

4. Tonkonogov M. P. Dijelektricheseskaja spektroskopija kristallov s vodorodnymi svjazjami. Protonnaja relaksatsija // UFN. 1998. T. 168. № 1. S. 24–54.
5. Jaccard C. Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace // Helv. Phys. Acta. 1959. Vol. 32. F. 2. P. 89–128.
6. Petrenko V. F., Whitworth R. W. Physics of ice. NY: Oxford University Press, 2006. 373 p.

*Д. А. Рычков, А. Е. Кузнецов, А. А. Рычков*

### ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРЕТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРИХЛОРИДОМ ФОСФОРА

*Исследованы особенности стабилизации электретного заряда в пленках полиэтилена, модифицированных парами трихлорида фосфора. Анализ результатов измерений проведен в рамках разработанной феноменологической модели метода термостимулированного восстановления поверхностного потенциала. Показано, что в результате модификации поверхности полиэтиленовых пленок трихлоридом фосфора существенно возрастает эффективность захвата электретного гомозаряда в приповерхностных слоях полимера; положение центроида объемного заряда накапливающегося в районе интерфейса полимер–металл смещается в глубь пленки.*

**Ключевые слова:** электреты, стабильность заряда, восстановление электретного потенциала, модификация поверхности, ловушки.

*D. Rychkov, A. Kuznetsov, A. Rychkov*

### Thermally Stimulated Electret Surface Potential Recovery in Polyethylene FILMS Modified in Phosphorus Trichloride Vapor

*The characteristic features of the electret charge stabilization on polyethylene films modified in phosphorus trichloride vapor have been investigated. The experimental results have been analyzed in the framework of the developed phenomenological model for thermally stimulated surface potential recovery. It has been shown: that the surface modification of polyethylene films with phosphorus trichloride results in considerable improvement of charge trapping in near-surface layers of the polymer; that the position of the space-charge centroid near the polymer-metal interface is shifted further into the bulk of the film.*

**Keywords:** electrets, charge stability, electret potential recovery, surface modification, traps.

В работах [2; 3] было показано, что за счет химической модификации поверхности пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) рядом реагентов удается существенно повысить их способность сохранять накопленный гомозаряд. Феноменологически эффект стабилизации гомозаряда в получаемых таким способом электретных материалах объясняется формированием на модифицированной поверхности энергетически глубоких ловушек, способных длительно удерживать захваченные на них заряды. Цель данной работы состояла в получении дополнительной информации о механизмах стабилизации электретного заряда в пленках ПЭВД, модифицированных парами трихлорида фосфора.

Исследовались пленки ПЭВД марки 10203-003 (ГОСТ 16337-70) номинальной толщиной 120 мкм. Химическую модификацию полимерных пленок осуществляли методом

молекулярного наслаивания в реакторе проточного типа (ООО «Химическая сборка наноматериалов», Санкт-Петербург) последовательной обработкой образцов парами трихлорида фосфора и воды. Синтез фосфорсодержащих структур на поверхности полимера проводили в условиях, описанных в работе [2]. Суммарная концентрация фосфора в модифицированных образцах составляла 0,4 мас%.

Экспериментальные образцы представляли собой структуры ПЭВД-А1, полученные методом термической посадки [1] полимерных пленок на металлический электрод. Электретное состояние в структурах ПЭВД-А1 формировали путем зарядки образцов в коронном разряде при комнатной температуре на установке с управляющим сетчатым электродом [1].

Измерения поверхностного потенциала электретов проводили при помощи измерительного комплекса «Электрет–2009М», обеспечивающего автоматическое управление нагревом образца, а также вывод измеряемых параметров (поверхностный потенциал и температура) на персональный компьютер. Для получения дополнительной информации о механизме стабилизации электретного заряда в модифицированных пленках ПЭВД был привлечен метод ТСВП, который реализуется следующим образом.

