

界面极化注极聚丙烯薄膜驻极体的电荷存储特性研究

陈钢进 饶成平 肖慧明 黄华 赵延海

Study on charge storage characteristics of PP film electret charged by interface polarization method

Chen Gang-Jin Rao Cheng-Ping Xiao Hui-Ming Huang Hua Zhao Yan-Hai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 237702 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.237702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

空位对纤锌矿型 AlN 自发极化影响的最大局域化 Wannier 函数方法研究

Influence of vacancy on spontaneous polarization of wurtzite AlN: a maximally localized Wannierfunction study

物理学报.2014, 63(16): 167701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167701>

球形无规键无规场模型研究弛豫铁电体极化效应

Research on polarization effect for relaxor ferroelectrics by spherical random bond-random field model

物理学报.2014, 63(4): 047701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047701>

铁电相变中极化与介电性的随机场效应

Random field effect of polarization and dielectric permittivity in ferroelectric transitions

物理学报.2013, 62(12): 127701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127701>

铁电薄膜漏电流的应变调控

Strain control of the leakage current of the ferroelectric thin films

物理学报.2013, 62(6): 067701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.067701>

界面极化注极聚丙烯薄膜驻极体的电荷存储特性研究*

陈钢进[†] 饶成平 肖慧明 黄华 赵延海

(杭州电子科技大学驻极体及其应用实验室, 杭州 310018)

(2015年7月19日收到; 2015年8月23日收到修改稿)

本文报道一种基于双层介质界面极化机理的新型驻极体注极技术: 借助辅助层对PP薄膜进行注极. 采用表面电位测试方法考察了注极温度、注极电压对所获PP薄膜驻极体电荷存储性能的影响, 并利用热刺激放电技术研究了其高温电荷存储性能, 同时测试了PP薄膜驻极体在X和Y方向的静电场分布. 结果表明: 界面极化注极是一种比电晕注极更为优异的驻极体形成方法. 在一定温度下, 驻极体表面电位随注极电压的增加而增加, 而且两者呈线性关系, 这一结果与注极过程的电荷积聚方程的分析完全一致. 注极温度的影响研究表明, 在保持注极电压不变(注极电压范围为0.5—3.0 kV)的情况下, 温度低于75 °C时, 温度的变化对于注极效果的影响不明显; 当注极温度大于75 °C时, PP薄膜驻极体的表面电位随注极温度的增加而增加. 表面电位随时间的变化研究表明, PP薄膜驻极体具有良好的电荷存储稳定性. 对其表面电位分布的测试表明, 界面极化注极所形成的PP薄膜驻极体呈现均匀的静电场分布.

关键词: 驻极体, 界面极化, 电荷存储稳定性, 静电场分布

PACS: 77.55.-g, 77.22.Ej, 73.61.-r, 94.30.Kq

DOI: 10.7498/aps.64.237702

1 引言

驻极体由于具有持久稳定的静电场而被人们所关注, 并在麦克风等声电传感器件中得到了广泛应用^[1,2]. 近年来的研究主要围绕其在微电子机械系统中的应用展开, 其中驻极体能量收集器是研究的热点^[3]. 驻极体能量收集器利用驻极体在电极之间产生原始电位差, 通过振动激励使电极之间发生相对位移, 实现电荷流动获取能量^[4]. 理论研究表明, 驻极体能量收集器输出功率大小与驻极体材料的表面电荷密度成正比, 高电荷存储稳定性和均匀性对于提高器件使用性能至关重要^[5]. 为了能使驻极体薄膜材料产生均匀、稳定的静电场, 最常采用的注极方法是栅控电晕注极技术, 但由于栅网的存在, 降低了电晕放电所产生的电场强度, 使得电荷仅能沉积于样品的表面和近表面, 进而减少了深阱

俘获电荷, 降低了电荷存储的高温稳定性^[6]. 为了确保驻极体具有均匀静电场分布, 与此同时具有电荷存储的高密度和良好的稳定性, 发展新型驻极体注极技术, 对实现驻极体材料更广泛的应用具有重要意义^[7].

