

孔洞聚丙烯驻极体膜中空间电荷与 孔洞击穿电荷的俘获特性^{*}

赵 敏 安振连[†] 姚俊兰 解 晨 夏钟福

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2008 年 3 月 19 日收到 2008 年 7 月 3 日收到修改稿)

对孔洞聚丙烯(PP)驻极体膜系统的研究表明:孔洞 PP 膜中空间电荷的俘获特性随注入的空间电荷量或试样表面电位而变化,注入的电荷量较少时空间电荷主要被俘获在表面深陷阱和近表面次深陷阱中,较多的注入电荷量时空间电荷在进一步填充表层(表面和近表面)陷阱的同时,还将填充体内浅陷阱,这三类陷阱中心所对应的电荷脱阱温度分别约为 160℃,138℃和 92℃.而孔洞击穿电荷不仅被俘获在与试样表层空间电荷陷阱相似的孔洞表层陷阱中,还有相当的量穿过孔洞表层进入体内,成为浅阱俘获孔洞击穿电荷.

关键词:孔洞聚丙烯膜,空间电荷,孔洞击穿电荷,俘获特性

PACC:7220J,7360R,8160,8140

1. 引 言

孔洞聚丙烯(PP)膜是通过热吹塑和双向拉伸工艺制备出的,内部具有大量透镜状的孔洞结构.理论和近年来实验的研究结果均已表明经气体压力膨化处理的孔洞 PP 驻极体膜具有强压电性^[1-5].由于 PP 本身是非极性电介质,孔洞 PP 驻极体膜的压电性主要起因于电晕注入的大量空间电荷使孔洞内的气体发生 Paschen 击穿,从而使孔洞上下两壁上沉积等值异号的电荷,形成微米尺度的以孔洞为基本结构单元的宏观电偶极子.其强压电性如本文的测量结果所表明的,室温下的准静态压电 d_{33} 系数高达 500 pC/N,约为著名铁电性聚合物——聚偏氟乙烯的 30 倍,也高于锆钛酸铅铁电陶瓷的相应值.尽管与无机压电材料相比,聚合物压电材料普遍存在压电热稳定性欠佳、以致可使用的工作温度较低,但作为常温传感器由于孔洞 PP 质轻、其声阻抗与水 and 人体相匹配等优点,近年来已迅速发展成为一种具有重要商业价值和应用前景的非极性空间电荷型的压电材料,在超声传感器和驱动器、水声传感器及医疗诊断和无损检测所涉及的功能元器件等方面显

现出诱人的应用前景.如芬兰 VTT 公司正在从事这类新型功能膜的研发和推广应用^[6].

尽管孔洞 PP 膜的压电性主要源于注入空间电荷产生的孔洞击穿电荷,然而关于其空间电荷和孔洞击穿电荷的俘获特性尚未得到明确的认识和区分.这是因为尽管一些研究者也曾试图利用热刺激放电(TSD)技术弄清它们的特性,但由于未能区分空间电荷和孔洞击穿电荷的热刺激放电信息,以致只能得到它们的整体信息^[7].而这些整体信息又与试样的制备过程、尤其与试样在充电后和执行 TSD 测量前所经历的时间有很大关系.因此,难以得到统一的认识.

本文试图通过 TSD 技术及准静态压电性能和动态机电性能的研究弄清和辨明空间电荷与孔洞击穿电荷各自的俘获特性.

2. 试样制备与实验方法

样品为南亚塑胶工业股份有限公司生产的内部具有封闭微孔洞结构的 PP 合成纸(PQ50 型:厚度 50 μm 、密度 550 kg/m^3).实验所用的所有试样均首先经历了气体压力膨化处理:在充有 19 atm(1 atm =

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50677043)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: zan@mail.tongji.edu.cn

1.01325×10^5 Pa)氮气的压力釜中、于 90°C 放置 4 h 后,迅速将压力釜的压力降至常压.用于开路 TSD 电流和电荷 TSD 研究的试样为在膨化样品单面蒸镀圆形铝电极($\phi 4$ cm)后再进行不同条件的电晕充电.用于准静态压电性能和动态机电性能(介电谐振分析)研究的试样为相同形状、尺寸及制备过程的双电极试样,即首先对膨化样品无栅电晕充电(针压 -25 kV,充电时间 30 s,室温)后,再在其两面蒸镀圆形铝电极($\phi 2$ cm).

