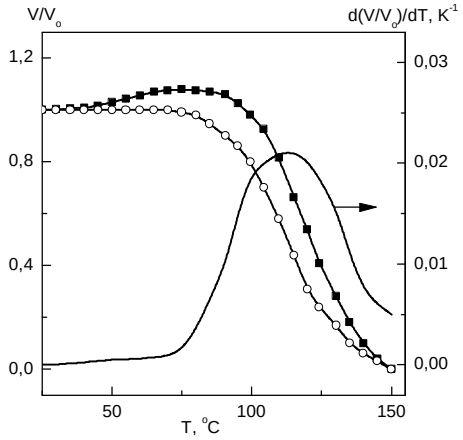

Рис. 6. Температурна залежність потенціалу плівок ПЕТФ, які були електризовані в негативному коронному розряді при температурі 100 °С і U_c=1000 В через добу після електризації (1) і через 10 діб (2). (3) – похідна від електретного потенціалу за температурою.

дипольна разорієнтація. Можливо також, що впливають і об'ємно-зарядові процеси. ПЕТФ має напівкристалічну структуру, причому провідність аморфної фази значно менша, ніж кристалічної. В цих умовах можливо накопичення зарядів на міжфазних границях (ефект Максвела – Вагнера).

Питання про природу релаксації в ПЕТФ можуть прояснити дані по струмах ТСД. На рис. 4 видно два піки, причому перший спостерігається при температурі 80 °С, близької до температури склування, а другий – при температурі 120 °С. Температурне положення піків говорить про те, що перший відповідає *a* - релаксації і обумовлений збільшенням рухливості диполів, пов'язаних з головним полімерним ланцюгом поблизу температури склування, а другий (*r* - пік), викликаний звільненням об'ємного заряду з пасток, розташованих, швидше за все, на границях кристалітів. Про це свідчить той факт, що *r* - пік відповідає температурі, при якій починають руйнуватися кристаліти і коли швидкість рекристалізації найбільша.

Оскільки є два види носіїв заряду різної природи – негативні електрони і позитивні іони [6, 9, 13], то повинні існувати два види пасток і два релаксаційні процеси. Проте їх важко розділити експериментально, оскільки вони лежать в одному діапазоні температур.

На рис. 5 і 6 наведені дані про стабільність електретного потенціалу, що свідчать про те, що ПЕТФ не придатний для виготовлення високостабільних гомоелектретів, оскільки електретний потенціал при кімнатній температурі безперервно зменшується навіть при витримці протягом одного року (рис. 5). В той же час, до температури 80...90 °С короткочасна стабільність електретного потенціалу досить висока (рис. 6).

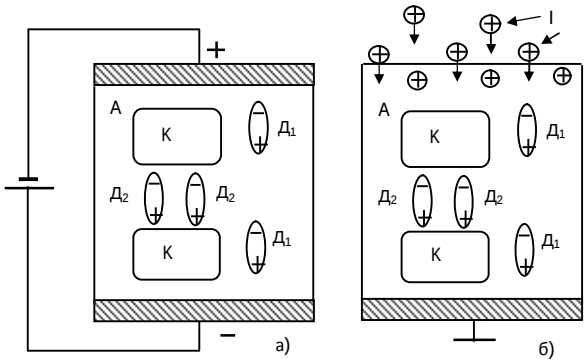

Рис. 7. Схема процесів, які відбуваються в плівках ПЕТФ при термоелектретній зарядці (а) і при електризації в коронному розряді (б). *А* – аморфна фаза; *К* – кристалічна фаза; *Д₁* – орієнтовані диполі; *Д₂* – віртуальні диполі, утворені за рахунок ефекту Максвела-Вагнера; *I* – іони коронного розряду.

