

*Д. Э. Темнов, Н. О. Кожевникова, Н. В. Иванова,
И. Ю. Гороховатский, А. А. Петрова*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ
ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ
РЕЛАКСАЦИИ ПОТЕНЦИАЛА**

Работа выполнена при поддержке РФФИ
(грант № 04-02-81034-Бел2004_а)

Проведено сравнительное исследование формирования и релаксации электретного состояния волокнистых полимерных материалов на основе полипропилена методами термостимулированной и изотермической спектроскопии. Определены параметры электрически активных дефектов (ЭАД) в волокнистом полипропилене. Показано, что для материалов волокнистой структуры наиболее удобными методами исследования являются термостимулированная и изотермическая релаксация потенциала. Отмечается, что при использовании термостимулированной методики необходимо учитывать градиент температуры по толщине образца для получения корректных результатов.

За последние годы методы термоактивационной спектроскопии стали одними из самых информативных методов исследования полупроводников и диэлектриков. Физическая природа явлений, лежащая в основе этих методов, одна — при изменении температуры исследуемого объекта по определенному закону термически стимулируется переход вещества из неравновесного состояния в новое, приближающееся к термодинамически равновесному. Этот переход может сопровождаться излучением света (термостимулированная люминесценция), эмиссией электронов (термостимулированная электронная эмиссия), изменением проводимости (термостимулированная проводимость) и т. п. Анализ температурной зависимости изменяющегося физического свойства вещества позволяет исследовать параметры электрически или оптически активных дефектов, механизмы происходящих в этом веществе релаксационных процессов [1].

Однако применяемые для обработки данных термоактивационных исследований численные методы достаточно чувствительны к погрешности экспериментальных результатов и ограничивают ее, как правило, 4–5% [2]. В случае полимеров волокнистой структуры обеспечить требуемую точность измерения температуры при использовании целесообразной, с практической точки зрения, скорости нагревания образцов представляется достаточно затруднительным.

В то же время в последнее годы стали внедряться новые технологии исследования электретного состояния, одной из которых является метод изотермической релаксации потенциала (ИТРП) [3, 4], позволяющий существенно повысить точность измерения температуры на поверхности образца. Использование численных методов обработки экспериментальных результатов на основе регуляризирующих алгоритмов Тихонова [5] применительно к данному методу делает его в достаточной мере привлекательным для исследования материалов волокнистоподобной структуры.

В данной работе анализируются результаты исследования волокнитов на основе полипропилена методами ТСРП (термостимулированной релаксации потенциала) и ИТРП.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлись волокнистые материалы (толщина — 1,5 мм, диаметр волокон 5–15 мкм), изготовленные из полимеров полипропилена. Образцы заряжались в поле положительного или отрицательного коронного разряда до потенциала порядка нескольких сотен вольт в течение 5–10 мин, после чего исследовались методами ТСРП и ИТРП.

На рис. 1 представлена функциональная схема экспериментальной установки.

