

# 恒流电晕充电对聚四氟乙烯多孔薄膜 驻极体驻极态的影响\*

吴越华 夏钟福 安振连 王飞鹏 邱勋林

(同济大学波尔固体物理研究所, 上海 200092)

(2003 年 9 月 2 日收到, 2004 年 1 月 16 日收到修改稿)

利用常温下恒流和恒压电晕充电、充电后的等温表面电位衰减、热刺激放电和扫描电镜等实验手段研究了恒流和恒压电晕充电技术对聚四氟乙烯多孔薄膜驻极体驻极态的影响. 与恒压电晕充电相比较, 恒流电晕充电时由于流过薄膜的电流恒定, 增加了注入电荷在多孔结构厚度方向界面处的俘获概率, 使沉积电荷密度上升, 改善了驻极体的储电能力. 然而, 这些位于不同层深多孔界面处的俘获电荷在这类功能膜储存或使用过程中, 经外激发从陷阱位置以跳动 (hopping) 模式输运至背电极的路径相对缩短将导致脱阱电荷衰减较快.

关键词: 恒流电晕充电, 聚四氟乙烯多孔膜, 驻极体, 电荷稳定性

PACC: 7220J, 7360H, 7390, 8140

## 1. 引 言

近几年的研究表明, 聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 多孔有机薄膜驻极体具有突出的电荷储存能力、材料和电荷储存的热稳定性及高力学顺度等性质<sup>[1-3]</sup>, 使其可望用作为具有宽服务温区和高压电活性的空间电荷型驻极体压电传感膜<sup>[4]</sup>. 此外, 理论和实验研究结果都已指出, 这类新结构驻极体材料的压电活性与其储存的电荷密度线性相关<sup>[5]</sup>, 因此, 通过充电模式的改变以寻求提高它们的储电能力的途径, 对推动这类新一代功能膜在相关功能元器件应用的产业化进程和研究这类多孔驻极体膜的电荷储存及其脱阱的输运机理具有重要意义.

自从 1981 年 Gross 和 Giacometti 报道恒流电晕充电方法以来<sup>[6]</sup>, 这种充电技术已在薄膜驻极体的电荷储存和输运的研究方面取得许多成果<sup>[6-14]</sup>. 和恒压电晕充电相比, 恒流电晕充电能使非多孔电介质薄膜样品体内沉积更多的空间电荷<sup>[10]</sup>, 而由于在商业上得到广泛应用的非极性氟聚合物驻极体材料 (如氟化乙丙烯共聚物 FEP 和 PTFE 等) 体内比体表含有更高浓度深能级陷阱<sup>[15]</sup>, 恒流电晕充电能明显

地改善其电荷稳定性<sup>[10]</sup>, 因此这种充电技术的应用对改善以非极性氟聚合物 FEP, PTFE 等为功能膜的驻极体元器件的稳定性具有重要意义. 该方法的主要原理是通过一个三电极电晕系统 (电晕三极真空管) 有效调控充电过程中通过样品的电流为一设定值, 对样品进行电荷注入<sup>[6, 13, 14]</sup>. 作为一种廉价、方便和实用的充电技术, 与恒压电晕充电相比较, 它可以根据需要设定通过样品的电流以调控电介质在充电后的驻极态, 以研究各类驻极体的电荷动力学特性及其对驻极体的改性.

本文对 PTFE 多孔薄膜和非多孔 PTFE 薄膜分别进行恒流和恒压电晕充电, 通过表面电位的等温衰减、热刺激放电 (thermally stimulated discharge, TSD) 电流谱等方法分析比较两者对样品驻极态建立的区别, 以研究 PTFE 多孔薄膜的电荷储存及其动态特性.

## 2. 实 验

本文的样品厚度约  $30\mu\text{m}$ 、在特定温度经单向拉伸形成孔度约 70% 的 PTFE 多孔膜 (上海塑料研究所生产) 和  $25\mu\text{m}$  厚的非多孔 PTFE 膜 (Teflon PTFE, Dilectrix DF100, 美国 Du Pong 公司生产). 所有样品

\* 国家自然科学基金 (批准号 50073016) 和中德驻极体合作课题 (批准号 Ref. 1/77365) 资助的课题.