У першому наближенні можна вважати, що гомозаряд характеризується поверхневою густиною $s\ (t,T)$, а гетерозаряду відповідає однорідна поляризація $P\ (t,T)$, що приводить до появи зв'язаного поверхневого заряду $s_o = P$. Тоді залежність електретного потенціалу від часу і температури може бути виражена наступною формулою

$$U(t,T) = \frac{\left[s\ (t,T) - P(t,T)\right]}{e_o e} \cdot d\ . \qquad (3)$$

де d – товщина зразка.

Точні закони зміни $s\ (t,T)$ і $P\ (t,T)$ невідомі, проте ясно, що обидві величини з часом зменшуються, причому гомозаряд завжди залишається значно більшим, ніж гетерозаряд. При термостимульованій релаксації після зарядки спостерігається початкове зростання електретного потенціалу, обумовлене тим, що $P\ (t,T)$ зменшується швидше, ніж $s\ (t,T)$. Після повного розпаду поляризації спостерігається дуже швидкий спад потенціалу (рис. 6). У зразках, витриманих 20 днів після електризації, початкової ділянки зростання потенціалу не спостерігається, оскільки найбільш нестійка частина поляризації релаксує протягом цього часу навіть при кімнатній температурі. Диференціювання кривої спаду потенціалу дає чіткий пік (крива 3 на рис. 6) при температурі 120 °С, у точності відповідної r - піку в дослідах по ТСД (рис. 4).

Якісна модель електретного ефекту в ПЕТФ.

Отримані результати дозволяють пояснити процеси в плівках ПЕТФ при їх електризації, а також при ізотермічній і термостимульованій релаксації, використовуючи уявлення про наявність і взаємодію двох видів заряду.

ПЕТФ має полярні елементи в головному ланцюзі, які в зовнішньому полі при температурі вище за температуру склування орієнтуються уздовж поля. Крім того, за рахунок збільшеної рухливості власних носіїв заряду відбувається їх дрейф і захоплення на міжфазних границях (ефект Максвела-Вагнера) [1, 2]. Процеси, що відбуваються, схематично показані на рис. 7,а.

Якщо, не змінюючи температури, відключити зовнішнє поле, то всі процеси йтимуть в протилежному напрямі з такими ж швидкостями. Саме тому зарядні і розрядні струми при невисоких напругах однакові (рис. 1). Якщо, не відключаючи зовнішнього поля, швидко охолодити зразок, то орієнтація диполів і зсув власних носіїв будуть термічно заморожені. Цей стан є термодинамічно нестабільним, тому релаксація відбуватиметься, як в ізотермічному, так і в термостимульованому режимах. На кривій струму ТСД це виявиться у вигляді піку, що знаходиться поблизу температури склування (a - пік на рис. 4). При подальшому нагріванні відбувається звільнення зарядів, захоплених на міжфазних границях. Виникаючий при цьому струм деполяризації, як видно з рис. 7,а, має той же напрям, що і струм розупорядкування диполів (r - пік на рис. 4).

У ПЕТФ, що був електризований в коронному розряді, істотну роль, окрім описаних вище процесів, грає інжектований і захоплений поблизу поверхні гомозаряд, утворення якого схематично показане на рис. 7,б. Гомозаряд є досить стабільним і зберігається протягом тривалого часу, значно перевищуючи за величиною гетерозаряд (рис. 5).

Внутрішня поляризація (гетерозаряд) в ПЕТФ менш стабільна, ніж гомозаряд. Про це свідчить взаємне положення a - і r - піків на кривих ТСД (рис. 4) і наявність початкової ділянки зростання потенціалу при нагріванні (крива 1, рис. 6). Релаксація значної частини гетерозаряда відбувається в ізотермічних умовах, як видно з порівняння кривих 1 і 2 на рис. 6. Тривала стабільність електретного потенціалу повністю визначається властивостями гомозаряда (крива 3 на рис. 6).

