
СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. Рычков, Д. А. Рычков, В. Ф. Дергачев

ТРАНСПОРТ ГОМОЗАРЯДА В НЕПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ С ГАЗОФАЗНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Исследованы процессы транспорта гомозаряда в электретах из пленок неполярных полимеров с газофазно-модифицированной поверхностью. Модификация поверхности проводилась парами трихлорида фосфора по технологии, основанной на принципах метода молекулярного наслаивания. Впервые методом прямой диагностики пространственного распределения заряда экспериментально установлено, что транспорт гомозаряда в электретах из неполярных полимерных пленок с газофазно-модифицированной поверхностью лимитируется темпом опустошения поверхностных ловушек.

A. Ryckov, D. Rychkov, V. Dergachev

HOMOCHARGE TRANSPORT IN NON-POLAR POLYMERS WITH A GAS-PHASE MODIFIED SURFACE

The mechanisms of homocharge transport in non-polar polymer film electrets with gas-phase modified surface were investigated. A polymer surface was treated with phosphorus trichloride vapors by the technology based on the atomic layer epitaxy method. For the first time it was shown by the direct space charge profiling method that the homocharge transport in non-polar polymer film electrets with a gas-phase modified surface is limited by the rate of surface charge detrapping.

В работах [1–5] было показано, что электретными свойствами неполярных полимеров можно в существенной мере управлять, получая электреты с высокой временной и термостабильностью. Для этого необходимо синтезировать на поверхности полимерной пленки низкомолекулярные наноразмерные группировки, способные эффективно удерживать гомозаряд, формирующий электретное состояние.

Как известно [1, 6, 7] классическим и наиболее технологичным способом получения электретов с гомозарядом является метод зарядки в ко-

ронном разряде. При этом методе заряжаемая полимерная пленка размещается на заземленном основании, а ее свободная поверхность «облучается» потоком ионов, поставляемых со стороны коронирующего игольчатого электрода. Химический состав ионного потока при горении отрицательной короны в воздушной среде при атмосферном давлении определяется, в основном, ионами O_2^- и CO_3^- , процентное содержание которых составляет соответственно 20% и 70% в сухом воздухе и 40% и 40% — при относительной влажности 50% [6]. В случае положительной короны при нормальных условиях в разряде преобладают (~95%) протоны различной степени гидратации $H^+(H_2O)_n$, а с понижением влажности появляются также ионы NO^+ и NO_2^+ . Следует отметить, что кроме указанных ионов на поверхность полимера осаждаются возбужденные нейтральные молекулы, которые вследствие эффекта «коронного ветра» увлекаются потоком ионов из газоразрядного промежутка [8, 9]. Однако было установлено [1, 7], что решающую роль в стабильности электретного состояния неполярных полимеров играют не условия инжекции гомозаряда, а природа ловушек, на которых он локализуется. Применение химической нанотехнологии, основанной на принципах метода молекулярного наслаивания [10], позволяет синтезировать на поверхности неполярных полимеров функциональные группировки, выступающие в качестве энергетически глубоких центров захвата электретного гомозаряда. Например, при газофазной модификации поверхности пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) парами трихлорида фосфора были получены электреты, значительно превосходящие по стабильности заряда немодифицированные полимерные пленки ПЭВД. Действительно, на рис. 1 видно, что термостабильность электретного состояния в модифицированных пленках ПЭВД (кривая 2) значительно выше, чем в исходных образцах (кривая 1). При этом кривая 2 сдвигается вправо и разрушение электретного состояния начинается в области температур, соответствующей плавлению кристаллитов.