TSD 电流的测量使用由升温速率约为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温控线性升温程序炉(T 5042 EK,德国 Heraeus 公司)、多功能电表及计算机(数据处理)所组成的自动测量系统完成.电荷 TSD 测量采用的是原位实时的测量方法^[8],其测量精度可达千分之一纳库(nC).压电试样的准静态压电 d_{33} 系数测量采用美国 Keithley 公司生产的多功能电表(6514 型),其动态机电性能的研究使用日本 Agilent 公司生产的高阻抗分析仪(4294A 型)和介电谐振分析方法^[9,10].

3. 结果与讨论

3.1. 孔洞 PP 膜中空间电荷的俘获特性

对相同样品的研究表明:尽管透镜状孔洞的不同位置处发生 Paschen 击穿的临界场强不同,但当试样表面电位不超过 3000 V 时可以认为孔洞几乎未被击穿,即几乎无孔洞击穿电荷的存在^[11].图 1 中给出了不同充电栅压(-500 V— -3000 V、大气中室温充电、充电时间均为 5 min)的膨化孔洞 PP 膜的开路 TSD 电流谱.随充电栅压(或试样表面电位量值)的增大,孔洞 PP 膜的 TSD 电流谱呈现明显的规律性变化.当充电栅压为 -500 V 时,其 TSD 电流谱(图 1 曲线 a)只有一个温位约为 160°C 电流峰.随着充电栅压增加(-1000 V \rightarrow -3000 V),这一电流峰在 TSD 电流谱(图 1 曲线 b—d)中蜕变为一肩膀峰,且此肩膀峰显著增强.更为显著的变化是随着充电栅压增加,TSD 电流谱出现一个逐渐向低温方向漂移($138^\circ\text{C}\rightarrow 130^\circ\text{C}$)的非常强的电流峰,且 TSD 电流谱向低温方向明显地扩展,在低温方向有演变出另一肩膀峰的趋势(图 1 曲线 d).

电介质的表层和体内由于分子或原子的键合状态不同及化学组成(如表层氧化和杂质等)的可能不同,往往引起其表层和体内具有不同的电荷陷阱分

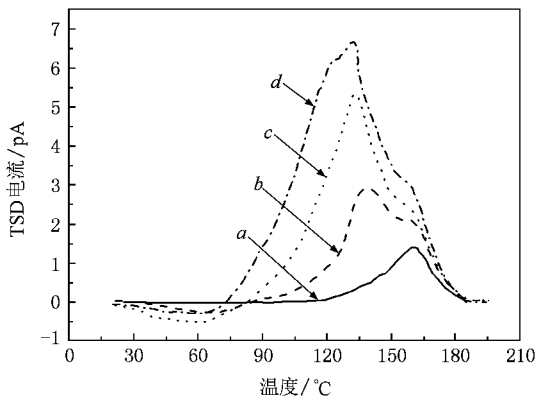


图 1 不同充电栅压的膨化孔洞 PP 膜的开路 TSD 电流谱.曲线 a 为 -500 V,曲线 b 为 -1000 V,曲线 c 为 -2000 V,曲线 d 为 -3000 V;大气中室温充电,充电时间均为 5 min

布^[12,13].众所周知,在大气中电晕充电,由于到达试样表面的电荷的能量较低,电荷首先只能到达试样表层(表面和近表面),并优先填充表层电荷陷阱.随着提高充电栅压或试样表面电位,试样表层中注入的空间电荷量增多,表层中的空间电荷陷阱将逐渐被填满的同时,空间电荷还将在增强的自身电场作用下将向体内迁移,并被体内陷阱俘获.图 1 中的开路 TSD 电流谱随栅压的规律变化反映了注入空间电荷随栅压变化而不同的陷阱俘获情形.当栅压较低(-500 V)注入电荷量较少时,电荷首先填充陷阱中心温位约为 160°C 的表面陷阱;随栅压增加(-1000 V \rightarrow -2000 V),注入电荷在进一步填充表面陷阱的同时,陷阱中心温位约为 138°C 的近表面陷阱和体内陷阱的填充量也急剧增加;栅压增至 -3000 V 时,表层(表面和近表面)陷阱似乎已几乎被填满.

