

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СТРУКТУР

Докт. техн. наук, проф. СЫЧИК В. А., асп. ЕРМАКОВА О. А.

Белорусский национальный технический университет

В настоящей работе представлен обзор основных методов синтеза электретных структур на базе органических и неорганических диэлектриков.

Цель работы – анализ методов формирования электретных структур для выявления оптимального метода, обеспечивающего формирование электретов с высокими электрофизическими свойствами.

Синтез электретных структур с пространственным или поверхностным зарядом достигается инъекцией (осаждением) заряженных носителей внутрь диэлектрика через неметаллизированную поверхность в процессе электрического разряда, при облучении образца пучком заряженных частиц, при контактной электризации.

Получение высококачественных гомоэлектретов возможно посредством одновременного воздействия температурного поля и потока фотонов с энергией, превышающей пороговую энергию ионизации атомов или молекул диэлектрика. Такими же свойствами обладают гетероэлектретные структуры, синтезированные путем воздействия постоянного электрического напряжения на полярный диэлектрик и временной выдержки при заданной температуре.

Методы термической электризации. Термические методы поляризации электретов сводятся к помещению диэлектрика в электрическое поле при повышенной температуре с последующим охлаждением в этом поле. Термическая электризация может сопровождаться тремя типами явлений: 1) образованием гетерозаряда вследствие внутренней поляризации, обусловленной выстраиванием диполей или разделением зарядов внутри диэлектрика (диэлектрическое поглощение); 2) образованием гомозаряда вследствие прилипания к поверхности диэлектрика зарядов, поступающих из воздушных зазоров при искровых разрядах в

них; 3) образованием гомозаряда путем инъекции носителей через контакты с электродами.

Относительная роль этих явлений зависит от геометрии эксперимента, температуры, напряженности поля, при которых осуществляется процесс электризации, и от физических свойств границы разделов электрод – диэлектрик.

Дипольное выстраивание происходит при повышенных температурах, когда подвижность молекул высока. При охлаждении ориентированные диполи замораживаются, что приводит к остаточной поляризации диэлектрика. Процесс выстраивания описывается уравнением Дебая, связывающим скорость изменения вектора поляризации с уже имеющейся поляризацией P_p , напряженностью электрического поля E и распределением частот дипольной релаксации. Предполагая сначала существование одной частоты релаксации $\alpha(T)$, будем иметь

$$\frac{dP_p(t)}{dt} + \alpha(T)P_p(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\alpha(T)E. \quad (1)$$

Здесь ϵ_s и ϵ_∞ – слабо зависящие от температуры значения диэлектрической проницаемости в статическом случае и на оптических частотах соответственно.

Если охлаждение производится быстро, то в этом случае выстраивание диполей происходит в течение того промежутка времени, когда образец находится в фазе, отвечающей этой повышенной температуре. Полагая $P_p(0) = 0$, находим временную зависимость поляризации

$$P_p(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E[1 - e^{-\alpha(T)t}], \quad (2)$$

максимальное значение которой есть $\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E$. Для полимеров зависимость частоты дипольной релаксации от температуры в диапазоне ниже точки стеклования в общем описывается законом

$$\alpha(T) = \alpha, \exp\left(-\frac{U_d}{kT}\right), \quad (3)$$

где U_d – дипольная энергия активации. При более высоких температурах зависимость формально та же (с заменой лишь T на $T - T_\infty$). Следовательно, для малых t поляризация в полимерах с единственной $\alpha(T)$ растет по закону

$$P_p(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E\alpha_r t \exp\left(-\frac{U_d}{kT}\right). \quad (4)$$

Итак, достигаемые значения поляризации оказываются слабо зависящими от поля и сильно – от температуры. Причем предпочтительнее более высокие температуры.