Ранее [2–5] полученные результаты были интерпретированы на основе модели, согласно которой транспорт заряда в неполярных полимерах лимитируется темпом опустошения поверхностных ловушек. В основе таких представлений лежали экспериментальные данные о кинетике релаксации поверхностного потенциала, который, как известно, является интегралом от внутреннего поля $F(x)$:

$$V = \int_0^L F(x) dx.$$

При этом изменение внутреннего поля в ходе релаксации электретного состояния может быть обусловлено целым рядом механизмов [1, 6, 7] и не обязательно связано с опустошением глубоких ловушек на по-

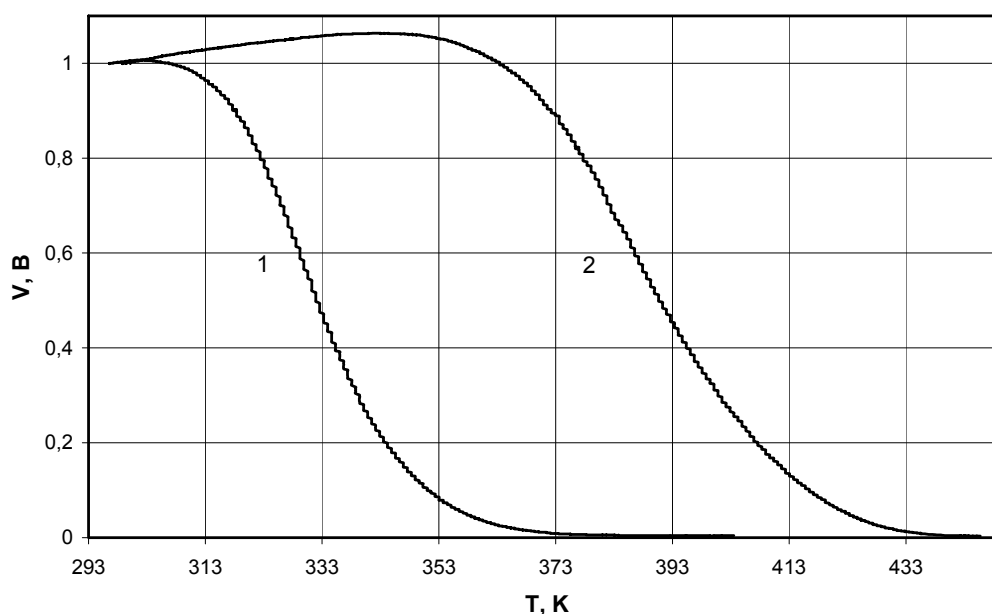


Рис. 1. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретов из пленок ПЭВД: 1 — немодифицированные образцы; 2 — образцы, модифицированные парами трихлорида фосфора

верхности. Поэтому представляло интерес непосредственно исследовать процессы транспорта при помощи метода, позволяющего регистрировать пространственное распределение зарядов. Для этого в данной работе была использована методика зондирования пространственного распределения зарядов с помощью акустических импульсов (PPS – Piezoelectric Pressure Step). Таким образом, цель настоящей работы состояла в экспериментальном изучении механизма транспорта гомозаряда в неполярных полимерах с газофазно модифицированной поверхностью.

Исходные материалы для исследования представляли собой пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) толщиной 13 мкм, металлизированные с одной стороны алюминием. Для модифицирования поверхности указанных материалов парами трихлорида фосфора использовалась химическая нанотехнология, основанная на принципах метода молекулярного наслаивания [10]. Процесс осуществлялся на установке проточного типа [3]. Установка включает в себя систему осушки газа-носителя, ёмкости с низкомолекулярными реагентами, реактор и систему поглощения газообразных продуктов реакции. В качестве газа-носителя использовали осушенный воздух. Для осушки и очистки воздух пропускали через последовательно расположенные адсорбенты с силикагелем, цеолитом и пентаоксидом фосфора.

Синтез низкоразмерных фосфорсодержащих структур на поверхности проводили следующим образом: газ-носитель, подаваемый компрес-

сором, проходя через систему осушителей, в зависимости от режима работы поступал или в ёмкость с модифицирующими реагентами, или в ёмкость с водой. Насыщенный парами низкомолекулярного вещества (PCl_3) газ-носитель поступал в реактор, куда предварительно помещали образцы полимеров в виде пленок.

