

聚丙烯孔洞铁电驻极体膜的电极化及其电荷动态特性^{*}

王飞鹏[†] 夏钟福 邱勋林 沈 军

(同济大学波耳固体物理研究所, 200092 上海)
(2005 年 12 月 21 日收到, 2006 年 1 月 25 日收到修改稿)

根据栅控恒压电晕充电组合反极性电晕补偿充电法的实验结果计算出铁电驻极体的极化强度. 结果说明, 伴随着薄膜内孔洞气体的 Paschen 击穿, 该铁电体的极化强度随栅压增加而显著上升. 利用上述充电方法和热刺激放电(TSD)谱的分析讨论了这类空间电荷型宏观电偶极子, 及其补偿的空间电荷热退极化的电荷动态特性. 阐明了这两类俘获电荷的能阱分布, 即构成宏观电偶极子的位于孔洞上下介质层内的等值异号空间电荷分别被俘获在深、浅两种能值陷阱内, 而位于薄膜表面层的注入空间电荷则被俘获在中等能值陷阱中.

关键词: 反极性电晕补偿充电法, 铁电驻极体, 充电电流, 热刺激放电

PACC: 7730, 7750, 7220J, 1140

1. 引 言

在上世纪 70 年代, 人们已从理论上指出其内部结构呈非均匀体系(例如孔洞结构)的材料具有压电或热释电行为^[1], 但是由于当时所涉及材料的低压电和热释电活性而未引起重视. 直到 90 年代 Kirjavainen 通过热吹塑和双向拉伸工艺制备出具有透镜状孔洞结构的聚丙烯(PP)孔洞膜^[2-5], 和经过适当的电极化工艺处理, 它们表现出高达 200 pC/N 的压电 d_{33} 系数. 这一数值与传统的压电材料如无机单晶或多晶陶瓷的压电系数相当, 而比久负盛名的铁电聚合物 PVDF 及其共聚物 P(VDF/TrFE) 的相应值高出约一个数量级. 由于电极化后的上述孔洞膜同时具有铁电性能(如剩余极化, 极性反转等)和驻极体行为(长寿命的空间电荷储存能力), 因此被称为铁电驻极体(ferroelectret)^[6,7]. 这是一类极富发展潜力的新型机电传感柔性薄膜. 与传统的压电陶瓷和铁电聚合物不同, 这类材料属于缺乏本征偶极子和不存在畴结构的非极性电介质. 它们的铁电和压电活性是源于因电晕或接触法充电后的空间电荷的注入, 和伴随孔洞内气体的 Paschen 击穿而在透镜状孔洞相对两壁上沉积了等值异号的空间电荷而形成的 μm 尺度的以孔洞为基本结构单元的宏观电偶极

子(macroscopy dipoles). 研究指出, 如果经过压力膨化和热处理, 它们将具有更卓越的铁电和压电活性^[6-12], 例如, 其准静态压电 d_{33} 系数可高达 1400 pC/N^[8], 这一量值比著名的铁电陶瓷 PZT 高出约一个数量级. 目前, 这类 PP 孔洞铁电驻极体膜的形成工艺主要是通过电晕充电或接触极化法, 其中电晕充电法更为重要. 本文利用电晕充电组合反极性电晕补偿充电法研究了这类孔洞结构的铁电驻极体材料, 并通过在不同栅压时充电电流-时间曲线的测量和分析以及热刺激放电实验讨论了它们的电极化及两类电荷的动态特性.

2. 样品和实验

2.1. 样品的制备

实验中的孔洞膜样品为南亚塑胶工业股份有限公司生产的 PP 合成纸(PQ50 型, 厚度 50 μm , 密度 550 kg/m³). 压力膨化和热处理^[7,10]是在高压釜和温控炉中实现. 经过压力膨化处理后的孔洞膜的稳定厚度约为 65 μm . 膨化后的 PP 孔洞膜样品的形貌结构如图 1 所示. 为了确保被研究材料形貌结构的一致性, 全部样品均选自同一批次膨化和热处理的孔洞膜. 样品在单面蒸镀厚度约 100 nm 的铝电极后实

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50503018)和中德驻极体合作研究项目(批准号 J/77365)资助的课题.