为进一步考察在更高表面电位下空间电荷的俘获特征,图 2 曲线 a 和 b 分别给出了充电栅压为 -5000 V(大气中室温充电、充电时间仍为 5 min)和无栅电晕充电(针压 -25000 V,充电时间 30 s)的膨化孔洞 PP 膜的开路 TSD 电流谱.由于两者为不同充电方法的试样,为了比较,图 2 曲线 b 以图 2 曲线 a 的峰值进行了归整化(使两者具有相同的峰值).同样为了比较,栅压 -3000 V 的 TSD 电流谱(图 1 曲线 d)被再次显示为图 2 曲线 c.图 2 曲线 a 的试样中的孔洞应已有一定程度的击穿,尤其是图 2 曲线 b 的试样,孔洞应已得到较充分的击穿^[14].因此,这两个试样内部应有孔洞击穿电荷.然而,比较图 2 曲线 a 和 b,尽管这两种试样的孔洞击穿程度不同,但

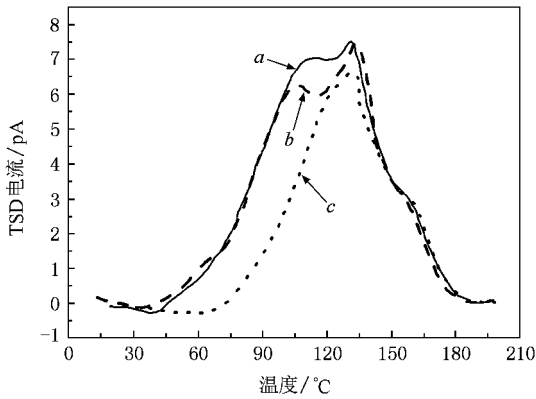


图2 膨化孔洞 PP 膜的开路 TSD 电流谱 曲线 *a* 充电栅压 -5000 V, *b* 无栅电晕充电, *c* 对应图 1 曲线 *d*

它们的 TSD 电流谱在整个 TSD 温度变化范围内几乎完全重合. 在 106—132°C 温度范围内, 两者在强度上的略微差异不能成为两者孔洞击穿程度或孔洞击穿电荷量不同的证据, 因为两者的充电方法不同(前者的表面电位应较后者均匀)以及样品本身的偶然性. 另外, 比较孔洞击穿试样的图 2 曲线 *a* 和 *b* 与孔洞未击穿试样的图 2 曲线 *c*, 在 132°C 以后它们几乎完全重合, 其差异仅存在于温度小于 132°C 的区域, 即前两者在低温区的 TSD 电流明显地大于后者, 且在 106°C 附近出现一个肩膀峰. 这一低温区 TSD 电流的形成应起因于体内空间电荷和部分孔洞击穿电荷的脱阱、复合及脱阱空间电荷被再俘获的复杂过程, 而这些体内空间电荷(由对图 1 的分析结果)相对表层空间电荷显然是浅阱俘获电荷. 如同空间电荷的注入情形, 孔洞击穿的程度不同、孔洞击穿电荷的注入深度应不同. 即较低程度的击穿时孔洞击穿电荷应仅存在于孔洞(气体和聚合物界面)的表层, 而较高程度的击穿时孔洞击穿电荷不仅存在于孔洞表层还应进入体内(聚合物)一定的深度. 如图 3 所示, 这些浅阱俘获的大量体内空间电荷在 TSD 过程前期(即这一低温区)的首先脱阱不仅掩盖了可能存在的与其几乎同时脱阱的部分孔洞击穿电荷的信息, 而且它们在向背电极迁移的途中, 一部分还应被孔洞表层陷阱再俘获, 从而也掩盖了后续(在 TSD 过程后期)脱阱的孔洞击穿电荷信息. 这推断也与在图 2 曲线 *a* 和 *b* 中 TSD 电流始终为正的结果相一致, 因为孔洞击穿电荷单独脱阱时应形成负向 TSD 电流. 因此, 图 2 曲线 *a* 和 *b* 中低温区的 TSD 电流应主要反映体内空间电荷的脱阱信息. 即孔洞 PP 膜中注入的空间电荷被俘获在三种陷阱能级中: 表面深陷阱、

