

IX. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ И ГЕОМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Зависимость заряда электретов от атмосферного давления

Электрет создает сильное электрическое поле в окружающем его пространстве. Максимальная величина этого поля $E = 4\lambda\sigma$ (см. гл. X, п. 1).

Подсчитаем величину поля E в практической системе единиц, если поверхностная плотность заряда электрета σ равна $2,92 \cdot 10^{-9}$ Кл/см²:

$$E = k\sigma = 1,13 \cdot 10^{13} \text{ В} \cdot \text{см/Кл} \cdot 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2 = 33 \text{ кВ/см.}$$

Здесь k — коэффициент пересчета единиц, равный $1,13 \cdot 10^{13}$ В·см/Кл.

Известно, что в однородном электрическом поле, например между двумя металлическими шарами большого диаметра, воздух пробивается при напряженности поля $E_{\text{пр}} = 33 \text{ кВ/см}$. С другой стороны, напряжение, прикладываемое к электродам при пробое газа, является функцией от произведения атмосферного давления p на расстояние l между электродами:

$$V_{\text{пр}} = f(pl) \text{ — закон Пашена.}$$

Таким образом, при неизменном расстоянии между электродами напряжение и напряженность пробивного поля $E_{\text{пр}}$ зависят от атмосферного давления. При уменьшении давления $E_{\text{пр}}$ уменьшается, переходит через минимум, а затем начинает увеличиваться. Положение точки минимума определяется расстоянием между электродами.

Мы видим, что если плотность поверхностного заряда электрета будет больше $2,92 \cdot 10^{-9}$ Кл/см², то максимальная напряженность его поля E будет больше 33 кВ/см, т. е. больше $E_{\text{пр}}$ при нормальном атмосферном давлении. В том месте, где $E > E_{\text{пр}}$ (а поле свободного электрета различно в разных местах пространства), произойдет пробой, т. е. проскочит искра, и заряд электрета уменьшится. Пробой будут происходить до тех пор, пока заряд электрета не станет меньше $2,92 \cdot 10^{-9}$ Кл/см², а его поле меньше 33 кВ/см.

При изменении атмосферного давления $E_{\text{пр}}$ меняется, в соответствии с этим будет меняться и заряд электрета.

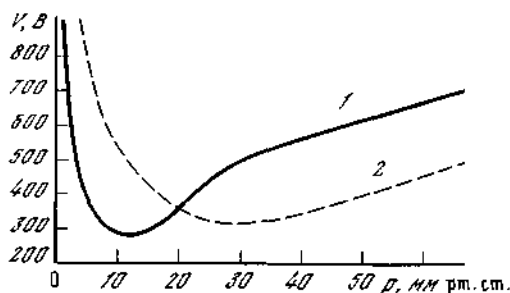


Рис. 46. Зависимость напряжения между поверхностью электрета и электродом (сплошная кривая) и напряжения пробивного поля воздуха (пунктирная кривая) ($t = 0,15$ м.к) от атмосферного давления (по Губкину и Сергисенко, 1958)

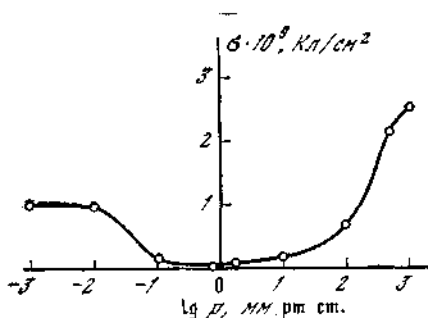


Рис. 47. Зависимость заряда электретов из карнаубского воска от атмосферного давления (по Уайлду и Старнатуану, 1957)

Из изложенного видно, что максимальный заряд электрета не может быть больше $E_{пр}/k$. Следовательно, заряд электрета определяется величиной атмосферного давления.

На рис. 46 приведена кривая зависимости заряда электретов от атмосферного давления, построенная по экспериментальным данным. На оси ординат мы отложили не значение заряда электрета σ , а пропорциональную ему величину — напряжение в зазоре электрет—электрод. Это сделано для того, чтобы удобнее было сравнивать результаты, полученные при исследовании электретов, с данными по пробое воздуха.

Как видно из рисунка, имеется корреляция между величиной заряда электрета, который определяет поле в зазоре, и напряженностью поля пробоя воздуха $E_{пр}$. Ход обеих кривых одинаков. Правда, их минимумы несколько смещены относительно друг друга. По-видимому,

это связано с различными условиями, которые наблюдают-ся при пробое газа в промежутке электрет—электрод и между металлическими электродами в однородном поле.

На рис. 47 представлена кривая зависимости заряда восковых электретов от логарифма давления. Электреты имели гомозаряд. Здесь цифры на оси ординат указывают показатель степени у 10. Так, цифра +3 соответствует $10^3 = 1000$ мм рт. ст., цифра —3 соответствует 10^{-3} мм рт. ст. и т. д. Аналогичную зависимость имеет $E_{\text{пр}}$ воздуха.

Вопрос о механизме данного явления еще не совсем ясен. Высказанное выше предположение о том, что при понижении атмосферного давления уменьшается пробивная прочность воздуха и у поверхности электрета возникают локальные пробои воздуха, не объясняет все стороны явления. Действительно, образовавшиеся при пробое электроны и ионы могут лишь экранировать заряд электрета, тем самым уменьшая его. Однако при дальнейшем уменьшении атмосферного давления заряд электрета начинает возрастать. Поэтому сейчас считают, что возрастание заряда электрета при уменьшении атмосферного давления связано с десорбцией ионов, осевших на поверхности, т. е. отрывом ионов с поверхности и уходом в окружающее пространство, где их концентрация при понижении давления уменьшается. Уход ионов, экранирующих заряд электрета, ведет к его возрастанию.

2. Влияние радиоактивного облучения на свойства электретов

Под действием сильного электрического поля в пространстве, окружающем электрет, будет наблюдаться перемещение свободных ионов, находящихся в воздухе, к поверхности электрета (рис. 48).

В обычных условиях в 1 см^3 воздуха образуется примерно только 4 иона в 1 секунду. Поэтому проводимость воздуха крайне мала, и никакого экранирующего заряда у электретов образовываться не будет. При облучении электрета α -, β - или γ -лучами проводимость воздуха резко возрастает. Вследствие этого на поверхности электрета создается экранирующий слой зарядов, который может полностью заэкранировать заряд электрета. Таким образом, при облучении заряд электрета уменьшается. Чем сильнее радиация, тем меньше заряд электрета.

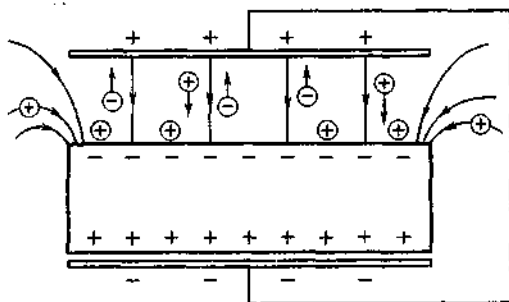


Рис. 48. Схема, поясняющая образование экранирующего заряда на поверхности электрета

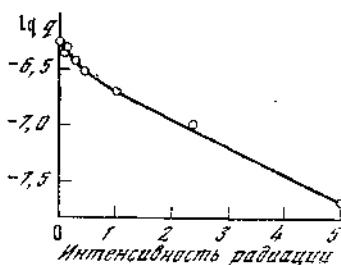


Рис. 49. Зависимость величины остаточной поляризации (гетерозаряда) от дозы облучения γ -лучами у электретов из карнаубского воска (по Гроссу и Морису, 1962)

Проникающая радиация может воздействовать и на материал электрета, изменяя его диэлектрические свойства, например увеличивая электропроводность. Кроме этого, она может нарушать объемное распределение заряда у электрета. Все это приведет к тому, что свойства электрета изменятся.

Гросс и Морис (1962), облучая γ -лучами, которые испускает изотоп кобальта (Co^{60}), электреты из карнаубского воска, наблюдали уменьшение «внутренней» остаточной поляризации. Доза облучения менялась от 0 до 15 мкР (микрорентген). Остаточная поляризация (гетерозаряд) измерялась после облучения электрета методом термодеполяризации. Было обнаружено, что с ростом интенсивности облучения величина гетерозаряда уменьшается (рис. 49). В этом случае γ -лучи пронизывают весь электрет. Механизм уменьшения остаточной поляризации остается неясным.

3. Влияние влажности на поведение заряда электретов

Влажность окружающего электрет газа также влияет на величину его заряда. Известно, что при малой влажности воздуха влага располагается на поверхности диэлектриков в виде отдельных капелек. При относительной влажности 50—60% она уже может покрывать отдельные большие участки поверхности, а при большой влажности — всю

Рис. 50. Экранирование зарядов электрета ионами водной пленки



поверхность диэлектрика. Это характерно для всех материалов. Правда, для гидрофильных³ веществ это произойдет при несколько меньшей влажности, а для гидрофобных — при большей.

Влага, покрывая поверхность электрета, экранирует его заряд, так как вода содержит достаточное количество ионов разных знаков, которые в поле электрета способны разделяться. Здесь происходит все точно так же, как и при обертывании электрета металлической фольгой (рис. 50).

Чем выше влажность окружающего электрет воздуха, тем большую площадь его поверхности покрывает вода и тем меньше измеряемый заряд электрета. Высушивая электрет, мы уничтожаем пленку влаги, и электрет снова приобретает свой первоначальный заряд.

Экспериментально наблюдаемая зависимость заряда керамических электретов от относительной влажности воздуха представлена на рис. 51. Здесь на оси абсцисс отложено время, а на оси ординат σ . Опыт проводился следующим образом. Электрет помещался в эксикатор с определенной влажностью, которая задавалась с помощью набора определенных химических веществ. Известно, что трехфазная система вода—воздух—химическое вещество (например, NaCl, KCl, LiCl и др.) создает в закрытом объ-

³ Гидрофильные материалы характеризуются тем, что отдельная капелька воды на их поверхности расплывается. У гидрофобных материалов капелька воды сохраняет свою форму.

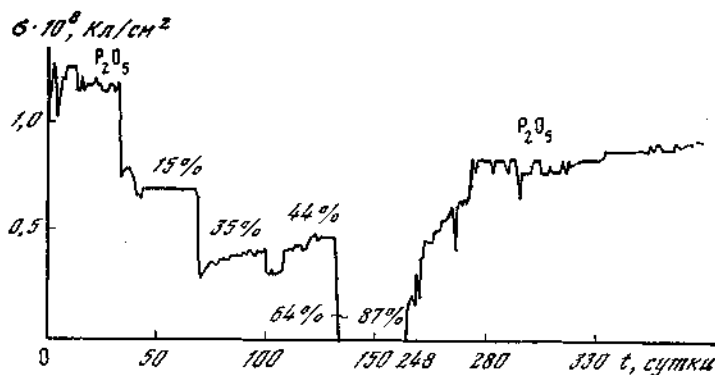


Рис. 51. Зависимость заряда от времени при скачкообразно изменяющейся влажности для электретов из титаната кальция (по Губкину и Сергиенко, 1960)

еме определенную влажность. Электрет находился при заданной влажности в течение месяца и более, при этом измерялся его заряд. Затем влажность изменялась и измерение повторялось. В начале опыта электрет находился при влажности, близкой к нулевой (над осушителем пентаксидом, P_2O_5), после этого влажность увеличивалась до тех пор, пока заряд электрета не становился таким малым, что его невозможно было измерить, затем электрет снова высушивался.