[†] E-mail: fpwangelec@hotmail.com

施电晕充电.

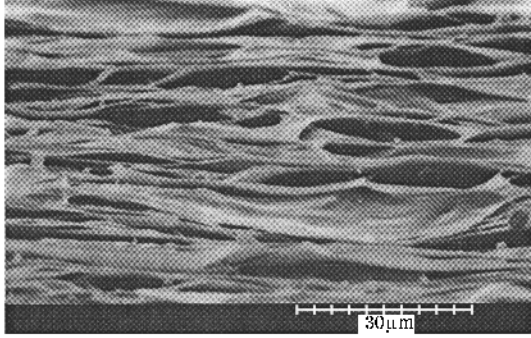


图 1 PP 孔洞膜的 SEM 照片

2.2. 样品的极化和反极性电晕补偿充电法

在实验室环境(室温 $RT \approx 20^\circ\text{C}$, 相对湿度 $RH \approx 40\%$)和维持针-栅电压为 $V_{p-g} = -10\text{kV}$ 的条件下, 将栅压 V_g 依次从 -1kV 升高到 -6kV 实施对样品的栅控恒压电晕充电(针-栅和栅-膜间距分别为 $d_{p-g} = 57\text{mm}$ 和 $d_{g-s} = 8\text{mm}$, Heinzinger PNC 20000-3 ump, Germany). 样品充电面是直径为 30mm 的圆形

区域. 为了获得均匀的表面电位和遏制样品边缘的漏电流, 在样品上方分别设置一个阻挡漏电流的 PTFE 环和一个与栅网维持同电位的金属环(图 2(a)). 为了估算同一样品在不同充电栅压条件下所形成的宏观电偶极子的极化强度, 对该样品在每个设定栅压下分四步进行栅控恒压电晕充电: 首先进行负充电(图 3(a)), 使样品的等效表面电位 V_s 接近栅压 V_g . 随后在 $V_g = 0$ 时对样品进行栅控恒压正电晕补偿充电(图 3(b)), 以实现 $V_s \approx 0$. 这是因为由前一步的负充电而沉积于样品表面的负电荷与处于 0 电位的栅极间形成的栅-膜电场的库仑力, 将吸引由针极电晕电压激发的正离子注入到样品表面(图 3(b)), 并最终实现 $V_s \approx 0$. 我们定义这种利用 0 栅压的反极性充电以补偿前一次充电沉积于样品表面的过剩电荷(使 $V_s \approx 0$)的栅控电晕充电法为反极性电晕补偿充电法. 此后同一样品被重复上述的(a)和(b)充电步骤(图 3中(c)和(d)). 在上述充电过程中流经样品的充电电流利用一个微电流计(Keithley 6514 多功能表)通过计算机自动记录.

