

厚度对非极性聚合物薄膜驻极体电荷储存及 电荷动态特性的影响*

吴贤勇 夏钟福 安振连 张鹏锋

(同济大学波耳固体物理研究所,上海 200092)

(2003 年 12 月 29 日收到,2004 年 6 月 4 日收到修改稿)

以 Du Pont 公司的商用 Teflon FEP A 型薄膜为例,通过热脉冲技术、等温表面电位衰减测量和开路热刺激放电电流谱分析等实验结果,讨论了经常温和高温电晕充电后样品厚度对薄膜驻极体的沉积电荷密度、薄膜驻极体的内电场、体电导率以及电荷储存稳定性的影响.通过热脉冲技术组合电导率-温度曲线的测量,研究了在不同温度条件下样品厚度对沉积电荷层的平均电荷重心移动的影响.结果表明:在充电参数一定的条件下,随着膜厚的降低,储存电荷密度上升,但电荷稳定性有所下降.因此,合理地调控薄膜厚度,可以有效地优化驻极体的电荷储存能力及电荷稳定性.

关键词:厚度,驻极体,电荷储存能力,电荷稳定性

PACC:7220J,7755,7360H,7280S

1. 引言

在驻极体的基础和应用研究中,薄膜驻极体的厚度是一个影响其驻极态的形成与变化的重要参数.厚度对这类驻极体的电荷储存能力和储存寿命以及力学和电学性质具有明显的影响^[1,2].在充电条件一定的情况下,厚度的变化可能直接影响薄膜驻极体内储存的电荷密度、内电场、体电导率和脱阱电荷的迁移率等,因此影响其电荷储存稳定性和电荷储存能力.例如在振膜式驻极体话筒中,气隙间距和表面电位一定时,功能膜越薄,可能储存的电荷密度越高,驻极体话筒的灵敏度也上升.近年来,在驻极体马达、驻极体发电机以及驻极体辐射剂量仪的设计中,通过减少驻极体薄膜厚度以增强储电能力的新构思已有所应用^[3].本文较系统地讨论了厚度对非极性聚合物薄膜驻极体性能的影响.

2. 实 验

厚度分别为 (12.5 ± 0.5) 、 (25.0 ± 0.5) 和 (46 ± 0.5) μm 的氟化乙丙烯共聚物(tetrafluoroethylene-hexa-fluoropropylene copolymer, FEP)取自美国 Du Pont

公司的 Teflon FEP A 型产品.样品经单面或双面蒸镀圆形铝电极(铝层厚约 100 nm,直径 55 mm)和一个环状保护电极(内径 56 mm,外径 86 mm).样品的厚度在实验之前由电子测厚仪(ISOSCOPE MP10,德国 FISHER 公司)测量.采用直流电源系统(CORONATROL 152A,美国 Monroe Electronics 公司)在常温(RT)和高温下分别进行栅控恒压电晕充电.为了使不同厚度的样品形成相同的等效表面电位,点电晕的针-栅电压和栅-膜电压分别取 8.0 和 0.4 kV;而为了产生相同的内场,对 12.5、25 和 46 μm 样品的栅-膜电压分别取 0.4、0.8 和 1.47 kV,针-栅电压维持在 8.0 kV,充电时间均为 5 min.开路热刺激放电(TSD)实验在控温炉(T5042 EK,德国 Heraeus 公司)中进行,以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温率从 RT 上升至 260 $^{\circ}\text{C}$.热脉冲系统(TU-1,德国 Darmstadt 工业大学)用于测定不同条件下充电样品的平均电荷重心 \bar{r} 的迁移^[4,5].样品的镀铝面通过一周期为 80 μs 的通常光或激光脉冲照射,导致样品在光照受热后的热膨胀和电容率的变化,由此引起受热区的电荷层相对于未受热区电荷的空间位移,从而引起样品感应电极上的电位随时间的变化 $\Delta V_0(t)$,则相对于样品背电极的平面电荷重心 \bar{r} 为^[5]

* 国家自然科学基金(批准号 50073016)和德国大众汽车基金(批准号 1/77365)资助的课题.

$$\frac{\bar{r}}{d} = \frac{\int_0^s x \rho(x) dx}{\int_0^s \rho(x) dx} = \frac{\Delta V_0(t \gg \tau)}{\Delta V_0(t = 0)} \quad (1)$$

这里 d 是样品的厚度, $\rho(x)$ 是电荷密度沿样品厚度的分布, $\Delta V_0(t = 0)$ 和 $\Delta V_0(t \gg \tau)$ 分别表示光脉冲入射至镀铝层与驻极体的界面时和热脉冲在驻极体薄膜内扩散至温度均匀分布时感应电极上的电位变化.

