

УДК 541.64:537.7

**НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ИОННЫЕ ИНЖЕКЦИОННЫЕ ТОКИ
В ДВУСЛОЙНОЙ ПЛЕНКЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
С ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ**

Галюков О. В., Борисова М. Э., Сажин Б. И.

Исследованы нестационарные токи в двуслойных пленках ПЭТФ с ПВДФ в интервале температур 130–200° и электрических полей 3·10⁶–2·10⁷ В/м. Установлен инжекционный характер переходных токов, при чем поставщиком носителей заряда является слой ПВДФ. Время пролета носителей в слое ПЭТФ подчиняется степенному закону $\tau_{\max} = A V^{-B}$, где $B=1,5 \pm 0,05$. Высказано предположение относительно ионной природы носителей заряда.

Многослойные полимерные пленки широко используют в различных областях техники, в том числе для электрической изоляции. Электрические свойства таких пленок изучены недостаточно, в частности мало сведений о процессах переноса и накопления зарядов на границе раздела полимеров различного строения. При определенных условиях граница раздела двух диэлектрических сред может стать проницаемой для перехода (инжекции) носителей заряда из одной среды в другую. Так, в работе [1] при введении в диэлектрическую жидкость, контактирующую с полимерной пленкой, раствора электролита и при наложении электрического поля наблюдали инжекцию ионов с характерным максимумом на зависимости тока от времени. В работе [2] показана принципиальная возможность инжекции ионов Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cl⁻ в пленки ПВДФ из твердых солей NaCl, CaCl₂ и т. п., а в работе [3] показана возможность инжекции ионов из твердых электролитов и измерены переходные токи инжекции. Известно использование в качестве ионных эмиттеров полимерных катионообменных мембран. С помощью инжекционных токов в полимерных диэлектриках можно определять такие важные параметры, как подвижность носителей заряда, их концентрацию и энергетические параметры центров захвата (ловушек) носителей заряда.

В настоящей работе исследовали переходные токи, динамические вольт-амперные характеристики и токи термостимулированной деполяризации в двуслойной пленке ПЭТФ – ПВДФ.

Использовали конденсаторную промышленную пленку ПЭТФ марки ПЭТ-КЭ толщиной 6, 10 и 20 мкм и пленку ПВДФ α -формы марки Ф-2МЭ разных толщин (30–140 мкм). Образцы пленок ПЭТФ закрепляли между металлическими кольцами с внутренним диаметром 25 мм, в центре размещали образцы ПВДФ в виде дисков диаметром 16 мм. Электроды из отожженной алюминиевой фольги плотно притирали к поверхности двуслойного образца и прижимали с усилием >20 кПа.

Измерения переходных токов и вольт-амперных характеристик вели в интервале 130–200° и электрических полей 3·10⁶–2·10⁷ В/м. Точность поддержания температуры на заданном уровне была не хуже 0,1°. Подъем напряжения на образце при измерениях вольт-амперных характеристик проводили со скоростью 40 мВ/с. Подъем температуры в измерениях токов деполяризации проводили со скоростью 2 град/мин.

При подаче на структуру Al – ПВДФ – ПЭТФ – Al ступеньки напряжения во внешней цепи устанавливается ток, по величине значительно превышающий его значение в отдельно взятой пленке ПЭТФ той же толщины и в тех же условиях измерения (учитывая более высокую (на 2–3 порядка) проводимость пленки ПВДФ, при оценке напряженности электрического поля в образце структуры ПВДФ – ПЭТФ задавались