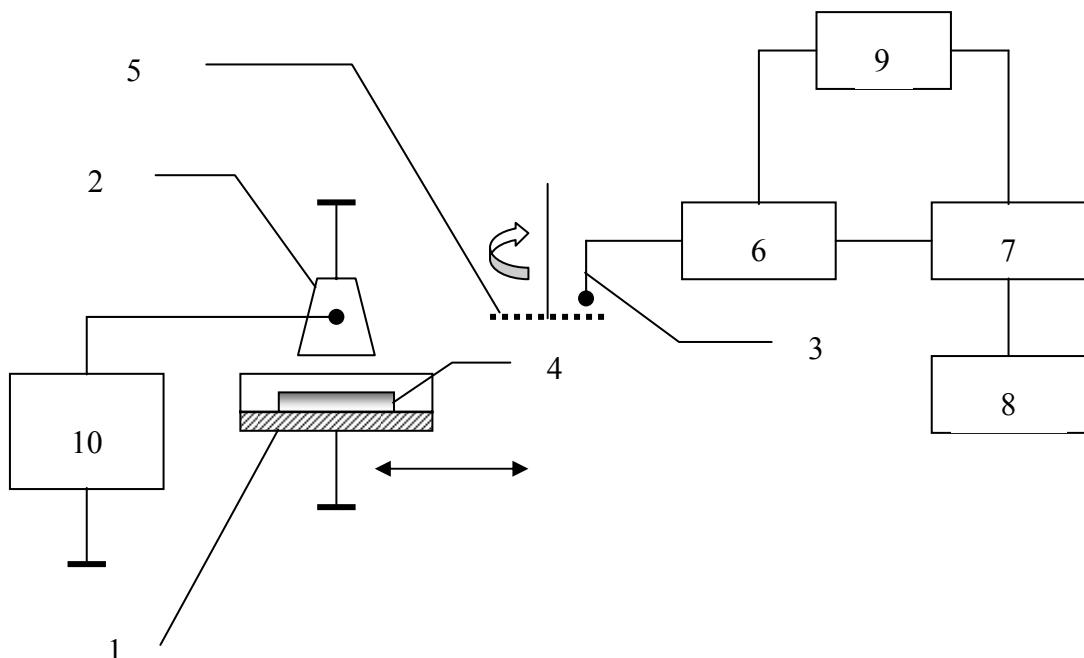


Рис. 1. Установка для измерения ТСРП и изотермической релаксации потенциала:
1 — держатель образца, 2 — коротрон, 3 — бесконтактный измеритель потенциала,
4 — электрическая печь, 5 — вращающийся диск с отверстиями,
6 — истоковый повторитель, 7 — резонансный усилитель, 8 — ПЭВМ,
9 — электронный стабилизатор, 10 — источник постоянного напряжения

Образец жестко закрепляется на столике 1, который имеет возможность перемещаться между коротроном 2 и бесконтактным измерителем потенциала 3. Нижняя металлизированная поверхность образца заземляется. После зарядки в поле коронного разряда до заданного потенциала образец помещается под измеритель потенциала и, в случае необходимости, нагревается с постоянной скоростью с помощью электрической печки 4.

Величина поверхностного потенциала измеряется динамическим электрометром. При измерении вращающийся диск с отверстиями 5 может перемещаться параллельно поверхности диэлектрической пленки. Сигнал с измерительного электрода датчика через истоковый повторитель 6 и резонансный усилитель 7 поступает через специально разработанный интерфейсный модуль на параллельный порт ПЭВМ 8, которая обеспечивает автоматическую регистрацию измеряемого сигнала. Питание усилителя и катодного повторителя осуществляется электронным стабилизатором 9.

При включении источника постоянного напряжения потенциал свободной поверхности пленки может измеряться компенсационным способом, что значительно повышает точность измерений. Таким образом, установка позволяет производить зарядку диэлектрической пленки с одновременным измерением потенциала ее поверхности как в термостимулированном, так и в изотермическом режимах с относительной погрешностью, не превышающей 1% в случае ИТРП.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены кривые зависимости поверхностного потенциала V от температуры T для положительно и отрицательно заряженных волокон полипропиlena. Все кривые получены при скорости нагревания образцов порядка нескольких сотых градуса в секунду.

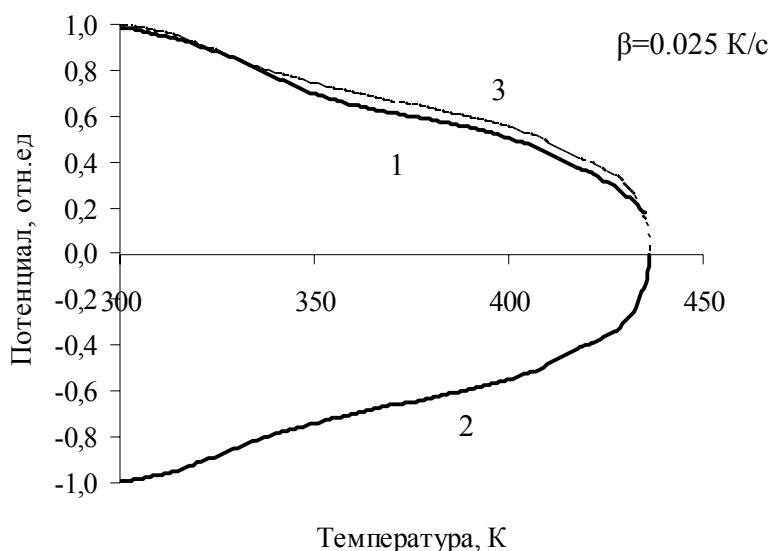


Рис. 2. Спектры ТСРП для волокон полипропиlena, поляризованных в поле:
1 — положительного коронного разряда; 2 — отрицательного коронного разряда;
3 — модуль кривой 2

Сравнение кривых $V=f(T)$ для положительно и отрицательно заряженных волокнистых образцов позволяет сделать вывод о том, что спад потенциала симметричен относительно знака заряда на всем температурном интервале.