被单面蒸镀厚度约 100nm, 直径为 46mm 的圆形铝电极。样品在室温下利用充电系统(152 A CORONATROL, 美国 Monroe 公司生产)(图 1)进行恒流或恒压电晕充电。当 7 闭合, 流过样品的电流通过反馈系统调控至设定值进行恒流充电, 而恒压电晕充电时(7 断开), 在电晕针和样品间增加一个栅极以控制充电后样品的表面电位, 实现与恒流电晕充电后具有相同的等效表面电位<sup>[15]</sup>。充电后样品的等效表面电位用补偿法以表面电位计(644, 美国 Monroe 公司生产)测量。TSD 实验在一个含有温控程序炉的 TSD 系统内(T5 402EK, 德国 Heraeus 公司生产); 614 多功能表, 美国 Keithley 公司生产)以 3°C/min 从室温至 300°C 线性升温完成, 扫描电子显微镜(S-2360N, 日本 Hitachi 公司生产)用作对 PTFE 多孔膜表面形貌特征的研究。

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 恒流电晕充电时 PTFE 多孔膜驻极态的建立及其电荷动态特性

充电(空间电荷的注入)和极化(偶极子在外场下的有序取向)过程是电介质材料驻极态的建立过程。不同的充电技术对驻极体内空间(或极化)电荷沉积(或取向)后的几何分布及其稳定性将产生重大影响。例如, 低能电子束辐照充电可通过调控束能将电子电荷注入体内, 形成高浓度的体电荷分布<sup>[15-17]</sup>。但设备昂贵、充电效率较低; 粒子束(如 B<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> 等)辐照充电则可能导致驻极体材料分子链结构的局部破坏, 劣化驻极体性能, 尤其是电荷储存稳定性; 恒压电晕充电虽然设备简单, 操作方便, 但由于电晕场激励的大气离子的低束能(约等效于 1—3keV 的电子束能)<sup>[15]</sup>, 仅能将空间电荷沉积于样品的自由面或近自由面, 因此, 对那些表面含有较高比例低能值陷阱的驻极体材料(如 FEP, PTFE, SiO<sub>2</sub> 等), 由这类充电技术形成的驻极态不利于驻极体电荷储存寿命的改善<sup>[15, 16]</sup>。

对非极性驻极体材料, 通过充电可将外界的空间电荷注入样品, 并最终被材料中不同能级陷阱俘获, 建立起由体外空间电荷沉积所形成的驻极态。在对非极性聚合物驻极体材料, 例如 PTFE 薄膜, 充电期间由沉积电荷的积累引起薄膜驻极体的等效表面电位随时间的变化为<sup>[18]</sup>