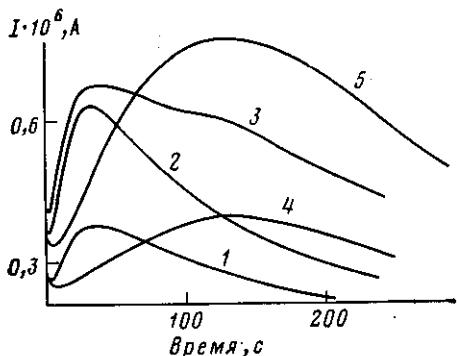


Рис. 1

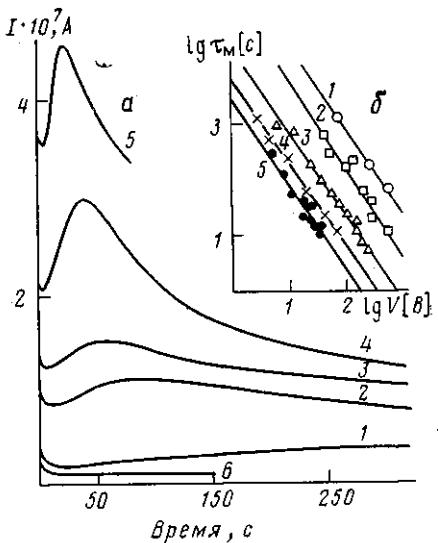


Рис. 2

Рис. 1. Кривые изотермического переходного тока в структуре (-) Al – ПВДФ – ПЭТФ – Al при толщинах слоя ПЭТФ 10 (1–3) или 20 мкм (4, 5) и толщине слоя ПВДФ 35 (1), 70 (2, 4) или 140 мкм (3, 5). $E=5 \cdot 10^6$ В/м; 160°

Рис. 2. Кривые изотермического переходного тока в структуре (-) Al – ПВДФ – ПЭТФ – Al. а: $T=150^\circ$; напряжение 12,5 (1), 35 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 В (5). б: $T=130$ (1), 140 (2), 150 (3), 160 (4) и 170° (5); б – ток в отдельно взятой пленке ПЭТФ (6 мкм, 150°, 70 В). Толщина слоя ПВДФ 35, ПЭТФ 6 мкм

только толщиной пленки ПЭТФ). Кроме того, на временных зависимостях переходного тока наблюдаются максимумы, величина и положение которых зависят от температуры, приложенного напряжения и от толщины пленки ПЭТФ и не зависят от толщины пленки ПВДФ (рис. 1). В то же время ток в максимуме с увеличением толщины пленки ПВДФ растет. Появление максимумов на кривых переходного тока в структуре ПЭТФ – ПВДФ характерно для обеих полярностей приложенного напряжения, однако в случае отрицательного потенциала на стороне ПВДФ время появления максимумов на 1–1,5 порядка меньше, чем при напряжении противоположной полярности.

Характер наблюдаемых зависимостей свидетельствует об инжеекции носителей заряда из пленки ПВДФ в пленку ПЭТФ. Наиболее вероятна при температурах выше максимальной температуры стеклования полимерной пары инжеекция ионов фтора F^- и протонов H^+ , существование которых в пленке ПВДФ отмечается в работах [4, 5]. В отличие от обычной инжеекции из электродов, в данном случае поставщиком носителей заряда является пленка ПВДФ. Концентрация носителей в пленке ПВДФ ограничена, этим объясняется монотонный спад тока со временем после прохождения максимума.

В сериях с разными значениями приложенного напряжения зависимость $\lg \tau_{\max} = f(\lg V)$ при постоянной температуре линейна (рис. 2). Эмпирическое выражение зависимости $\tau_{\max} = f(V)$ в этом случае может быть представлено в виде $\tau_{\max} = AV^{-B}$, где в исследованном интервале температур $B=1,5-0,05$. Интерпретируя токи в системе ПВДФ – ПЭТФ как инжекционные и применяя к ним теорию инжекционных токов [1], выражение для τ_{\max} можно привести к известному выражению для времени пролета носителей заряда через толщину диэлектрика $\tau_{\max} = -0,787L^2/\mu V$, если при этом предположить, что подвижность инжектированных носителей зависит от приложенного напряжения по степенному закону ($\mu^* = CV^{0.5}$).