Мы видим, что заряд электрета с увеличением относительной влажности воздуха резко убывает. При влажности воздуха свыше 60% заряд электрета становится незначительным.

Надо заметить, что это происходит не сразу, заряд электрета не мгновенно принимает определенную величину, характерную для данной влажности, а постепенно. Обратный процесс, т. е. увеличение заряда при уменьшении влажности, протекает еще более медленно. Если при увеличении влажности заряд устанавливается за несколько минут, то при уменьшении влажности для этого требуются часы.

Покажем, как изменяется заряд электретов из $CaTiO_3$ (рис. 52, а) и полиметилметакрилата (сокращенно ПММА, рис. 52, б) со временем, если они хранятся при определенной влажности (25, 50 и 80%).

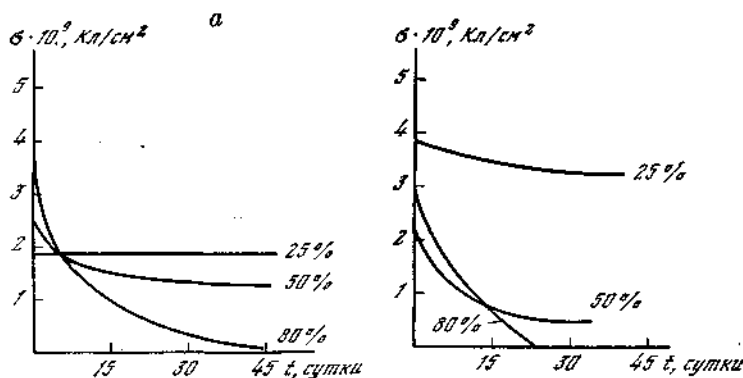


Рис. 52. Зависимость заряда от времени при различной постоянной влажности для электретов из титаната кальция (а) и полиметилметакрилата (б) (по Губкину, Поповой и др., 1972)

Как видно, при влажности 25 и 50% заряд электрета быстро стабилизируется и затем не меняется. При этом при влажности 25% величина заряда выше, чем при влажности 50%. При влажности 80% заряд электрета спадает до нуля за 45 суток у электретов из CaTiO_3 и за 20 суток у электретов из ПММА.

4. Влияние температуры окружающей среды на свойства электретов

Электреты очень чувствительны к изменениям температуры. Это связано с тем обстоятельством, что остаточная поляризация и свободные заряды, которые имеются в электретах, при нагревании разрушаются. Тепловое движение освобождает диполи и заряженные частицы из захвативших их при поляризации ловушек.

Кроме того, при нагревании резко увеличивается проводимость диэлектриков, что облегчает нейтрализацию связанных зарядов. Однако предсказать температурную зависимость поверхностной плотности заряда σ , являющуюся алгебраической суммой поляризационных и свободных зарядов, не так просто.

В настоящее время почти нет работ, где бы подробно исследовалась зависимость σ от температуры. Попытка провести такого рода эксперименты сделана автором этой книги с сотрудниками (1972) [28]. На рис. 53

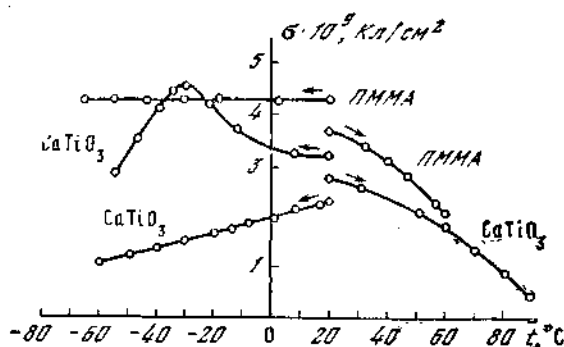


Рис. 53. Зависимость заряда электретов из титаната кальция и полиметилметакрилата от температуры (по Губинну, Поповой и др., 1972)

приведены некоторые данные о температурной зависимости σ для электретов из CaTiO_3 и ПММА. Электреты нагревались или охлаждались (указано стрелками) со скоростью от 10 до 30 град/час. При нагревании до 100° С электретный заряд уменьшался. При охлаждении электретов из ПММА до -60° С их заряд почти не изменялся, а у электретов из CaTiO_3 наблюдалось либо небольшое уменьшение заряда, либо увеличение с последующим уменьшением.

После быстрого нагрева (150—230 град/час) электретов из CaTiO_3 до высоких температур (150—230° С) с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры их заряд увеличивается в 2—3 раза.

5. Влияние ультразвуковых колебаний, переменного электрического поля, инфракрасного облучения на свойства электретов

Ультразвуковые колебания. В литературе (Гутман, 1948) есть указания, что процесс разрушения электретного состояния ускоряется при облучении электретов ультразвуком частотой около 700 кГц и большой интенсивности [46]. Есть также ссылки на то, что вибрации сокращают время жизни электретов. Подробных исследований в этой области не проводилось. Можно, однако, предположить по аналогии с постоянными магнитами, что механические вибрации и ультразвуковые колебания будут ускорять процесс раз-

рушения остаточной поляризации, снижая тем самым время существования электрета.

Переменное электрическое поле. Еще в 1936 г. в опытах Гретцингера было показано, что при воздействии высокочастотного электрического поля ($6 \cdot 10^7$ Гц) скорость термодеполяризации и величина тока термодеполяризации у электретов из пчелиного воска возрастает. Причина этого явления остается невыясненной. По-видимому, здесь, как и в случае ультразвуковых колебаний или вибраций, переменное поле «раскачивает диполи», облегчая процесс их дезориентации.

Но если высказать разумное предположение, что поляризация и деполяризация электретов — взаимнообратные процессы, то переменное поле, воздействующее на диэлектрик до поляризации или в процессе формирования электрета, будет влиять на его последующие свойства. Ф. И. Половиков (1957—1959) подвергал диэлектрики (парафин, нафталин, серу, плексиглас и эбонит) до их поляризации воздействию переменного электрического поля разной частоты (50, $6 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^7$, $6 \cdot 10^8$ Гц). После обработки переменным полем при комнатной или повышенной температуре образцы поляризовались обычным способом.

В результате этих опытов было обнаружено, что последовательное применение переменного и постоянного электрических полей приводит к более устойчивому поляризационному заряду электретов. При поляризации неполярных диэлектриков (парафин, нафталин, сера) с предварительной обработкой переменным полем наблюдается необычное обращение знака заряда в направлении от гомо- к гетерозаряду. У полярных диэлектриков (плексиглас, эбонит) при поляризации с применением переменного поля обращения знака заряда не происходит. Никакого объяснения этим явлениям еще не дано.

Инфракрасное облучение. Облучение инфракрасным светом образцов из нафталина до поляризации электрическим полем или во время поляризации вызывает изменение их электретных свойств. Ф. И. Половиков (1963) установил, что у облученных электретов из нафталина сразу же после поляризации наблюдается гетерозаряд, тогда как без облучения — гомозаряд; облучение ускоряет переход от гетеро- к гомозаряду.

6. Влияние геометрии образцов на свойства электретов

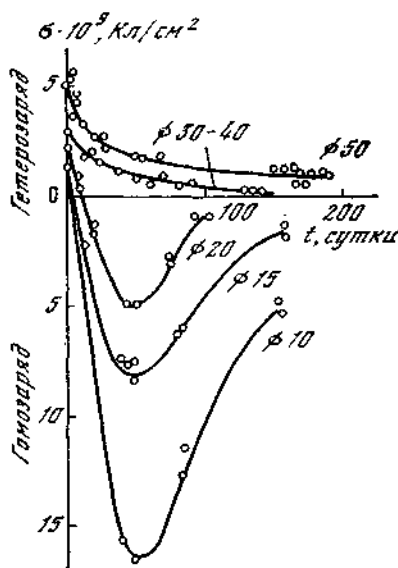
В последнее время в связи с практическим применением стали интересоваться электретами, имеющими самые различные размеры и форму. Для практических целей весьма часто нужны электреты малых размеров. Возникает вопрос, актуальность которого очевидна: зависит ли величина заряда и время жизни электретов от геометрии образцов (формы и размеров) и если зависит, то каким образом?

Первые сведения по этому вопросу относятся к 1954 г. Яманака впервые указал, что электреты из карнаубского воска разной толщины имеют различные свойства. А. Н. Губкин и Г. И. Сканави (1958) показали, что при поляризации керамических электретов толщиной от 1 до 10 мм в поле с одной и той же напряженностью получаются электреты с почти одинаковой σ . Кханна (1967) исследовал тонкие образцы (от 0,1 до 11 мм) из смеси карнаубского и пчелиного восков. Было показано, что с уменьшением толщины первоначальный гетерозаряд увеличивается, а максимальное значение гомозаряда уменьшается. В. А. Седин и Г. П. Яровой (1968) изучали электреты из смеси пчелиного воска с канифолью и шеллаком и из стеатитовой керамики. Образцы имели одинаковую толщину (1 мм) и различные диаметры (от 5 до 35 мм). Было показано, что с уменьшением диаметра электретов уменьшается время их жизни. В работе М. М. Новак (1971) обнаружено, что время жизни электретов сложной формы (конусы, «ножи» и т. д.) меньше, чем электретов простой формы в виде плоских дисков.

Приведем график зависимости σ от времени для электретов из полиметилметакрилата одной толщины (5 мм) и различных диаметров (рис. 54). Из рисунка следует, что по мере увеличения диаметра дисков меняется сам ход зависимости σ от времени. Если у электретов большого диаметра (30—50 мм) сразу после поляризации образуется гетерозаряд, медленно спадающий со временем, то у электретов малого диаметра (10—20 мм) наблюдается обращение знака заряда.

Причины указанных закономерностей еще полностью не выяснены. Можно только предположить, что с уменьшением размеров образцов или с усложнением их форм большую роль начинает играть внешнее поле электрета и те

Рис. 54. Временные зависимости заряда электретов из полиметилметакрилата толщиной 5 мм и различных диаметров (по Губкину, Мовак и др., 1972)



поверхностные токи, которые оно вызывает. А так как поверхностная проводимость диэлектриков значительно выше объемной, то это обстоятельство может уменьшить время существования электретного состояния.

