

退火与极化温度对尼龙 11 薄膜驻极体内 陷阱能级分布的影响*

朱 俊 张兴元† 陆红波

(中国科学技术大学高分子科学与工程系,合肥 230026)

(2004 年 7 月 9 日收到 2004 年 12 月 17 日收到修改稿)

用热释电技术研究了尼龙 11 薄膜驻极体制备过程中热处理与极化温度对驻极体陷阱能级分布的影响. 结果显示, 淬火驻极体的热释电流谱上存在四个空间电荷退陷阱电流峰, 而在退火处理后则显示两个退陷阱电流峰. 采用多点法对热释电流谱进行理论拟合可以将各个退陷阱电流峰分离并得到它们的陷阱深度参数. 这些参数进一步表明, 淬火尼龙 11 薄膜驻极体内存在四个空间电荷的陷阱能级, 极化温度升高对它们的分布情况影响不大, 退火处理后, 陷阱能级减少为两个, 且随着极化温度的升高, 较浅的陷阱能级有明显向较深陷阱能级接近的趋势.

关键词: 尼龙 11, 薄膜驻极体, 热释电, 热处理

PACC: 7730, 7220J

1. 引 言

作为一种典型的奇数尼龙, 尼龙 11 在上世纪 90 年代初被发现具有铁电性^[1,2], 且在玻璃化转变温度($T_g \approx 45^\circ\text{C}$)之上时^[3], 它的压电、热电、铁电等电活化性质都与经典的铁电性聚合物聚偏氟乙烯(PVDF)类似. 另外, 实际应用时, 尼龙 11 与 PVDF 相比还具有一个突出的优点, 即在高温时的电活化性质具有优异的热稳定性^[1-5]. 作为技术上的应用之一, 尼龙 11 薄膜驻极体是一类新型的聚合物压电传感材料, 有广泛的应用前景. 近年来国外已开始探索用尼龙 11 驻极体制备音频传感器、超声波传感器、机电传感器、热电探测器、生物传感器等多种功能元器件的实际可行性^[5]. 有关该方面的一些研究表明, 尼龙 11 在制成薄膜驻极体时内部将形成不同的陷阱能级分布^[4,6], 这种陷阱能级分布对它的性能与应用将产生直接的影响. 本文研究了退火及改变极化温度对尼龙 11 薄膜驻极体内陷阱能级分布的影响.

2. 实验方法和原理

尼龙 11 粒状样品为法国 ATOFINA 公司的

Rilsan[®] 产品. 在 240°C 充分熔融后将其热压成膜, 立即用冰水淬冷, 得到厚度约 $100\mu\text{m}$ 的尼龙 11 薄膜淬火试样. 将淬火试样于真空烘箱中 170°C 恒温热处理 5h 得退火试样. 分别在薄膜试样的正反两面真空镀直径 1cm 的 Al 电极供热释电测试用.

热释电技术是一种有效的介电测量技术, 由于其低频高灵敏度的优点常常被用来研究聚合物驻极体内部的陷阱能级分布情况^[7-10]. 就短路热释电技术而言, 它的测量过程包括两个步骤: 第一步, 将正反面镀电极的聚合物薄膜试样置于两个电极之间, 将样品从较低温度(初始温度 T_0)升高到极化温度 T_p ($T_p > T_0$) 后, 对样品施加高压直流电场 E_p , 极化一段时间 t_p , 然后在保持 E_p 的情况下迅速将样品冷却到 T_0 , 使极化电荷运动冻结, 撤离电场后聚合物即被制成薄膜驻极体. 第二步, 对制得的聚合物薄膜驻极体以速率 β 线性升温至测试终止温度 T_{end} , 记录样品在外电路释放出来的电流与温度的关系即热释电流谱.

在热释电第一步的样品极化过程中, 聚合物分子链上的偶极子按电场方向取向排列, 这种取向排列在降温过程中被冻结, 空间电荷(包括样品内的异号电荷以及由电极注入的同号电荷)则被陷阱所俘

* 国家自然科学基金(批准号 20073041)资助的课题.

† E-mail: zxym@ustc.edu.cn

获 这些陷阱可能是界面、缺陷或者杂质. 第二步线性升温时, 规则排列的偶极退取向, 被陷阱俘获的电荷发生退陷阱过程, 由此在外电路中产生热释电流谱. 显然, 驻极体样品内陷阱能级分布不同会在外电路中产生不同的热释电流谱, 对热释电流谱进行分析可以获得驻极体内陷阱能级分布的信息^[7,8].