界面极化是在有外电场存在时发生在非均相介质界面处的极化. 在直流电场作用下, 电介质中自由移动的电荷会在界面处聚集, 产生空间电荷层; 与此同时, 电荷向体内迁移, 并借助电介质陷阱效应被俘获, 从而形成驻极体^[8].

本文报道一种基于双层介质界面极化机理的新型驻极体注极技术. 依据双层介质界面极化机理下注极过程的电荷积聚方程, 分析了驻极体的形成机理. 采用特殊设计的极化装置制备了聚丙烯(Polypropylene, PP)薄膜驻极体. 借助表面电位测量和热刺激放电技术, 考察了注极温度和注极电压对PP薄膜驻极体电荷存储性能的影响.

* 国家自然科学基金(批准号: 51177032)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cgjin@hdu.edu.cn

2 材料制备和实验方法

实验所用PP膜为市售商品薄膜, 厚度为50 μm. 辅助层为具有低介电常数的聚合物膜, 厚度为25 μm. 所有样品被裁剪成3 cm × 3 cm见方, 用超声波清洗处理后, 采用热蒸发镀膜方法在样品的一面蒸镀厚度约为100 nm的铝电极并保存在25 °C、湿度为45%的恒温恒湿干燥箱中.

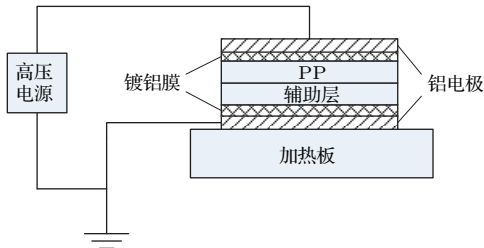


图1 (网刊彩色) 注极实验装置示意图

Fig. 1. (color online) Schematic diagram of charging appliance for interface polarization.

样品注极装置如图1所示. 单面镀电极的辅助层被安放在金属电极上, 自由面向上, 并和一块待注极的单面镀电极的PP薄膜的自由面接触. 采用YD2665型耐压测试仪(常州扬子电子有限公司)提供直流稳态高压电场. 注极时, 在如图1所示的样品表面盖一铝片, 并与上电极相连接, 在维持一定电压的条件下, 给样品升温. 当温度升至一定温度后, 恒温10 min, 然后在维持注极电压的情况下冷却至室温. 撤去电场, 取出样品, 测量表面电位. 为了测量样品的电荷存储稳定性, 注极后的样品被保存在恒温恒湿干燥箱中, 存储条件为: 温度25 °C, 相对湿度45%.

驻极体电荷存储性能采用表面电位表征. 表面电位测量采用Isoprobe 244A静电电位测量仪, 测量时样品与探针间的距离为1 cm; 热刺激放电(Thermally Stimulated Discharging, TSD)实验采用短路TSD方法, 在自行设计的热刺激放电仪上进行^[9]. 实验时单面镀电极的PP薄膜被安放在金属电极上, 自由面向上, 上电极直接压在PP薄膜的自由面表面, 线性升温速率3 °C/min, 用KEITHLEY 6517B型静电计记录热刺激产生的电流.

3 理论分析

电场作用下双层电介质界面的电荷积聚机理, 可参考双层电容器充电过程推出^[10]. 其等效电路

如图2所示. 两层介质的相对介电常数和电导率分别为 ϵ_{r1} , ϵ_{r2} 和 γ_1 , γ_2 , 厚度分别为 d_1 , d_2 , 横截面积为 S , 则两层介质的等效并联电容和电阻分别为

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r1} S}{d_1}, \quad C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r2} S}{d_2},$$

$$R_1 = \frac{d_1}{\gamma_1 S}, \quad R_2 = \frac{d_2}{\gamma_2 S}. \quad (1)$$

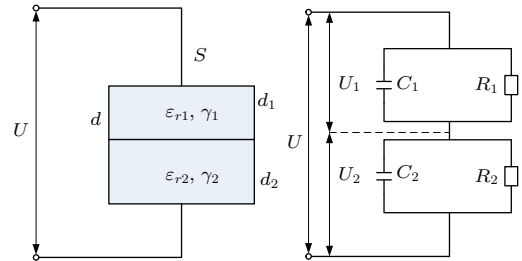


图2 (网刊彩色) 双层介质注极等效电路

Fig. 2. (color online) Equivalent circuit of interface polarization charging.