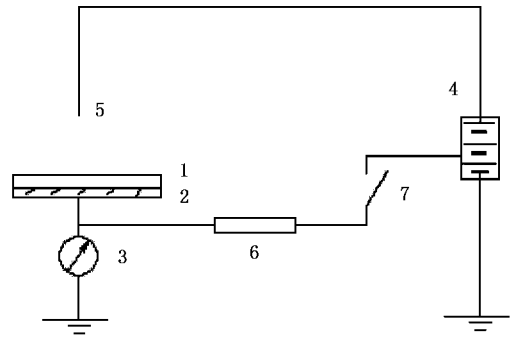


图1 电晕充电系统示意图 1. 样品 2. 背电极 3. 电流表 4. 直流高压源 5. 电晕针 6. 反馈系统 7. 电键

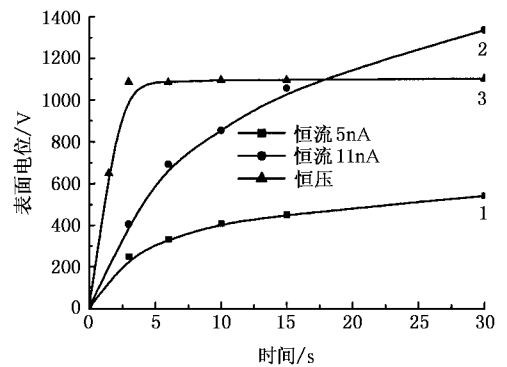


图2 电晕充电期间的表面电位与充电时间的关系

$$V(t) = \frac{1}{C} \int_0^{\infty} [I(t) - I_c(t)] dt, \quad (1)$$

其中  $C$  为电容,  $I(t)$  为总电流,  $I_c(t)$  为传导电流。

对于栅控恒压电晕充电, 流过样品的总电流随时间关系曲线的结果说明<sup>[10, 19]</sup>: 在充电开始瞬间的总电流为一个脉冲式上升电流, 这时位移电流占优势, 注入电流的大部分用于对样品表面陷阱的填充和稍后对部分体阱的填充, 其规律类似于平行板电容器充电, 此时的注入样品的总电流量值比本文在恒流电晕充电时的电流大得多(例如约大一个数量级<sup>[19]</sup>)。此外, 由于 PTFE 薄膜的极低电导率, 整个充电过程中流过样品的传导电流始终都十分小, 根据(1)式, 充电期间样品的等效表面电位能在短时间内上升到一个较大值(图2中曲线3), 随后其值基本保持不变, 是因为此时驻极体的等效表面电位已接近或略高于栅压而受到栅极的控制<sup>[15]</sup>。恒流电晕充电时, 在整个充电过程中穿过样品的总电流始终恒定。在充电开始为了避免类似于恒压充电初期出现的脉冲式的比电流设定值大得多的位移电流, 系统

通过负反馈控制针极电晕电压至较低值(即形成较低的电晕电场)以维持恒定的设定电流,因此和恒压充电相比,电荷积累(即等效表面电位的上升)较缓;随着充电时间的延长,表面阱和部分体阱逐步填满,当位移电流减小并低于设定的恒流值时,为了维持通过样品的总电流恒定,充电系统通过正反馈增加针极电晕电压,使传导电流相应增大<sup>[10,20]</sup>,根据(1)式,虽然表面电位继续攀升,但速率越来越小,即充电过程中的等效表面电位随时间延长按类指数型逐渐攀升,且不同量值的恒定电流,其攀升速率不同(图2,曲线1和2)。

### 3.2. 开路 TSD 电流谱——恒流电晕充电的 PTFE 多孔薄膜驻极体的储能能力

TSD 电流技术是研究驻极体的电荷储存和脱阱电荷输运特性的一种基本方法,是一种用于发现和发展性能优良驻极体的有力工具,因为利用它可能在短时间内揭示出对驻极体的电荷衰减起决定性作用的相关机理.对于具有沿膜厚方向存在体电荷分布的薄膜驻极体,在开路 TSD 系统中外电路的电流是由于热激发使脱阱电荷在自身场作用下向背电极迁移,并和电极上镜像电荷复合,导致了束缚在上电极上的感应电荷的释放.感应电荷总量  $Q_i$  与 TSD 电流及放电时间  $t$  关系遵循

$$Q_i = \int_0^{\infty} i(t) dt, \quad (2)$$

其中  $i(t)$  为流过外电路的电流强度.如果 TSD 系统的升温率为

$$\beta = dT/dt,$$

温度为  $T$ , 得

$$Q_i = \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} i(T) dT. \quad (3)$$

经恒流和恒压负电晕充电至相同等效表面电位的 PTFE 多孔薄膜两样品的开路 TSD 电流谱(图3)显示:在两种充电模式下,由热激发导致驻极体薄膜内电荷脱阱形成的电流谱的峰温不但都在 285°C 左右,而且谱线轮廓具有大体相同的形状,说明分别经恒流和恒压充电后,该薄膜驻极体中的俘获电荷均位于在相似能级分布的陷阱内.十分重要:由图3中的电流曲线与温度坐标所围面积,能估算出与样品内实际储存电荷线性相关的上电极释放的感应的电荷量(见(3)式).说明经恒流电晕充电的样品,在外电路中释放的感应电荷总量约为恒压电晕充电样品的 1.2 倍.即在相同的等效表面电位时,经恒流

电晕充电的相同样品内包含较高的俘获电荷密度.