Из реактора поток вместе с парами непрореагировавшего летучего реагента и образовавшегося в результате химического взаимодействия галогенводорода попадал в поглотитель. Расход газа-носителя составлял $\sim 100 \text{ см}^3/\text{мин}$, температура и время синтеза составляли соответственно 323 К и 20 минут. После проведения обработки физически сорбированные хлорид и HCl удаляли потоком осушенного воздуха до прекращения их выделения на выходе из реактора. Как показали исследования [2], концентрация фосфора в модифицированных образцах не превышала 0,01 масс. %.

Электретное состояние в исследуемых материалах формировали путем зарядки образцов в коронном разряде при комнатной температуре в течение 30 секунд. Для этого использовалась установка [1, 6, 7] с управляющим сетчатым электродом, позволяющим получать образцы с одинаковым заданным значением начального поверхностного потенциала V_0 .

Стабильность гомозаряда электретов исследовали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) [1]. Поверхностный потенциал измерялся бесконтактным способом. Использовался метод динамического конденсатора, в котором емкость между измерительным электродом и заряженной поверхностью электрета модулировалась за счет вынужденных колебаний измерительного электрода с частотой 120 Гц.

Пространственное распределение зарядов в процессе релаксации электретного состояния исследовали на установке [11], схема которой представлена на рис. 2. На пьезоэлектрическую пластинку, вырезанную из кристалла кварца, подается прямоугольный импульс напряжения длительностью 100 нс и амплитудой 400 В. Слой минерального масла ($\sim 200 \text{ нм}$) используется для улучшения акустического контакта между поверхностями кристалла и образца. На противоположной поверхности образца находится прижимной электрод из проводящей резины, подключенный через предусилитель к цифровому осциллографу. Образовавшийся в результате сокращения кристалла кварца прямоугольный акустический импульс через слой минерального масла передается в образец. Распространение акустической волны через объем образца вызывает его деформацию. В результате происходит перераспределение индуцированных зарядов на электродах, что, в свою очередь, приводит к появлению тока во внешней цепи. Зная механические свойства материала образца, можно пересчитать зафиксированные осциллографом зависимости напряжения от времени ($V = f(t)$) и зависимости диэлектрического смещения от толщины образца ($D = f(x)$). Методика такой обработки экспериментальных

результатов подробно представлена в работах [11, 12]. Экспериментальные данные были получены в Потсдамском университете (Германия) на установке [12], разработанной и собранной сотрудниками отдела физики конденсированного состояния под руководством профессора Раймунда Герхарда.

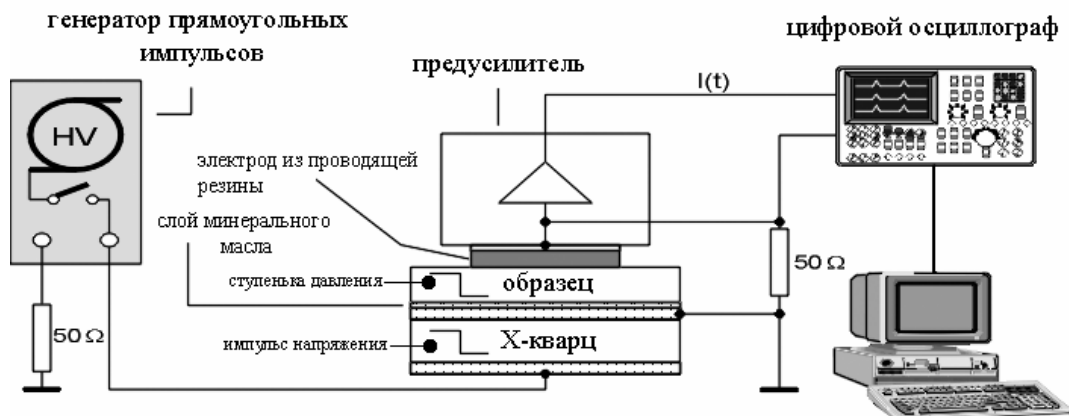


Рис. 2. Схема установки для зондирования пространственного распределения зарядов с помощью акустических импульсов (PPS — Piezoelectric Pressure Step)