Есть и другая причина, вызывающая указанные выше закономерности. Известно, что величина поляризации зависит от формы диэлектрика. Она максимальна в случае очень тонких плоских дисков и уменьшается с ростом толщины диска. В пределе, когда образец диэлектрика вырождается в очень длинный цилиндр, поляризация стремится к нулю. В то же время именно «внутренняя» остаточная поляризация образует гетерозаряд. Таким образом, у толстых образцов малого диаметра гетерозаряд мал, у них преобладает гомозаряд и время их жизни меньше, чем у тонких электретов.

Х. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Электрическое поле свободного электрета

Рассмотрим электрет, находящийся вдали от металлических тел, которые могут благодаря явлению индукции нарушить конфигурацию его естественного электрического поля. Такой электрет образует электрическое поле, силовые линии которого изображены на рис. 55.

Заметим, что электрет бесконечно больших размеров никакого электрического поля вокруг себя создать не может. Это ясно из рис. 56, где дано схематическое изображение двух разноименно заряженных плоскостей, каждая из которых создает вокруг себя электрическое поле напряженности $E = 2\pi |\sigma|$, где $|\sigma|$ — абсолютная величина плотности зарядов положительно и отрицательно заряженной пластины. Электрические поля каждой пластины равны по абсолютной величине и имеют одинаковое направление в пространстве между плоскостями и прямо противоположное в пространстве вне плоскостей.

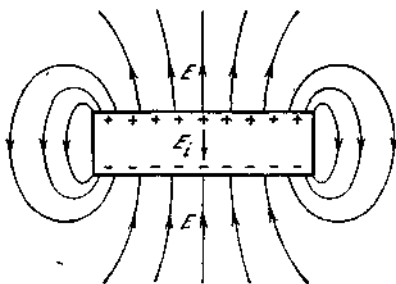


Рис. 55. Электрическое поле «свободного» электрета

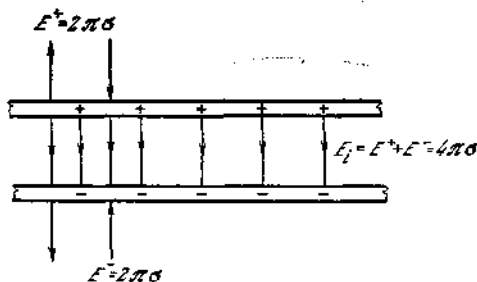


Рис. 56. Электрические поля двух разноименно заряженных плоскостей бесконечно больших размеров:

E^+ — электрическое поле положительно заряженной плоскости, E^- — электрическое поле отрицательно заряженной плоскости

Таким образом, электрические поля между плоскостями складываются, т. е. результирующее поле $E_i = 4\pi\sigma$, а вне плоскостей вычитаются, так что поле вне плоскостей отсутствует, $E = 0$.

Бесконечно протяженный электрет аналогичен в этом отношении двум рассмотренным выше заряженным плоскостям, пространство между которыми заполнено диэлектриком, диэлектрическая проницаемость которого ϵ равна диэлектрической проницаемости материала электрета. Следовательно, в случае электрета

$$E_i = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}, \quad (10.1)$$

так как в присутствии диэлектрика поле уменьшается в ϵ раз.

Если же электрет имеет конечные размеры, как это обычно и бывает, то он способен создавать вокруг себя постоянное электрическое поле. Величина этого поля весьма различна. У краев электрета напряженность поля значительно больше, чем в области центра. При удалении от поверхностей электрета интенсивность поля резко убывает (рис. 55). Однако вблизи поверхности она может быть достаточно большой.

2. Электрическое поле закороченного электрета

Рассмотрим другой крайний случай. Пусть электрет имеет бесконечно большие размеры и находится между двумя металлическими электродами, соединенными между собой проводником. Такой электрет по аналогии со случаем постоянных магнитов называется закороченным.

Допустим, что между поверхностью электрета и одним из электродов (или двумя сразу) имеется воздушный зазор (зазор может быть заполнен и другим газом, а также жидкостью).

Казалось бы, что в воздушном зазоре, расположенном вне электрета, не будет наблюдаться электрического поля. Однако это неверно. Поле вне электрета есть, и это связано с тем обстоятельством, что металлические электроды соединены между собой проводником, т. е. имеют одинаковый потенциал. В этом случае уже нельзя рассматривать, как мы это делали раньше, изолированно две бесконечно большие заряженные плоскости, а надо иметь дело со всей

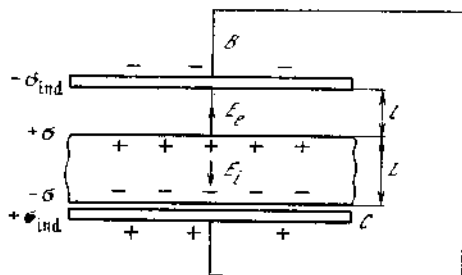


Рис. 57. Схема закороченного диэлектрика бесконечно больших размеров:

B и C — металлические электроды, L — толщина диэлектрика, l — величина зазора между электродом B и поверхностью диэлектрика

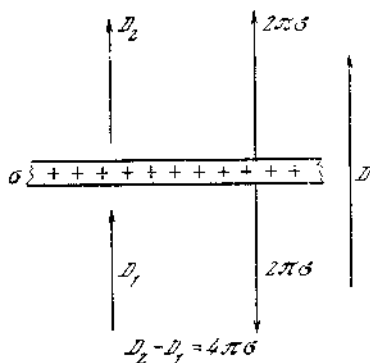


Рис. 58. Изменение нормальной составляющей вектора индукции при переходе через заряженную плоскость бесконечно больших размеров

системой плоскостей и электродов как с единым целым. Схема закороченного диэлектрика изображена на рис. 57.

Вывод основных формул. Займемся теперь выводом формул для напряженностей полей в зазоре диэлектрик — электроды E_e и внутри диэлектрика E_i . Для простоты предположим, что один из электродов, например B , расположен на некотором расстоянии l от одной из поверхностей диэлектрика, а другой — C плотно прижат к противоположной поверхности, т. е. второй зазор отсутствует (рис. 57). Рассмотрим положительно заряженную поверхность диэлектрика с плотностью поверхностного заряда σ . Будем считать, что эта поверхность представляет собой однородно заряженную плоскость наподобие тех, которые рассматривались выше (рис. 56). Тогда можно применить к ней одно из основных соотношений теории электрического поля:

$$D_{2n} - D_{1n} = 4\pi\sigma. \quad (10.2)$$

Соотношение (10.2) говорит о том, что скачок нормальной составляющей вектора электрической индукции⁴ при переходе через заряженную плоскость равен $4\pi\sigma$, где σ — плотность поверхностного заряда плоскости. Это поясняет рис. 58. Здесь изображена положительно заряженная плоскость бесконечно больших размеров, расположенная во внешнем поле D , которое направлено перпендикулярно плоскости. Сама плоскость создает поле, напряженность которого равна $2\pi\sigma$ и которое направлено в обе стороны от плоскости. Таким образом, электрическая индукция в пространстве над плоскостью будет $D_2 = D + 2\pi\sigma$, а под плоскостью $D_1 = D - 2\pi\sigma$, т. е. $D_2 - D_1 = 4\pi\sigma$.

Воспользуемся также известным определением разности потенциалов между двумя точками, расположенными вдоль силовой линии однородного поля:

$$U = El, \quad (10.3)$$

где l — расстояние между этими точками, а E — напряженность поля.

Применяя соотношения (10.2) и (10.3) к схеме закороченного электрета (см. рис. 57), получим

$$\epsilon E_i - (-E_e) = 4\pi\sigma,$$

т. е. скачок индукции при переходе через положительно заряженную поверхность электрета равен $4\pi\sigma$, и

$$E_i L - E_e l = 0,$$

т. е. разность потенциалов между электродами B и C равна нулю.

Решая полученные уравнения относительно E_e и E_i , найдем

$$E_e = \frac{4\pi\sigma}{\left(\frac{\epsilon l}{L} + 1\right)} = 4\pi A\sigma, \quad (10.4)$$

$$E_i = \frac{4\pi\sigma l}{L\left(\frac{\epsilon l}{L} + 1\right)} = 4\pi B\sigma, \quad (10.5)$$

⁴ Вектор электрической индукции D характеризует поле в отсутствие диэлектрика. Если пространство заполнено диэлектриком с диэлектрической проницаемостью ϵ , то поле в нем будет $E = D/\epsilon$, так как поляризация диэлектрика уменьшает поле в ϵ раз.

где A и B — коэффициенты, зависящие только от геометрии системы электрет — электроды и диэлектрической проницаемости материала электрета ϵ .

Все приведенные выше формулы записаны в системе единиц CGSE. Для того чтобы эти и другие формулы настоящей работы были справедливы в любой системе единиц, вместо множителя 4π следует ввести коэффициент пересчета единиц k : в практической системе $k = 1,13 \cdot 10^{13}$ В·см/Кл, в CGSE $k = 4\pi$.

Следствия. В формулы (10.4) и (10.5) входит величина зазора l , которая может быть весьма различной. Рассмотрим два крайних случая.

1. Пусть оба электрода очень плотно прилегают к поверхности электрета (например, нанесены вжиганием серебра или напылением металла на поверхность диэлектрика). Тогда $l \rightarrow 0$ и $E_e \rightarrow 4\pi\sigma$, а $E_i \rightarrow 0$. Такой электрет будет закорочен полностью. Поле внутри него будет равно нулю, что предохранит его от разрядки за счет внутренней электропроводности.

2. В случае свободного электрета электроды отсутствуют, т. е. $l \rightarrow \infty$, $E_e \rightarrow 0$, а $E_i = 4\pi\sigma/\epsilon$. Условие $E_e \rightarrow 0$ означает, что у свободного электрета бесконечно больших размеров внешнее поле отсутствует, а у электрета конечных размеров и в этом случае будет наблюдаться резко неоднородное электрическое поле, конфигурация которого зависит от геометрии электрета. Напряженность же внутреннего поля свободного электрета имеет максимальную величину $4\pi\sigma/\epsilon$.

Зазор между поверхностью электрета и электродом можно условно рассматривать как плоский конденсатор (см. рис. 56), одной обкладкой которого является электрод, другой — поверхность электрета. Внутри такого конденсатора действует поле $E_e = 4\pi\sigma_{\text{ind}}$, где σ_{ind} — плотность поверхностного заряда на пластинах конденсатора. Отсюда следует, что

$$\sigma_{\text{ind}} = \frac{\sigma}{\frac{\epsilon l}{L} + 1} \quad (10.6)$$

Эта формула дает возможность вычислить плотность заряда, индуцированного электретом на электродах. Если зазор l очень мал, так что $\epsilon l/L \ll 1$, то $\sigma_{\text{ind}} = \sigma$. Это зна-

чит, что заряд электрета равен заряду, который он индуцирует на электродах.

При изменении зазора электрет—электроды индуцированные на электродах заряды будут изменяться, что вызовет появление импульсов тока в цепи, соединяющей электроды. При периодическом изменении зазора потечет переменный ток.