В основе внутренней поляризации, обусловленной разделением зарядов внутри диэлектрика, лежит проводимость носителей, способных перемещаться или между какими-то внутренними границами типа доменных стенок (эффект Максвелла-Вагнера), или по всей толщине электрета. Рассмотрим неполярный электрет с одним воздушным зазором. Скорость изменения зарядов на граничащей с ним поверхности образца $d\sigma_r/dt$, появление которых вызвано приложением напряжения V_0 , равна току проводимости $I_c = g(T)E$. Используя (4) при $s_2 = 0$, находим

$$\frac{d\sigma_r(t)}{dt} = \frac{g(T)}{S} \left(\frac{V_0}{\varepsilon} - \frac{s_1\sigma_r}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon} \right), \quad (5)$$

Для $\sigma_r = 0$ в изотермических условиях отсюда получаем

$$\sigma_r(t) = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_1V_0}{S_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{g(T)S_1t}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon S}\right) \right], \quad (6)$$

что дает максимальное значение плотности заряда, равное $\varepsilon_0\varepsilon_1V_0/s_1$. По мере приближения к этому значению полное напряжение V_0 все в большей степени падает на зазоре s_1 и процесс электризации стремится к насыщению.

Зависимость проводимости g от температуры имеет вид

$$g(T) = g_0 \exp\left(-\frac{U_c}{kT}\right), \quad (7)$$

где U_c – энергия активации для процесса проводимости.

Таким образом, характер зависимости поляризации (6) от поля, времени и температуры формально такой же, как и в (2). При малых t плотность заряда на границе растет линейно со временем

$$\sigma_r(t) = \frac{g_0V_0t}{\varepsilon S} \exp\left(-\frac{U_c}{kT}\right). \quad (8)$$

Итак, процесс приготовления термоэлектретов сопровождается рядом явлений. Определяющие процесс электризации параметры – напряжение и температура – влияют на него следующим образом. При напряжениях, ниже порогового значения, в воздушном зазоре развивается внутренняя поляризация с полярностью гетерозаряда. При увеличении приложенного напряжения и наличии воздушного зазора происходит осаждение гомозаряда с линейным его ростом по напряжению. Более высокие значения напряжения поэтому способствуют тому, что процесс осаждения зарядов превалирует над процессом внутренней поляризации, в то же время повышение температуры вызывает противоположный эффект. Состав полученного в результате электризации заряда, конечно, зависит также от свойств материала и характерных размеров конструкции.

Классические электреты из восков приготавливаются в конструкциях с воздушными зазорами в полях от 1 до 50 кВ/см и более в процессе их охлаждения от температур выше точки плавления до комнатной.

Полимерно-пленочные электреты (кроме пьезоэлектрических веществ) обычно приготавливаются в конструкциях с одним воздушным зазором. В большинстве случаев максимум температуры формирования выбирается несколько выше температуры стеклования и значительно ниже точки плавления (около 150...200 °С – для тефлона и 100...120 °С – для майлара). В относительно слабых полях, колеблющихся в зависимости от толщины образца от 10 до 50 кВ/см, достигается поляризация, носящая характер гетерозаряда. Как и предполагается в отношениях (2) и (6), заряд оказывается пропорционален формирующему напряжению. При высоких начальных температурах заряды оказываются глубоко захваченными и поэтому термически стабильными. Зависимость плотности запасаемых зарядов от напряжения демонстрируется на примере пленок майлара (рис. 1): в слабых полях образуется гетерозаряд, в то же время при достижении напряжением порогового значения начинается образование гомозаряда. По мере дальнейшего роста напряжения его плотность резко растет.

Термическая электризация идеально подходит для поляризации дипольных электретов для различных пьезоэлектрических приложений.

Методы изотермического осаждения зарядов. Методы нанесения зарядов реализуются при постоянной температуре. В их основе лежит перенос заряда, сопровождающий электри-

ческий разряд в воздушном зазоре. Поскольку нагрев образца в этих случаях не производится, образования гетерозаряда вследствие диэлектрического поглощения не происходит. В последнее время методы осаждения зарядов приобрели большое значение, поскольку позволяют электризовать пленки полимеров.