На рис. 3 представлены экспериментальные результаты исследования ТСРПП исходных и модифицированных пленок ПТФЭ. Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что газофазная модификация поверхности ПТФЭ парами трихлорида фосфора приводит к значительному увеличению термостабильности электретного состояния. Полу-

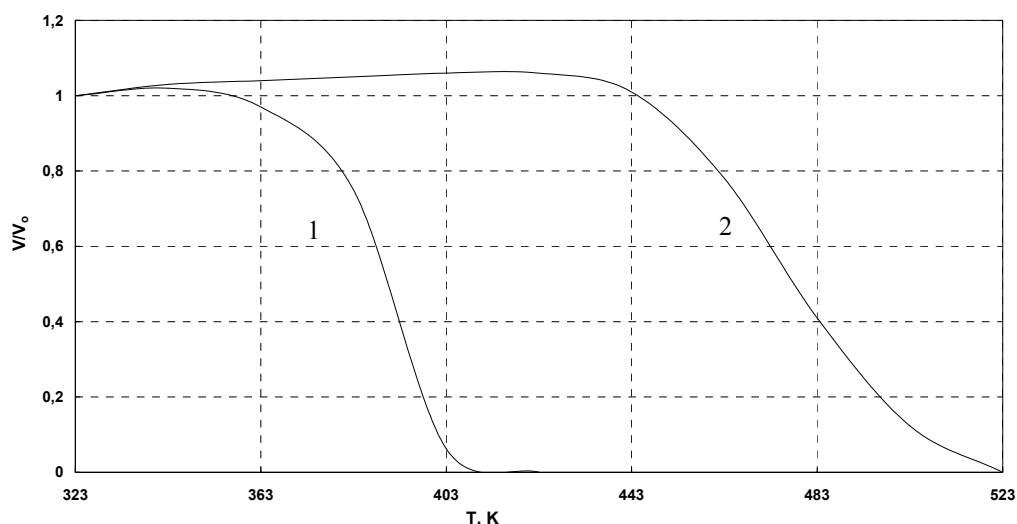


Рис. 3. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретов из пленок ПТФЭ: 1 — не модифицированные образцы; 2 — образцы, модифицированные парами трихлорида фосфора

ченные результаты можно интерпретировать следующим образом. Известно [1, 6, 7], что в неполярных фторполимерах релаксация положительного гомозаряда практически полностью лимитируется процессами активации заряда с поверхностных ловушек. В результате производная от сигнала ТСРПШ по температуре (после соответствующего преобразования шкал) фактически прямым образом отражает энергетический спектр этих ловушек. Поэтому обнаруженный эффект стабилизации заряда в результате обработки поверхности ПТФЭ следует связывать с формированием новых групп энергетически глубоких ловушек. Очевидно, роль последних выполняют низкоразмерные группировки, внедренные в поверхностный слой полимера.

Если последнее предположение соответствует действительности, то в ходе релаксации электретоного состояния центроид заряда должен оставаться преимущественно в приповерхностной области. Для проверки этого предположения были выполнены эксперименты по методу PPS. Соответствующие результаты представлены на рис. 4. Видно, что в немодифицированных образцах в ходе релаксации центроид заряда преимущественно остается в зоне первоначальной локализации, т. е. на поверхности образца. По мере увеличения температуры плотность заряда на поверхности уменьшается без заметного увеличения плотности заряда в объеме образца. Аналогичная ситуация реализуется и в модифицированных образцах (рис. 5). Однако в последнем случае релаксация пространственного распределения заряда происходит при более высоких температурах.