从对两层介质施加电压的始态到稳态是一个过渡过程. 在过渡过程中两层介质上的电压随着时间而变化, 最后达到稳态值. 根据过渡过程的三要素法, 可得到过渡过程中两层介质上的电压随时间的变化 u_1 , u_2 为

$$u_1 = \frac{R_1}{R_1 + R_2} U + \left(\frac{C_2}{C_1 + C_2} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) U e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2)$$

$$u_2 = \frac{R_2}{R_1 + R_2} U + \left(\frac{C_1}{C_1 + C_2} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) U e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3)$$

式中 τ 为时间常数, 其值为

$$\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_{r1} d_2 + \epsilon_{r2} d_1)}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}. \quad (4)$$

在达到稳态以前, 两层介质中的电导电流是不相等的, 根据欧姆定律, 它们分别为

$$i_1 = \frac{U}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_1} \left(\frac{C_2}{C_1 + C_2} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) U e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (5)$$

$$i_2 = \frac{U}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_2} \left(\frac{C_1}{C_1 + C_2} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) U e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (6)$$

于是流进双层介质界面的净电流为

$$i_1 - i_2 = \frac{C_2 R_2 - C_1 R_1}{R_1 R_2 (C_1 + C_2)} U e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (7)$$

而双层介质分界面上积聚的电荷为

$$Q = \int_0^\infty (i_1 - i_2) dt = \frac{C_2 R_2 - C_1 R_1}{R_1 + R_2} U. \quad (8)$$

可得分面积聚的电荷面密度为

$$\sigma = \frac{Q}{S} = \frac{\epsilon_0(\gamma_1 \epsilon_{r2} - \gamma_2 \epsilon_{r1})}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} U. \quad (9)$$

上式表明, 只要 $\gamma_1 \epsilon_{r2} \neq \gamma_2 \epsilon_{r1}$, 界面上就会积聚电荷. 对两层介质施加电压到稳态并持续一定的时间, 电荷将向介质体内迁移, 电介质中的陷阱将俘获电荷, 形成驻极体. 此时, 切断电源并把两电介质界面分离, 在电介质的表面即可观测到静电场. 通过表面电位的测量, 可评估所获驻极体的静电场大小及其稳定性.

由(9)式可知, 在电压一定的情况下, 积聚电荷的极性取决于 $\gamma_1 \epsilon_{r2}$ 和 $\gamma_2 \epsilon_{r1}$ 的相对大小. 对特定的电介质而言, 在一定的温度下, ϵ_{r1} , ϵ_{r2} 和 γ_1 , γ_2 都为定值. 此时, 由(9)式可知, 积聚电荷的极性取决于电压的极性, 即电介质与外电路的连接方向. 在本论文工作中, 当PP一侧接正极(正向注极)时, PP膜表面电位为正; PP膜一侧接负极(负向注极)时, PP膜表面电位呈负极性. 所获驻极体电荷密度大小与注极电压成正比, 注极电压越高, 界面积聚的电荷密度越大, 所获驻极体的表面电位越高, 静电场强度越大.

4 实验结果和讨论

4.1 注极电压对聚丙烯驻极体表面电位的影响

在注极温度为 150 °C 条件下, 当PP一侧接正极(正向注极)时, PP膜表面电位随注极电压的变化如图3(a)所示. PP膜一侧接负极(负向注极)时的结果如图3(b)所示.

由图3结果可以看出, PP驻极体膜表面电位的极性与其相接触电极的极性保持一致, 表面电位随着注极电压的升高而增大, 其值与注极电压之间呈线性关系, 这与(9)式所示的界面电荷密度与电压的关系所获的结论完全一致. 正向注极时的电位高于负向注极. 当充电电压为 3 kV 时, 正向注极的PP膜其表面电位可达 800 V 左右, 而用负向注极时, PP膜的表面电位仅有 -500 V 左右. 这表明界面极化注极时, PP膜对正电荷的俘获能力更强. 这可能与辅助层对负电荷的俘获能力强于正电荷有关^[11], 更深入的研究正在进行中.

