

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА РЕЛАКСАЦИЮ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ ПТФЭ

© 2016 г. А.А. РЫЧКОВ, А.Е. КУЗНЕЦОВ

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург

Введение

Хорошо известно, что по мере увеличения относительной влажности окружающего воздуха стабильность заряда электретов резко уменьшается [1]. Феноменологически это объясняется тем, что при повышенной влажности в разрядку электретов включаются так называемые «внешние» релаксационные процессы. Характерные времена релаксации τ_e этих процессов много меньше времен релаксации τ_i «внутренних» процессов, ответственных за спад заряда электретов, в условиях, когда они защищены от действия влаги. В результате для электретов влажность окружающей среды представляет собой важнейший дестабилизирующий фактор [1-3].

В электретах из неполярных полимерных пленок, таких как политетрафторэтилен (ПТФЭ), времена τ_i определяются энергетическим спектром поверхностных ловушек, удерживающих захваченный на них гомозаряд [3]. Причем эти времена могут быть существенно (на порядки) увеличены путем целенаправленной физико-химической модификации поверхности полимерной пленки [3-5]. Что же касается «внешних» релаксационных процессов, то здесь механизм разрядки состоит в том, что через влажную окружающую среду на поверхность электрета происходит натекание компенсирующего заряда и его рекомбинация с гомозарядом [6]. Таким образом, из-за воздействия влажной окружающей среды релаксация электретного состояния в пленках ПТФЭ может происходить без термической активации гомозарядов с поверхностных ловушек. Поэтому представляет интерес выяснить, какое влияние оказывает окружающая среда на термостабильность электретного заряда, остающегося в пленках ПТФЭ после длительной экспозиции во влажной атмосфере, а также установить, какие изменения при этом происходят в энергетическом спектре ловушек, удерживающих этот заряд. Поиск ответов на эти вопросы определяет цель данной работы.

Объекты и методика исследования

Для исследований были изготовлены две группы образцов на основе ориентированных пленок ПТФЭ номинальной толщиной 13 мкм. Все образцы были металлизированы с одной стороны тонким слоем алюминия толщиной порядка 50 нм. У образцов первой группы (исходные образцы) свободная поверхность в дальнейшем не подвергалась каким-либо модифицирующим воздействиям. Образцы второй группы представляли собой своеобразные полимерные 2D-наноконпозиты [7,8], на поверхности которых сформированы островковые наноразмерные агрегаты структур вида $-O-Ti(OH)_3$. Для их получения исходные пленки подвергались газофазной модификации парами тетралорида титана с последующей обработкой парами воды. Процесс производился в реакторе проточного типа (ООО «Химическая сборка наноматериалов», Санкт-Петербург) в тех же режимах, что и в работах [3,4,7].

Электретное состояние в полученных образцах формировали путем их зарядки в положительном коронном разряде при комнатной температуре в течение 30 секунд на установке с управляющим сетчатым электродом. Устройство позволяло получать

образцы с заданной величиной начального поверхностного потенциала V_0 . В наших экспериментах $V_0 = +1500$ В, что соответствует начальной поверхностной плотности гомозаряда $2,2$ мКл/м².

Для изучения влияния окружающей среды на релаксацию электретного заряда образцы помещались в защищенный от пыли бокс, где хранились в лабораторных условиях при температуре 20 (+/-) 3°C и относительной влажности 75 (+/-) 15 %. В ходе эксперимента образцы периодически извлекались из бокса для проведения измерений величины поверхностного потенциала в зависимости от времени хранения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, характеризующие изотермический спад поверхностного потенциала электретов при их длительном (до 90 суток) хранении в условиях воздействия атмосферного воздуха. Видно, что как в исходных (кривая 1), так и в модифицированных (кривая 2) образцах наблюдается весьма быстрый релаксационный процесс. Несколько более высокая стабильность заряда модифицированных образцов, по-видимому, связана с наличием на их поверхности титаноксидных наноструктур [3]. Однако в любом случае этот процесс явно не связан с