近表面次深陷阱和体内浅陷阱, 表面深陷阱中心和近表面次深陷阱中心所对应的电荷脱阱温度分别约为 160°C 和 138°C, 而体内浅陷阱中心的电荷脱阱温度应小于 106°C.

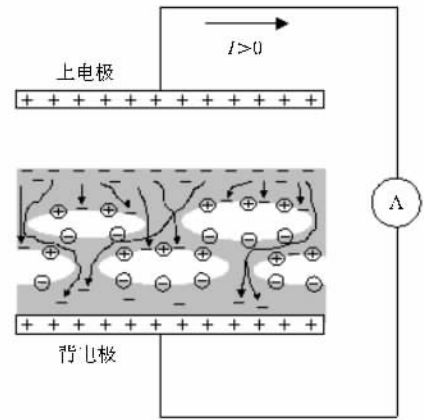


图3 浅阱俘获空间电荷的脱阱、迁移和再俘获模型

3.2. 孔洞 PP 膜中孔洞击穿电荷的俘获特性

如图 2 中的结果所表明, 由于大量体内浅阱俘获空间电荷的脱阱对孔洞击穿电荷脱阱的掩盖, 使用常规 TSD 方法无法辨别孔洞击穿电荷的脱阱信息. 为了获得深阱俘获的孔洞击穿电荷的脱阱信息, 对无栅电晕充电的膨化孔洞 PP 膜进一步地实施了零栅压充电补偿(针压 +10000 V, 栅压 0 V, 充电时间 5 min). 零栅压充电补偿后试样的表面电位近似为零, 此时无栅电晕充电时注入试样表层的空间电荷及体内的部分空间电荷应已被零栅压充电注入的正空间电荷补偿(或复合), 而体内仍应剩余部分原(负)空间电荷(下文中称之为剩余空间电荷)以抵消孔洞击穿电荷的电场, 从而使零栅压充电补偿后试样中的平均场强或试样的表面电位为零. 因此零栅压充电补偿后试样中的电荷分布应如图 4 所示.

图 5 曲线 *a* 为零栅压充电补偿后的开路 TSD 电流谱, 在温位约为 92°C 和 138°C 处分别出现正向和反向电流峰. 考虑到零栅压充电补偿后试样中的电荷分布情形(图 4)及在 TSD 过程中当电流由上电极流向电流表时电流示数为正的实情, 图 5 曲线 *a* 中的正向电流应主要反映剩余空间电荷的脱阱、向背电极的迁移及途中部分被孔洞陷阱再俘获, 因为即使此期间还存在一些浅阱俘获孔洞击穿电荷的脱阱、迁移, 但其形成的 TSD 电流方向相反. 因此, 空间电荷体内浅陷阱中心的电荷脱阱温度应约为