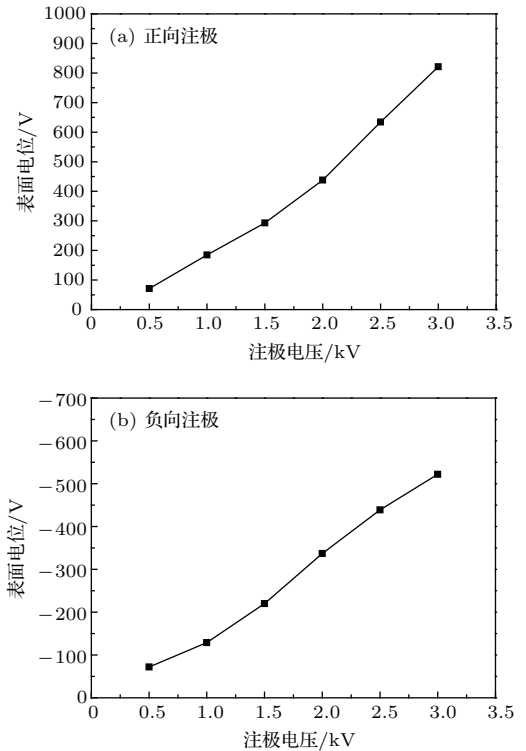


图3 PP表面电位随注极电压的变化

Fig. 3. Surface potential of PP electret as a function of charging voltage.

4.2 注极温度对聚丙烯驻极体表面电位的影响

一般认为, 聚合物材料的电导率和温度构成指数型关系^[12]. 因此, 在高温条件下给样品施加电场, 由于传导电流的增加, 在双层膜界面可积聚更多的电荷. 如辅以足够长的充电时间, 并在保持电场不变的条件下降温, 然后再撤去电场, 可使所获驻极体具有更高的表面电位或电荷密度.

注极电压为 2 kV 的情况下, 正向驻极时PP驻极体表面电位随充电温度的变化如图4(a)所示; 负向注极时的结果如图4(b)所示. 由图4可以看出, 当温度低于 75 °C 时, 无论是正向注极还是负向注极, PP膜的表面电位都很低, 且极性表现出明显的不确定性. 当注极温度大于 75 °C 时, PP驻极体膜的表面电位会随着注极温度的升高而增加, 并呈现线性正相关. 与注极电压的影响规律相同, 正向注极时的表面电位高于负向注极, 正向注极时表面电位增加的幅度也大于负向注极. 江键等人的研究结果表明, 100 °C 附近PP电导率会快速增加^[13]. 参考(9)式可看出, 电导率的变化将导致界面电荷密度的变化. 因此可以认为, 注极温度升高使PP驻极体表面电位增大是由于PP电导率增加所致.

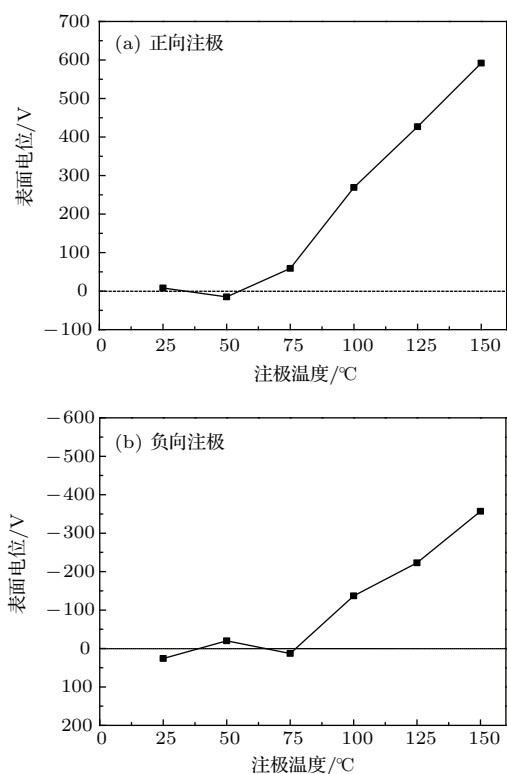


图4 PP表面电位随注极温度的变化
Fig. 4. Surface potential of PP electret as a function of charging temperature.

