

正充电聚四氟乙烯薄膜驻极体的电荷储存及其动态特性^{*}

张鹏锋[†] 夏钟福 安振连 吴贤勇

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2003 年 11 月 5 日收到, 2004 年 2 月 20 日收到修改稿)

研究了栅控恒压正电晕充电的聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜驻极体的电荷储存与输运特性. 结果显示在 100℃ 以下的较低温区和高于 150℃, 尤其是高于 180℃ 的较高温区内慢再俘获效应控制着脱阱电荷的输运; 而在约 100—150℃ 的温区内快再俘获效应占主导地位. 初始表面电位的增加将导致电荷密度衰减加剧, 通过合理控制充电参数和组合热处理工艺, 可使同样储存有足够高的电荷密度的正负充电的 PTFE 薄膜驻极体既显示出相近的电荷储存寿命, 又具有突出的电荷稳定性.

关键词: 聚四氟乙烯, 正充电驻极体, 交越现象, 电荷稳定性, 电荷输运

PACC: 7755, 7120H, 7220J

1. 引言

聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 是当今最重要的商业化非极性有机驻极体材料之一. 由于它突出的空间电荷储存稳定性、高机械强度、罕见的化学惰性, 以及良好的生物相容性等优点使得它在驻极体传感器和驱动器、驻极体马达、驻极体辐射计量仪以及宽温区的驻极体空气过滤器等方面得到了广泛的应用^[1-6]. 然而由于正充电 PTFE 驻极体的电荷储存稳定性明显低于负充电 PTFE 驻极体, 从而限制了它在驻极体推挽元器件^[1]中的应用. 本文系统地研究了正电晕充电的 PTFE 薄膜驻极体的电荷储存及其脱阱电荷的输运特性, 综合考察了热处理工艺以及不同初始表面电位 (或等效面电荷密度) 对电荷稳定性的影响, 从而指出: 相对于负充电的 PTFE, 通过合理地提高正充电的 PTFE 的初始表面电位, 可使得经相同温度热处理后的正负充电的样品具有相近的表面电位和类似的电荷储存寿命, 实现了两种极性 PTFE 薄膜驻极体同时呈现优异的电荷储存能力, 并可望利用它们研制成较好的驻极体推挽元器件, 如推挽式驻极体耳机^[7], 驻极体马

达^[8,9]等, 为推动这类新型功能元器件产业化的进程提供了实验和理论依据.

2. 样品和实验

样品选用 25 μm 厚的 PTFE 薄膜 (Teflon PTFE[®], Dilectrix DF100, 美国 Du Pont 公司). 样品被单面蒸镀厚度约为 100nm, 直径为 48mm 的圆形铝电极, 并在常温常压下进行栅控恒压电晕充电 (HNCs 20000-lump, 德国 Heinzinger 公司), 其中针压 ±10kV, 栅膜间距约为 8.5mm, 充电时间为 5min. 热刺激放电 (thermally stimulated discharge, TSD) 实验是在一个含有温控程序炉的开路 TSD 系统 (T5 402EK, 德国 Heraeus 公司; 614 多功能表, 美国 Keithley 公司) 内从室温到 300℃ 以 4℃/min 的速率线性升温完成. 充电后样品的表面电位通过补偿法测量 (Isoprobe[®], Electrostatic Voltmeter, 244 型, 美国 Monroe 电子公司).

3. 结果与讨论

3.1. 等效表面电位对正电晕充电的 PTFE 薄膜驻极

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50073016) 和德国大众汽车基金 (批准号 J/77365) 资助的课题.

[†] E-mail: Zhangpengfeng@physics.tongji.edu.cn; 电话: 02165982763.

体电荷稳定性的影响

对于优良的非极性驻极体材料,当其充电时的表面电位趋于饱和后,其可接近或略高于栅压^[1].因此通过对栅压的合理调控,可望实现不同的表面电位.实验指出,如果表面电位(即等效面电荷密度)不同,它们衰减规律就存在差异.