При температуре  $T_0$  образец заряжается в короне до потенциала  $V_0$ . Затем образец нагревается до температуры  $T^*$ , по достижении которой его поверхностный потенциал принимает некоторое значение  $V^*$ . После такой частичной термостимулированной разрядки электретная структура резко охлаждается до температуры  $T_0$  с тем, чтобы «заморозить» распределение зарядов, сформировавшееся в ней к моменту прекращения нагрева. Следующим этапом описываемой методики является процедура так называемого «зануления» — принудительная разрядка электрета. Для этого при температуре  $T_0$  на свободную поверхность образца наносится компенсирующий заряд. Процесс проводится в коронном разряде при потенциале на сетке  $V_c = 0$ . В результате потенциал электрета становится равным нулю. Далее подготовленный таким способом образец нагревается с постоянной скоростью и одновременно регистрируется его поверхностный потенциал, т. е. записывается кривая ТСВП —  $V_B(T)$ .

На рис. 1 приведены схематические изображения образца на различных стадиях проведения эксперимента по методу ТСВП. Непосредственно после зарядки в короне исходный гомозаряд локализован на поверхности (рис. 1, а). Начальный поверхностный потенциал такого электрета равен

$$V_0 = \frac{\sigma_0 L}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — начальная поверхностная плотность гомозаряда;  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon$  — электрическая постоянная и относительная диэлектрическая проницаемость полимера, а  $L$  — его толщина.

Пусть в процессе частичной термостимулированной разрядки  $\alpha$ -я часть  $\sigma_0$ , освобождающаяся с поверхностных ловушек, переходит в объем. Тогда по достижении температуры  $T^*$  на поверхностных ловушках будет оставаться заряд  $(1 - \alpha) \cdot \sigma_0$ . Однако в общем случае к моменту «замораживания» разрядки некая  $\beta$ -я доля от  $\alpha \sigma_0$  может успеть покинуть образец и прорекомбинировать с компенсирующим зарядом металлического электрода. Таким образом, в объеме полимера останется заряд  $(1 - \beta) \cdot \alpha \sigma_0$ , захваченный глубокими ловушками.

Вид распределения заряда  $(1 - \beta) \cdot \alpha \sigma_0$  в объеме пленки заранее не известен. Поэтому в качестве первого приближения будем рассматривать только положение центра тяжести этого заряда. Иными словами, считаем, что заряд  $(1 - \beta) \cdot \alpha \sigma_0$  находится где-то на расстоянии  $x_0$  от металлического электрода (рис. 1, б).

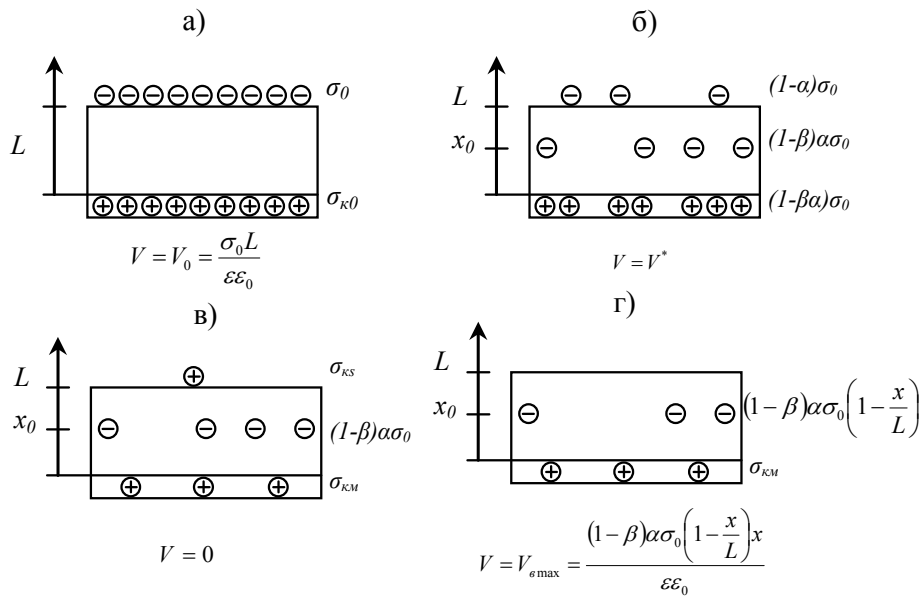


Рис. 1. Схематические изображения образца на различных стадиях проведения эксперимента по методу ТСВПП