3. 实验结果和讨论

3.1 厚度对薄膜驻极体中沉积电荷密度的影响

非极性聚合物薄膜在常温下经恒压电晕充电, 由于在电晕电场激励下注入离子的束能较低(约等效于电子束能的 3 keV)^[3], 使得大部分的电荷都沉积在聚合物薄膜的自由面或者近自由面区域. 在这种情况下, 厚度为 d 的薄膜驻极体的内场 E_i 、等效面电荷密度 $\hat{\sigma}$ 及表面电位 V_s 间的关系分别由以下公式确定^[1,3]:

$$E_i = V_s/d, \quad (2)$$

$$\hat{\sigma} = \epsilon_0 \epsilon_r V_s/d. \quad (3)$$

对含有体电荷分布 $\rho(x)$ 的薄膜驻极体, $\hat{\sigma}$ 可用下式表示:

$$\hat{\sigma} = \epsilon_0 \epsilon_r V_s/\bar{r}, \quad (4)$$

其中 ϵ_0 和 ϵ_r 分别代表真空电容率和驻极体材料的相对电容率. (3) 式表明在等效表面电位 V_s 为定值时(即栅压 V_G 一定), 沉积在样品内的等效面电荷密度与厚度成反比. 为了用实验确定具有体电荷分布的薄膜驻极体的等效面电荷密度 $\hat{\sigma}$ 与厚度的关系, 需要利用热脉冲技术测量它们的平均电荷重心 \bar{r} 和利用补偿法确定其等效表面电位 V_s . 图 1 给出了经常温恒压电晕充电后的不同厚度 FEP 薄膜驻极体的等效面电荷密度. 实验结果与 (4) 式的理论描述基本相符, 即在相当宽的温区内对相同的等效表面电位, $12.5 \mu\text{m}$ 厚的 FEP 薄膜驻极体的 $\hat{\sigma}$ 约为 $25 \mu\text{m}$ 厚的 FEP 的两倍. 这一结论也已通过比较三种不同厚度的 FEP 样品在经上述类似条件充电后的 TSD 电流谱线与温度坐标围成的面积得以证实(图 2). 厚度为 $12.5, 25$ 和 $46 \mu\text{m}$ 三种样品的 TSD 曲线与温度轴围成的面积之比为 $3.2:1.7:1$, 与厚度大致成反比. 根据厚度的标称值按照理论计算, 其面积之

比应为 $3.68:1.84:1$. 可见实验与理论值间的误差在一个合理的范围内(5%—13%). 说明在维持相同外场(即相同的等效表面电位 V_s) 时随着电介质薄膜厚度的减小, 储存在样品内的等效面电荷密度线性增加, 即电荷储存能力上升.