Рассмотренный случай закороченного электрета весьма важен, так как практически электреты всегда используют в той или иной степени закороченными, располагая их между металлическими электродами.

XI. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЗАРЯДА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Метод электростатической индукции

Как отмечалось выше (гл. V, п. 2), Егучи предложил метод измерения зарядов электретов, основанный на явлении электростатической индукции. Этим методом пользуются и в настоящее время. Поэтому мы не будем здесь останавливаться на деталях, а ограничимся только рассмотрением общих принципов работы по данному методу. Конечно, в каждом конкретном случае установки для измерения заряда могут несколько видоизменяться.

Схематическое изображение установки для измерения заряда электретов методом электростатической индукции представлено на рис. 59.

Измерение производится таким же образом, как это было описано выше (см. гл. V, п. 2). Подвижный электрод опускается на поверхность электрета, при этом ключ K находится в замкнутом состоянии. Затем с помощью ключа K система отсоединяется от земли, и подвижный электрод A поднимается вверх. Заряд, индуцированный на электроде A , заряжает конденсаторы C_0 и C_1 , и вольтметр покажет некоторую разность потенциалов.

Поверхностная плотность заряда электрета определяется по формуле

$$\sigma = \frac{q}{S} = \frac{(C_0 + C_1) U}{S}. \quad (11.1)$$

Здесь q — заряд электрета, S — площадь электрета, U — разность потенциалов, которую показывает вольтметр.

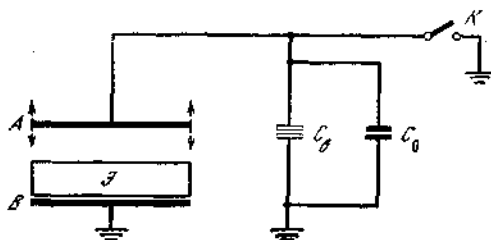


Рис. 59. Измерение заряда электрета методом электростатической индукции: Э — электрет, А — подвижной электрод, В — неподвижный электрод, $C_{в}$ — статический вольтметр, изображенный в виде конденсатора, $C_{ш}$ — конденсатор, шунтирующий вольтметр, К — ключ, служащий для замыкания системы на землю

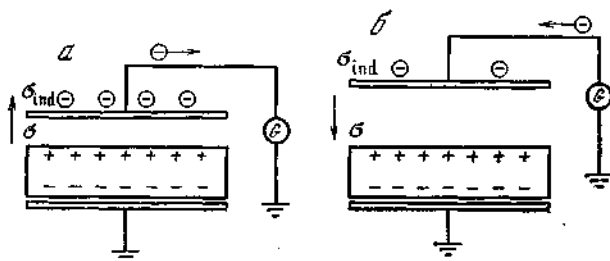


Рис. 60. Индуцирование тока при перемещении подвижного электрода в поле электрета

Вместо статического вольтметра с шунтирующей его емкостью может быть использован баллистический гальванометр, который непосредственно измеряет заряд, индуцированный на электроде А. В этом случае при поднятии электрода весь его заряд стечет через обмотку рамки гальванометра на землю, и рамка отклонится на некоторый угол, пропорциональный величине заряда.

2. Методы, основанные на индуцировании переменного тока в поле электрета (вибрационные методы)

Индуцирование переменного тока в поле электрета. При изменении воздушного зазора электрет—электроды у закороченного электрета (см. рис. 57) в цепи, соединяющей электроды, будет наблюдаться импульс тока (рис. 60).

При периодическом изменении зазора во внешней цепи потечет переменный ток

$$I = \frac{dq}{dt} = S \frac{d\sigma_{\text{ind}}}{dt} \quad (11.2)$$

Допустим, что l изменяется со временем синусоидально, т. е. $l = l_0 + \Delta l \sin \omega t$, где l_0 — средняя величина зазора, Δl — амплитуда колебаний подвижного электрода относительно среднего положения l_0 , а ω — круговая частота колебаний электрода. Тогда, подставляя выражение для l в формулу (11.2), после дифференцирования найдем

$$I = C\omega\Delta l \cos \omega t, \quad (11.3)$$

где $C = \frac{eS}{L} \frac{1}{\left(\frac{eL}{L} + 1\right)^2}$ — коэффициент, зависящий от размеров электрета, величины зазора l_0 и диэлектрической проницаемости материала электрета.

Измеряя на опыте амплитуду тока I и амплитуду колебаний подвижного электрода Δl , можно определить поверхностный заряд электрета.

Переменный ток можно индуцировать и другим способом. Так, если вводить в зазор между поверхностью электрета и электродом металлическую пластинку, то индуцированный заряд будет изменяться. При полном введении пластинки, когда она закроет всю поверхность электрета, поле не будет действовать на электрод, так как металл является экраном для электрического поля. Индуцированный заряд станет свободным и стечет во внешнюю цепь. При выведении пластинки поле вновь начнет действовать на электрод и на нем появится индуцированный заряд, пришедший из внешней цепи. Такое движение зарядов в цепи, соединяющей электроды, можно наблюдать с помощью баллистического гальванометра.

Периодическое изменение индуцированного заряда может быть достигнуто при вращении двухлопастного металлического бисквита. Лопастни металлического бисквита дважды за период своего вращения то входят в промежуток электрет—электрод, то выходят из этого промежутка.

В этом случае будем иметь следующее выражение для переменного тока:

$$I = D\omega \cos \omega t, \quad (11.4)$$

где коэффициент $D = \frac{S}{(el/L + 1)}$ зависит только от геометрии системы электрет—электроды и диэлектрической проницаемости электрета.

Компенсационный метод. Американские ученые Ридик и Перлман (1968) упростили вибрационный метод измерения заряда электретов, описанный выше. Они предложили компенсировать поле E_e в зазоре электрет—электроды внешним напряжением U .

В том случае, если к электродам, между которыми находится электрет (см. рис. 57), присоединено внешнее напряжение U , то формула (10.4) для поля в зазоре электрет—электроды примет следующий вид:

$$E_e = \frac{4\pi\sigma - \frac{\varepsilon U}{L}}{\left(\frac{\varepsilon l}{L} + 1\right)}. \quad (11.5)$$

Добиваясь с помощью внешнего напряжения U , чтобы $E_e = 0$, получим

$$\sigma = \frac{\varepsilon U}{4\pi L}. \quad (11.6)$$

Эта формула служит для вычисления поверхностной плотности заряда σ . Для этой цели применяют установки с вибрационным электродом или с металлическим бисквитом, генерирующие переменный ток в поле электрета. Эти установки будут описаны ниже.

Компенсационный метод прост и удобен. Однако приложение достаточно высокого напряжения может изменить свойства электрета.

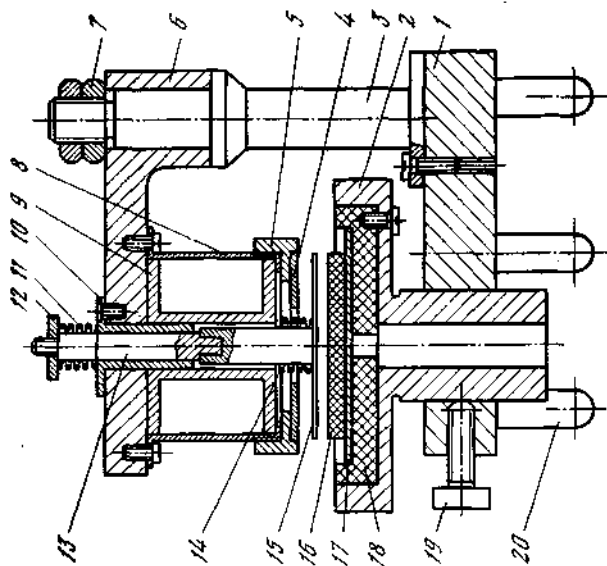
Вибрационные приборы. Рассмотрим устройство приборов для измерения заряда электретов, действие которых основано на генерировании переменного тока в поле электрета за счет вибрации металлического электрода.

Один из подобных вибрационных приборов изображен на рис. 61.

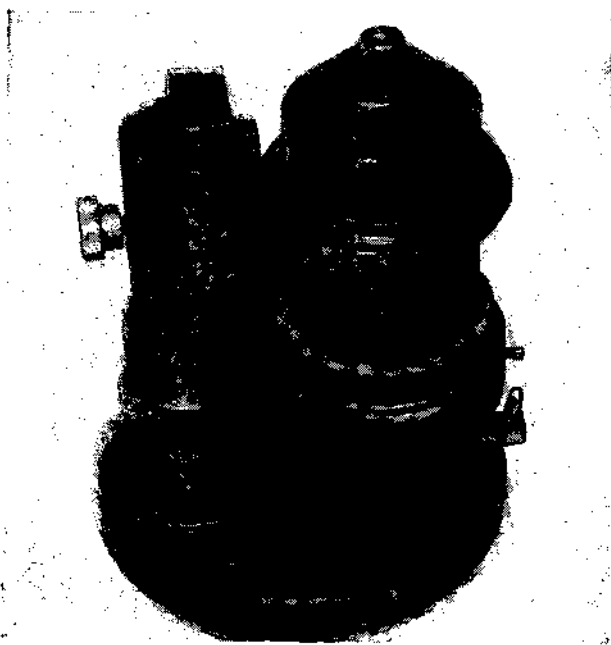
Рис. 61. Вибрационный прибор для измерения заряда электретов

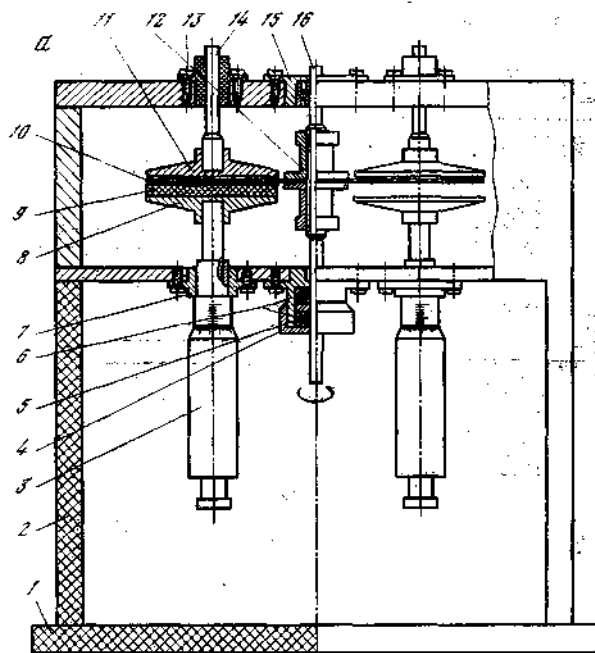
а — схематическое изображение: 1 — станина, 2 — основание, 3 — стойка, 4—5 — крепежные детали, 6 — кронштейн, 7 — гайка, 8 — экран, 9 — катушка соленоида из плексигласа, 10 — направляющая втулка, 11 и 14 — пружины, 12 — ограничительная гайка, 13 — цилиндр, 15 — подвижный электрод, 16 — электрет, 17 — неподвижный электрод, 18 — протладка из плексигласа, 19 — стопорный винт, 20 — опорные ножки; б — внешний вид

а



б





При подаче на катушку электромагнита переменного напряжения стальной цилиндр 13 придет в колебание вследствие взаимодействия с переменным магнитным полем катушки. Частота колебаний будет равна удвоенной частоте переменного напряжения. Вместе со стержнем будет колебаться и верхний электрод 15. Сигнал снимается с нижнего электрода 17.