вале. Можно заметить, что зависимость потенциала от температуры не является монотонной — наблюдаются два характерных спада в области температур $T_1 \approx 350$ К и $T_2 \approx 430$ К.

Для определения энергии активации и частотного фактора ЭАД была проведена обработка данных с использованием регуляризирующих алгоритмов Тихонова, которая позволила восстановить функции распределения электрически активных дефектов по энергиям для положительно и отрицательно заряженных образцов с одновременным определением эффективного частотного фактора. Критерием правильности выбора частотного фактора является совпадение максимумов функций распределения, полученных для двух различных скоростей нагрева [6].

На рис. 3, 4 приведены полученные с помощью численных методов функции распределения электрически активных дефектов (ЭАД) по энергиям для положительно и отрицательно заряженных образцов.

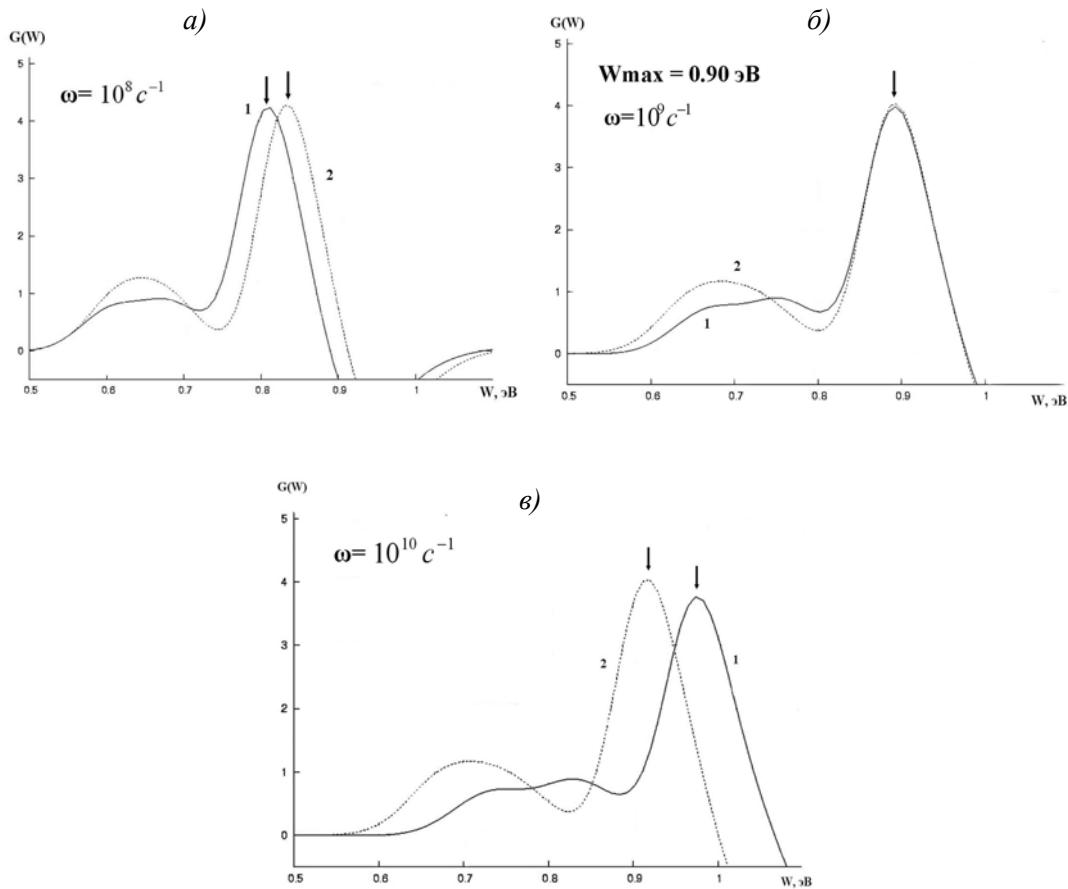


Рис. 3. Версии функции распределения по энергиям, восстановленные для положительно заряженных волокнитов ПП для двух скоростей нагрева при трех значениях частотного фактора:
 $a — \omega = 10^8 c^{-1}, b — \omega = 10^9 c^{-1}, c — \omega = 10^{10} c^{-1}$