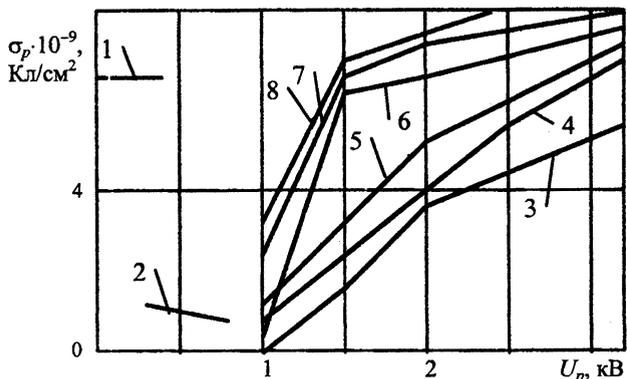


Рис. 1. Зависимость начальной плотности зарядов от приложенного напряжения для пленок майлара толщиной 180 мкм, электризуемых в атмосфере различных газов при давлении 500 мм рт. ст.: 1 – гомозаряд; 2 – гетерозаряд; 3 – CO₂; 4 – O₂; 5 – воздух (сухой); 6 – воздух (влажный); 7 – N₂ (сухой); 8 – He (сухой)

Наиболее широко используется методика коронного разряда, который возникает в неоднородном поле в воздухе уже при нормальном атмосферном давлении.

Для создания такого поля над диэлектриком, нижняя поверхность которого покрыта плоским электродом, на некотором расстоянии от него (или в контакте с ним) помещают верхний электрод в форме иглы или ножа. При напряжениях между электродами, превышающих некоторое пороговое значение, наблюдается протекание тока.

Аппаратура для электризации с помощью коронного разряда открывает широкие возможности для управления и контроля за процессом электризации диэлектрика. Установка состоит из электрода в виде острой иглы, потенциал которой относительно диэлектрика выбирается в несколько киловольт, и проволочной сетки с потенциалом в несколько сотен вольт. Сетка служит для управления током в образце, имеющим первоначально колоколообразное распределение. Однако получающееся распределение осажденных зарядов оказывается в общем однородным, если электризацию довести до такого состояния, когда потенциал всей поверхности образца достигнет насыщения. При этом он сравнивается с потенциалом сетки. Если конструкция допускает контроль потен-

циала поверхности образца и тока в нижний электрод, то удастся проследить за эквивалентной поверхностной плотностью заряда и током проводимости через образец в течение всего процесса электризации.

На рис. 2 показаны результаты электризации тефлона отрицательными зарядами; поскольку в этом случае проводимость отсутствует, весь ток является током смещения $I = CdV_s/dt$, где V_s – напряжение на образце. Для изотермической электризации диэлектрических пленок возможно применение также методов, в основе которых лежит искровой разряд.

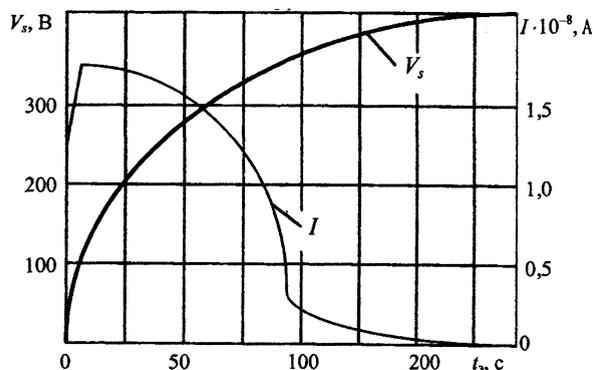


Рис. 2. Зависимость напряжения на пленке тефлона толщиной 25 мкм и тока от времени в течение ее электризации коронным разрядом: $S = 25 \text{ см}^2$; напряжение короны $V_k = 5,5 \text{ кВ}$; $q_{\text{ост}} \approx 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$

Для получения удовлетворительных плотностей заряда без разрушения участков пленки возникающими дугowymi разрядами предлагается использовать более толстую диэлектрическую прокладку между пленкой и электродом. Более низкое сопротивление материала вставки придает ей роль защитного добавочного сопротивления.

При подключении к источнику напряжения такой слоистой конструкции перенос заряда осуществляется постепенно через микроскопические воздушные зазоры между диэлектрической прокладкой и пленкой, в которых возникают уже контролируемые искровые разряды. Здесь, как и при коронном разряде, осаждаемый заряд переносится ионными образованиями. Электризация прекращается, когда напряжение в данном зазоре падает ниже напряжения гашения V_E , которое в свою очередь меньше порогового напряжения V_T для возникновения разряда. При окружающем давлении около 0,1 атм и менее искровой разряд, носящий при больших давлениях пробивной и, значит, прерывистый характер, переходит в непрерывный и однородный разряд, который также может

быть использован для изотермической электризации. Применение этого метода для осаждения зарядов на пленках майлара позволило достичь значений плотности заряда вплоть до $6 \cdot 10^{-7}$ Кл/см².