Удвоенная частота появляется потому, что стержень при любой полярности электромагнита будет втягиваться в катушку. Полярность же магнита за период изменения тока меняется дважды.

Прибор с вращающимся бисквитом. В ряде случаев удобно использовать прибор с вращающимся металлическим бисквитом, который изображен на рис. 62.

Металлический бисквит 10 изготавливается из тонкой стали. Вращение осуществляется электромотором.

Прибор имеет две пары симметричных электродов. Вторая пара служит для измерения знака заряда электрета.

3. Электростатическое взаимодействие в поле электрета

Поверхностный заряд электретов может быть измерен с использованием электростатического взаимодействия в поле электрета.

Смещение подвижного электрода в электрическом поле электрета. Как известно, между поверхностью электрета и закорачивающими его электродами действует сильное электрическое поле, а на электродах индуцируются заряды, противоположные зарядам электрета. Вследствие этого между электродами и электретом существует притяжение. Сила притяжения будет тем сильнее, чем больше заряд, индуцированный на электродах, т. е. чем больше заряд самого электрета и чем меньше величина зазора электрет—электрод (см. формулу (10.6)). Зная величину зазора и силу притяжения, можно определить заряд электрета.

Рис. 62. Прибор с вращающимся металлическим бисквитом для измерения заряда электретов

а — схематическое изображение;
1 и 2 — корпус, 3 — микрометр, 4, 6, 7, 12, 14, 15 — крепежные детали, 5 — подшипники, 8 и 11 — металлические электроды, 9 — электрет, 10 — металлический бисквит, 13 — втулка на подшипниках, 16 — ось вращения бисквита; 6 — внешний вид

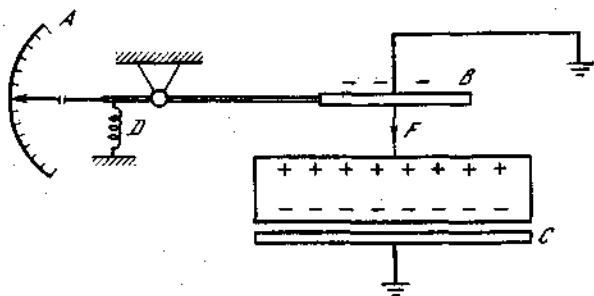


Рис. 63. Смещение подвижного электрода в поле электрета

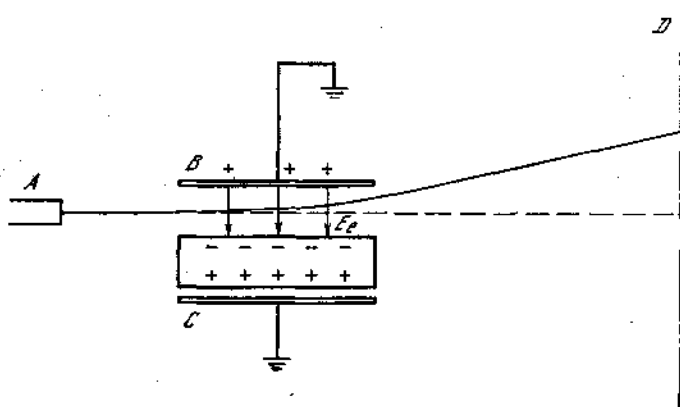


Рис. 64. Отклонение электронного пучка в поле электрета

На рис. 63 дано схематическое изображение установки для измерения заряда электрета по этому методу. Верхний электрод B делается подвижным. Он способен смещаться под действием силы притяжения F . Этому препятствует упругая пружина D . Система выбирается такой, чтобы отклонение электрода B от положения равновесия было пропорционально приложенной силе. Тогда для вычисления индуцированного заряда достаточно знать величину смещения электрода, которая определяется по шкале A .

Отклонение электронного пучка в поле электрета. Заряженная частица, попадая в зазор электрод—электрет, будет смещаться в электрическом поле электрета. Представим себе, что в пространство электрод—электрет направлен пучок электронов. Тогда он также должен отклоняться в поле электрета. Смещение будет тем больше, чем

сильнее поле электрета, т. е. чем меньше зазор электрет—электрод и чем больший путь проходит луч.

На рис. 64 схематически изображена установка с электретом для отклонения пучка электронов. Электронный пучок из электронной пушки *A* попадает в зазор электрет—электрод. Здесь на него начинает действовать сильное электрическое поле E_z , и луч попадает на экран *D* смещенным. Зная величину смещения и размеры системы электрет—электроды, можно легко определить заряд электрета.

4. Измерение дипольных моментов, метод фигур Лихтенберга и другие методы

Измерение дипольного момента. Электрет представляет собой диполь. Поэтому в однородном электрическом поле он будет испытывать вращающий момент. По углу закручивания нити, на которой подвешен электрет, можно определить дипольный момент $M = \sigma SL$ (S — площадь, L — толщина электрета, σ — заряд).

Впервые эффект взаимодействия подвешенного электрета с электрическим полем изучал А. Гемант (1940). Выше были описаны различные виды электретных электрометров, предложенные А. Гемантом (см. гл. VII, п. 3). Кросс и Харт (1964) считают, что этот метод лучше распространенного метода «подъемного электрода» (см. гл. XI, п. 1), так как здесь не происходит контактирования поверхности электрета с металлическими электродами. Приложение внешнего электрического поля сравнительно небольшой величины (порядка 100 В/см) не влияет на свойства электретов (рис. 65).

Метод фигур Лихтенберга. Поверхность электрета посыпается заряженным порошком или несколькими раз-

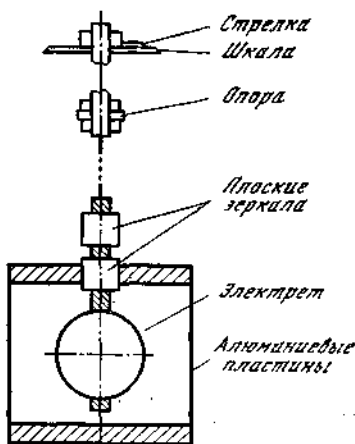


Рис. 65. Схема крутильных весов для измерения заряда электрета (по Кроссу и Харту, 1964)

личными порошками. При этом в зависимости от распределения заряда по поверхности электрета образуются области из порошков различного сорта, напоминающие известные фигуры Лихтенберга⁵. Этот метод удобен для анализа распределения заряда по поверхности, но не дает возможности точного количественного определения заряда.

Известны также другие методы измерения электретов, например с помощью зондов, вводимых в поле электрета, и др.

5. Метод термодеполяризации

Нагревая электрет, можно ускорить процесс изменения его заряда со временем и полностью деполяризовать. При этом во внешней цепи, соединяющей два электрода, между которыми находится электрет, потечет ток. Измеряя этот ток, можно определить величину остаточной поляризации и величину поверхностной плотности заряда. Об этом кратко сказано на с. 72. Теперь перейдем к более подробному рассмотрению этого вопроса.

Предположим, что процесс разрушения остаточной поляризации P электрета при нагревании описывается экспонентой, т. е. наблюдается так называемый монорелаксационный процесс:

$$P(t) = P(0) e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

При монорелаксационном процессе установление и разрушение релаксационной поляризации осуществляется частицами одного вида и характеризуется дефектами структуры одного типа. В то же время в согласии с формулой (1.2) остаточная поляризация численно равна поверхностной плотности связанного заряда: $P = \sigma_f$. При плотном контакте электродов с электретом заряд, индуцированный на электродах, численно равен заряду электрета: $\sigma_{\text{ind}} = \sigma_f$. Поэтому при изменении заряда электрета σ_f будет изменяться и заряд σ_{ind} , индуцированный на электродах, и во внешней цепи потечет ток j .

Так как плотность тока j равна изменению поверхно-

⁵ Фигуры Лихтенберга — пыльные фигуры, позволяющие обнаружить расположение электрических зарядов на твердом диэлектрике.

стной плотности заряда в единицу времени, то с точностью до знака будем иметь

$$j(t) = \frac{d\sigma_{\text{ind}}}{dt} = \frac{d\sigma_f(t)}{dt} = \frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(0)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (11.7)$$

Эта плотность тока и будет фиксироваться при нагревании электрета гальванометром, включенным в цепь, соединяющую два электрода.

Функция $j(t)$ имеет один максимум, которому соответствует вполне определенная температура T_m . Вычисляя площадь, заключенную между кривой тока $j(t)$ и осью времени, можно найти заряд электрета

$$\sigma_f = \int_0^{\infty} j(t) dt. \quad (11.8)$$

По своему геометрическому смыслу определенный интеграл есть площадь, заключенная между графиком функции $j(t)$ и осью t .

В общем случае ток термодеполяризации (ТДП) будет иметь столько максимумов, сколько имеется монорелаксационных процессов. Каждому молекулярному механизму релаксации соответствует свой максимум тока ТДП. При этом направление тока ТДП зависит от знака заряда. Например, для гетерозаряда ток ТДП имеет одно направление, а для гомозаряда — противоположное.

Как вычислить заряд электрета в общем случае? Надо суммировать все площади под кривыми с учетом знака тока ТДП. Если токи ТДП имеют противоположные направления, то соответствующие площади вычитаются.

6. Физический смысл поверхностной плотности заряда электретов σ

Основная величина, характеризующая свойства электретов, — это *поверхностная плотность заряда* σ . Какой же она имеет физический смысл?

В этой главе мы рассмотрели известные методы измерения заряда электретов. Все они, по сути дела, основаны на измерении величины поля электрета, а не его заряда. Обычно в поле электрета помещается металлический электрод и измеряется или величина индуцированного заряда, или ток, который возникает при изменении этого заряда. На этом основаны метод «подъемного электрода» и виб-

рационные методы. В других методах измеряются силы или моменты сил, возникающие при взаимодействии поля электрета с внешними полями. В методе термополяризации измеряется величина тока смещения, т. е. о заряде электрета судят по скорости изменения его поля.

В то же время электрическое поле электрета обусловлено как поверхностными, так и объемными зарядами. Поэтому, измеряя величину поля электрета или скорость изменения этого поля, определяя по этим характеристикам поверхностную плотность заряда σ , мы в действительности измеряем не «истинную» поверхностную плотность заряда, а некоторую «эффективную» величину.