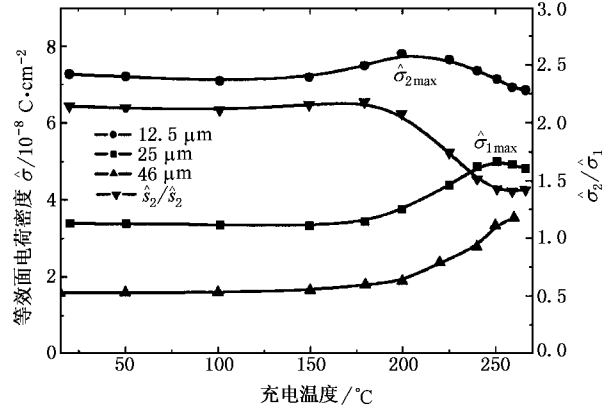


图 1 在不同温度下负充电的三种厚度 FEP 驻极体薄膜等效面电荷密度

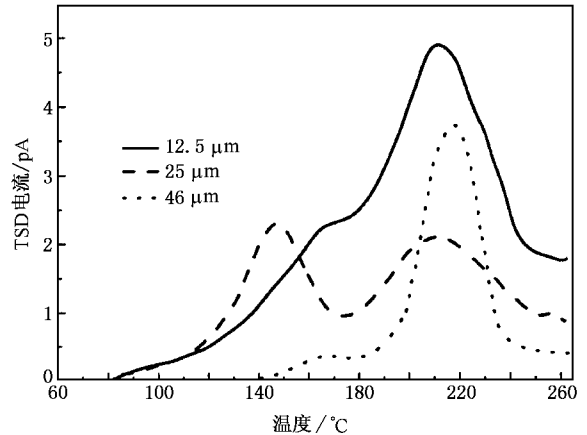


图 2 相同表面电位不同厚度的负极性 FEP 薄膜驻极体的 TSD 电流谱

另一方面, 聚合物材料的电导率 $g(T)$ 是温度 T 的敏感函数^[5]. 例如, Du Pont 公司的 FEP A 型膜在 200°C 时电导率比在 RT 时约高 30 倍^[2]. 如果驻极体材料的俘获电荷只具有单一的弛豫时间, g 对 T 呈现指数型依赖关系, 而对多陷阱系统的驻极体材料, 其 $g(T)$ 可能表现为类指数规律^[1]. 因此, 随着电晕充电温度的攀升, 尤其是在高温下(负电晕在 180°C 以上、正电晕在 60°C 以上), 由于电导率的急剧上升, 导致体传导电流密度的相应增加, 可能导致位于不同层深陷阱的俘获截面的增大, 由此引起充电时的注入电荷被更多地沉积在样品的深层体内, 因此

与 RT 充电相比,实际沉积电荷密度上升.很明显,在相同的高温下充电,较厚的样品比较薄的样品具有较大的电荷沉积空间.我们的实验结果证明,对于较厚的样品,在适当的高温下充电后可以得到相对较大的等效面电荷密度的增长(如 $25\ \mu\text{m}$ 的 FEP 膜在优化的高温下负充电的 $\hat{\sigma}_{1\text{max}}$ 值约为 RT 时的 150%,而 $12.5\ \mu\text{m}$ 的 FEP 膜相应值 $\hat{\sigma}_{2\text{max}}$ 约为 RT 的 110%) (图 1). 图 1 还表明,在充电温度低于约 180°C 时,厚度为 $12.5\ \mu\text{m}$ 样品的电荷密度与厚度为 $25\ \mu\text{m}$ 样品的电荷密度之比近似为常数. 超过上述温度,随着温度攀升 $\hat{\sigma}_2/\hat{\sigma}_1$ 明显下降.

3.2. 厚度对不同温度下充电的 FEP 驻极体平均电荷重心 \bar{r} 迁移的影响

随着充电温度的上升, FEP 薄膜驻极体的平均电荷重心 \bar{r} 从近自由面逐渐向背电极迁移. 例如在 100 和 250°C 时对上述两种厚度的 FEP 分别进行正、负电晕充电后,它们的 \bar{r} 均已从 RT 充电时样品的近自由面移动到接近样品厚度中央(图 3). 此后即使