Тогда «замороженное» значение поверхностного потенциала будет равно

$$V^* = \frac{(1-\alpha)\sigma_0 L}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{(1-\beta)\alpha\sigma_0 x_0}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (2)$$

На стадии «зануления» (рис. 1, в) произойдет перераспределение зарядов. За счет комбинации поверхностного гомозаряда  $(1-\alpha)\cdot\sigma_0$  с частью заряда  $(1-\beta\alpha)\cdot\sigma_0$  и накопления на свободной поверхности компенсирующего заряда  $\sigma_{кс}$  поверхностный потенциал образца станет равным нулю при условии

$$\sigma_{кс} = \sigma_0(1-\beta)\alpha \frac{x_0}{L}. \quad (3)$$

Если теперь вновь нагревать образец, то состояние, изображенное на рис. 1, в, будет изменяться. Например, компенсирующий заряд  $\sigma_{кс}$ , освобождаясь с поверхностных ловушек, будет достигать области « $x_0$ » и рекомбинировать там с частью объемного гомозаряда. Отсюда возникает сигнал ТСВПП, максимальное значение которого  $V_{в\max}$  будет достигаться (рис. 1, г), когда в объеме останется заряд  $\sigma_{в}$ , равный

$$\sigma_{в} = (1-\beta)\alpha\sigma_0 \left(1 - \frac{x_0}{L}\right). \quad (4)$$

Тогда с учетом равенства (3) получим

$$\frac{V_{в\max}}{V_0} = (1-\beta)\alpha \left(1 - \frac{x}{L}\right) \frac{x_0}{L}. \quad (5)$$

В общем случае определить параметры модели на основе экспериментальных данных нельзя, так как выражения (2) и (5) содержат три заранее не известных величины ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $x_0$ ). Поэтому рассмотрим частные случаи, которые могут быть весьма полезны для анализа результатов эксперимента.

1. Отсутствие сигнала либо очень слабый сигнал ТСВПП ( $V_{\text{в max}}/V_0 < 0,005$ ) будут наблюдаться в следующих случаях:

- если  $\alpha = 0$ , т. е. все заряды на поверхности. Измерения показывают, что восстановления потенциала после «зануления» свежеприготовленных короноэлектретов нет. Следовательно, их исходный гомозаряд всегда накапливается на поверхности;
- если  $\beta = 1$ , т. е. в ходе релаксации объемный заряд не формируется. Следовательно, можно сделать вывод, что объемные ловушки — более мелкие чем поверхностные;
- если  $\alpha \neq 0$  и  $\beta \neq 1$ , но либо  $x_0/L \rightarrow 1$  или  $x_0/L \rightarrow 0$ , т. е. в ходе релаксации глубокий захват зарядов в центральной части образца отсутствует, а возможен только в очень тонких приповерхностных слоях.

2. При наличии регистрируемого сигнала ТСВПП значения  $V_{\text{в max}}/V_0$  зависят от параметров модели:

- если  $\alpha = 1$  и  $\beta = 0$ , т. е. при частичной термостимулированной разрядке все заряды поверхность покинули и в образце сформировался максимально возможный объемный заряд. В этом случае, согласно формуле (5), наибольшее из возможных значений  $V_{\text{в max}}/V_0 = 0,25$  можно получить при  $V^*/V_0 = 0,5$ . Однако как будет видно из приведенных ниже измерений, на опыте получается так, что  $V_{\text{в max}}/V_0 < 0,25$ ;
- если  $\beta = 0$ , но  $\alpha < 1$ , то в этом случае в ходе частичной разрядки все носители заряда, которые смогли покинуть поверхность, захватились объемными ловушками. Тогда выражения (2) и (5) запишутся в виде:

$$\frac{V^*}{V_0} = 1 - \alpha \left( 1 - \frac{x_0}{L} \right); \quad (6)$$

$$\frac{V_{\text{в max}}}{V_0} = \alpha \left( 1 - \frac{x_0}{L} \right) \frac{x_0}{L}. \quad (7)$$

По измеренным значениям  $V_{\text{в max}}$ ,  $V_0$ ,  $V^*$  можно оценить  $x_0/L$ , т. е. положение центра объема заряда, сформировавшегося к моменту «замораживания» разрядки, а затем — и параметр  $\alpha$ , определяющий величину объемного заряда.