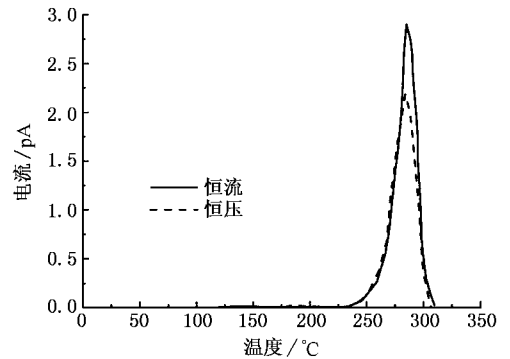


图3 多孔 PTFE 经负极性电晕充电后的 TSD 电流谱



图4 PTFE 多孔膜扫描电镜照片(截面)

在一定温度下经单向拉伸工艺形成的 PTFE 多孔膜的形貌照片显示(图4),在其厚度方向存在两层结构:表面层呈现絮状轮廓的较大孔洞,中间层是由于经单向拉伸而产生的大量狭缝状有序孔分布(狭缝孔长几至几十微米),和非多孔膜相比<sup>[21]</sup>,具有较大的界面和大量复杂的缺陷<sup>[18,21]</sup>.恒流充电的多孔 PTFE 样品包含较高的电荷密度可能是由于充电全过程的恒定电流穿过了具有高比表面积的多孔结构的各层介质表面,增大了各类陷阱的俘获截面,使得沉积的电荷密度上升.

### 3.3. 等温表面电位衰减——恒流充电的 PTFE 多孔薄膜驻极体的电荷稳定性

本文利用恒流和恒压两种电晕充电技术分别对 PTFE 多孔膜进行充电.为使得经上述两种充电技术形成的驻极体具有可比性,使两相同多孔膜经

两种充电技术充电后建立起相同的等效表面电位以实现充电后的样品形成相同的外场, 并通过对恒流和恒压充电后样品的等温表面电位衰减的对比, 及其与非多孔薄膜充电后等温表面电位衰减的比较, 分析不同充电模式对多孔材料驻极态的影响。

图 5 和图 6 分别为 PTFE 多孔膜和非多孔的 PTFE 薄膜以 11nA 恒流电晕充电和栅控恒压电晕充电至相同等效表面电位后分别在 250℃ 和 200℃ 的等温表面电位衰减。结果显示, 不管是正极性还是负极性充电, 恒流充电后 PTFE 多孔驻极体膜的电荷衰减比恒压充电样品快, 然而, 对于非多孔 PTFE 薄膜驻极体, 情况则相反。

非多孔的 PTFE 薄膜经恒压电晕充电的注入电荷主要俘获在近表面<sup>[15]</sup>; 但在恒流电晕充电时, 由于非多孔 PTFE 材料的致密性, 沿薄膜的厚度方向并不存在如多孔材料一样的含大量缺陷的界面, 此时注入的恒定电流被强制通过非多孔介质体内, 导致体内陷阱俘获截面增加, 因而沉积在体内的电荷密度上升<sup>[10]</sup>, 又由于 PTFE 材料体内比表面含有较高浓度的深能级陷阱<sup>[15]</sup>, 所以对于非多孔膜, 恒流充电样品的电荷稳定性比恒压电晕充电样品稍好。然而对比之, PTFE 多孔膜恒流电晕充电时的电荷沉积及其驻极态形成后的脱阱电荷的衰减规律要复杂得多。