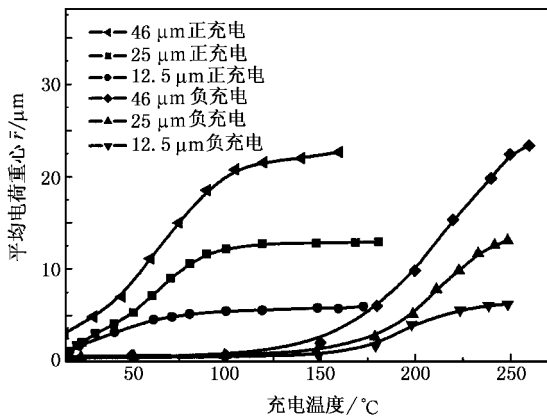


图 3 经正、负电晕充电的三种厚度 FEP 薄膜驻极体电荷重心随升温的内迁移

正充电温度继续上升至 180°C (由我们的实验结果所描绘的图 4 可以看出,由于正极性 FEP 薄膜驻极体储存电荷的较低热稳定性,在温度高于 180°C 时它们中的电荷大部分已经损失), \bar{r} 几乎不变. 由于 FEP 中负电荷比正电荷低得多的迁移率及其电荷储存的突出温度稳定性^[3], 负充电温度可升至最大可能值 260°C (接近 FEP 的熔融温度 T_m), 并在 250°C 前后 \bar{r} 一直维持常数. 这表明当充电温度上升到一定值时,注入的电荷已被输运到 FEP 薄膜驻极体的体内各处,并被位于不同层深的陷阱均匀地俘获.

由于在较高的充电温度下产生的较大平均传导

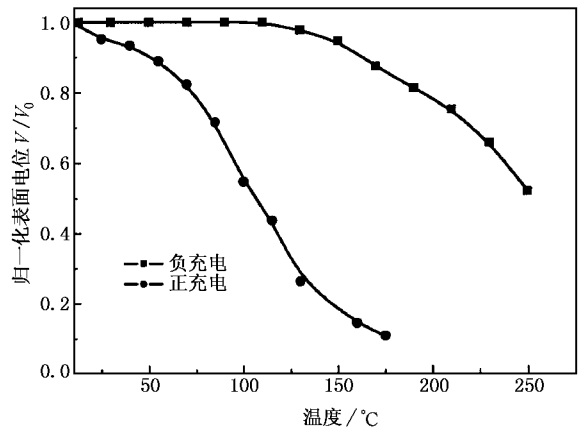


图 4 正、负充电的 FEP 薄膜驻极体的电荷 TSD^[3]

电流可能增加注入样品体内的电流密度,从而与 RT 充电相比可能使体陷阱中形成较高的俘获率. 如果以 $m(x, t)$ 表示驻极体材料俘获的电子浓度, $n(x, t)$ 为自由电子浓度, M 表征具有俘获截面 C_m 的有效陷阱总数, $\nu(T)$ 为逃逸频率, 则根据电荷脱附和俘获的动态方程^[1]

$$\frac{\partial m(x, t)}{\partial t} = C_m n(x, t) [M - m(x, t)] - \nu(T) m(x, t) \quad (5)$$

可知:与 RT 充电相比,在高温下由于传导电流的激增,使得自由电子浓度 $n(x, t)$ 和体内陷阱的俘获截面 C_m 增大,导致样品中沿厚度方向俘获电荷密度的上升,从而改变了沉积在样品中电荷的几何分布. 这说明高温充电必然引起平均电荷重心 \bar{r} 从自由面向背电极的漂移. 因此,同在高温下充电,较厚样品的平均电荷重心 \bar{r} 会比较薄的样品更深(图 3).

由于 FEP 驻极体中的负电荷迁移率(约 $10^{-16}\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)比正电荷的迁移率(约 $10^{-9}\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)慢得多^[3], 这导致在相同的高温下充电,正充电时的平均电荷重心的迁移比负充电时的平均电荷重心迁移要快得多^[6], 这一规律也被实验结果所证实(图 3). 从图 3 可以看出,正充电的 FEP 仅在充电温度约为 100°C 时,平均电荷重心已达到样品的厚度中央附近. 而负充电的 FEP 要到接近 260°C 时,平均电荷重心才达到样品的厚度中央附近.

3.3. 厚度对驻极体的内电场和电荷储存稳定性的影响

当 FEP 薄膜驻极体在 RT 条件下开路储存时,由于在热、光或射线辐照等外激发形成的部分脱阱

电荷在驻极体自身电场作用下向背电极漂移,它们或者在输运途中被欧姆传导电流所中和,或者在到达背电极时被镜像电荷补偿,导致了电荷的衰减.对于薄膜驻极体,样品的厚度与电荷稳定性之间存在着复杂的关系.