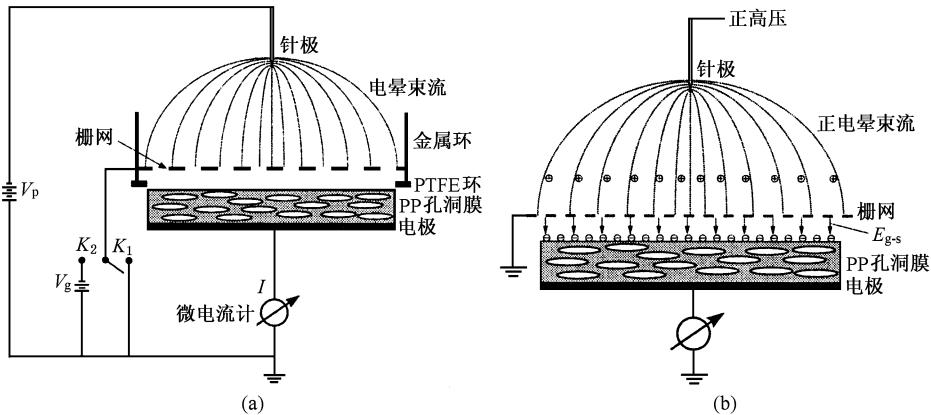


图 2 (a)电晕充电装置示意图;(b)反极性电晕补偿充电原理

图 3 表示了确定栅压下和孔洞内气体发生 Paschen 击穿后, PP 孔洞膜的近自由面的表面层及其内部孔洞击穿极化后在上述四个充电步骤中的带电状态. 步骤(a)表示在首次负充电并经过足够长充电时间后样品的 V_s 已接近于 V_g , 充电后样品表面沉积电荷所形成的驻极体电场使得孔洞内气体发生 Paschen 击穿, 逐步形成了以孔洞为基本结构单元的宏观电偶极子(电畴结构). 经步骤(a)充电后, 位于样品表面层的负电荷可以分成两部分: 其一是用来补偿孔洞内因 Paschen 击穿而形成的靠近自由面的

层状宏观电偶极子的负空间电荷 Q_2 , 而剩余部分是注入负电荷的过剩值 Q_1 (对应于表面电位计测量出的非 0 表面电位); 在随后 0 栅压的正电晕补偿充电(步骤(b))过程中, 注入的正电荷将 Q_1 中和, 使样品恢复 $V_s \approx 0$; 显然, 这一过程并不影响在步骤(a)中已形成的宏观电偶极子及与之构成补偿关系的负空间电荷 Q_2 ; 然后对同一样品实施重复步骤(a)的第二次充电, 步骤(c)使样品被重新注入负电荷 Q_1 ; 以及进行 $V_g = 0$ 的栅控正电晕补偿充电, 步骤(d)使样品表面电位恢复至 0, 以便加载更高栅压

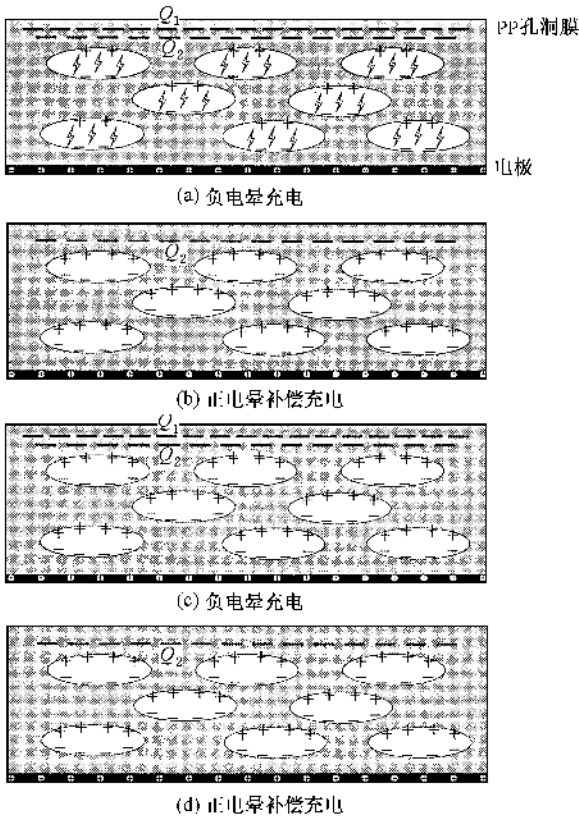


图3 样品的带电状态(孔洞气体已发生 Paschen 击穿)(Q_1 为呈现表面电位的表面层电荷; Q_2 为补偿宏观电偶极子的表面层电荷)

充电.....).由于同一样品在第一次充电的步骤(a)中,以孔洞为单元的宏观电偶极子的极化已经完成,并在后续的步骤(b)(c)(d)中维持其极化状态,因此在相同的充电参数的第二次充电中,宏观电偶极子的“形成”已不再发生.