Методы, использующие проникающее излучение. Электризация диэлектриков может быть достигнута действием полностью проникающей радиации различных видов. Роль излучения в этом случае сводится к генерации носителей заряда, а ответственное за результирующую электризацию внутреннее смещение зарядов возникает при включении внешнего поля или в самом внутреннем поле диэлектрика. Ряд выполненных экспериментов с γ - и рентгеновскими лучами, β -частицами и моноэнергетическими электронными пучками показал, что получаемые таким образом электреты менее стабильны, чем те, которые получаются другими методами.

В классической схеме электризации этого типа диэлектрический образец, между поверхностями которого приложено напряжение, подвергается действию проникающей радиации, источниками которой могут служить ускоритель частиц, рентгеновская установка или просто радиоактивный источник. После получения образцом дозы $1 \dots 10^6$ рад действие облучения прекращается и напряжение выключают. Образец приобретает теперь электретные свойства, т. е. становится радиоэлектретом.

Электризация объясняется молекулярной ионизацией с последующим дрейфом и захватом носителей. Излучение производит генерацию электронно-дырочных пар, которые в присутствии приложенного поля дрейфуют к электродам, что и приводит к разделению заряда. Постепенно носители захватываются, и диэлектрик приобретает гетерозаряд.

Электризация диэлектриков с помощью проникающей радиации возможна также и в отсутствие приложенного электрического поля. Один из таких методов основан на использовании γ - и рентгеновских лучей высокой энергии для создания комптоновских электронов. Рассеяние этих электронов с преимущественным направлением вперед приводит к пространственному разделению зарядов и, следовательно, поляризации диэлектрика. С уменьшением энергии первичных фотонов угловое распределение рассеянных электронов быстро становится изотропным, поэтому этот эффект сильнее проявляется при больших значениях энергии падающих фотонов (примерно 1 МэВ). Таким образом, для получения оптимальной поляри-

зации необходимо использовать довольно толстые образцы.

В другом методе, также не требующем приложения внешнего поля, электризуемый образец облучают пронизывающим пучком электронов, которые затем поглощаются расплаженным позади образца изолятором. Этот изолятор приобретает заряд, в поле которого происходит дрейф электронов от него к образцу, что и приводит к электризации последнего. Метод применялся для электризации пленочных полимерных электретов.

Электризация с использованием жидкостного контакта. При этом методе электризации используют контакт между электродом и диэлектриком, причем для достижения большей плотности соприкосновения его с поверхностью электрета в зазор вводят небольшое количество жидкости. Неметаллизированная сторона диэлектрика, например полимерной пленки с металлизированной нижней поверхностью, находится в контакте с влажным электродом так, что между ним и диэлектриком все время остается тонкая прослойка жидкости. В качестве жидкостей для этих целей используют воду и этиловый спирт. При подаче напряжения между этим электродом и нижней металлизированной поверхностью пленки на обеих границах раздела жидкость – твердое тело образуются двойные заряженные слои. Перенос заряда на полимерную пленку обеспечивается силами электростатического и молекулярного взаимодействий. В нижний электрод притекает компенсирующий заряд, равный осажденному заряду по величине и противоположный по знаку. Потенциал поверхности полимера принимает значение, близкое к приложенному напряжению. Путем перемещения электрода вдоль поверхности электрета удастся наэлектризовать желаемым образом большие площади его поверхности. Чтобы не допустить потери зарядов на поверхности электрета, заряжающий электрод перед снятием напряжения следует отвести от нее (или испарить жидкость). В этом методе применили жидкость, не смачивающую поверхность изолятора, причем это позволило обеспечить запись потенциального рельефа с высоким разрешением (10 мкм).