Ионная инжеекция в системе ПВДФ – ПЭТФ проявляется также и при измерениях вольт-амперных характеристик [6]. Положения максимумов

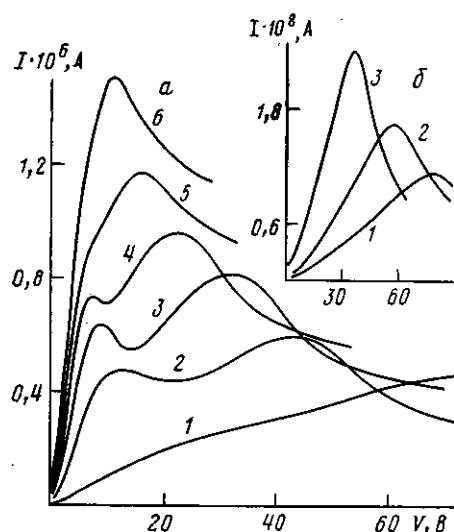


Рис. 3

Рис. 3. Динамические вольт-амперные характеристики в структурах Al – ПВДФ – ПЭТФ – ПВДФ – Al (а) и Al – ПЭТФ – Al (б) при 150 (1), 160 (2), 170 (3), 180 (4), 190 (5) и 200° (6). Толщина слоя ПВДФ 35, ПЭТФ 6 мкм

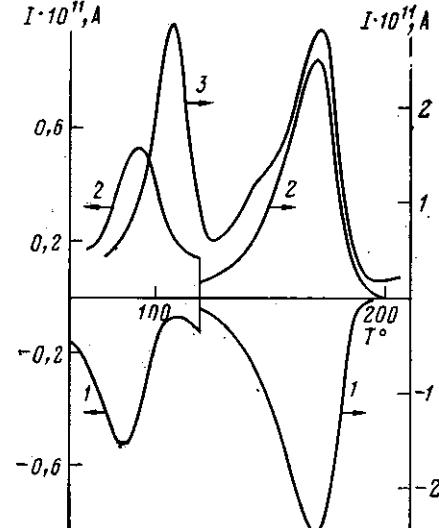


Рис. 4

Рис. 4. Токи термостимулированной деполяризации в структурах Al – ПВДФ – ПЭТФ – ПТФЭ – Al (1, 2) и Al – ПЭТФ – ПТФЭ – Al (3). Толщина слоя ПВДФ 35, ПЭТФ 10 и ПТФЭ 20 мкм. Значения $T_p = 170$ (1, 2) и 200° (3); $V_p = 300$ (1) и -300 В (2, 3); $\tau_p = 40$ (1, 2) и 15 мин (3)

на кривых в «прямом» (условно, минус на ПВДФ) направлении V_{\max}^{pr} и обратном V_{\max}^{obr} существенно различаются ($V_{\max}^{pr} \ll V_{\max}^{obr}$). На рис. 3, б приведены характеристики, измеренные на образцах пленки ПЭТФ, предварительно выдержаных при 190° под напряжением -100 В в течение 30 с. При циклических измерениях в симметричной структуре ПВДФ – ПЭТФ – ПВДФ кривые прямого и обратного хода подобны и на них четко выделяются два максимума ($V_{\max 1}$ и $V_{\max 2}$). Нет сомнений, что их появление связано с переносом носителей заряда разной природы, различающихся содержанием в диэлектрике и подвижностью. По данным, полученным из измерений переходных токов τ_{\max} и вольтамперных характеристик V_{\max} , оценены значения подвижности носителей с помощью соотношений

$$\kappa = 2L^2\beta/V_{\max}^2 [6] \text{ и } \kappa^* = L^2/V\tau_{\max}$$

При этом были получены следующие результаты:

T	150	160	170	180
$\kappa/\kappa^* \cdot 10^{13}$, м ² /В·с	0,07/0,06	0,24/0,16	0,36/0,32	0,59/-

Подтверждением внедрения ионов из пленки ПВДФ в ПЭТФ является также отсутствие максимума на кривой переходного тока и снижение уровня тока при вторичном использовании пленки ПВДФ со свежим образцом пленки ПЭТФ при той же полярности приложенного напряжения.