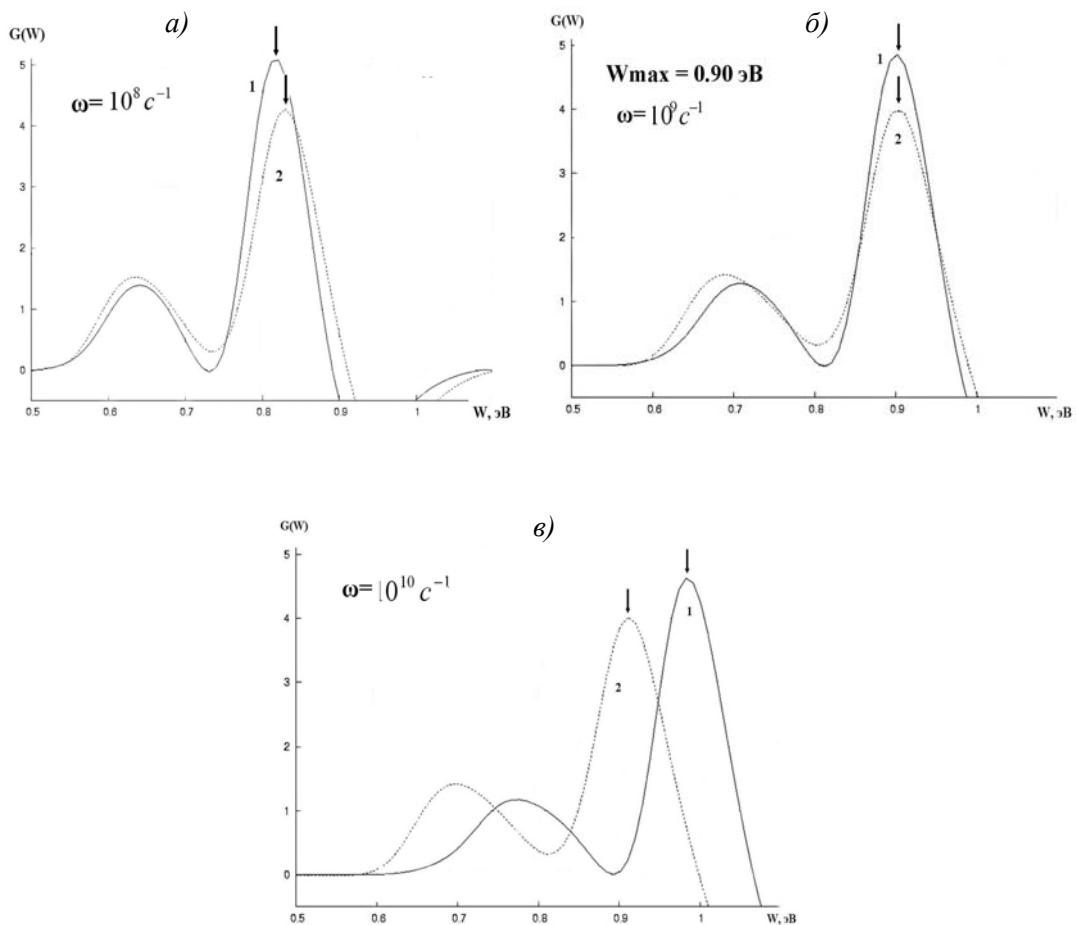


Рис. 4. Версии функции распределения по энергиям, восстановленные для отрицательно заряженных волокнитов ПП для двух скоростей нагрева при трех значениях частотного фактора:
 $a — \omega = 10^8 \text{ c}^{-1}$, $\beta — \omega = 10^9 \text{ c}^{-1}$, $\gamma — \omega = 10^{10} \text{ c}^{-1}$

Для волокнистых образцов функция распределения плотности вероятности по энергии как для положительной, так и для отрицательной короны имеет два четко выраженных максимума, соответствующих двум типам релаксационных процессов. В высокотемпературной области спектра релаксация заряда может происходить за счет разориентации полярных структур, либо за счет равновесной проводимости. Энергия активации данного процесса составляет $W_2 = 0,90 \pm 0,03$ эВ, частотный фактор $\omega = 10^9 \text{ c}^{-1}$.