2.3. 样品的热刺激放电

样品的热刺激放电(thermally stimulated discharge, TSD)包括开路 TSD 电流谱和电荷 TSD 的测量^[13]是在一个含有程序控温炉(Heraeus T5042 EK 程控炉,Keithley 6514 多功能表)的开路 TSD 系统内以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温至 200°C 线性升温完成.

3. 结果与讨论

3.1. 铁电驻极体极化强度的计算和充电栅压对其极化强度的影响

一般而言,在常温恒压电晕充电期间,驻极体形

成过程中的充电电流^[14]包括传导电流密度 i_c , 位移电流密度 $i_d = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E(x, t)}{\partial t}$ 和极化电流密度 $i_p = \frac{\partial P(x, t)}{\partial t}$, 即

$$i(t) = i_c + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

其中, $E(x, t)$ 为驻极体薄膜内场, $P(x, t)$ 为极化强度, 而 ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和电介质材料的相对介电常数.

当 PP 孔洞膜的内部孔洞发生 Paschen 击穿时, 在充电步骤(a)中的电流方程由下式描述:

$$i_a(t) = i_c + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t}, \quad (2)$$

其中 $\frac{\partial P(x, t)}{\partial t}$ 即为 Paschen 击穿过程中所形成的极化电流密度. 如上所述, 经过足够长的充电时间后, 在孔洞膜表面层已沉积了电荷 $Q = Q_1 + Q_2$. 对非极性材料而言, 这时样品的表面电位 V_s 等于或略高于栅压 $V_g^{[13]}$. 而在步骤(c)过程中, 由于栅压及其他充电参数与步骤(a)相同, 步骤(a)(c)充电后形成的 Q 值相同, 因此 Paschen 击穿不再发生, 极化电流将不复存在, 此时的电流方程应满足

$$i_c(t) = i_c + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E(x, t)}{\partial t}, \quad (3)$$

即这一过程中仅在孔洞膜表面层内注入了电荷 Q_1 .

显而易见, 两次电晕充电中的电流密度对充电时间的积分之差 Q_2 对应于以孔洞为宏观电偶极子基本结构单元的铁电驻极体膜的极化强度. 因此, 如果能测定出步骤(a)和(c)充电过程中流经样品的充电电流密度的时间曲线 $i_a(t)$ 和 $i_c(t)$, 则可根据

$$P = \int [i_a(t) - i_c(t)] dt \quad (4)$$

计算出样品极化强度.

图4给出了在不同栅压条件下 PP 孔洞膜的充电电流曲线. 其中实线表示在每个确定栅压条件下步骤(a)中的充电电流曲线, 点线是步骤(c)时对同一样品的充电电流曲线. 结果说明, 当栅压低于 -3kV 时, 其充电电流曲线和平行板电容器的充电电流曲线类似, 即充电电流在电压加载的瞬间达到一极大值, 随后迅速衰减至一稳态传导电流值; 然而, 当栅压增加到 -4kV 或更高时, 电流曲线发生了明显的变化, 即在初始的脉冲电流达到极大值后, 不是急剧衰减到一稳定值, 而是在迅速下降到一极小

值后,再缓慢地增加并保持为一个稳态的传导电流值.由于沉积在孔洞膜表面层内的空间电荷与背电极间的感应电荷的静电吸引而导致的膜厚的最大应变仅为6%(例如,当 $V_g = -6\text{kV}$ 时,可据薄膜杨氏模量推算而得),所以由厚度变化所引起的电流变化不是形成这种异常规律的主要原因.