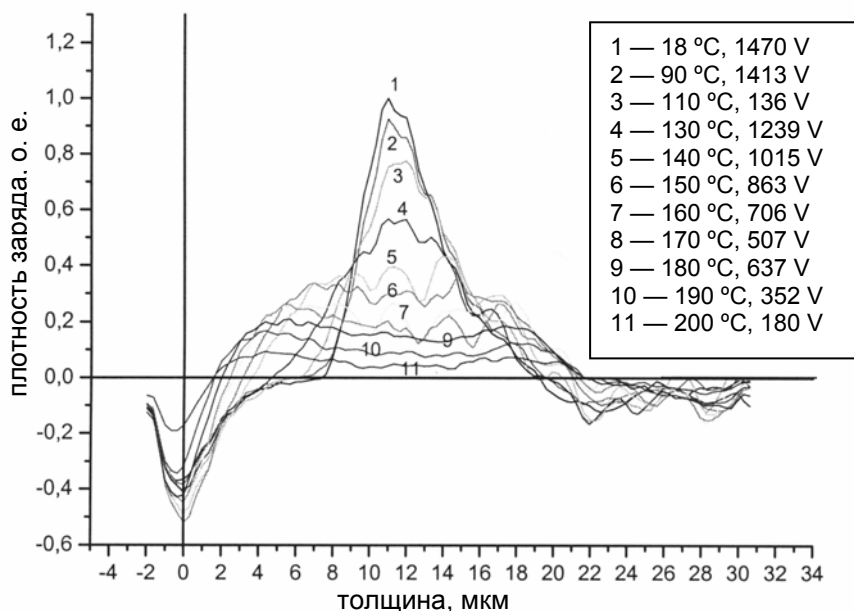


Рис. 4. Пространственное распределение заряда в электретах из немодифицированных пленок ПТФЭ

Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными ТСРПП, приведенными на рис. 3. Сдвиг кривой 2 (рис. 3) в область более высоких температур теперь можно с уверенностью связать с модификацией поверхности полимера, а не с процессами, развивающимися в его объеме.

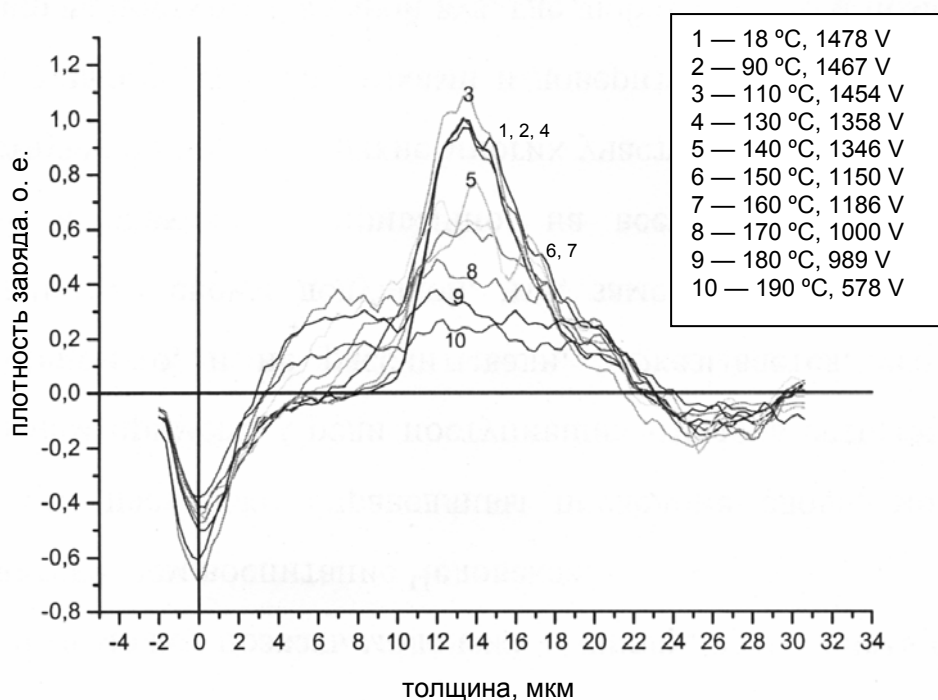


Рис. 5. Пространственное распределение заряда в электретах из пленок ПТФЭ, модифицированных парами трихлорида фосфора