对于非极性的 PTFE 薄膜驻极体,可近似认为电导率 $G \approx 0$. 因此,在开路条件下,表面电位随时间的衰减规律为^[1,10,11]

$$\frac{V_s(t)}{V_{s0}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\tau'}{2t_{0\lambda}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) \right], \quad (t \leq t_{0\lambda}), \quad (1)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{t_{0\lambda}}{\tau'} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) \right]^{-1}, \quad (t \geq t_{0\lambda}) \quad (2)$$

式中 V_{s0} 是充电后的初始表面电位,载流子的渡越时间 $t_{0\lambda} = s^2/\mu V_0$ 是指过剩电荷的分布前沿从其初始位置(样品自由面)迁移至背电极所用的时间,而 $\tau' = \epsilon_0 \epsilon_r / \mu_0 e N_t$ 和 μ_0 分别为自由电荷载流子弛豫时间和迁移率, N_t 是材料内可利用的陷阱浓度, e 为电子电荷^[11]. 将(1)和(2)式对时间 t 求导,则薄膜驻极体表面电位 V_s 随时间的衰减为

$$\frac{dV_s(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{\mu V_{s0}^2}{s^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right), \quad (t \leq t_{0\lambda}), \quad (3)$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{s^2}{\mu \tau'^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) \right]^{-2}, \quad (t \geq t_{0\lambda}) \quad (4)$$

(3)(4)式说明, V_s 随时间的衰减和体内过剩电荷受陷阱调制的迁移率 μ 、样品厚度 s 以及 τ' 和 V_{s0} 相关. 对于 PTFE 样品,由于其材料结构及几何尺寸已为定值,即参量 μ , τ' 和 s 已经确定,这时的 V_s 随时间的衰减仅受 V_{s0} 的控制. 显然,当 $t \leq t_{0\lambda}$ 时, $\frac{dV_s(t)}{dt}$ 正比于 V_{s0}^2 . 这是由于 V_s 的初始衰减既正比于驻极体的电场又正比于在驻极体的电场中运动的电荷量,而这两者都和 V_{s0} 线性相关. 所以在驻极体电荷衰减的初期阶段, V_{s0} 越高, V_s 就衰减得越快.

我们的实验结果(图1)与上述的理论规律完全一致. 例如经过 25 天的存放(常温衰减)栅压 V_g 为 +3000V 的正充电 PTFE 样品的 V_s 已衰减为初始值的 71%, 而 V_g 为 +1000V 的样品 V_s 仍保持为其初值 V_{s0} 的 98%. 图2则进一步给出了以不同 V_g 进行常温正电晕充电的 PTFE 驻极体在 150℃ 时的表面