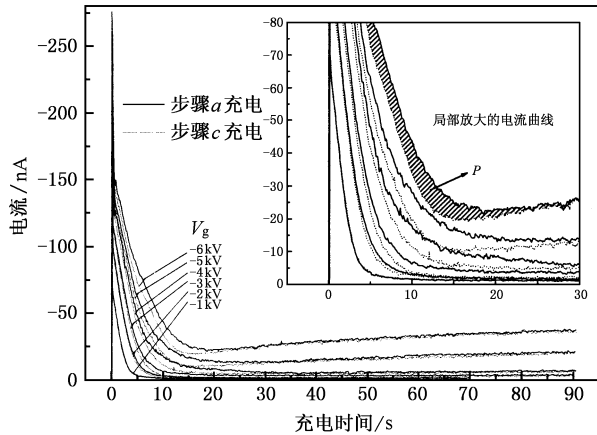


图4 栅控恒压电晕充电(V_g 为参数)时PP孔洞膜的充电电流-时间谱

显然,在确定的栅压条件下,由气体的Paschen击穿的等离子化而产生相反极性电荷在孔洞两壁上沉积,形成了宏观电偶极子.由于这一过程仅仅发生在步骤(a)中,因此,在步骤(a)和步骤(c)过程中形成的电流曲线将出现差异,此差值(两曲线间所围面积,见图4中插图的阴影区)即对应于宏观电偶极子的极化强度.图4中的结果还说明,在较低的栅压如 -1kV 和 -2kV 时,充电电场不足以导致孔洞内气体的Paschen击穿,即在步骤(a)中未能产生宏观电偶极子,因此在两次充电过程中的电流曲线几乎完全重合;仅当 $V_g > |-2\text{kV}|$,随着 V_g 的升高,Paschen击穿效应逐渐增强,两次充电的电流曲线的差异逐渐明显.根据(4)式,如果以 V_g 为参数,分别将步骤(a)和(c)的充电电流曲线对时间积分,其面积之差即是在不同栅压下PP孔洞铁电驻极体膜的极化强度 P (图5).结果说明,在 -1kV 和 -2kV 的较低栅压时, P 值十分低(约为几到几十 $\mu\text{C}/\text{m}^2$),而在 $V_g > |-3\text{kV}|$ 时, P 依类指数规律上升.如当 $V_g = -6\text{kV}$ 时,其 P 已高达 $1.1\text{mC}/\text{m}^2$,这一数值约为 $V_g = -2\text{kV}$ 时 P 值的30倍.由于更高栅压可能产生在样品与栅网之间的火花放电,和样品内沉积的高电荷密度导致电荷衰减的较高速率,本文没有对 -6kV 以上的栅压开展进一步的研究.极化强度随

充电栅压(对应于表面电位)增加而急剧上升是PP孔洞膜作为铁电驻极体材料的一个基本特征.鉴于本文采用的电晕充电组合反极性电晕补偿充电法得到的上述实验结果与文献6报道的以Sawyer-Tower方法^[15]得到的测量结果基本一致,和由于电晕充电法可能克服接触法充电中因薄膜的不均匀或结构缺陷,导致充电期间的样品局部击穿使极化失败的缺点^[14]以及电晕充电在实验操作上的简便性,使得这种方法在研究空间电荷型铁电驻极体材料特性方面具有较大优势.

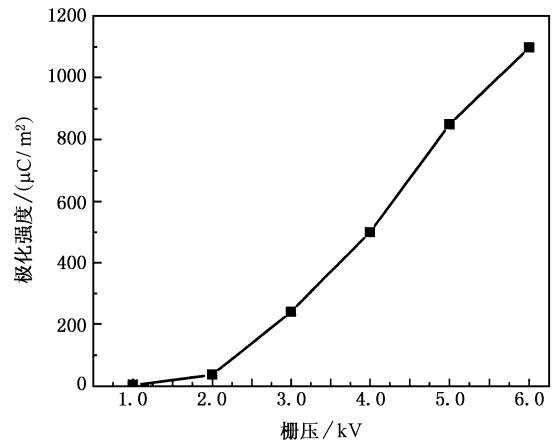


图5 电晕法充电的PP孔洞铁电驻极体膜的极化强度随栅压的变化

3.2. PP孔洞铁电驻极体膜的热刺激放电——两类电荷的动态特性

为了研究在极化电场作用下因空间电荷的注入以及孔洞内气体电击穿效应形成的宏观电偶极子的储存和“松弛”特征,本文考察了这类铁电驻极体的TSD电流谱和电荷TSD谱.需要说明的是样品在TSD实验之前仅在确定栅压下分别进行了步骤(a)和(b)的充电,即栅控正(负)电晕充电和随后的栅压为0的负(正)电晕补偿充电.从而分别实现了经步骤(a)充电后形成一定极化强度的宏观电偶极子和步骤(b)充电后表面电位近似为0的样品.这种充电程序不仅可能减少上述两类电荷释放(或“松弛”)对实验结果的相应影响,还排除了过剩空间电荷($V_s \neq 0$ 时位于薄膜表面层的过剩空间电荷)放电电流峰对宏观电偶极子放电电流峰轮廓的影响.