Полученные результаты являются прямым подтверждением развиваемых нами представлений о решающей роли поверхностных ловушек в формировании и релаксации электретного состояния в неполярных полимерах с газозфазно-модифицированной поверхностью. В этих материалах химическая обработка поверхности приводит к формированию энергетически глубоких центров захвата электретного гомозаряда. При формировании электретного состояния в неполярных полимерах заряды накапливаются на этих поверхностных ловушках. В процессе релаксации происходит термическая активация носителей заряда с ловушек с последующим их дрейфом через толщину образца. Важно подчеркнуть, что на основе «прямой» диагностики пространственного распределения зарядов следует, что характер дрейфа в исследуемых неполярных полимерах таков, что характерное время дрейфа в объеме образца много меньше времени жизни в захваченном состоянии на поверхности.

Таким образом, механизм транспорта гомозаряда в неполярных полимерах с газозфазно-модифицированной поверхностью обусловлен процессами захвата и активации носителей поверхностными ловушками.

Итак, из всего сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Впервые методом прямой диагностики пространственного распределения заряда, экспериментально установлено, что транспортирование гомозаряда в электретах из неполярных полимерных пленок с газофазно-модифицированной поверхностью лимитируется темпом опустошения поверхностных ловушек.

2. При помощи метода PPS показано, что проводимость и захват зарядов в объеме не оказывают существенного влияния на электретные характеристики неполярных полимеров.

3. Стабильность электретного состояния в электретах из неполярных полимерных пленок с газофазно-модифицированной поверхностью определяется в основном природой поверхностных ловушек.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл: Монография. СПб., 2000.
2. Рычков А. А., Малыгин А. А., Трифонов С. А., Рычков Д. А. Влияние химического модифицирования поверхности политетрафторэтилена на его электретные свойства // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 2. С. 280–284.
3. Рычков А. А., Рычков Д. А., Трифонов С. А. Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2004. № 4(8). С. 122–134.
4. Рычков А. А., Гороховатский Ю. А., Рычков Д. А., Кузнецов А. Е. Электретный эффект в неполярных фторполимерах с фосфорсодержащими наноструктурами на поверхности // Материалы, технологии, инструменты. 2005. Т. 10. № 3. С. 74–78.
5. Рычков А. А., Гороховатский Ю. А., Рычков Д. А., Кузнецов А. Е. Электретные материалы на основе неполярных полимеров с поверхностными фосфорсодержащими наноструктурами // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 19–25.
6. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. М., 1983. С. 25–104.
7. Electrets / Third edition in two volumes. Vol. 2 / Edited by R. Gerhard-Multhaupt. Laplacian Press. Morgan Hill. California, 1999.
8. Dias C. J., Marat-Mendes J. N., Giacometti J. A. Effect of a Corona Discharge on the Charge Stability of Teflon FEP Negative Electrets // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1989. Vol. 22. P. 663–669.
9. Raposo M., Ribeiro P. A., Giacometti J. A., Bento M. A., Marat-Mendes J. N. Effect of the Corona Discharge in Different Atmospheres on the Thermally Stimulated Charge Injection // Proc. 7th Intern. Symp. Electrets (ISE-7). Berlin, 1991. P. 687–692.
10. Малыгин А. А. Технология молекулярного наплаивания и некоторые области ее применения // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
11. Eisenmenger W., Haardt M. Observation of charge compensated polarization zones in polyvinylidene fluoride (PVDF) by piezoelectric acoustic step-wave response. Solid State Comm. 41, 917 (1982).
12. Künstler W., Gerhard-Multhaupt R. Space-charge Profiles with High Densities in Uniform and Nonuniform Polymer Dielectrics // Annual Report, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (IEEE Service Center, Piscataway. New Jersey, USA 1997). 1997. P. 72–75.