Внедрение подвижных ионов в пленку ПЭТФ приводит к увеличению эффективной проводимости пленки и сказывается на ее способности удерживать накопленный заряд. Об этом свидетельствуют изменения в спектре токов термостимулированной деполяризации в структуре ПВДФ – ПЭТФ, наблюдаемые после выдержки ее под напряжением при $T > T_c$ пэтф (80°).

На рис. 4 приведены результаты измерений токов деполяризации в структуре ПВДФ – ПЭТФ с прокладкой из пленки ПТФЭ (Ф-4, 20 мкм)

между электродом и пленкой ПЭТФ. Здесь же для сравнения приведен спектр токов деполяризации в пленке ПЭТФ с прокладкой из пленки Ф-4. Существенные различия в спектрах наблюдаются в области 80–120°. Пик при 107°, устойчиво наблюдаемый в структуре ПЭТФ – Ф-4, при наличии пленки ПВДФ смещается в область более низких температур и тем сильнее, чем выше T_p , V_p и τ_p . Так как с увеличением T_p , V_p и τ_p должно возрастать количество внедренных в пленку ПЭТФ подвижных носителей, наблюдаемый сдвиг максимума может служить дополнительным подтверждением ионной инжекции из пленки ПВДФ в пленку ПЭТФ.

Определенную роль в процессе инжекции в системе (–) ПВДФ – ПЭТФ играют, по-видимому, собственные заряженные примеси в ПЭТФ. Об их присутствии свидетельствуют максимумы на вольт-амперных характеристиках (рис. 3, б). После измерения ионных инжекционных токов в паре ПЭТФ – ПВДФ и удаления пленки ПВДФ максимум на кривой для пленки ПЭТФ заметно снижается и смещается в область меньших напряжений. По-видимому, ионы F^- , проникая в пленку ПЭТФ, частично вступают в реакции с ионами примесей, электрически их нейтрализуют (захватываются на ловушках). Понятно, что взаимная нейтрализация примесей предполагает разные знаки ионов, участвующих в процессе переноса.

Таким образом, установлен факт ионной инжекции через границу раздела двух диэлектриков ПВДФ и ПЭТФ, протекающей на разных уровнях тока в зависимости от полярности приложенного напряжения. В отношении ПВДФ уход ионов примеси или продуктов электролиза в соседний диэлектрик сродни эффекту электроочистки. Одновременно осуществляется нейтрализация заряженной примеси (ионов) в объеме ПЭТФ. В итоге в целом система становится чище и электрически однороднее. Принципиальная возможность контролируемой ионной инжекции из ПВДФ в другие диэлектрики может быть использована для изучения пленочных диэлектриков и их дефектоскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- Сажин Б. И., Шуваев В. П., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2393.
- Osaki S., Ishida I. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 4. P. 801.
- Nakamura K., Kakutani J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1976. V. 14. № 2. P. 91.
- Vandorpe M., Felix C., Maitrot M., Ongavo R. // J. Phys. Appl. Phys. 1985. V. 18. № 7. P. 1385.
- Bihler E., Holdik K., Eisenmenger W. // Proc. 2 Intern. Conf. Conduct. and Breakdown Solid Dielec. N. Y., 1986. P. 325.
- Miyairi K., Jeda M. // Japan J. Appl. Phys. 1980. V. 19. № 6. P. 1067.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
22.IX.1987

NONSTATIONARY IONIC INJECTION CURRENTS IN THE BILAYER FILM OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WITH POLYVINYLDENE FLUORIDE

Galyukov O. V., Borisova M. E., Sazhin B. I.

Summary

Nonstationary currents in bilayer PETP – PVDF films have been studied in the 130–200° temperature range and (3–20)·10⁶ V/m electrical fields range. The transitional currents are shown to have the injection character, the carrier source being the PVDF layer. The transit time of carriers in the PETP layer obeys the degree power law $\tau_M = A V^{-B}$, where $B = 1.5 \pm 0.05$. The ionic nature of charge carriers is assumed.