В отличие от «истинной» поверхностной плотности заряда, которая определяет величину заряда, расположенного только на поверхности электрета, «эффективная» поверхностная плотность характеризует как величину поверхностного заряда, так и величину и распределение объемного заряда. «Эффективная» поверхностная плотность заряда эквивалентна разности потенциалов электрета U , которой иногда пользуются для описания свойств электретов:

$$U = \int_0^L E(x) dx = E_i L = \frac{4\pi\sigma L}{\varepsilon} = A\sigma.$$

Здесь L — толщина электрета, E_i — усредненное внутреннее поле электрета, $A = 4\pi L/\varepsilon$ — постоянный множитель.

В этой книге везде под поверхностной плотностью заряда электрета σ подразумевается «эффективное» значение этой величины.

ХИ. ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПРИРОДЫ ГЕТЕРО- И ГОМОЗАРЯДА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. О методах исследования

Любой физический эксперимент, любая физическая теория в первую очередь должны быть направлены на то, чтобы познать сущность изучаемого явления на молекулярном уровне. Иными словами, чтобы объяснить наблюдаемое физическое явление, надо связать его с процессами,

протекающими «внутри» вещества, обусловленными движением атомов и молекул. Для этой цели ученые с помощью приборов измеряют величины, численно характеризующие изучаемое явление, так называемые макроскопические параметры, а затем связывают их с известными, измеренными другими методами, молекулярными характеристиками веществ.

Задача исследования электретного состояния заключается в том, чтобы по внешним проявлениям электретного эффекта попытаться разобраться в том, что же делается «внутри» электрета, т. е. как должны вести себя атомы и молекулы, из которых построен электрет, какова должна быть структура вещества и какие она должна иметь дефекты, чтобы диэлектрик стал электретом.

Какие же величины, характеризующие электретное состояние, можно измерить с помощью определенных приборов? Это прежде всего заряды электрета и вызываемое ими электрическое поле. Затем токи деполяризации, протекающие во внешней цепи при разрушении электретного состояния. Можно сказать, что ток термодеполяризации является своеобразным «откликом» электрета на воздействие температуры, т. е. на нагревание электрета. Есть еще ряд «откликов» электрета на внешние воздействия. Например, при разрушении электрета возникают шумы типа шумов Баркгаузена⁶, у электретов обнаружен пьезоэффект — своеобразный «отклик» электрета на механическую нагрузку. Ряд свойств диэлектриков, из которых получены электреты, изменяется после электретирования. Это также может дать дополнительные сведения о физической природе электретного состояния.

Посмотрим, как перечисленные выше «внешние» проявления электретного эффекта позволяют судить о молекулярной природе электретных зарядов.

2. Зависимость заряда электретов от времени после поляризации

Измеряя в течение длительного времени после поляризации заряды электретов, можно получить ценные сведения

⁶ Г. Баркгаузен в 1919 г. обнаружил, что при очень медленном намагничивании ферромагнитного образца в телефоне, соединенном с катушкой, охватывающей образец, слышен шум, а иногда и отдельные щелчки.

о физической природе тех процессов, которые обуславливают электретное состояние. Что же может дать зависимость эффективного поверхностного заряда σ от времени t после поляризации?

Выше (гл. II, п. 2) уже говорилось, что каждый молекулярный процесс, ведущий к установлению релаксационной поляризации, протекает по экспоненциальному закону. Это же относится к молекулярным процессам, ответственным за разрушение остаточной релаксационной поляризации. В то же время эффективный поверхностный заряд электрета обусловлен всеми поляризационными и свободными зарядами, релаксирующими каждый в отдельности по экспоненциальным законам со своим временем релаксации. Зависимость σ от t может быть представлена в виде суммы экспонент.

Имея экспериментальную кривую зависимости σ от t , можно попытаться определить, из какого числа и каких экспонент она состоит. Для этой цели строят зависимость $\ln \sigma$ от t и выделяют на этой кривой прямолинейные участки. Каждый прямолинейный участок отвечает экспоненте. Особенно интересен последний прямолинейный участок, соответствующий долгому хранению электрета. В этом случае все быстро релаксирующие процессы закончились и остался только один процесс, характеризующий долго сохраняющееся электретное состояние.

Рассмотрим более подробно этот случай. Временная зависимость σ определяется формулой

$$\sigma(t) = \sigma(0) e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (12.1)$$

Прологарифмируем это выражение

$$\ln \sigma(t) = \ln \sigma(0) - \frac{t}{\tau}. \quad (12.2)$$

Мы видим, что зависимость $\ln \sigma$ от t имеет вид прямой, а угол ее наклона определяет τ (точнее, $1/\tau$).

Таким образом, можно определить время релаксации τ долго сохраняющейся остаточной поляризации, которое определяет время жизни электрета. Особенно интересные данные можно получить, если эксперимент проводить при разных температурах. Тогда можно найти зависимость τ от температуры T .

Температурная зависимость τ , в свою очередь, позволяет определить энергию активации (глубину потенциальной ямы, величину уровня захвата), характеризующую рассматриваемый релаксационный процесс. Действительно, в согласии с формулой (2.3)

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{u}{kT}} \quad (12.3)$$

и

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{u}{kT}. \quad (12.4)$$

Строя зависимость $\ln \tau$ от $1/T$, можно из наклона прямой определить энергию активации u .

Знание времени релаксации, энергии активации и структуры вещества дает возможность судить о природе молекулярного механизма, ответственного за электретное состояние.

Измерение зависимости σ от времени t после поляризации при повышенных температурах особенно интересно в тех случаях, когда электрет имеет большое время жизни, так что при комнатной температуре «долгоживущую» экспоненту определить трудно.

Строя зависимость $\ln \tau$ от $1/T$ при повышенных температурах и экстраполируя прямую к комнатной температуре, можно определить время релаксации при комнатной температуре $\tau_{20^\circ\text{C}}$, т. е. определить время жизни электрета. Таким способом американские ученые Перлман, Ридик, Сеслер и Вест (1966—1968) рассчитали, что время жизни полимерных пленочных электретов из фторопласта-4 превышает сто лет, а из поликарбоната составляет примерно 1000 лет.

3. Токи термодеполяризации электретов

Еще более ценные сведения о молекулярных механизмах гетеро- и гомозаряда можно получить с помощью токов термодеполяризации (ТДП). Немецкие физики Гретцингер и Креч (1936) впервые установили основные закономерности явления термодеполяризации. Б. Гросс (1944—1949) применил метод ТДП для исследования электретного эффекта в карнаубском воске, а А. Н. Губкин (1961—1962) — при исследовании электретов из керамических диэлектриков. Американский физик Буччи ис-

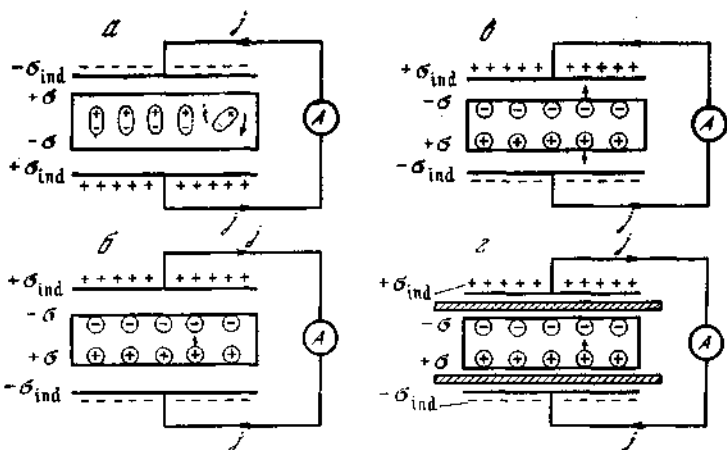


Рис. 66. Направление тока ТДП при разрушении гетерозаряда (а), при разрушении гомозаряда через объем образца (б) и с выходом на электроды (в), при термодеполяризации гомоэлектрета с прокладками (г)

пользовал метод ТДП для анализа ионных релаксационных процессов.

Суть метода ТДП была изложена в главе XI, п. 5. Там отмечалось, что каждому релаксационному процессу соответствует максимум тока ТДП. Таким образом, нагревая равномерно кристалл и измеряя ток ТДП, можно по числу максимумов тока определить число релаксационных механизмов, ответственных за электретное состояние.

При этом можно также судить о том, какой остаточной поляризации соответствует данный процесс. Ток ТДП имеет разное направление при разрушении внутренней остаточной поляризации (гетерозаряда) и «внешней» остаточной поляризации (связанного гомозаряда) (рис. 66, 67). Обычно гетерозаряд не способен выходить на электроды при термодеполяризации. Поэтому ток смещения, который наблюдается при разрушении гетерозаряда, по своему направлению противоположен полярности электрета (рис. 66, а). Гомозаряд обычно разряжается через объем образца. При этом ток ТДП имеет противоположное направление (рис. 66, б). Если же гомозаряд выходит на электроды при термодеполяризации, то ток ТДП имеет то же самое направление, что и ток, обусловленный разрушением гетерозаряда (рис. 66, в). Однако, применяя

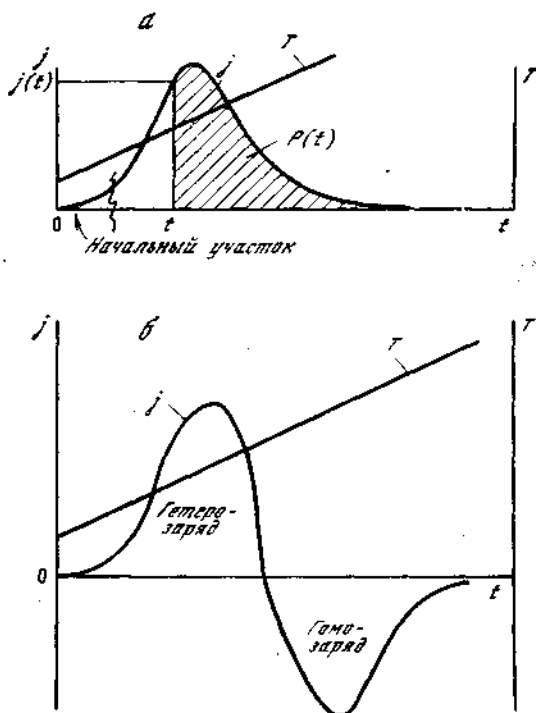


Рис. 67. Зависимость тока ТДП от времени и температуры при разрушении гетерозаряда (а) и гетеро- и гомозаряда (б)

диэлектрические прокладки в промежутке электрет — электроды, можно изменить направление тока (рис. 66, з).

Метод токов ТДП позволяет определить основные параметры, характеризующие релаксационный процесс. В этом его основная ценность. Расскажем, как это можно сделать.