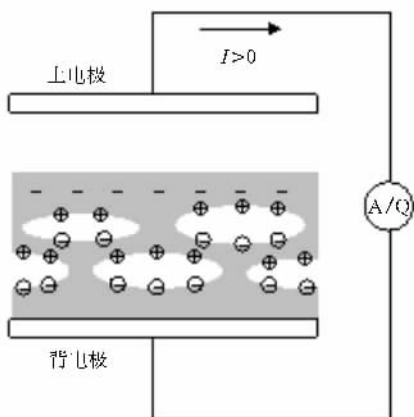


图 4 零栅压充电补偿后试样中的电荷分布模型

92℃. 而图 5 曲线 *a* 中的负向电流无疑应为孔洞击穿电荷的脱阱形成. 上述推论得到原位实时电荷 TSD 测量结果(图 5 曲线 *b*)的进一步证实, 在 TSD 过程初始由于零栅压充电补偿, 上电极的感应电荷几乎为零, 在正向 TSD 电流阶段由于剩余空间电荷的脱阱、向背电极的迁移, 上电极开始出现负感应电荷且量值不断增大; 在负向 TSD 电流阶段由于孔洞击穿电荷脱阱, 上电极的负感应电荷量值出现减小并最终变为零. 与图 5 曲线 *c*(图 1 曲线 *b*)所示的试样表层电荷的脱阱温度比较可见, 这部分孔洞击穿电荷被俘获在与试样表层空间电荷陷阱相似的陷阱能级中, 应为孔洞表层上俘获的孔洞击穿电荷.

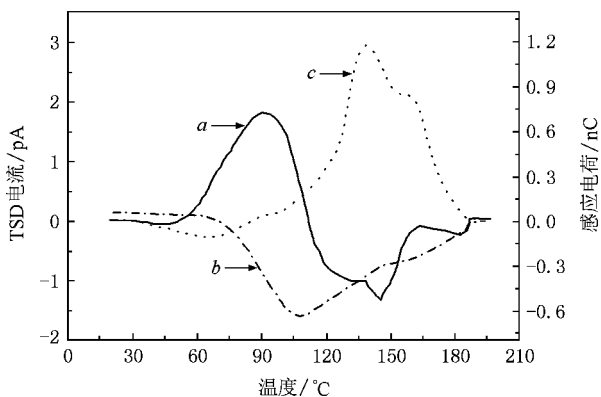


图 5 零栅压充电补偿试样的开路 TSD 电流(*a*)和原位实时电荷 TSD(*b*)及充电栅压 -1000 V 试样的开路 TSD 电流谱(*c*(图 1 曲线 *b*))

然而,并非所有孔洞击穿电荷都被俘获在孔洞表层上. 图 6 曲线 *a* 和 *b* 分别为无栅电晕充电膨化孔洞 PP 驻极体膜的准静态压电 d_{33} 系数和由介电谐振分析^[9,10]得到的动态压电 d_{33} 系数在 70℃ 下的等

温衰减结果. 特别值得注意的是压电 d_{33} 系数在 70℃ 等温衰减初始阶段的快速衰减和在后期的几乎稳定不变. 由于孔洞 PP 膜的孔洞横向尺寸远大于纵向尺寸, 其压电性可用 n 个聚合物层和 $(n-1)$ 气相层交叠形成的多层夹心系统来描述^[6,15], 并以此模型可得出其压电 d_{33} 系数表达式为

$$d_{33} = \frac{\epsilon_r d}{Y(d_1 + \epsilon_r d_2)} \times (d_{r1}\sigma_{r1} + d_{r2}\sigma_{r2} - d_1\sigma), \quad (1)$$

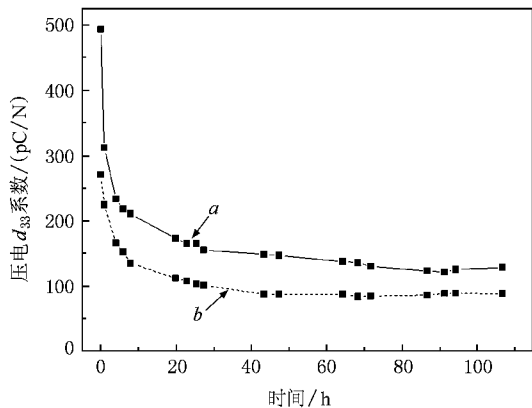


图 6 孔洞 PP 驻极体膜的压电 d_{33} 系数 70℃ 等温衰减. 曲线 *a* 为准静态压电 d_{33} 系数, 曲线 *b* 为动态压电 d_{33} 系数