На рис. 2 приведены кривые, полученные в ходе частичной термостимулированной разрядки изучаемых образцов.

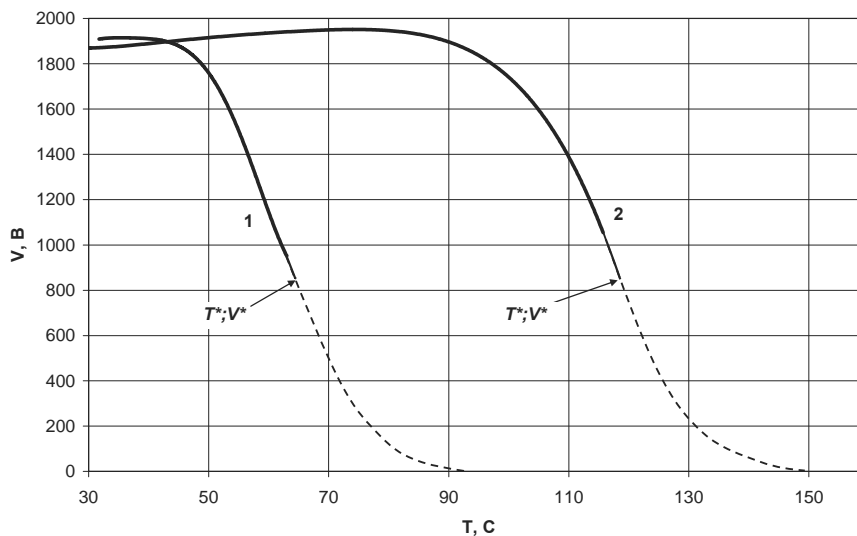


Рис. 2. Кривые частичной ТСРПП электретов из пленок ПЭВД, заряженных отрицательно (указаны абсолютные значения потенциала): 1 — исходные образцы; 2 — модифицированные образцы

Пунктиром после достижения температуры  $T^*$  обозначены кривые, получаемые на таких же образцах по стандартной методике [1] термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП), когда разрядка не прерывается охлаждением. Из представленных данных хорошо видно, что в образцах ПЭВД, модифицированных парами трихлорида фосфора, стабильность гомозаряда значительно выше, чем в исходных, немодифицированных, образцах.

На рис. 3 представлены данные, полученные при измерении ТСВПП. Видно, что в согласии с проведенным выше феноменологическим анализом сигнал ТСВПП имеет характерный максимум, а его нарастающая ветвь объясняется транспортом компенсирующего заряда и его рекомбинацией с объемным гомозарядом. Ниспадающая ветвь кривых ТСВПП соответствует термостимулированной релаксации оставшейся части объемного гомозаряда.

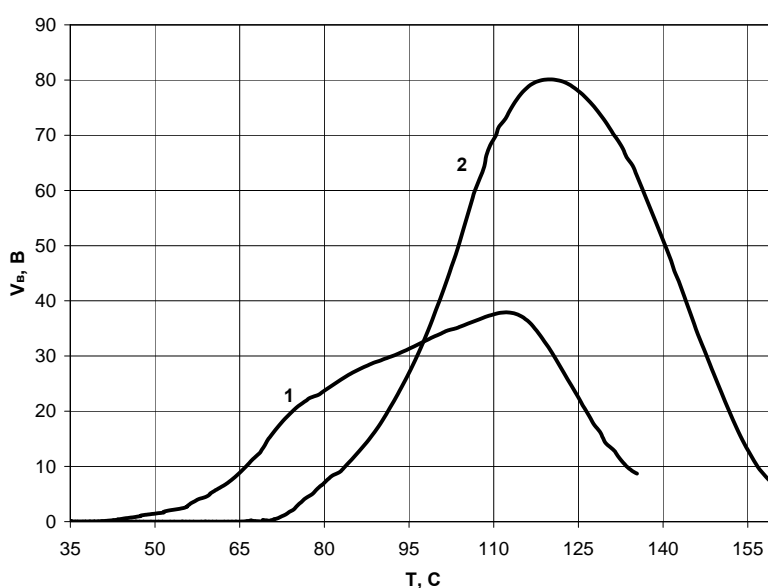


Рис. 3. Кривые ТСВПП электретов из пленок ПЭВД, заряженных отрицательно (указаны абсолютные значения потенциала):  
1 — исходные образцы, 2 — модифицированные образцы