本研究中热释电流谱在经改进的日本东洋精机公司生产的热电分析仪上测得^[9], 极化场强 10 kV/cm, 极化时间 5min, 升温速率 4°C/min, T_0 为室温, T_{end} 为接近尼龙 11 熔点的 180°C.

3. 结果和讨论

图 1 是极化温度从 60°C 逐渐升高到 90°C 时淬火尼龙 11 驻极体的热释电流谱. 因为本文主要研究样品内退陷阱过程, 所以热释电流谱上略去了 60°C 之前对应玻璃化转变发生偶极松弛的部分. 从图 1 可以看出, 淬火尼龙 11 驻极体存在四个陷阱能级, 在热释电流谱上显示四个退陷阱电流峰, 分别称之为 ρ_{q1} , ρ_{q2} , ρ_{q3} 和 ρ_{q4} . 60°C 极化时这些峰分别出现在 77°C, 110°C, 133°C 和 155°C, 其中 110°C 的电流峰是个肩峰, 133°C 处是个负电流峰. 随着极化温度的升高, 低温端和高温端的退陷阱电流峰都向高温方向移动, 而 110°C 处的肩峰和 133°C 处的负电流峰的峰温则基本不变, 这四个退陷阱电流峰峰温的具体变化如图 2 中的实线所示. 当极化温度升高到 90°C 时, 低温端的退陷阱电流峰的右端和中间的肩峰有部分叠合.

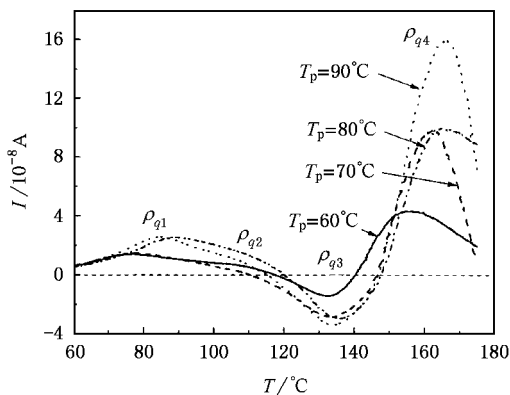


图 1 淬火尼龙 11 驻极体的热释电流谱

图 3 是极化温度从 60°C 逐渐升高到 90°C 时退火尼龙 11 驻极体的热释电流谱, 这时只存在两个退陷阱电流峰, 为区别于淬火试样, 这里分别称之为

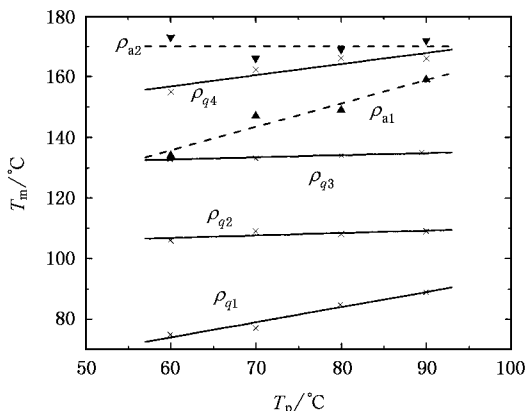


图 2 尼龙 11 驻极体退陷阱电流峰峰温随极化温度的变化

ρ_{a1} 和 ρ_{a2} , 60°C 极化时二个峰分别出现在 132°C 和 174°C. 当极化温度升高时, 高温端的退陷阱电流峰峰温变化很小, 而低温端的退陷阱电流峰则明显向高温端移动, 当极化温度升高到 90°C 时, 低温端的退陷阱电流峰峰温移动到 158°C, 其右端已经基本掩盖了高温端的退陷阱电流峰. 图 2 中虚线所表示的即为这两个退陷阱电流峰峰温随着极化温度升高的变化关系.