图6是经上述两步骤充电后的样品的开路TSD电流谱和电荷TSD谱.以曲线1为例,由于样品首先经 $V_g = -3.5\text{kV}$ 的负电晕充电和随后的 $V_g = 0$ 的

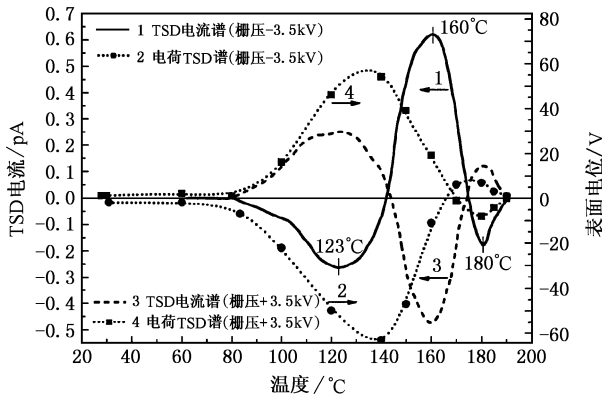


图6 分别经正、负电晕极化后 PP 孔洞膜的 TSD 电流谱和电荷 TSD 谱

正电晕充电后,实现了 $V_s \approx 0$ 。在上述充电条件下形成的开路 TSD 电流谱包含其峰温分别位于 123°C 和 180°C 的两个反向电流峰和 160°C 的正向峰。显然,正向峰产生于用以补偿邻近于薄膜表面的孔洞中宏观电偶极子的表面层的负空间电荷脱阱的贡献,它们主要被俘获在对应于 TSD 峰温为 160°C 的中等能值陷阱内,而两个反向电流峰则是由构成宏观电偶极子的沉积于孔洞内上下介质表面的空间电荷的脱阱形成。说明在孔洞界面的介质层中存在着深、浅两种不同能值的陷阱,这个结论与我们已报道的结果一致^[10]。上述的实验规律也已被样品的电荷 TSD 谱(曲线 2)的结果进一步证实。随着温度的升高,孔洞介质层内俘获于浅阱内的电荷首先脱阱,因此, V_s 从近似为 0 逐渐向负的最大表面电位值 V_{sm} 攀升。随着浅阱电荷逐步脱阱完毕和位于样品表面层的中等能值陷阱中的注入负空间电荷开始释放, V_s 从负

的最大值向正的最大值转化,直到在更高的温度时中等能值陷阱内的电荷释放殆尽,和表征宏观电偶极子的沉积在孔洞界面介质层的深阱内的电荷开始脱阱,形成了第二个反向电流峰(180°C)。而对整个温区的 TSD 放电电流曲线(曲线 1 或 3)积分后的结果近似为 0,则说明样品在整个 TSD 过程中释放的总电荷量为 0(正负电荷放电量相等),是因为各层电偶极子间,及近自由面电偶极子和注入空间电荷彼此处于完全补偿状态。

如果改变对样品的充电极性,即首先经栅压为 3.5kV 的正电晕充电和随后的栅压为 0 的负电晕补偿充电后的样品(曲线 3 和曲线 4)也呈现了与上述相同的放电规律。而正负电晕充电的样品的 TSD 放电电流峰交点都位于电流值为 0 的温度坐标轴上,说明了这类铁电驻极体的正负电荷储存的热稳定性没有明显的差异。