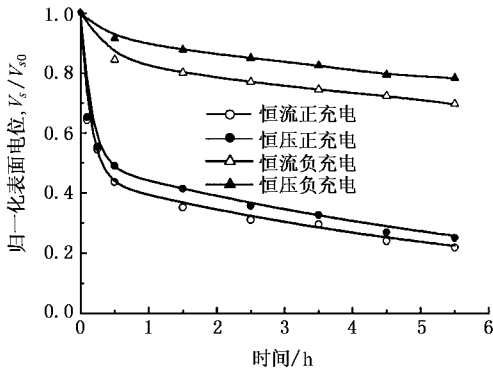


图 5 PTFE 多孔膜经正负极性电晕充电后在 250℃ 时的等温衰减

当对 PTFE 多孔膜进行恒流电晕充电时, 通过样品的总电流中部分电荷类似于非多孔膜的恒流电晕充电, 被沉积于薄膜体内各能阱内, 然而鉴于其结构的高孔度(例如本实验中 PTFE 多孔膜的孔度高达 70%), 使得更多的一部分电荷容易被材料沿厚度方向多孔结构界面处的介质表面或近表面层各类能级陷阱俘获, 除此之外, 注入电流的另一部分还可

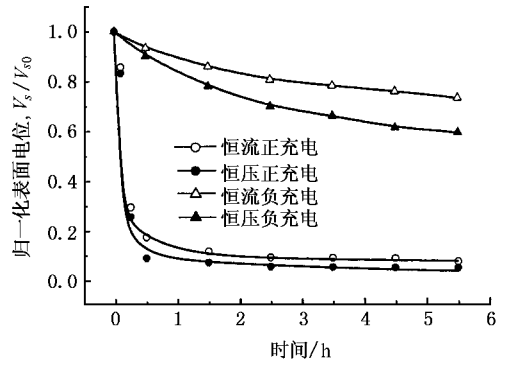


图 6 非多孔 PTFE 膜经正负极性电晕充电后在 200℃ 时的等温衰减

能通过开放性孔洞的气隙通道作为漏电流直接进入背电极(对驻极态的形成无贡献)。因此, 就恒流充电的 PTFE 多孔薄驻极体的电荷稳定性而言, 存在一种竞争效应: 一方面由于恒流充电使部分电荷进入 PTFE 体内可能改善其电荷储存稳定性, 而另一方面沉积于厚度方向多孔结构界面处各表面层的空间电荷受激发后假定主要是以跳动模型输运<sup>[22]</sup>, 即处于局域态的大量电荷载流子在被激发后, 沿驻极体自身场方向通过跳跃运动跨越势垒向背电极输运, 并最终导致电荷的衰减, 则脱阱后较短的运输路径可能降低其电荷储存稳定性。实验结果(图 5)说明后者的效应占优势。两种充电方式相比较, 恒流充电后被沿厚度方向各层面俘获的电荷脱阱并输运至背电极的路径比恒压充电样品短, 因此从相对靠近背电极的介质层面脱阱位置输运至背电极的时间缩短, 导致电荷稳定性降低。

此外, 虽然两种充电技术充电后样品的等效表面电位一样, 但如前面所述, 恒流充电的样品内包含较高的俘获电荷密度。因为所用样品的厚度相等, 所以恒流充电的多孔膜具有稍大的平均内场。由于样品内脱阱电荷的衰减与其内电场密切相关<sup>[17]</sup>, 这也导致恒流充电样品的电荷稳定性稍差。

## 4. 结 论

两种电晕充电方法(恒流和恒压)对形成的 PTFE 多孔薄膜驻极体的驻极态产生不同的影响。

1. 恒流电晕充电过程中, 样品驻极态的建立速率较缓慢, 此外其建立速率随流过样品内电流的增大而递增; 对恒压电晕充电的样品, 驻极态的建立速率较快。

2. 两种充电方法充电至相同等效表面电位的两样品中, 经恒流充电的样品内包含更高浓度的俘获电荷, 从而改善了驻极体的储电能力.

3. 恒流电晕充电的 PTFE 多孔薄膜驻极体的电荷储存稳定性比恒压电晕充电的样品稍差.