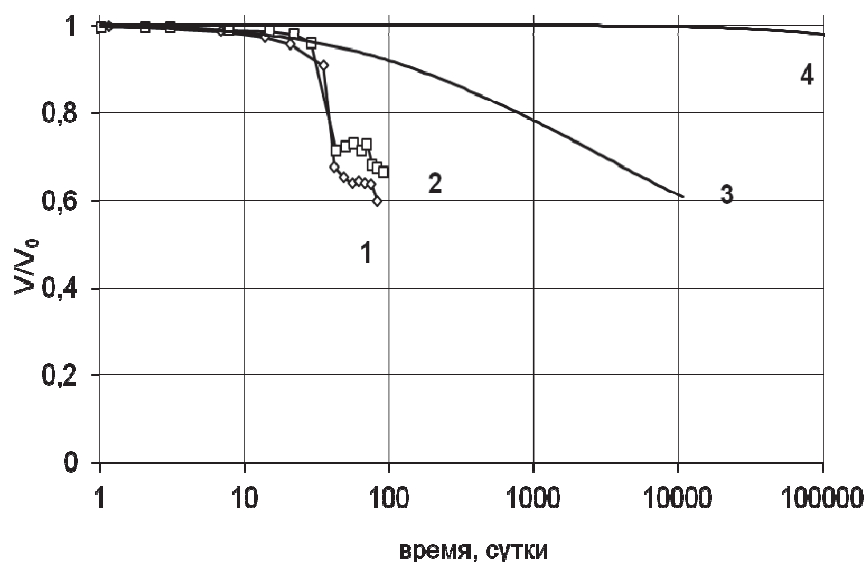


Рис. 1. Изотермическая релаксация поверхностного потенциала электретов из исходных (1,3) и модифицированных (2,4) пленок ПТФЭ:
1,2 – экспериментальные кривые;
3,4 – расчетные кривые

термической активацией гомозаряда с поверхностных ловушек. Об этом можно судить из сопоставления экспериментальных и расчетных кривых, также представленных на рис. 1. Действительно, расчетные кривые для исходных образцов и, тем более, для образцов с титаноксидными наноструктурами на поверхности сдвинуты на несколько декад вправо относительно экспериментальных. Расчетные кривые были получены в рамках теории Симмонса [9], предполагающей термическую активацию заряда с ловушек,

энергетический спектр которых был нами ранее определен в работе [7]. Таким образом, как и отмечалось во введении, относительно быстрый спад потенциала электретов при воздействии влаги, скорее всего, обусловлен нейтрализацией поверхностного гомозаряда компенсирующими зарядами, натекающими на свободную поверхность вследствие конечной проводимости окружающей среды.

Для того чтобы выяснить, как процесс натекания компенсирующего заряда сказывается на термостабильности зарядов остающихся на ловушках после экспозиции образцов во влажной среде, был выполнен следующий эксперимент. Мы исследовали термостимулированную релаксацию поверхностного потенциала (ТСРПП) электретов после их длительного (до 90 суток) хранения в атмосферных условиях. Соответствующие экспериментальные результаты представлены на рис. 2. Здесь кривая 1 соответствует исходному образцу у которого в результате хранения поверхностный потенциал уменьшился с 1500 В до 846 В. Кривая 2 также соответствует исходному образцу, од-

нако он не подвергался длительному воздействию влаги, а сразу после зарядки до $V_0 = +846$ В был исследован методом ТСРПП. Выбор такого значения начального потенциала был необходим для обеспечения корректности сопоставления кривых и продиктован тем, что в пленках ПТФЭ, как было показано в работе [5], вид кривых ТСРПП существенно зависит от величины начального потенциала электрета. Итак, можно видеть, что кривая 2 располагается правее кривой 1, т.е. термостабильность гомозаряда, сохраненного в исходной пленке ПТФЭ после экспозиции во влажной среде, увеличилась. В рамках развиваемых представлений это значит, что под действием компенсирующего заряда в первую очередь происходила нейтрализация гомозаряда, захваченного на ловушках принадлежащих низкоэнергетической части спектра.

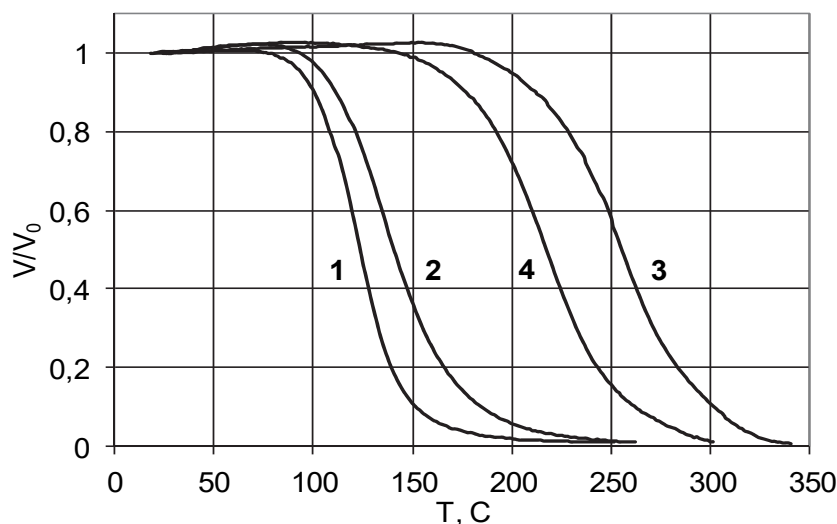


Рис. 2. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретов из исходных (1,2) и модифицированных (3,4) пленок ПТФЭ:

- 1,3 – образцы, заряженные непосредственно перед исследованием ТСРПП;
- 2,4 – образцы, хранившиеся во влажной среде

На рис. 2 приведены также и результаты ТСРПП электретов из модифицированных пленок ПТФЭ. Здесь кривая 3 получена на образце, у которого в результате хранения поверхностный потенциал уменьшился с 1500 В до 990 В, а кривая 4 соответствует образцу, заряженному до $V_0 = +990$ В непосредственно перед исследованием ТСРПП. Видно, что кривая 4 располагается левее кривой 3, т.е. термостабильность гомозаряда, сохраненного в модифицированной пленке ПТФЭ после экспозиции во влажной среде, уменьшилась. Таким образом,

в отличие от исходных пленок ПТФЭ, в электретах из пленок ПТФЭ с титаноксидными наноструктурами на поверхности в процессе релаксации происходит «аномальное» снижение заселенности энергетически глубоких ловушек.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Согласно [1] ловушки, удерживающие положительный гомозаряд в неполярных фторполимерных пленках, характеризуются не только энергетическим, но и пространственным распределением. А именно, ловушки с большей энергией активации находятся на некотором расстоянии от поверхности, а наиболее мелкие ловушки локализованы, фактически, на поверхности пленки. Поэтому в исходных образцах при воздействии влаги в первую очередь происходит нейтрализация гомозарядов находящихся на ловушках близко расположенных к поверхности и принадлежащих к низкоэнергетической части спектра. В модифицированных пленках ПТФЭ, как показано в работах [3-5] наиболее энергетически глубокие ловушки связаны с титаноксидными наноструктурами, синтезированными преимущественно на поверхности полимерной пленки. Поэтому при воздействии влажной окружающей среды именно заряды, захваченные на ловушках с высокой энергией активации, наиболее доступны для процесса рекомбинации с компенсирующим зарядом, что и наблюдалось нами экспериментально.

Заключение

Таким образом, на основе полученных результатов, можно сделать следующие выводы относительно механизмов влияния окружающей среды на релаксацию электретного заряда в пленках ПТФЭ:

1. В условиях длительного воздействия влажной окружающей среды снижение стабильности электретного состояния в пленках ПТФЭ происходит вследствие нейтрализации гомозаряда компенсирующими зарядами.

2. В процессе хранения электретов во влажной атмосфере происходят изменения заселенности энергетического спектра ловушек, на которых первоначально был захвачен электретный гомозаряд.

3. Обнаруженные отличия в характере изменения энергетического спектра ловушек при длительной экспозиции во влаге в исходных и модифицированных пленках ПТФЭ обусловлены спецификой пространственного распределения глубоких и мелких ловушек в исследованных образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. – М.: Мир. – 1983. – с.25-104.
2. Луцкейкин Г.А. Полимерные электреты. – М.: Химия, 1984. – 184 с.
3. Рычков Д.А., Кузнецов А.Е., Рычков А.А. Стабилизация заряда полимерных электретов: Монография.-СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. – 159 с.
4. Ефимов Н.Ю., Малыгин А.А., Рычков А.А. Химико-физическое модифицирование и электретные свойства пленок политетрафторэтилена // Журнал Прикладной Химии. – 2016, Том 89, № 5, с. 771-777.
5. Rychkov D., Yablokov M., Rychkov A. Chemical and physical surface modification of PTFE films-an approach to produce stable electrets // Applied Physics A: Materials Science & Processing – 2012. – Vol.107. – p. 589-596.
6. Rychkov A.A., Cross G.H. and Gonchar H.G. A method for discriminating between external and internal processes leading to voltage decay from electrets in humid conditions // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1992. – Vol.25.- p. 522–524.
7. Рычков А.А., Кузнецов А.Е., Иванов В.А. Энергетический спектр ловушек в полимерах с элементоксидными наноструктурами на поверхности // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2015, Т.15, № 2. – с. 96-99.
8. Галиханов Ф.М., Гороховатский Ю.А., Гулякова А.А. и др. Новые электретные материалы на основе полимерных композитов: получение, свойства, применения // Вестник Казанского технологического университета. – 2014, Т.17, № 23, с. 164-171.
9. Simmons J.G. and Tam M.C. Theory of isothermal currents and direct determination of trap parameters in semiconductors and insulators containing arbitrary trap distributions // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 7, p. 3706-3713.