一方面,厚度的减少将导致电介质薄膜电导率的下降^[2],同时引起薄膜内可储存电荷密度的明显上升^[1,3].显而易见,厚度的减小有利于驻极体储电能力的增加及电荷储存稳定性的改善.这是因为电荷载流子由于热活化进入导带具有体积特征,所以驻极体的几何形状对电荷储存寿命起着重要的作用^[2].例如,由电极移去的载流子数目和电极的表面积相关.如果以 n' 表示单位时间和单位体积内由于热活化产生的载流子浓度,则根据电流密度的关系式^[7]

$$i = n'ed \quad (6)$$

可见,由热活化产生的放电电流密度随厚度减小而线性降低.如果用 σ 表示该驻极体的电荷密度,则由欧姆定律

$$i = -\frac{d\sigma}{dt} = GE, \quad (7)$$

并结合(6)式可知,电导率 G 随薄膜厚度变薄而减小,即较薄的驻极体样品有着较低的电导率.以 FEP 为例,这一规律与 Du Pont 公司的 Teflon FEP A 型膜的试验结果高度一致^[8].这一特性归因于俘获在电介质薄膜中的过剩电荷载流子因热活化进入导带后,最终导致了电导率的明显减少^[2].而且,从(3)式

或者根据 $\hat{\sigma} = \epsilon_0 V_s \left(\frac{\epsilon_1}{d_1} + \frac{\epsilon}{d} \right)$ (其中 d_1 是上电极与样品自由面的气隙厚度)^[5] 及 Paschen 曲线的解析式^[9] 可得出,随着薄膜厚度 d 的减小,驻极体薄膜可储存的最大电荷密度迅速攀升,因此储电能力迅速增加^[1,3].这有利于驻极体各种功能的应用.

另一方面,由于驻极体越薄,实现相同等效表面电位所需的电荷密度越高,对应的内场越强.在脱阱电荷载流子的迁移率 μ 一定的情况下,由于驻极体的等效表面电位 V_s (在电荷重心为定值时对应于等效面电荷密度 $\hat{\sigma}$) 的衰减率和样品厚度的平方成反比,即^[10]

$$\frac{dV_s}{dt} = -\frac{1}{2}\mu \left(\frac{V_s}{d} \right)^2. \quad (8)$$

这是显而易见的,因为脱阱电荷在较强的内场时呈现较大的迁移率,同时沉积电荷具有较大的发射率^[11],这些因素又降低了电荷储存的稳定性.因此,就内场

而言,薄膜厚度的变化对驻极体电荷储存的稳定性的影响存在着明显的竞争效应.一方面,厚度的减小导致电导率的降低——电荷储存的稳定性改善,还导致最大可储存电荷密度的增加——储电能力的上升,有利于驻极体的功能应用.另一方面,厚度的减少导致了脱阱电荷迁移率的增加及沉积电荷发射率的加强——降低了电荷储存的稳定性,劣化了驻极体的性能.如果将两组厚度为 12.5、25 和 46 μm 的 FEP 膜分别经 RT 恒压正、负电晕充电至相同表面电位 (± 400 V),由于考虑到负充电的 FEP 薄膜驻极体的电荷温度稳定性比正充电的 FEP 要好得多,我们实施了正充电样品在常温下的等温表面电位衰减(图 5),而负充电样品则在 150°C 的温度下进行等温表面电位衰减实验(图 6).实验结果都表明,随着厚度的减少(即内电场加强),其电荷的稳定性下降.这说明在上述两种因素的竞争中,后者占据优势.