Висновки

Запропонована модель формування поляризованого стану в плівках ПЕТФ. Відсутність в запропонованій моделі допущень, не підтверджених експериментальними даними, і відповідність висновків результатам дослідів свідчить про її несуперечність і придатність як основи для подальших більш поглиблених досліджень в цьому напрямі. Через відсутність достовірних даних про параметри диполів, пасток носіїв заряду, невизначеності в початкових і граничних умовах аналітичний розрахунок описаної моделі електретного ефекту в ПЕТФ надзвичайно утруднений і може бути темою окремого дослідження, що виходить за рамки даної роботи.

Федосов С.Н. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і матеріалознавства Одеської національної академії харчових технологій;
Сергєєва О.Є. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики і матеріалознавства Одеської національної академії харчових технологій.

[1] *Electrets* / ed. G. Sessler. 3rd Edition, vol. 1, California: Laplacian Press, Morgan Hill, (1999).
[2] V. Kestelman, L. Pinchuk, V. Goldade. *Electrets in engineering: fundamentals and applications*. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 281 p. (2000).
[3] E. Klimiec, W. Zaraska, S. Kuczyński. The Investigation of Electret Film Durability in Polyethylene Terephthalate (PET) from a Certain Angle of their Application as Pressure Sensors // *Journal Applied Mechanics and Materials.* **110-116**, pp. 1252-1258 (2011).
[4] L.S. Tai. The electret effect and electromechanical properties of solid and porous polymers // *PhD Dissertation, Hong Kong Polytechnic University*, (2005).
[5] C.Y. Hui, Y.W. Wong, Y.M. Poon. Charge storage capability of laser ablated PET film // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* **448**(1), pp. 269-277 (2006).
[6] J.Van Turnhout. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Elsevier, Amsterdam, (1995).
[7] G.M. Yang, G.M. Sessler, H. Muller Electret - behavior of PET films in various stages of production // *Proc. 9th Int. Symp. Electrets, Shanghai*, pp. 201-206 (1996).
[8] D.K. Das Gupta, K. Joyner - On the nature of absorption currents in PET *// J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**(6), pp. 829-840 (1996).
[9] D. Gunter, G. Eberle, E. Buhler - Space charge and polarization in PET at different temperatures // *Proc. 7th Int. Symp. Electrets, Berlin.* pp. 343-348 (1991).
[10] K. Shindo - Depolarization current at high temperature by migration of space charge // *Proc. 7th Int. Symp. Electrets, Berlin.* PP.594-599 (1991).
[11] K. Miyari, I. Yanagisawa Thermally Stimulated Current in PET in the high temperature region // *Jap. J. Appl. Phys.* **17**(3). PP.593-594 (1978).
[12] E.H. Martin, J. Hirsch - Mobility of charge carriers in PET // *J. Appl. Phys*v.**42**(8). PP. 1001-1009 (1972).
[13] Z. Xia, W. Yuda, G. Yang. Corona charging of elevated temperature and charge transport in PET // *Proc. 7th Int. Symp. Electrets, Berlin.* PP. 39-44 (1991).
[14] B.V. Hamon. An approximate method to deduct dielectric loss factor from Direct-Current measurements // *Proc. IEE (London).* **99** (27). PP. 151-155 (1952).
[15] J.A. Giacometti, S.N. Fedosov, M.M. Costa, - Corona charging of polymers - Recent advances –// *Braz. J. Phys.* – **29**(2), PP. 269-279 (1999).

S.N. Fedosov, A.E. Sergeeva

Electret Effect In Thin Films Polietilenteraftalat

Odessa National Academy of Food Technologies, ul. Kanatnaya, 112,
Odessa, 65, Ukraine , e-mail: fedosov@optima.com.ua

The electret effect in PET films has been studied by using measurements of isothermal charging and discharging currents in PET films poled at different voltages and temperatures, the calculation of dielectric relaxation parameters at infra-low frequencies by the Hamon method, and measuring TSD currents,. It has been found that the internal polarization (heterocharge) in PET is less stable than the homocharge. A qualitative model of the electret effect in PET films has been proposed.

Key words: electrets, poling, PET, TSD, homocharge, heterocharge.