В области низких температур релаксация заряда происходит за счет опускания приповерхностных ловушек, энергия активации которых составляет $W_1 = 0,57 \pm 0,02$ эВ, частотный фактор $\omega = 10^7 \text{ c}^{-1}$.

С помощью метода изотермической релаксации потенциала были получены зависимости $U = f(t)$, измеренные для образцов, заряженных в поле положительного и отрицательного коронного разряда при двух фиксированных температурах. Для однозначного определения параметров электрически активных

дефектов (ЭАД) волокнитов на основе полипропилена выбирались кривые зависимости при температурах $T_1 = 323$ К и $T_2 = 338$ К для отрицательно заряженных образцов и при температурах $T_1 = 335$ К и $T_2 = 348$ К — для положительно заряженных образцов (рис. 5, 6).

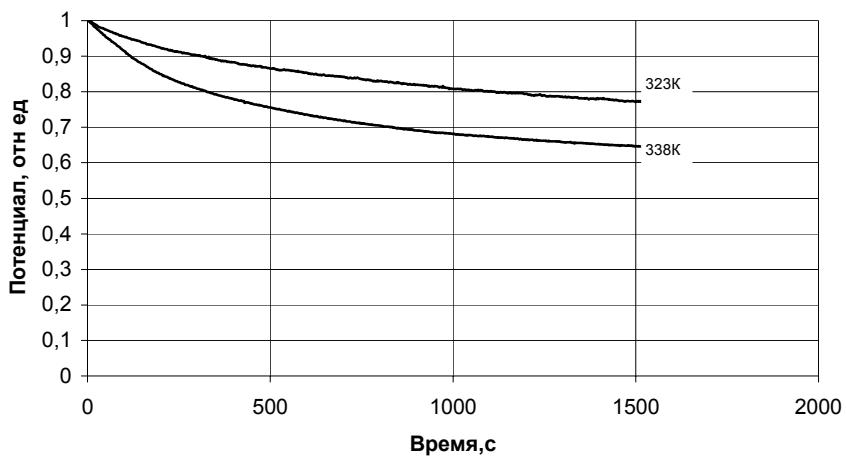


Рис. 5. Кривые зависимости $U=f(t)$ при двух температурах:
 $T_1=323$ К, $T_2=338$ К для отрицательно заряженных образцов

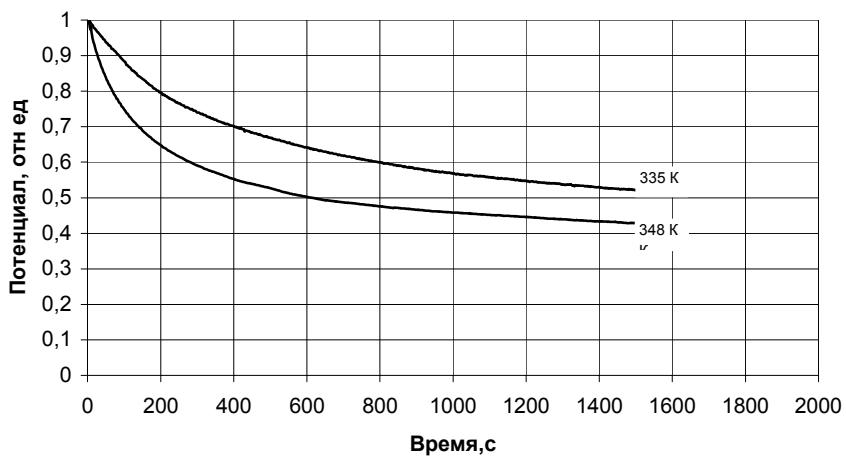


Рис. 6. Кривые зависимости $U=f(t)$ при двух температурах:
 $T_1=335$ К, $T_2=348$ К для положительно заряженных образцов

Обработка данных кривых с использованием регуляризирующих алгоритмов Тихонова позволила восстановить версии функции распределения плотности вероятности по энергиям для отрицательно и положительно заряженных образцов для различных значений эффективных частотных факторов (рис. 7, 8). Как видно из рисунков, восстановленные функции распределения плотности вероятности по энергиям имеют четко выраженный максимум, соответствующий одному релаксационному процессу с эффективным частотным фактором $\omega = 10^9 \text{ с}^{-1}$, наиболее вероятная энергия активации которого составляет $W = 0,78 \pm 0,03$ эВ.