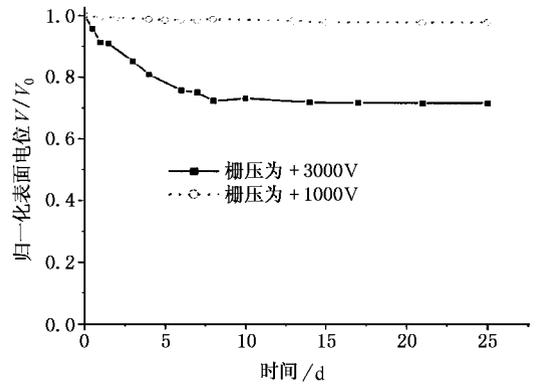


图1 常温下经不同栅压正电晕充电的 PTFE 薄膜驻极体在室温下的表面电位衰减

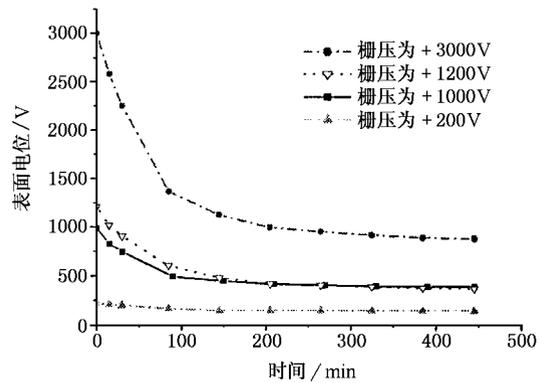


图2 常温下经不同栅压正电晕充电的 PTFE 薄膜驻极体在 150℃ 时的表面电位衰减

电位衰减曲线:在储存的初期, V_g 越高,衰减越剧烈,其中 V_g 为 +3000V 的衰减最快,即经 150℃ 老化 450min 后 V_s 已衰减为 V_{s0} 的 29%, 而 V_g 为 +200V 的样品表面电位仍保持为初值的 65%. 值得注意的是: V_g 分别为 +1200V 和 +1000V 的两条衰减曲线发生了交越现象^[12,13](图2),这是因为经过足够长的充电时间(如 $t_p = 3-5$ min)后,它们的 V_{s0} 已达到接近于各自 V_g 的饱和状态,而 V_g 较高的样品体内沉积的电荷密度较大,其体内的自身电场就较强,脱阱载流子的迁移速率就较快;与此同时,由于脱阱电荷的发射率也和样品内的自身场有关,自身场越大,发射率就越高^[12]. 因此, V_{s0} 较高的样品,相应的电荷稳定性较差.

3.2. 老化温度的控制及正充电 PTFE 薄膜驻极体脱阱电荷的动态特性

对大多数的非极性驻极体材料,经常温充电后

的样品或者在一定的温度下老化,或者在适当的高温下退火,都可能改善驻极体材料的电荷储存稳定性.这是由于热处理会导致驻极体材料物性的变迁^[14]和电荷重心的内迁移,而对大多数非极性氟聚合物驻极体材料则能明显地提高其深阱俘获电荷对浅阱俘获电荷的比例^[1].

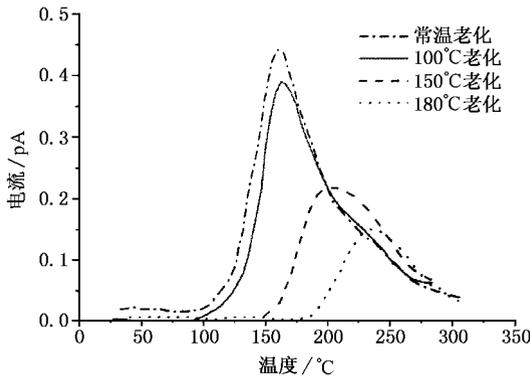


图3 常温正电晕充电的PTFE在不同温度老化后的TSD电流谱

图3是经常温正电晕充电的PTFE薄膜驻极体分别在室温、100℃、150℃和180℃老化1h后的TSD电流谱.从图可见,和室温老化的PTFE薄膜相比,经100℃老化后的电荷量已经减少,即浅阱内电荷损失,但脱阱电荷在输运过程中没有明显地被较深的陷阱再俘获,因此这些电荷大部分被直接迁移至背电极,并最终和镜像电荷复合,显然,慢再俘获效应占主导地位.然而从分别经150℃和100℃老化后的TSD谱线对比说明:伴随着浅阱电荷量减少,却引起深阱电荷量增加,说明相当部分电荷脱阱后,在向背电极迁移的过程中,被更深的陷阱再俘获,这时,快再俘获效应占优势.经180℃的更高温度的热激发后,包括浅阱和较深陷阱内的电荷被更多地激发,在自身场作用下它们中的多数直接迁移向背电极.显然,慢再俘获效应再次控制着脱阱电荷的输运.这是由于过高的热激发温度形成脱阱电荷的活化能已足以阻止较深和更深陷阱对脱阱电荷的再俘获.

从图3的曲线进一步可见,随着老化温度的升高,TSD电流谱的主峰温向高温区逐步迁移,说明高温老化能有效地提高正电晕充电的PTFE薄膜驻极体的电荷稳定性.因此如果合理地提高常温充电的栅压(即增加注入样品的电荷密度),并组合上述的热处理可能实现既含有深阱俘获电荷的较大比例、又有较高剩余电荷密度的长寿命正充电的PTFE薄

膜驻极体.