4.3 电荷存储稳定性

电荷存储稳定性测试所用的PP驻极体是在150 °C, 3 kV的条件下注极得到的. 注极后的样品保存在恒温恒湿干燥箱中, 湿度控制在45%, 保存温度为25 °C. PP表面电位为正时, 其随时间的变化如图5(a)所示; PP表面电位为负时, 其随时间的变化如图5(b)所示. PP驻极体其表面电位在100 h内的变化情况可看出, 界面极化注极PP薄膜驻极体具有良好的电荷存储稳定性. 正向注极样品的初始表面电位为532 V, 100 h后为454 V; 负向注极样品的初始表面电位为-399 V, 100 h后为-337 V. 无论是正向注极还是负向注极, 注极后100 h的表面电位仍有初始值的85%.

现有研究表明, PP驻极体的电荷存储稳定性受多种因素影响. 如注极方法和条件、PP材料的物理化学性质、存储环境等[14,15]. 如电晕注极方法获得的PP驻极体注极后的初始表面电位虽然可以很高, 但有一个快速衰减过程, 注极24 h后电位一般只能保持在200 V左右[16]. 界面极化注极PP薄膜驻极体膜在150 °C, 3 kV注极100 h后正电位保持在454 V、负电位保持在-337 V, 明显优于电晕注极.

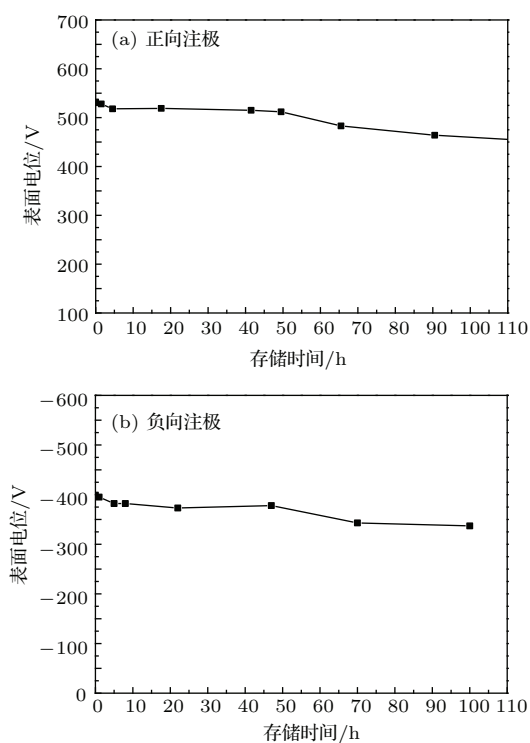


图5 PP驻极体表面电位随时间的变化
Fig. 5. Surface potential of PP electret as a function of storage time.

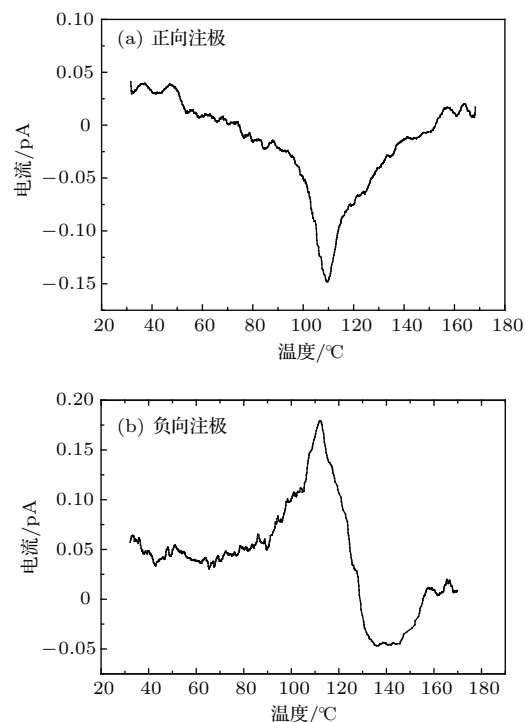


图6 PP驻极体的TSD电流谱
Fig. 6. TSD current spectrum of PP electret.