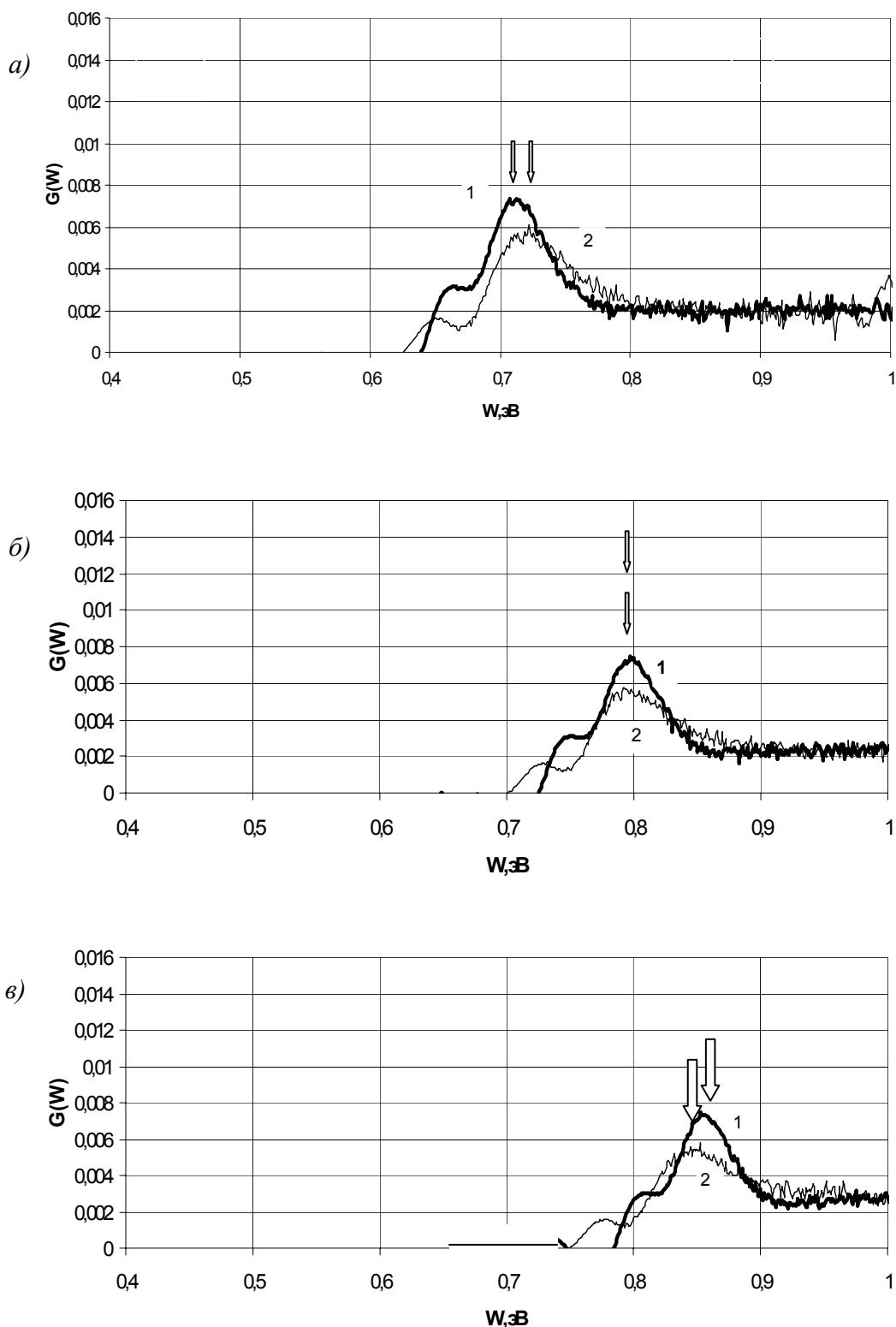


Рис. 7. Версии функции распределения плотности вероятности по энергиям, восстановленные для отрицательно заряженных образцов для двух температур:
 1 — $T = 338 \text{ K}$, 2 — $T = 323 \text{ K}$ и для трех значений эффективного частотного фактора:
 а — $\omega = 10^8 \text{ c}^{-1}$, б — $\omega = 10^9 \text{ c}^{-1}$, в — $\omega = 10^{10} \text{ c}^{-1}$