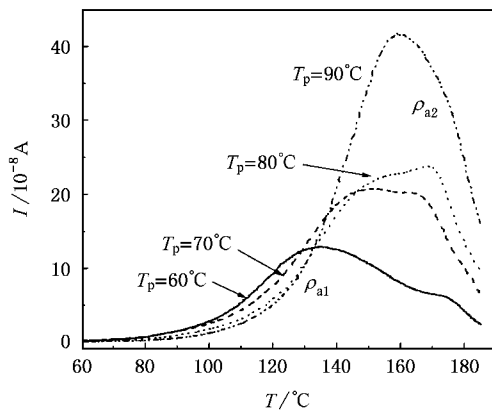


图 3 退火尼龙 11 驻极体的热释电流谱

为了对热释电流谱上所反映的松弛过程进行更深入的研究, 可以对电流谱进行理论拟合, 理论拟合的依据建立在对于热刺激过程, 其一般动力学方程为^[11]

$$K(t) = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n}{n_0}\right)^b s n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

式中 n 为载流子浓度, n_0 是初始载流子浓度, s 是频率因子 [s^{-1}], k 是 Boltzmann 常数, T 是温度, E 是活化能或者陷阱深度, I 是热释电流强度, b 是动力学级数. 对于线性升温的热刺激过程, 有 $T = T_0 + \beta t$.

(1) 式的解为

$$K(\tau) = n_0 \exp(-E/kT) \times \exp\left[\left(-s/\beta\right) \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT'\right],$$

$$(b = 1), \quad (2)$$

$$K(\tau) = n_0 \exp(-E/kT) \times \left[1 + (b-1) \left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT'\right]^{b(1-b)},$$

$$(b \neq 1). \quad (3)$$

根据以三点法为基础自编的多点法计算机拟合程序,在实测的热释电流谱上选取每个退陷阱电流峰峰温 $\pm 20^\circ\text{C}$ 内的数据,即可以用(2)(3)式对之进行理论拟合从而得到退陷阱过程的陷阱深度等参数^[12,13].为判断多点法理论拟合的准确程度,图4以图3中淬火尼龙11驻极体的热释电流谱(极化温度 60°C)为例,给出了理论拟合后得到的曲线和实测电流谱相比较的示意图,实线为实测值,虚线为理论拟合结果.拟合后原来有所重叠的退陷阱电流峰现在得到分离,且拟合曲线和实测结果符合得很好.

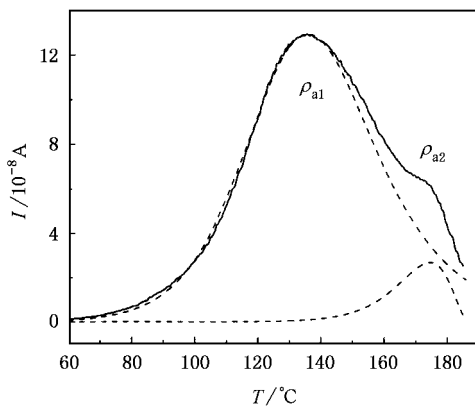


图4 由多点法拟合得到的理论曲线和实测值相比较的示意图

图5给出了理论拟合得到的各个退陷阱电流峰对应的陷阱深度值随极化温度升高的变化关系.两根实线分别对应淬火尼龙11薄膜驻极体的低温端和高温端的退陷阱电流峰的陷阱深度,虚线则对应退火后的样品.需要指出的是,对于图1所示的淬火尼龙11薄膜驻极体的热释电流谱,133°C附近存在的负电流峰可能与极化过程中由电极注入的同号电荷有关^[8,14],有关热释电流谱上这种负电流的研究迄今仍然不多,有关它的起因、机理、影响因素以及数学模型等都还存在许多值得深入研究和探讨的地方.由图1可以看出,负电流峰对110°C处肩峰的大

小和形状有显著的影响,所以图5中只给出了淬火尼龙11薄膜驻极体的低温端和高温端两个退陷阱过程的陷阱深度,110°C处肩峰和133°C处负电流峰所对应的陷阱能级有待进一步研究.图5表明,随着极化温度的升高,淬火尼龙11薄膜驻极体内陷阱能级的能值分布情况变化不大,较浅陷阱的深度从约1eV缓慢增大到不到1.2eV,较深陷阱的深度大约从1.5eV增大到1.6eV,经退火处理后,随着极化温度的升高,较深陷阱的深度基本保持不变,始终在1.7eV上下,而较浅陷阱的深度从约1.3eV增大到接近1.6eV,有明显的向较深陷阱接近的趋势.