Рассмотрим график плотности тока термодеполяризации $j(t)$, изображенный на рис. 67. Этому графику соответствует аналитическая зависимость $j(t)$, представленная формулой (11.7). Предположим, что мы только что начали измерять ток ТДП. Тогда множитель $e^{-\frac{t}{\tau}} \approx 1$. В результате из (11.7) и (12.3) получим, что при малых t :

$$j(t) = \frac{P(0)}{\tau_0} e^{-\frac{u}{kT}}. \quad (12.5)$$

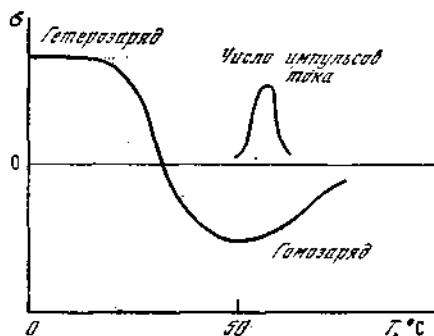


Рис. 68. Зависимость заряда и числа импульсов тока (шумов) от температуры для восковых электретов (по Койяма и Като, 1951—1952)

Логарифмируя выражение (12.5), найдем

$$\ln j(t) = \ln \frac{P(0)}{\tau_0} - \frac{u}{kT}. \quad (12.6)$$

Зная экспериментальные значения тока ТДП в начале измерения и температуру, которой они соответствуют, можно построить график зависимости $\ln j(t)$ от $1/T$. Он имеет вид прямой линии. По углу наклона этой прямой определяют энергию активации u .

Методом ТДП легко найти также время релаксации τ . Воспользуемся формулой (2.2) и запишем выражение (11.7) для тока ТДП следующим образом:

$$j(t) = \frac{P(t)}{\tau}. \quad (12.7)$$

Но в то же время $P(t) = \int_0^{\infty} j(t) dt$. Это легко получить из формулы (11.8), которая определяет полную поляризацию или полный поляризационный заряд электрета. Если проинтегрировать ток по времени не от 0 до ∞ , а от некоторого времени t до ∞ , то этот интеграл будет равен части площади, заключенной между кривой $j(t)$ и осью времени (рис. 67, а), т. е. будет равен оставшейся части поляризационного заряда.

Таким образом, измеряя часть площади (заштрихована на рис. 67, а) и деля ее на величину тока $j(t)$ в момент времени t , найдем τ :

$$\tau = \frac{P(t)}{i(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} i(t) dt}{i(t)}. \quad (12.8)$$

Итак, методом ТДП можно определить вид остаточной поляризации электретов, число релаксационных механизмов, обуславливающих эту остаточную поляризацию, время релаксации молекулярных процессов и их энергии активации. Наряду со знанием структуры вещества электрета эти данные позволяют судить о молекулярной природе электретного эффекта.

4. Шумы при разрушении электретов

Впервые о шумах в разрушающихся электретах типа шумов Баркгаузена упоминается в обзорной статье английского физика Гутмана в 1948 г. В 1951—1952 гг. японские ученые Койяма и Като обнаружили импульсы тока во внешней цепи, соединяющей электроды, при нагревании электрета из смеси карнаубского воска (50%) и канифоли (50%). Одновременно измерялся заряд электрета. Заряд электрета при термодеполяризации менял свой знак, наблюдался переход от гетерозаряда к гомозаряду. Сначала разрушался гетерозаряд, а потом гомозаряд. Шумы возникали тогда, когда разрушался гомозаряд (рис. 68).

На основании этих данных авторы делают вывод, что шумы обусловлены пробоями воздуха в промежутках электрет — электроды; именно так происходит образование и, следовательно, разрушение гомозаряда по Гроссу (см. гл. VI, п. 4). Этот же вывод сделан в более поздней статье Като (1955).

К противоположному выводу пришли американские физики Бауман и Виземан (1955). Они специально определяли, с чем связаны шумы у электретов из карнаубского воска и винилацетата — с разрушением объемного гетерозаряда или поверхностного гомозаряда. Для этой цели они с помощью кратковременного приложения электрического поля при комнатной температуре получали электреты с одним гомозарядом. При разрушении таких гомоэлектретов шумов не наблюдалось. В то же время у обычных термоэлектретов из указанных диэлектриков шумы не исчезали и в том случае, если у них сошлифовать

поверхностный слой, т. е. удалить гомозаряд. Шумы не исчезали и тогда, когда электроды приклеивались или наносились распылением алюминия на поверхность готового электрета, т. е. если уничтожался воздушный зазор между электродами и электретом.

На основании этих опытов авторы делают вывод, что шумы в электретах обусловлены разрушением гетерозаряда.

К сожалению, насколько нам известно, дальнейших исследований в этом направлении не проводилось. Это досадно, так как импульсы тока при разрушении электретов, возможно, связаны с дезориентацией диполей, квазидиполей и дипольных комплексов. Шумы — это своеобразный отклик «замороженных» микрочастиц электрета на внешнее воздействие — нагревание диэлектрика. Пренебрегать этим окошечком в микромир никак нельзя.

5. Пьезоэффект в электретах

Впервые Адамс (1927) указал, что у электретов должен наблюдаться пьезоэффект, обусловленный наличием «внутренней» остаточной поляризации (гл. V, п. 4 и гл. VI, п. 2). Позднее этот вопрос изучался рядом ученых. Однако наблюдавшиеся иногда отклонения гальванометра при воздействии механической нагрузки на электрет не получили четкого объяснения.

А. Н. Губкин и В. С. Сорокин (1960) рассмотрели систему электрет — электроды и показали, что электреты могут обладать пьезоэффектом. Действительно, величина индуцированного на электродах заряда зависит от параметров электрета (заряд электрета, его толщина и диэлектрическая проницаемость) и величины зазора (формула 10.6). Поэтому если при наложении на электрет механической нагрузки изменяется какой-либо из этих параметров или зазор между поверхностью электрета и электродом, то индуцированный заряд будет также изменяться, а это вызовет появление на электродах свободного заряда, который может стечь в цепь, соединяющую электроды.

Опыт показал следующее. При наложении механической нагрузки у большинства электретов наблюдаются явления, напоминающие пьезоэффект. Так, заряды, возникшие при нагрузке, имеют одну полярность, а при разгрузке — противоположную. Однако это вызвано не из-

менением заряда электрета, а изменением воздушного зазора.

Правда, у одного из керамических электретов (титанат стронция — висмута) было обнаружено отклонение гальванометра и в этом случае. Это говорит о том, что здесь эффект происходит за счет изменения заряда электрета. Расчет показал, что при наложении нагрузки меняется величина «внутренней» остаточной поляризации.

В последнее время пьезоэффект обнаружен у ряда полимерных электретов⁷.

Так, в работах Н. М. Кочаряна и Х. Б. Пачаджяна (1963—1968) исследован пьезоэффект у большой группы полярных полимеров (полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поликарбонат и др.). Авторы делают вывод, что пьезоэффект обусловлен дипольной остаточной поляризацией, причем для получения значительного пьезоэффекта полимер должен содержать в своем составе полярные группы, небольшие по размеру, но с большим дипольным моментом.

В других работах высказываются предположения, что пьезоэффект в полимерных электретах может быть вызван объемным зарядом, в поле которого ориентированы спонтанно поляризованные кристаллиты, а также может возникать и в тех случаях, когда полимер не имеет «замороженной» дипольной поляризации, но у него есть инжектированный гомозаряд.

Таким образом, можно предположить, что пьезоэффект наблюдается, по-видимому, у всех электретов. Это связано с тем, что все электреты представляют собой макродиполи вследствие наличия у них внутренней или «внешней» (инжектированного заряда) остаточной поляризации. Изучая пьезоэффект, можно получить ценные сведения о молекулярной природе гетеро- и гомозаряда электретов.

6. Изменение физических свойств вещества после электретирования

Внутри электрета действует сильное электрическое поле. Даже если электрет закорочен, т. е. его среднее внутрен-

⁷ Пьезоэффект в полимерных электретах весьма подробно рассмотрен в монографии Г. А. Лушейкина «Полимерные электреты» (М., «Химия», 1976).

нее поле равно нулю, то все равно останутся не равные нулю локальные поля, обусловленные неравномерностью в распределении поляризации и объемного заряда.

В связи с этим электретируемое вещество приобретает анизотропные свойства, т. е. физические свойства вещества в том направлении, к какому действовало поле при поляризации, отличаются от его свойств в перпендикулярных направлениях. Величины, характеризующие электрические свойства вещества, такие, например, как показатель преломления видимого света, диэлектрическая проницаемость и др., должны измениться после электретирувания.

Многие ученые пытались обнаружить это явление.

В ряде работ действительно была обнаружена анизотропия и изменение электрических свойств у некоторых поляризованных аморфных полимеров. Так, в работе К. В. Филипповой (1958) обнаружена оптическая анизотропия у полиметилметакрилата (ПММА), в работах болгарских ученых Василева, Людсканова, Мирчева и др. (1963—1965) обнаружено небольшое изменение показателя преломления и оптическая анизотропия у ПММА, а также небольшое изменение диэлектрической проницаемости у поливинилхлорида (ПВХ). Авторы связывают анизотропные свойства с ориентацией участков полимерной цепи.

В некоторых работах получены противоречивые результаты. Так, например, немецкий физик Викстрем (1954) не обнаружил никакого изменения емкости у поляризованных восковых образцов. Годом позже индийские ученые Чаттерджи и Бхадра наблюдали громадное (в 1000 раз) временное увеличение диэлектрической проницаемости ϵ . А. Н. Губкин и Г. И. Сканава (1958) не нашли никакого изменения ϵ у керамических электретов из титаната кальция и титаната стронция по сравнению с неполяризованными контрольными образцами, а Н. П. Богородицкий (1965) указывал, что в электретах из титаната кальция имеется анизотропия, обусловленная внутренним полем электрета, которое, в свою очередь, вызвано захваченным гомозарядом.

В ряде работ (Чаттерджи и Сатрадхар, 1955; Ф. И. Половиков, В. В. Волчанская, 1963) наблюдалось изменение магнитной восприимчивости χ_m после электретирувания вещества.

Немецкий ученый Гретцингер (1936) обнаружил аномальное увеличение теплопроводности в направлении поляризации у воскообразных электретов. Однако позднее польские ученые Гомулкивер и др. (1967) не обнаружили анизотропии теплопроводности у электретов из карнаубского воска.

7. Специальные исследования гомозаряда электретов

Для проверки своей гипотезы о том, что гомозаряд электретов образуется вследствие пробоев воздушных промежутков между поверхностями электрета и электродами, Б. Гросс в 1950 г. предпринял обширное исследование. Он наблюдал, как изменяется заряд на электродах, между которыми помещен неполярный диэлектрик полистирол, при изменении внешнего напряжения U . У полистирола образуется гомозаряд за счет инжекции заряда извне. Анализ многочисленных зависимостей σ от U , которые имели вид петель гистерезиса, убедительно доказал, что действительно гомозаряд образуется за счет пробоев воздуха в зазорах электрет—электроды.