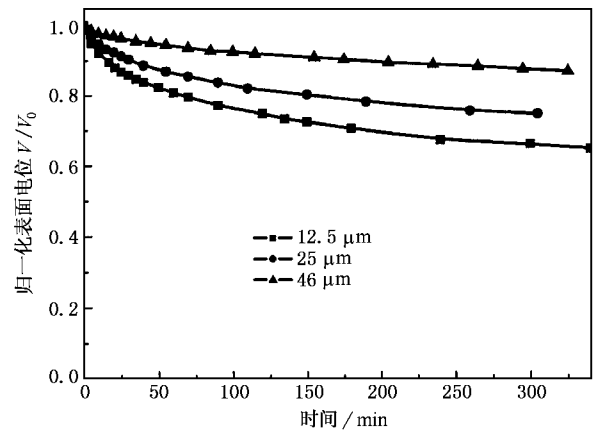


图 5 正电晕充电的三种厚度 FEP 薄膜驻极体常温下的表面电位衰减

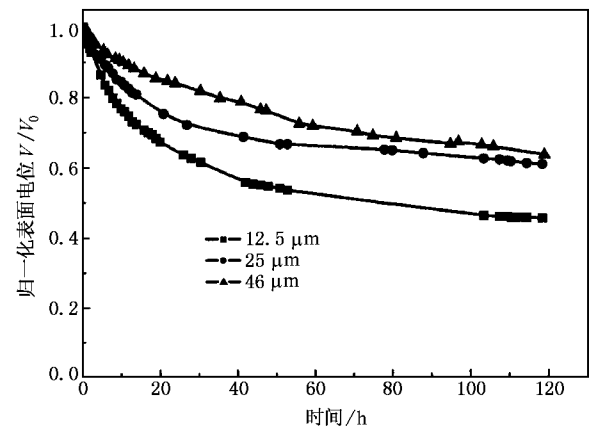


图 6 负电晕充电的三种厚度 FEP 薄膜驻极体在 150°C 时的表面电位衰减

4. 结 论

对相同充电参数的非极性薄膜驻极体,薄膜厚度的减少能引起储存电荷密度的线性上升,而随着充电温度的提高,较厚的样品能实现较大的等效面

电荷密度的增加以及平均电荷重心的内迁移.厚度的减小虽然由于电导率下降能改善电荷储存稳定性,但由于在较强内场下脱阱电荷迁移率和沉积电荷发射率的上升而加剧了电荷的衰减.在这种竞争效应中,后者占优势.即相同的等效表面电位,较薄样品的电荷稳定性较低.

- [1] Sessler G M , Gerhard-Mulhaupt R 1999 *Electrets* (Morgan Hill CA : Laplacian Press) pp 16—26 , 349
- [2] Hilczer B , Malecki J 1986 *Electrets* (Warszawa : PWN-Polish Scientific Publishers) pp 12—18 , 67—75
- [3] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体 (北京 : 科学出版社)]
- [4] Collins R E 1977 *Rev. Sci. Instrum.* **48** 83
- [5] Collins R E 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2973

- [6] Gross B , Sessler G M , Von Seggern H *et al* 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 555
- [7] Malecki J 1964 *Dielectric Physics* (Vol. 2) (Warszawa : PWN-Polish Scientific Publishers) p125 (in Polish)
- [8] Du Pont de Nemours 1976 *Technical Information Bull.* T-4E
- [9] Roos J 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 3135
- [10] Camps M , Giacometti J A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4549
- [11] Sahli S , Bellel A , Ziari Z *et al* 2003 *J. Electrostat.* **57** 169

Influence of thickness on charge storage and dynamic properties of non-polar film electrets^{*}

Wu Xian-Yong Xia Zhong-Fu An Zhen-Lian Zhang Peng-Feng
(Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

(Received 29 December 2003 ; revised manuscript received 4 June 2004)

Abstract

In this paper , taking commercial Teflon FEP films of Du Pont Co. as an example , the influence of sample thickness on deposited charge density , the internal electrical field of film electrets charged at room and elevated temperatures , and on their bulk conductivity and charge storage stability is discussed by means of heat pulse technique , measurement of isothermal surface potential decay and analysis of open circuit thermally stimulated discharge current spectra. The influence of the thickness on the shift of mean charge depth of the deposited charge layer under different temperature conditions is also investigated by the measurements of heat pulse technique in combination with conductivity glow curve. The results indicate that under the same charging conditions and with the decrease of the sample thickness , charge density increases , but at the same time charge storage stability is decreased gradually. Therefore , the charge storage capability and charge stability can be optimized by reasonably regulating the thickness of the sample.

Keywords : thickness , electret , charge storage capability , charge stability

PACC : 7220J , 7755 , 7360H , 7280S

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