在150 °C, 3 kV的注极条件下得到的PP驻极体的TSD电流谱如图6所示. 比较正向注极和负向注极的结果可看出, 两者放电峰方向相反, 其放

电峰峰温都在 110 °C 附近. 这说明 PP 驻极体对正电荷和负电荷的束缚能相近. 在我们的前期研究工作中已经指出, PP 的形态 (致密膜、拉伸膜、熔喷膜)、充电方法 (正电晕、负电晕、热注极), TSD 实验方法不同 (开路单面镀、短路双面镀、短路不镀电极) 等对 TSD 实验结果都会有影响, 110 °C 附近的峰与 PP 电导率的快速增加有关, 源于表面阱或体阱内电荷的逃逸^[17]. 这是 PP 之所以具有优异驻极体性能的关键.

4.4 表面电位分布的均匀性

表面电位分布的均匀性也是驻极体能否得到实际应用的一个重要因素. 前已指出, 为了能使驻极体薄膜产生均匀分布的静电场, 在常用的电晕注极方法中, 需通过栅控技术来实现. 但由于栅网的存在, 一方面增加了操作的复杂性; 另一方面降低了电晕放电所产生的电场强度, 使得电荷仅能沉积于样品的表面和近表面, 进而大大减少了深阱俘获电荷, 对实现驻极体电荷存储的高温稳定性带来了限制^[18].

在注极温度 100 °C、注极电压 2 kV 的条件下, 负向注极后 72 h 测得的 PP 驻极体的表面电位分布如图 7 所示. 图中显示在 25 mm × 25 mm 见方的范围内, 不同位置的表面电位其范围在 -145—-135 V 之内. 这一结果表明, 界面极化注极技术获得的驻极体具有非常均匀的表面电位分布.

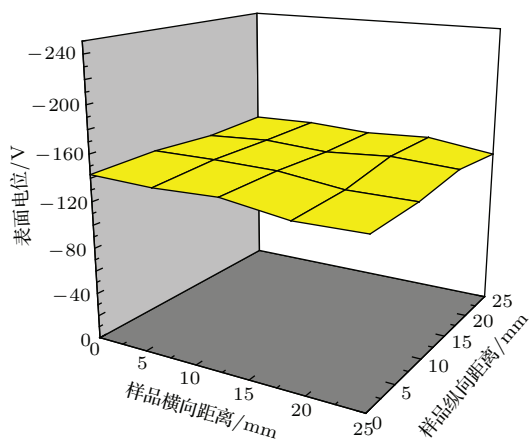


图 7 (网刊彩色) PP 驻极体表面电位分布

Fig. 7. (color online) Surface potential distribution of PP electret along X and Y axis.

5 结 论

基于界面极化机理对 PP 薄膜进行注极, 采用表面电位测试技术考察了注极温度、注极电压对

PP 薄膜驻极体电荷存储特性的影响, 利用热刺激放电技术考察了电荷的存储性能, 同时测试了所获 PP 驻极体的静电场分布均匀性. 结果表明, 界面极化是一种比电晕注极更为优异的驻极体形成方法. 在一定温度下, 驻极体表面电位随注极电压的增加而增加, 两者呈线性关系, 这一结果与对理论模型的分析完全一致. 温度对注极效果的影响研究表明, 在保持注极电压不变的情况下, 温度低于 75 °C 时, PP 膜的表面电位都很低, 温度变化对于注极效果的影响不明显; 当注极温度大于 75 °C 时, PP 膜的表面电位随注极温度的增加而增加. 对在注极温度 150 °C、注极电压 3 kV 条件下得到的 PP 驻极体表面电位随时间的变化研究表明, 所获驻极体具有良好的电荷存储稳定性. 对在注极温度 100 °C、注极电压 2 kV 的条件下, 负向注极后 72 h 测得的 PP 驻极体的表面电位分布表明, 界面极化注极 PP 薄膜驻极体呈现均匀的静电场分布.