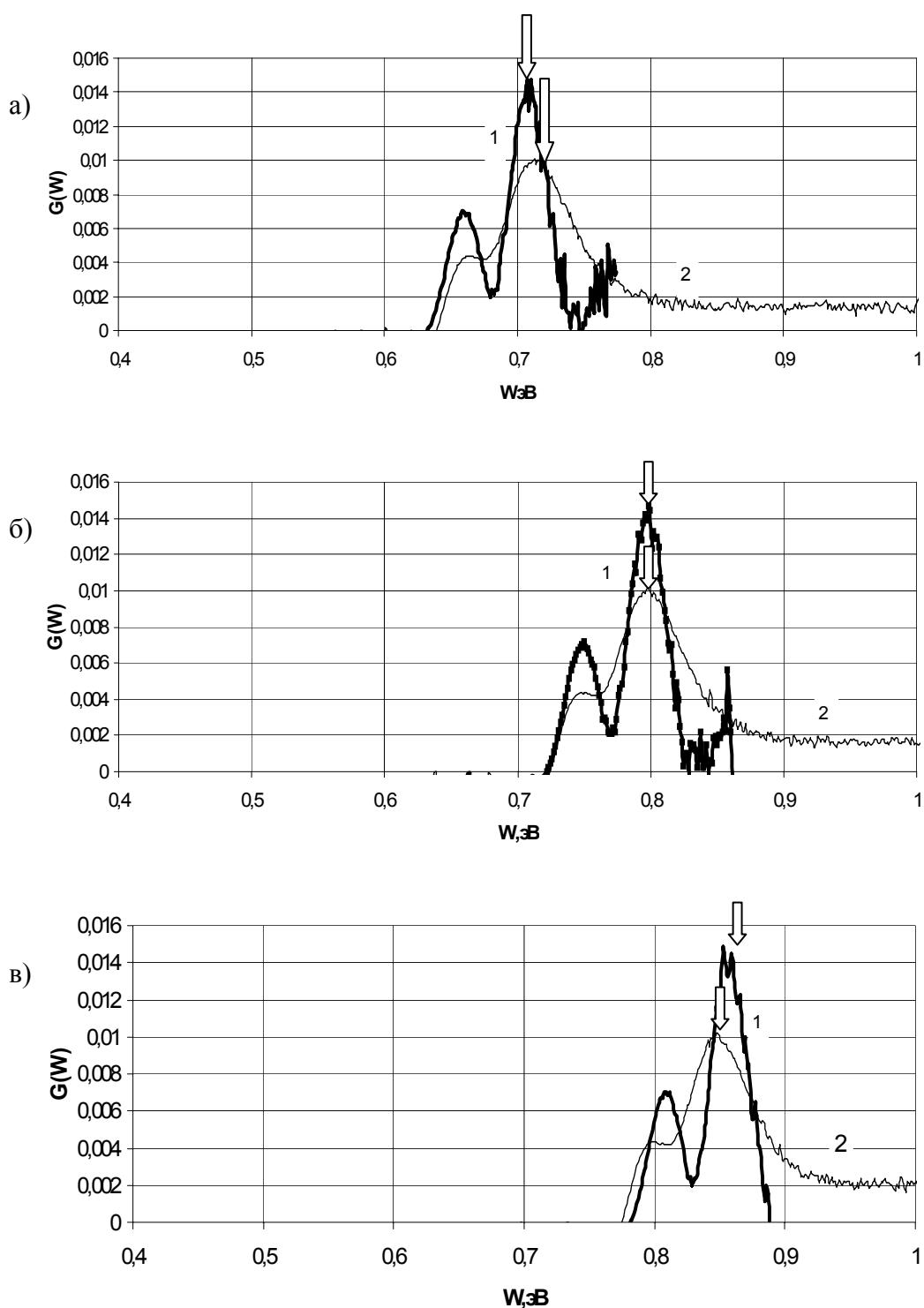


Рис. 8. Версии функции распределения плотности вероятности по энергиям, восстановленные для положительно заряженных образцов для двух температур:
1 — $T=335 \text{ K}$, 2 — $T=348 \text{ K}$ и для трех значений эффективного частотного фактора:
 a — $\omega=10^8 \text{ c}^{-1}$, b — $\omega=10^9 \text{ c}^{-1}$, c — $\omega=10^{10} \text{ c}^{-1}$