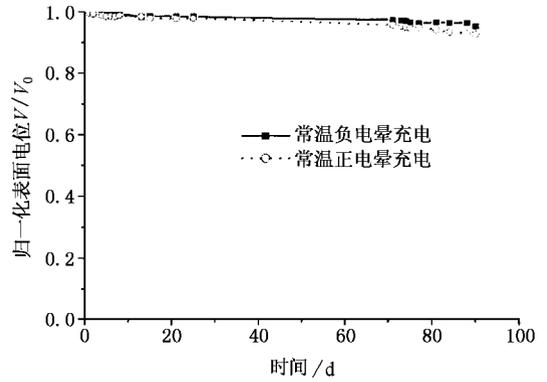


图4 常温正、负电晕充电的PTFE薄膜驻极体在室温下的表面电位衰减

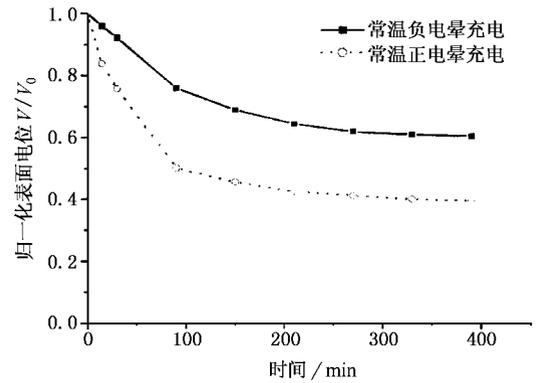


图5 常温正、负电晕充电的PTFE薄膜驻极体在150℃中表面电位衰减

3.3. 常温正、负电晕充电的PTFE薄膜驻极体电荷储存稳定性的比较

如前所述,驻极体内真实电荷衰减的内因主要依赖于欧姆传导电流(材料本征性质)和过剩电荷脱阱后在内场作用下的迁移电流^[1].研究表明,对于PTFE薄膜驻极体,前者的作用比后者弱得多^[15,16],从而可忽略.这是因为PTFE是高绝缘性的非极性材料,大分子结构中侧基团的高度对称性是这一性质的结构根源^[5,6].图4曲线说明常温正、负电晕充电(V_g 分别为 $\pm 1000V$)的PTFE约经3个月的存放后, V_s 仅仅分别衰减为 V_0 的92%和95%.图5是在相同条件下充电后的PTFE薄膜驻极体在经150℃老化期间的表面电位衰减,表明经150℃老化400min后,它们的 V_s 已分别衰减为初值的40%和60%.因此,不管是在常温还是高温下,正充电的

PTFE 薄膜驻极体的电荷稳定性都低于负充电的 PTFE, 说明在类似的条件下, 其过剩电荷的脱阱数量、脱阱后在自身场推动下向背电极的漂移量及其迁移速率^[1]均可能大于负电晕充电的样品, 尤其是在高温条件下, 负充电的 PTFE 的电荷稳定性优于正充电的 PTFE 的这一结果已被多次证实^[1,2].

通过调控恒压电晕充电的栅压并组合热处理工艺可能实现既改善正电晕充电的 PTFE 的电荷稳定性, 又使其储存较高的电荷密度, 即让更高比例的电荷储存在正充电的 PTFE 薄膜驻极体的深阱中.

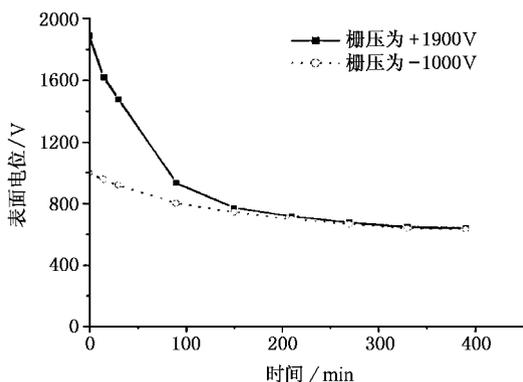


图 6 用不同栅压分别进行正、负电晕充电的样品在 150°C 的表面电位衰减

如前所述, 经 150°C 老化 400min 后, 正、负电晕充电样品的 V_s 分别衰减为 V_{s0} 的 40% 和 60%. 因此, 和负充电的同样厚度的 PTFE 薄膜相比, 如果采用提高常温正充电的 V_g (即提高经常温充电后沉积于样品内的等效面电荷密度), 同时组合适当高温下

的老化处理, 可能实现老化后正负电晕充电样品的 V_s 接近一致. 如图 6 所示, 如果正负充电的样品的 V_{g0} 分别为 +1900V 和 -1000V, 再经 150°C 老化 400min, 其剩余表面电位已分别为 +643V 和 -635V (分别为初值的 34% 和 63%). 图中两条曲线衰减的趋向指出, 在经过 5h 的老化后, 随着老化时间的延长, 正、负充电的 PTFE 薄膜驻极体的表面电位已不再衰减, 即使在 150°C 的高温下, 两种极性的 PTFE 薄膜驻极体都呈现出突出的电荷稳定性. 因此, 利用合理地提高正电晕充电栅压和调控高温老化的相关参数, 可能使两种极性的 PTFE 薄膜驻极体, 既沉积了较高的电荷密度, 同时呈现长电荷储存寿命, 因此适合于研制驻极体推挽元器件的芯片储电层.