参考文献

- [1] Ko W C, Chen K W, Liou C H, Chen Y C, Wu W J, Lee C K 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 1226
- [2] Suzuki Y 2011 *IEEJ Trans. Electr. Electr.* **6** 101
- [3] Altena G, Renaud M, Elfrink R, Goedbloed M H, Nooijer C D, Van S R 2013 *J. Phys. Conf. Ser.* **476** 012078
- [4] Hoffmann D, Folkmer B, Manoli Y 2009 *J. Micromech. Microeng.* **19** 094001
- [5] Sakane Y, Suzuki Y, Kasagi N 2008 *J. Micromech. Microeng.* **18** 104011
- [6] Stark W, Harnisch F, Manthey W S 1990 *J. Electrostat.* **25** 277
- [7] Chen G J, Lei M F, Xiao H M, Wu L 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 127702
- [8] Sessler G M 1987 *Electrets* 2nd Ed (New York: Springer-Verlag) p42
- [9] Chen G J China Patent ZL201210145834.2 [陈钢进 2014 ZL201210145834.2] [2014-09-17]
- [10] Jin W F 1995 *Dielectric physics* (China Machine Press) p82-83 [金维芳 1995 电介质物理学机械工业出版社第 82—83 页]
- [11] Sessler G M, Alquie C, Lewiner J 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 2280
- [12] Gross B, Sessler G M, West J E 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 351
- [13] Jiang J, Xia Z F 1992 *J. Funct. Mater.* **23** 206 [江键, 夏钟福 1992 功能材料 **23** 206]
- [14] Yovcheva T A, Mekishev G A, Marinov A T 2004 *J. Phys. Condensed. Matter* **16** 455
- [15] Viraneva A P, Yovcheva T A, Gencheva E A, Mekishev G A 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 560
- [16] Ono R, Nakazawa M, Oda T 2004 *IEEE Trans. Ind. Appl.* **40** 1482

[17] Zhao Y H, Chen G J, Zhang D L, Zhou X 2009 *J. Hangzhou Dianzi University* **33** 73 (in Chinese) [赵延海, 陈钢进, 张东林, 周霞 2009 杭州电子科技大学学报 **33**

73]
[18] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing: Science Press) pp74–78 [夏钟福 2001 驻极体 (北京: 科学出版社) 第 74—78 页]

Study on charge storage characteristics of PP film electret charged by interface polarization method*

Chen Gang-Jin[†] Rao Cheng-Ping Xiao Hui-Ming Huang Hua Zhao Yan-Hai

(Laboratory of Electret and Its Application, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

(Received 19 July 2015; revised manuscript received 23 August 2015)

Abstract

Electret attracts increasing attention nowadays because of its lasting and stable electrostatic field. To achieve the widespread use of electret material, higher density and better stability of the electret charge storage as well as well-distributed electrostatic field must be ensured at the same time. Based on the mechanism of interface polarization on double-layer media, a novel charging technology for electret is reported in this paper; and PP film is successfully charged through an auxiliary layer to form electret by this proposed method. Effect of charging temperature and charging voltage on the charge storage performance of the as-prepared PP film electret is investigated by means of surface potential measurement. Also its charge storage performance at high temperatures is explored by thermally stimulated discharge technique. Furthermore, its electrostatic field distribution in the directions of X and Y is measured. Results show that the interface polarization charging is more excellent than the corona charging. At a certain temperature, the surface potential of PP film electret increases with increasing charging voltage and both are in a good linear relationship. This is in good agreement with the theoretical analysis in terms of the equation of electret charge accumulation during the charging process. It is shown that in the case of constant charging voltage within the range of 0.5–3.0 kV, the effect of charging temperature is not obvious when the temperature is below 75 °C; however, when the temperature is higher than 75 °C, the surface potential of PP film electret increases with increasing temperature. In addition, its surface potential may change a little with time so it has an excellent charge storage stability. The distribution of its surface potential shows that it exhibits an homogeneous electrostatic field due to interface polarization charging.

Keywords: electret, interface polarization charging, charge storage stability, electrostatic field distribution

PACS: 77.55.-g, 77.22.Ej, 73.61.-r, 94.30.Kq

DOI: 10.7498/aps.64.237702

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51177032).

[†] Corresponding author. E-mail: cgjin@hdu.edu.cn