- [ 1 ] Kuenstler W , Xia Z F , Weinhold T , Pucher A and Gerhard-Multhaupt R 2000 *Appl. Phys. A* **70** 5
- [ 2 ] Xia Z F , Qiu X L , Zhang Y W , Wedel A and Danz R 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 365 ( in Chinese ) [ 夏钟福、邱勋林、张治文、Wedel A 和 Danz R 2002 物理学报 **51** 365 ]
- [ 3 ] Xia Z F , Ma S S , Qiu X L and Zhang Y W 2003 *J. Electrostatics* **58** 265
- [ 4 ] Xia Z F , Ma S S , Zhu J Q and Zhang Y W 2003 *Acta Phys. Sin.* **58** 248 ( in Chinese ) [ 夏钟福、马珊珊、朱伽倩、张治文 2003 物理学报 **58** 248 ]
- [ 5 ] Kacprzyk R , Motyl E , Gajewski J B and Pasternak A 1995 *J. Electrostatics* **35** 161
- [ 6 ] Gross B , Giacometti J A and Leal Ferreira G F 1981 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-28** 4513
- [ 7 ] Giacometti J A , Leal Ferreira G F and Gross B 1985 *Phys. Stat. Sol. ( a )* **88** 297
- [ 8 ] Gross B , Goacmetti J A and Leal Ferreira G F 1985 *Appl. Phys. A* **37** 89
- [ 9 ] Oliveira Jr O N and Leal Ferreira G F 1987 *Appl. Phys. A* **42** 213
- [ 10 ] Xia Z F , Ding H , Yang G M , Lu T J and Sun X M 1991 *IEEE Trans. EI* **26** 35
- [ 11 ] Dao P T , Williams D , McKenna W P and Goppert-Berarducci K 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 2043
- [ 12 ] Giacometti J A and DeReggi A S 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3357
- [ 13 ] Giacometti J A and Campos S C 1990 *J. Rev. Sci. Instrum.* **61** 1143
- [ 14 ] Giacometti J A , Fedosov S and Costa M M 1999 *Brazilian Journal of Physics* **29** 269
- [ 15 ] Xia Z F 2001 *Electret* ( Beijing : Science Press ) p303 ( in Chinese ) [ 夏钟福 2001 驻极体( 北京 科学出版社 ) 第 303 页 ]
- [ 16 ] Sessler G M 1987 *Electrets* , 2nd ed ( New York : Springer-Verlag ) p347
- [ 17 ] Perlman M M and Unger S 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** ( 12 ) 581
- [ 18 ] Xia Z F , Wedel A and Danz R 2003 *IEEE Trans. D-EI* **10** 102
- [ 19 ] 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 ]
- [ 20 ] Gross B , Giacometti J and Leal Ferreira G F 1985 *Appl. Phys. A* **37** 89
- [ 21 ] Xia Z F , Gerhard-Multhaupt R , Kuenstler W , Wedel A and Danz R 1999 *J. Phys. D* **32** 83
- [ 22 ] Scher H and Montroll E W 1975 *Phys. Rev. B* **12** 2455

# Influence of constant-current corona charging on electret state of porous PTFE film electret<sup>\*</sup>

Wu Yue-Hua Xia Zhong-Fu An Zhen-Lian Wang Fei-Peng Qiu Xun-Lin

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

(Received 2 September 2003; revised manuscript received 16 January 2004)

## Abstract

The influence of constant-current and constant-voltage corona charging technique on the electret state of porous polytetrafluoroethylene(PTFE) film electret has been studied by constant-current and constant-voltage corona charging at room temperature, isothermal surface potential decay, thermally stimulated discharge(TSD) and SEM(scanning electron microscope), etc. Compared to the constant-voltage corona charging, the current through films is constant during constant-current charging, therefore, the trapping possibility along the thickness direction of porous structure increases and the charge density goes up, which improves the charge storage ability of the electret. However, the charges trapped in the dielectric surfaces of the interfaces with different depths along the thickness of the sample are externally stimulated during storage or application, their transport paths to the back electrode from the trapping positions are relatively shorter according to the hopping model of the charges, therefore the charge decay is accelerated and the charge stability is decreased.

**Keywords**: constant-current corona charging, porous PTFE, electret, charge stability

**PACC**: 7220J, 7360H, 7390, 8140

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