При сопоставлении кривых 1 и 2 можно выделить следующие особенности. Нарастающая ветвь графика, соответствующего модифицированным образцам, расположена в более высокотемпературной области. Это свидетельствует о том, что поверхностный компенсирующий заряд активируется с более глубоких ловушек, сформировавшихся при модификации. Данный вывод хорошо согласуется с результатами работы [2]. Также следует обратить внимание на высоту пика сигнала ТСВПП. Видно, что значение  $V_{в\max}$  у модифицированных образцов достигает 80 В, в то время как у исходных — 38 В. В рамках модели, описываемой формулами (6) и (7), этот результат может быть объяснен различным положением центроида объемного гомозаряда. Расчеты показывают, что значение  $x_0$  для модифицированных образцов составляет 9,7 мкм, а для исходных — 4,2 мкм. Это косвенно свидетельствует о том, что модификация парами  $PCl_3$  затрагивает не только поверхность, но и приповерхностные слои полимерной пленки. Захват гомозаряда энергетически глубокими ловушками, формируемыми в районе интерфейса полимер — металл, приводит к увеличению объемного заряда (к уменьшению параметра  $\beta$ ). Это, в свою очередь, также способствует увеличению максимального сигнала ТСВПП.

Таким образом, можно сделать вывод, что модификация пленок ПЭВД парами  $PCl_3$  затрагивает не только поверхность, но и приповерхностные слои, приводя к существенному возрастанию эффективности захвата гомозаряда ловушками, формирующимися в приповерхностных слоях полимера. Кроме того, в модифицированных образцах центроид объемного заряда, накапливающегося в районе интерфейса полимер — металл, смещается в глубь пленки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер — металл: Монография. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2000. 250 с.
2. Rychkov D., Kuznetsov A., Rychkov A. Electret properties of polyethylene and polytetrafluoroethylene films with chemically modified surface // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2011. Vol. 18. № 1. P. 8–14.
3. Rychkov D., Gerhard R., Ivanov V., Rychkov A. Enhanced electret charge stability on polyethylene films treated with titanium-tetrachloride vapor // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2012. Vol. 19. № 4. P. 1305–1311.

#### REFERENCES

1. Rychkov A. A., Bojtsov V. G. Elektretnyj effekt v strukturah polimer — metall: Monografija. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2000. 250 s.
2. Rychkov D., Kuznetsov A., Rychkov A. Electret properties of polyethylene and polytetrafluoroethylene films with chemically modified surface // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2011. Vol. 18. № 1. P. 8–14.
3. Rychkov D., Gerhard R., Ivanov V., Rychkov A. Enhanced electret charge stability on polyethylene films treated with titanium-tetrachloride vapor // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2012. Vol. 19. № 4. P. 1305–1311.

*А. С. Козловский, О. В. Франк-Каменецкая,  
Е. М. Нестеров, В. П. Челибанов*

#### МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В СВЯЗИ С ЕГО ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ПАМЯТНИКИ КУЛЬТУРНОГО И ИСТОРИЧЕСКОГО НАСЛЕДИЯ

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 13-05-00815-а.

*По результатам одновременного мониторинга состояния памятников и атмосферных загрязнений, а также изучения нормативной документации предложены методические подходы к оценке качества атмосферного воздуха в связи с его воздействием на бронзовые и каменные памятники, находящиеся на открытом воздухе. Показано, что для разных объектов живой и неживой природы, взаимодействующих с воздушной средой, качество атмосферного воздуха оценивается различающимися наборами показателей. Рассмотрены возможности различных методов и устройства мониторинга атмосферного воздуха, обоснована перспективность использования пассивных экодатчиков.*

**Ключевые слова:** качество атмосферного воздуха, памятники на открытом воздухе, мониторинг, пассивные экодатчики.