式中 ϵ_r 为聚合物 (PP) 层的相对介电常数(假定气体层的相对介电常数为 1), d_1 和 d_2 分别为各聚合物层和各气体层的总厚度, d ($d = d_1 + d_2$) 和 Y 分别为膜系的厚度和杨氏模量, σ 为孔洞击穿电荷的面密度值(假定孔洞界面上各处的电荷面密度量值相同), σ_{r1} 和 σ_{r2} 与 d_{r1} 和 d_{r2} 分别为无栅电晕充电、蒸镀电极后试样的上层和下层中空间电荷的面密度量值与深度. 由 (1) 式可见, 孔洞 PP 驻极体膜的压电性与

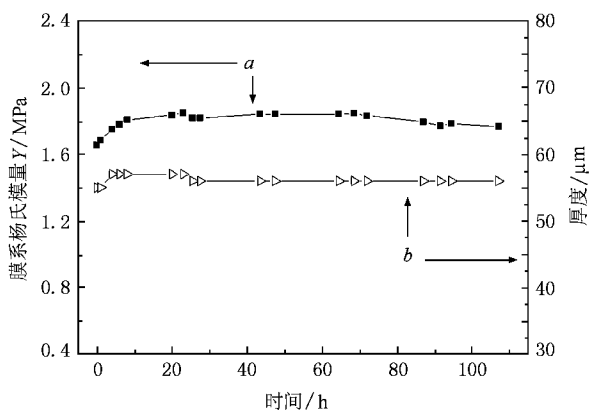


图 7 70℃ 等温过程中膜系杨氏模量(*a*)和厚度(*b*)的变化

孔洞击穿电荷和空间电荷、膜系的杨氏模量和厚度、聚合物层和气体层的厚度、以及聚合物层的相对介电常数有关. 等温衰减过程中聚合物层的厚度和相对介电常数可看作不变, 因此孔洞 PP 膜压电 d_{33} 系数的变化应是由于孔洞击穿电荷、空间电荷及膜系的杨氏模量和厚度(或气体层的厚度)的变化引起. 图 7 为 70℃ 等温衰减过程中膜系的杨氏模量(介电谐振分析结果)和厚度的变化, 可见在等温衰减初始阶段, 膜系的杨氏模量和厚度分别较快地增大和稍微增大, 而在后继过程中基本保持不变. 这种初始阶段的变化应主要是由于孔洞中气体的压力变化及孔洞结构的微变化所致. 然而, 在整个 70℃ 等温过程中, 膜系的杨氏模量和厚度的最大相对变化量分别仅约为 12% 和 3.6%, 它们所引起的压电 d_{33} 系数的相对减小量应约为 15.6% 量级. 因此, 图 6 中压电 d_{33} 系数初始阶段的快速减小主要应是由于孔洞击穿电荷和空间电荷的变化引起. 另外, 值得强调和注意的是(如(1)式所表明): 空间电荷量的减少实际上是增加了孔洞 PP 膜的负压电 d_{33} 系数的量值. 因此, 压电 d_{33} 系数初始阶段的快速减小主要应是孔洞击穿电荷的衰减引起. 初始阶段的快速衰减和后期的几乎稳定不变表明: 孔洞击穿电荷除了被俘获在孔

洞表层、具有与试样表层空间电荷相近的陷阱能级外, 还有相当的部分穿过孔洞表层进入聚合物内、具有与体内空间电荷相近的陷阱能级. 孔洞击穿电荷与空间电荷在陷阱俘获特性上的相似性反映了对表面未受其他成分修饰的孔洞聚合物, 其外表面与内部气固界面应具有相似的构造和缺陷.