4. 结 论

1. 正充电的 PTFE 薄膜驻极体的脱阱电荷运输的规律是: 从室温到 100°C, 慢再俘获效应控制脱阱电荷的运输; 100—150°C, 快再俘获效应占优势; 而在 150°C 尤其是在 180°C 以上, 慢再俘获效应再次控制着脱阱电荷的运输.

2. 经栅控恒压正电晕充电的 PTFE 薄膜驻极体, 栅压越高, 电荷稳定性越差; 高温老化能明显地改善正充电的 PTFE 薄膜驻极体的电荷稳定性. 即合理地控制注入样品的电荷密度并辅以热处理技术可能形成既储存了较高电荷密度又呈现长电荷寿命的 PTFE 薄膜驻极体.

- [1] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing: Science Press) p112, 263, 275, 305 (in Chinese) 夏钟福 2001 驻极体(北京: 科学出版社) 第 112, 263, 275, 305 页
- [2] Xia Z F 1992 *J. Appl. Science* **10** 174 (in Chinese) 夏钟福 1992 应用科学学报 **10** 174
- [3] Wu Y H, Xia Z F, Wang F P and Qiu X L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 246 (in Chinese) 吴越华、夏钟福、王飞鹏、邱勋林 2003 物理学报 **52** 246
- [4] Remke R L and von Seggern H 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 5262
- [5] Xia Z F, Ma S S, Qiu X L and Zhang Y W 2003 *J. Electrostatics* **58** 265
- [6] Xia Z F, Ma S S, Qiu X L, Wu Y H and Wang F P 2003 *J. Electrostatics* **59** 57
- [7] Sessler G M and West J E 1990 *Proc. 4th Intern. Conf. Acoust.,*

Copenhagen N55

- [8] Jefimenko O D 1983 *Am. J. Phys.* **51** 988
- [9] Gerhard-Multhaupt R 1985 *Am. J. Phys.* **53** 375
- [10] Reiser A, Lock M W B and Knight J 1969 *Trans. Faraday Soc.* **65** 2168
- [11] Wintle H J 1974 *Thin Solid Films* **21** 83
- [12] Sahli S, Bellel A, Ziari Z, Kahlouche A and Segui Y 2003 *J. Electrostatics* **57** 169
- [13] Sonnonstine T J and Perlman M M 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 3975
- [14] Gross B, Sessler G M and West J E 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 351
- [15] Xia Z F, Ding H, Yang G, Lu T J and Sun X M 1991 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **26** 35
- [16] Xia Z F, Jiang J and Ding H 1992 *Chinese Phys. Lett.* **9**(1) 33

Charge storage and its dynamics in positively corona charged polytetrafluoroethylene film electrets^{*}

Zhang Peng-Feng Xia Zhong-Fu An Zhen-Lian Wu Xian-Yong

(*Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China*)

(Received 5 November 2003 ; revised manuscript received 20 February 2004)

Abstract

In this paper , charge storage and its dynamics in positively corona charged polytetrafluoroethylene(PTFE) film electrets have been studied. It is found that from room temperature to 100°C and from about 150°C , especially from 180°C to higher temperatures , slow retrapping controls the transport of detrapped charge ; however , from about 100°C to 150°C the fast retrapping plays a dominant role . The increase of the initial surface potential will lead to a significant decay of charge density , so by means of properly controlling the charging parameter and the heat treatment process we can get positively and negatively charged PTFE film electrets with the same charge density , which not only have a similar charge storage life but also an outstanding charge storage stability .

Keywords : polytetrafluoroethylene , positively charged electret , cross-over phenomena , charge stability , charge transport

PACC : 7755 , 7120H , 7220J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50073016) and the Volkswagen Foundation of Germany(Grant No. I/77365).