Наличие только одного релаксационного процесса в случае ИТРП по сравнению с ТСРП объясняется тем, что в случае изотермической релаксации потенциала при выбранных температурах и временах исследования спад потенциала составлял менее 50% от исходного значения.

Возможной причиной различия, полученной при расчете энергии активации (0,90 эВ и 0,78 эВ), может являться наблюдающийся в случае ТСРП волокнитов градиент температуры, величина которого растет с повышением скорости нагревания образцов. Таким образом, измеренная температура свободной поверхности полимера является заведомо завышенной, а следовательно, энергия активации релаксационного процесса является также несколько завышенной. Отметим, что результаты термостимулированной релаксации потенциала для пленок полипропилена (толщина порядка 15 мкм) приводят к выводу о том, что энергия активации соответствующего релаксационного процесса находится вблизи 0,75 эВ и фактически совпадает со значением, полученным методом изотермической релаксации потенциала [7].

* * *

Таким образом, при выполнении некоторых условий (правильный выбор температуры измерений и времени проведения эксперимента) метод изотермической релаксации потенциала дает результаты, в достаточной степени согласующиеся с данными термостимулированной релаксации потенциала. Стоит отметить, что метод термостимулированной релаксации потенциала дополняет метод изотермической релаксации потенциала, так как первый позволяет более четко разделить происходящие процессы, при этом, однако, давая несколько завышенный результат (что обусловлено заметным градиентом температуры, возникающим в волокнистой структуре при нагревании), а второй — дает более точный результат, однако при этом не всегда позволяет четко выделять происходящие процессы при произвольном выборе температуры измерений.

Тем не менее, метод изотермической релаксации потенциала в совокупности с использованием современных вычислительных средств является удобным и надежным инструментом определения параметров электрически активных дефектов в полимерных диэлектриках. Несмотря на длительное время проведения эксперимента, метод ИТРП обеспечивает не только лучшее термостатирование образца, но и при рассмотрении серии температур позволяет увидеть весь спектр распределения ЭД по энергиям. Однако следует отметить, что данный метод дает хорошее согласование результатов с методами термоактивационной спектроскопии только в случае спада потенциала со временем не менее 50% от его первоначального значения, что достигается подбором температур и времен проведения эксперимента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Минск, 1987. С. 231.
2. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.
3. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб., 2000. С. 250.

4. Гороховатский Ю. А., Иванова Н. В., Темнов Д. Э. Изотермический спад потенциала в полимерных пленках (статья на англ. яз.) — Proc. of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, July 5–9, 2004. — Pierre Baudis Congress Center, Toulouse, France. Vol. 1. P. 127–128.
5. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1986.
6. Gorokhovatsky Yu., Temnov D., Marat-Mendes J. N., Dias C. J. M., Das-Gupta D. K. // J. Appl. Physics. 1998. **83** (10). 5337–5341.
7. Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э. Электретные свойства полимерных волокнистых материалов на основе полипропилена // Перспективные материалы. 2006. № 1 (принята к печати).

*D. Temnov, N. Kojevnilova, N. Ivanova,
I. Gorokhovatskii, A. Petrova*

A RESEARCH OF FIBER POLYMERS BY ISOMETRIC AND THERMALLY STIMULATED POTENTIAL RELAXATION METHODS

A comparative research of the formation and relaxation of electret state in fiber plastics polymer materials based on PP by thermally stimulated and isothermal spectrography methods was made. Parameters of electrically active defects in fiber plastics PP were obtained. It was shown that in case of materials with fiber structure the most useful methods of research are thermally stimulated and isothermic relaxation of current ones. In case of thermally stimulated relaxation methods, the gradient of temperature in the body of the sample should be taken into consideration to get correct results.