4. 结 论

电晕充电组合反极性电晕补偿充电法是研究孔洞结构的铁电驻极体材料电极化及其两类电荷动态特性的一种有效方法。在足够高的栅压下,由孔洞内部气体的 Paschen 击穿而形成的以孔洞为基本结构单元的宏观电偶极子是这类功能材料铁电性的驻极体根源。PP 孔洞膜的极化强度随栅压增加而显著上升。经 Paschen 击穿,以孔洞为结构单元形成的宏观电偶极子的空间电荷分别被俘获在深、浅两种不同能值的陷阱内,而与之形成电补偿关系,位于样品表面层的空间电荷则被俘获在中等能值陷阱中。

[1] Hayakawa R, Wada Y 1973 *Advances in polymer science* (Berlin: Springer) Vol. 11 p1—55
 [2] Savolainen A, Kirjavainen K 1989 *J. Macromol. Sci. Chem. A* 26 583
 [3] Kirjavainen K 1987 *US Patent No.* 4654546
 [4] Backman J 1990 *J. Audio Eng. Soc.* 38 364
 [5] Lekkala J, Poramo R, Nyholm K, Kaikkonen T 1996 *Med. Biol. Eng. Comput.* 34 67
 [6] Lindner M, Hoislbauer H, Schwödauier R, Bauer-Gogonea S, Bauer S 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 11 255
 [7] Wegener M, Wirges W, Gerhard-Multhaupt R, Dansachmüller M, Schwödauier R, Bauer-Gogonea S, Bauer S, Paajanen M, Minkinen H, Raukola J 2004 *Appl. Phys. Lett.* 84 392

[8] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 2146
 [9] Qiu X L, Xia Z F, An Z L, Wu X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* 54 402 (in Chinese)[邱勋林、夏钟福、安振连、吴贤勇 2005 物理学报 54 402]
 [10] Zhang P F, Xia Z F, Qiu X L, Wu X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* 54 397 (in Chinese)[张鹏锋、夏钟福、邱勋林、吴贤勇 2005 物理学报 54 397]
 [11] Wang F P, Xia Z F, Qiu X M, Lü H, Qiu X L, Shen J 2005 *Acta Phys. Sin.* 54 4400 (in Chinese)[王飞鹏、夏钟福、裘晓敏、吕航、邱勋林、沈 军 2005 物理学报 54 4400]
 [12] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *Appl. Phys. Lett.* 85 1226

- [13] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing : Science Press) p162 , 257 , 76 , 378 (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体 (北京 : 科学出版社) 第 162 , 257 , 76 , 378 页]
- [14] Xia Z F , Ding H , Yang G M , Lu T J , Sun X M 1991 *IEEE Trans . Electr . Insul .* **26** 35
- [15] Sawyer C B , Tower C H 1930 *Phys . Rev .* **35** 269

Electrical polarization and charge dynamics of cellular polypropylene ferroelectret films^{*}

Wang Fei-Peng[†] Xia Zhong-Fu Qiu Xun-Lin Shen Jun

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

(Received 21 December 2005 ; revised manuscript received 25 January 2006)

Abstract

In this work , the polarization of the ferroelectret was first estimated based on the experimental results of charging current by a corona charging with a grid in combination with the reverse-polarity corona charging compensation method. The experimental results indicated that the polarization drastically increases with the rise of grid voltage accompanying the breakdown of gas in the void. Also , by means of the charging method mentioned above and analyzing the thermally stimulated discharging spectra , the charge dynamics of macroscopic dipoles with space charges and their compensation charges near the free surface of the film during thermal depolarization were discussed. A geometric distribution of trap levels trapping two kinds of charges was discovered , that is , the space charges formed in the macroscopic dipoles were trapped in shallow- and deep- energy level traps respectively , while the space charges located near the free surface of the film were trapped in medium energy level traps.

Keywords : reverse-polarity corona charging compensation method , ferroelectret , charging current , thermally stimulated discharging

PACC : 7730 , 7750 , 7220J , 1140

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50503018) and the Volkswagen Foundation of Germany (Grant No. Ref. I / 77365).

[†] E-mail : fpwangelec@hotmail.com