Жидкостно-контактный метод позволяет также приготовить монозаряженный электрет, обладающий лишь зарядами одного знака. Этого можно достичь, помещая между двумя электродами неметаллизированный диэлектрик так, чтобы оставались два воздушных зазора, и затем заполняя один из них жидкостью. Тогда,

если при испарении жидкости напряжение на электродах поддерживать неизменным, на одну из сторон диэлектрика через жидкость будут поступать заряды одного знака и оставаться на нем. Компенсационный же заряд так и останется на втором электроде.

Фотоэлектретный процесс формирования структур весьма похож на способы приготовления радиоэлектретов, только здесь вместо облучения радиацией высокой энергии используется свет. Материалы, обычно фотопроводники, покрывают с одной или обеих сторон прозрачными электродами и облучают ультрафиолетовым или видимым светом в присутствии приложенного электрического поля. После выключения света и снятия напряжения у диэлектрика обнаруживается сохраняющаяся с течением времени поляризация (которую часто называют постоянной внутренней поляризацией). Такой диэлектрик называют «фотоэлектретом». Фотоэлектретную электризацию проводили на тонких пленках сульфида кадмия и аморфных полупроводниках.

Упомянутую поляризацию приписывают генерации носителей светом с последующим смещением их в приложенном поле, заканчивающемся захватом. Дипольная поляризация в этом случае исключается. Генерация носителей светом легко осуществляется, если длины волн последнего короче границы поглощения данного фотопроводника. Смещение носителей, вызванное действием приложенного поля, определяется как их подвижностями в объеме материала, так и высотой потенциального барьера на границах диэлектрик – электрод. Если объемные подвижности носителей обоих типов велики, а указанные барьеры высоки хотя бы для носителей одного типа, заряды будут накапливаться на одной или обеих границах раздела диэлектрик – электрод. Так получают барьерную поляризацию. Если подвижности таковы, что заметно смещаются носители лишь одного типа, или если излучение неоднородно по толщине образца, то приходят к объемной поляризации. Этот процесс, очевидно, происходит вне зависимости от высот барьеров. В течение действия света возможны процессы захвата носителей, их ухода с ловушек и повторного захвата. После прекращения облучения распределение заряда в основном замораживается, хотя некоторая темновая релаксация все же остается (длящаяся по времени обычно несколько дней).

Некоторые материалы обнаруживают значительную «темновую поляризуемость» (т. е. способность поляризоваться только под действием приложенного поля), если предварительно

они были облучены светом в отсутствие поля. Убывание со временем этой темновой поляризуемости происходит медленнее вышеупомянутой темновой релаксации у фотоэлектретов. Различное поведение в этом случае объясняется тем, что темновая релаксация обусловлена дрейфом во внутреннем поле, а убывание темновой поляризуемости связано с рекомбинацией созданных светом отрицательных и положительных носителей в образце без поля. Второй процесс, происходящий в отсутствие поля, медленнее первого. Похожие различия между релаксацией заряда в материале при наличии в нем поля и без него наблюдались в образцах тефлона, облученных γ -лучами.

ВЫВОДЫ

1. Коронная электризация как наиболее простой в практическом исполнении метод синтеза электретных структур представляет собой процесс с довольно высокой скоростью реализации. Технологические устройства, не оборудованные сеткой, имеют тот недостаток, что получающееся распределение заряда обладает сравнительно большой неоднородностью в поперечном направлении.

2. В методах электризации с помощью проникающего излучения существенную роль играет проводимость, индуцированная в диэлектрике излучением и медленно спадающая после прекращения его действия. Поэтому получаемые такими методами электреты обладают стабильностью, большей, чем у полученных другими способами. Преимуществами жидкостно-контактного метода служат его простота, возможность управления начальной плотностью заряда с помощью приложенного напряжения и однородность распределения зарядов в поперечных направлениях.

3. Преимуществом всех вариантов термической электризации является большая стабильность поляризации как поверхностных, так и объемных зарядов, достигаемая в некоторых неполярных материалах типа тефлона. Это делает термический метод, наряду с электризацией электронными пучками и коронным разрядом, одним из наиболее предпочтительных промышленных способов формирования электретных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
2. Губкин А. Н. Электреты. – М.: Наука, 1978. – 192 с.
3. Gross B., Sessler G., West I. E. //Journ. Appl. Phys. 1967. – № 47. – С. 968.