4. 结 论

通过 TSD 技术、压电 d_{33} 系数等温衰减测量及介电谐振分析和压电模型理论分析, 本文系统地研究了孔洞 PP 驻极体膜中空间电荷和孔洞击穿电荷的俘获特性. 研究表明: 随注入空间电荷量的增加或试样表面电位的增大, 孔洞 PP 膜中注入的空间电荷逐步被俘获在三类陷阱能级中, 即表面深陷阱、近表面次深陷阱和体内浅陷阱, 其陷阱中心所对应的电荷脱阱温度分别约为 160℃、138℃ 和 92℃; 孔洞击穿电荷具有与空间电荷相似的俘获特性, 孔洞 PP 膜长期稳定的压电性主要由孔洞表层中的深陷阱俘获孔洞击穿电荷决定, 而等温过程的初始阶段其压电性的快速衰减主要由于体内浅阱俘获孔洞击穿电荷的脱阱所致.

- [1] Xia Z F, Gerhard-Multhaupt R, Kuenstler W, Wedel A, Darz R 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 83
- [2] Lekkala J, Poramo R, Nyholm K, KaikkoRen T 1996 *Med. Biol. Eng. Comput.* **34** 67
- [3] Wegener M, Wirges W, Gerhard-Multhaupt R et al 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 392
- [4] Zhang P F, Xia Z F, Qiu X L et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 397 (in Chinese)[张鹏锋、夏钟福、邱勋林等 2005 物理学报 **54** 397]
- [5] Qiu X L, Xia Z F, An Z L et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 402 (in Chinese)[邱勋林、夏钟福、安振连等 2005 物理学报 **54** 402]
- [6] Paajanen M 2001 *Espoo, Technical Research Center of Finland*: VTT Publications 436
- [7] Wang F P, Xia Z F, Qiu X M et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4400 (in Chinese)[王飞鹏、夏钟福、裘晓敏等 2005 物理学报 **54** 4400]
- [8] An Z L, Tang M M, Xia Z F et al 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 803 (in Chinese)[安振连、汤敏敏、夏钟福等 2006 物理学报 **55** 803]
- [9] Mellinger A 2003 *IEEE Trans. D-EI* **10** 842
- [10] IEEE standard on piezoelectricity 1987 *ANSI/IEEE Std.* 176
- [11] Wang F P, Xia Z F, Qiu X L et al 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3705 (in Chinese)[王飞鹏、夏钟福、邱勋林等 2006 物理学报 **55** 3705]
- [12] Hillenbrand J, Sessler G M 2000 *IEEE Trans. D-EI* **7** 537
- [13] Yamashita T, Ikezaki K 2005 *J. of Electrostatics* **63** 559
- [14] Wegener M, Paajanen M, Wirges W, Gerhard-Multhaupt R 2002 *Proc. ISE11, IEEE Report* 02CH37383 54
- [15] Sessler G M, Hillenbrand J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3405

Trap capture properties of space charge and void breakdown charge in a cellular polypropylene electret film *

Zhao Min An Zhen-Lian[†] Yao Jun-Lan Xie Chen Xia Zhong-Fu

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

(Received 19 March 2008 ; revised manuscript received 3 July 2008)

Abstract

The following aspects have been indicated by systematic studies on the cellular polypropylene (PP) electret film. Trap capture properties of space charges changed with their injected amount or surface potential of the sample. The space charges were captured largely in the deep traps of the sample surface and the second-deep traps of the near-surface region at small amount of charge injection. They would fill these traps in the surface layer (surface and near-surface region) and the shallow traps in bulk at the same time in the case of greater amount of charge injection. The charge detrapping temperatures of the three kinds of trap centers are about 160°C ,138°C and 92°C ,respectively. The charges formed due to void breakdown (called the void breakdown charges) were captured not only in the surface layers of voids which have similar traps as the surface layer of the sample ,but also there were numerous void breakdown charges which penetrated the void surface layer ,entered into the bulk ,and were captured by the shallow bulk traps.

Keywords : cellular polypropylene film , space charge , void breakdown charge , capture properties

PACC : 7220J , 7360R , 8160 , 8140

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50677043).

[†] Corresponding author. E-mail : zan@mail.tongji.edu.cn