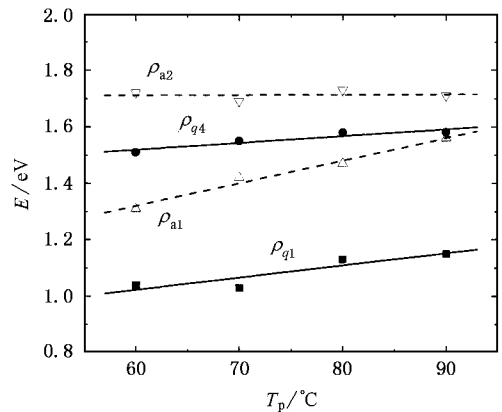


图5 尼龙11驻极体退陷阱过程对应的陷阱深度随极化温度的变化

尼龙11和其他尼龙一样,也是一种典型的半晶性聚合物.根据以上分析可以认为,在淬火得到的薄膜中,晶区由很不完善的 δ' 相晶粒组成,在晶粒以及非晶区内部分别形成了较浅的陷阱,而在晶区/非晶区的界面尤其是晶粒/晶粒的界面形成了较深的陷阱.随着热释电测量过程中极化温度的升高,被这些陷阱俘获的载流子退陷阱所需要的能量也增大.薄膜经热处理后, δ' 相晶粒转变为 α 相,晶粒内部分子链排列更加规整,非晶区内的缺陷也减少,浅的陷阱能级消失,极化过程中载流子在晶区/非晶区和晶粒/晶粒的界面被俘获.另外,热处理后的样品在极化过程中由电极注入同号电荷变得困难,所以热释电流谱上负的电位峰消失.

4. 结 论

热释电测量的实验结果和用多点法进行理论拟合的结果都表明,淬火尼龙11薄膜驻极体存在四个空间电荷的陷阱能级.随着极化温度的升高,低温端

和高温端的陷阱深度略有增大,但它们的能值分布情况基本不变.退火处理后,陷阱能级减少为两个,且随着极化温度的升高,较深的陷阱能级深度基本

不变,而较浅的陷阱能级则明显向较深的陷阱能级接近.

- [1] Lee J W *et al* 1991 *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **29** 273
- [2] Lee J W *et al* 1991 *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **29** 279
- [3] Ibos L *et al* 1999 *Proc. 10th Int. Symp. Electrets (Delphi)* p623
- [4] Neagu R M *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6669
- [5] Nalwa H S (ed) 1995 *Ferroelectric Polymers* (New York: Marcel Dekker Inc.) p281-392
- [6] Neagu R M *et al* 2000 *J. Phys. D., Appl. Phys.* **33** 1921
- [7] van Turnhout J 1975 *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets* (Amsterdam: Elsevier)
- [8] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing: Science Press) p153, 163 (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体 (北京: 科学出版社) 第 153, 163 页]
- [9] Peng Z *et al* 1998 *Comp. Appl. Chem.* **15** 248 (in Chinese) [彭智等 1998 计算机与应用化学 **15** 248]
- [10] Wu Y H, Xia Z F, An Z L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3146 (in Chinese) [吴越华、夏钟福、安振连等 2004 物理学报 **53** 3146]
- [11] Chen R 1981 *Analysis of Thermally Stimulated Process* (Oxford: Pergamen Press)
- [12] Fan Y *et al* 1999 *J. Phys. D., Appl. Phys.* **32** 2809
- [13] Peng Z 2000 *Thesis (Hefei)* p66 (in Chinese) [彭智 2000 博士学位论文 (合肥) 第 66 页]
- [14] Tamayo I *et al* 2003 *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **41** 1412

Effect of annealing and polarizing temperature on the trap level distribution in nylon 11 film electrets^{*}

Zhu Jun Zhang Xing-Yuan[†] Lu Hong-Bo

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 9 July 2004; revised manuscript received 17 December 2004)

Abstract

The effect of annealing and polarizing temperature on the trap level distribution in nylon 11 film electrets has been studied by thermally stimulated depolarization current (TSDC) technique. It was found that there were four detrapping current peaks of space charge in TSDC spectra of the quenched nylon 11 film electret, while two in that of the annealed one. Using multi-point method to fit the experimental curves, the detrapping current peaks could be separated and the trap depth was obtained. The results further proved that there were four trap levels of space charge in a quenched electret and the trap level distribution changed little when the polarization temperature increased; while after annealing, there were only two trap levels in the electret. The results also showed that the shallower trap level was obviously close to the deeper trap level when the polarization temperature increased.

Keywords: nylon 11, film electrets, TSDC, heating treatment

PACC: 7730, 7220J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20073041).

[†] E-mail: zzym@ustc.edu.cn