Немецкий физик Балдус (1954) изготовлял электреты из нафталина путем поляризации со стеклянными прокладками в зазорах электрет—электроды и без них. В первом случае гомозаряд не наблюдался, были получены гетероэлектреты. Во втором случае электрет имел обычные свойства. Как считает Балдус, при наличии прокладки пробой воздуха в зазорах электрет—электроды не происходит и гомозаряд не образуется.

Весьма простое и изящное доказательство того, что возникновение гомозаряда связано с пробоем воздуха в зазорах электрет—электроды, дали американские физики Виземан и Фистер (1957). Они провели поляризацию образцов из карнаубского воска в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.). При этом гомозаряд не возникал, электрет имел только гетерозаряд.

Немецкие физики Колкер и Линде (1959) заряжали поверхность электретов из смеси карнаубского воска (80%) и пчелиного воска (20%), а также из парафина с помощью коронного разряда. Факт, что этим способом можно изготовить гомоэлектрет даже из такого неполярного (неэлектретного) материала, как парафин, служит, по мне-

нию авторов, доказательством, что гомозаряд обусловлен пробоями воздушного промежутка.

Н. П. Богородицкий с сотрудниками (1964) наблюдали окрашивание керамики в электрическом поле, а это явление, в свою очередь, неразрывно связано с инжекцией зарядов.

8. О молекулярных механизмах образования гетеро- и гомозаряда электретов

Выше в этой главе рассмотрены основные методы, которые используются для исследования молекулярной природы гетеро- и гомозарядов электретов, а также приведены некоторые результаты, полученные этими методами. Экспериментальных данных о молекулярных механизмах гетеро- и гомозаряда явно недостаточно. Однако, несмотря на это, можно сделать некоторые общие выводы и даже попытаться высказать суждение о молекулярных процессах в электретах.

Напомним еще раз, что одной малой проводимостью материала нельзя объяснить электретное состояние. Определяющую роль в электретном эффекте играет «внутренняя» (гетерозаряд) и «внешняя» (захваченный гомозаряд) остаточные поляризации.

Обычная, или «внутренняя», остаточная поляризация возникает за счет ориентации и последующего закрепления диполей или дипольных комплексов, а также смещения зарядов вблизи дефектов из одной потенциальной ямы в другую (ориентация квазидиполей) и миграции зарядов к электродам с закреплением их на уровнях захвата.

Главным механизмом в образовании гомозаряда является пробой воздушного промежутка электрет—электроды во время поляризации. Это убедительно показано в п. 7 этой главы. Гомозаряд может быть как свободным, так и связанным. Отличие между ними заключается в том, что свободный гомозаряд может участвовать в омической проводимости диэлектрика при комнатной температуре, а связанный нет. Гомозаряд, захваченный глубокими поверхностными ловушками, мы отнесли к «внешней» остаточной поляризации. Если во время поляризации гомозаряд вообще не образуется, то уже у готового электрета свободные заряды могут накапливаться у поверхностей

электрета вследствие омической проводимости во внутреннем поле и создавать гомозаряд.

Это общие сведения о физической природе гетеро- и гомозаряда. Для того чтобы дать более конкретную молекулярную картину электретного состояния, надо ответить на ряд вопросов. Например, необходимо знать, сколько молекулярных механизмов ответственны за образование «внутренней» и «внешней» остаточной поляризации, какие частицы (электроны, ионы, диполи) участвуют в этих процессах, какова природа тех дефектов, на которых осуществляется захват частиц и т. д.

В настоящее время работа в этом направлении проводится, и уже имеется ряд суждений о молекулярной природе гетеро- и гомозаряда электретов. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в следующей главе при обсуждении электретных свойств различных диэлектриков.

9. Физическая природа гетерозаряда фотоэлектретов (теория фотоэлектретов)

До сих пор мы касались исключительно термоэлектретов. А как же обстоит дело с теорией фотоэлектретов? Работы советских физиков В. М. Фридкина, Э. И. Адировича и И. С. Желудева [4] внесли определенную ясность в вопрос о механизме образования фотоэлектретного состояния. Предполагают, что процесс образования фотоэлектретов происходит следующим образом.

Под действием света электрон отрывается от атома кристаллической решетки, смещается под действием сильного электрического поля, а затем захватывается одним из дефектов структуры (например, атомом примеси), которые всегда имеются в кристалле. За счет такого смещения зарядов в диэлектрике возникает поляризация. Время сохранения поляризации зависит от того, насколько прочно «прилипают» электроны к атомам примеси.

Однако со временем тепловое движение будет отрывать электроны от атомов примеси, а внутреннее поле — смещать их в обратном направлении. Поляризация постепенно исчезает, и фотоэлектрет деполяризуется.

На свету все это произойдет почти мгновенно, так как свет сразу же «выбьет» электроны из ловушек. Поэтому фотоэлектреты сохраняют свои заряды только в темноте.

ХIII. ЭЛЕКТРЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ У РАЗНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1. Электреты из воскообразных диэлектриков и смол

Общие сведения о физических свойствах восков и смол.
Наибольшее число работ посвящено электретам, изготовленным из воскообразных диэлектриков, а также из их смесей со смолами, в частности с канифолью. Воски — вещества животного и растительного происхождения, состоящие главным образом из сложных эфиров высших жирных кислот и высших одноатомных, реже — двухатомных спиртов. Состав восков очень сложен и выяснен еще не полностью. Воски различного происхождения и состава близки по своим физическим свойствам. Все они представляют собой поликристаллические вещества, содержащие, помимо кристаллической фазы, аморфную прослойку. Воски пластичны, легкоплавки, не смачиваются водой, водонепроницаемы, имеют малую электропроводность.

Природные смолы — вещества, выделяемые растениями. Большинство смол — аморфные вещества. Они имеют сложный состав и содержат химические соединения различных классов.

Для изготовления электретов применяются воски: карнаубский воск, пчелиный воск, церезин, парафин и смолы: канифоль, шеллак.

Электреты из карнаубского воска, канифоли, пчелиного воска, парафина и их смесей. Для изготовления электретов чаще всего используется не чистый карнаубский воск, а смесь его с канифолью или с канифолью и пчелиным воском. В большинстве работ обнаружен переход первоначального гетерозаряда в гомозаряд. Имеется указание, что поведение поверхностного заряда электрета со временем, в частности наличие или отсутствие перехода от гетеро- к гомозаряду, зависит от сорта карнаубского воска. Добавление канифоли, по-видимому, способствует обращению знака заряда, так как электреты из чистой канифоли обладают быстро спадающим гетерозарядом.

Расплавление воска при поляризации совсем не обязательно, можно заранее приготовить восковые образцы в виде плоских дисков, например, заливая расплавленный

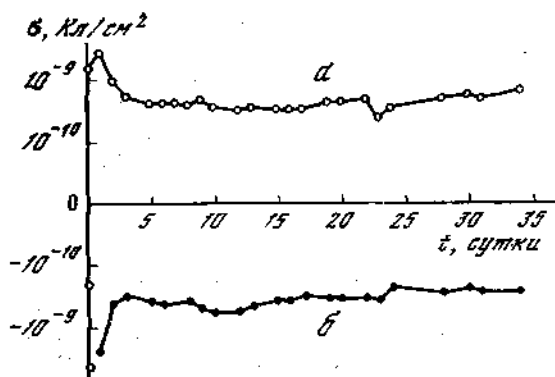


Рис. 69. Зависимость заряда от времени после поляризации для незакороченных электретов из карнаубского воска (по Губкину и Мадонашвили, 1962):

а — сторона электрета, прилегающая к плюсу поляризующего напряжения, б — к минусу

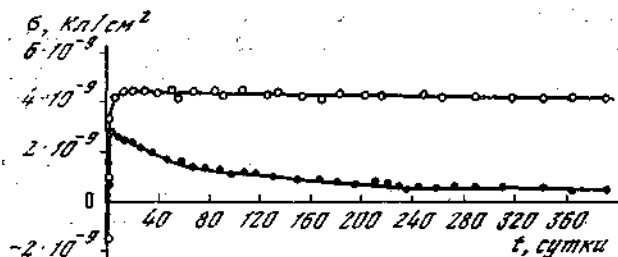


Рис. 70. Зависимость заряда от времени после поляризации для закороченных электретов из карнаубского воска, хранящихся при разной относительной влажности воздуха (по Губкину и Мадонашвили, 1962):

кружки $\circ$ — над пентаксидом, кружки $\bullet$ — при влажности 35%

воск в специальные формы, а затем уже провести обычным способом поляризацию. При этом твердые восковые диски нагреваются до температуры ниже точки плавления.

На рис. 69 и 70 приведены зависимости заряда σ от времени после поляризации для электретов, изготовленных из чистого карнаубского воска. Рис. 69 относится к электретам, хранящимся в незакороченном состоянии. Видно, что величина начального заряда у незакороченных электретов спадает со временем быстрее, так что установившийся заряд меньше, чем у закороченных электретов. Этот факт находится в согласии с результатами других

работ. Как незакороченные, так и закороченные электреты показывают обращение знака заряда (в этих опытах $E_n = 11,4 \text{ кВ/см}$). Время обращения колебалось от 4 мин до 1,5 ч. Большая величина заряда наблюдается у электретов, хранящихся при малой относительной влажности воздуха (над пентаксидом). Стабильность заряда при этом также возрастает.

Экспериментальные данные об электретах из равных частей карнаубского воска и канифоли изучались Тиссеном, Винкелем и Германом (1936). Было показано, что при $E_n < 8-10 \text{ кВ/см}$ сразу после поляризации наблюдается гетерозаряд ($\sigma = 2 \cdot 10^{-9} - 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$), который за 10—20 суток спадает в два раза, после чего в течение 6 месяцев остается постоянным. У электретов, заполяризованных в поле $E_n > 8-10 \text{ кВ/см}$, сразу же после поляризации также наблюдается гетерозаряд, но через несколько суток он спадает и превращается в гомозаряд, который в течение двух месяцев не меняется.

Электреты из смеси карнаубского воска, канифоли и небольшого количества пчелиного воска изучались во многих работах. Так, Ю. Я. Янсон (1958), утверждает, что электрет с наилучшими свойствами получается из смеси 40% карнаубского воска, 40% канифоли и 20% пчелиного воска. По своим свойствам эти электреты не отличаются от описанных выше. Получены также стабильные электреты из парафина, который не обладает электретными свойствами, с добавкой чистого карнаубского воска или из смеси парафина с канифолью и пчелиным воском.

Паджет (1949) показал, что рентгенограмма смеси карнаубского воска и канифоли представляет собой простое наложение двух дифракционных картин от воска и канифоли.

Изучались также электреты из чистого пчелиного воска и смеси пчелиного воска с канифолью. В частности, показано, что с ростом содержания канифоли в смеси увеличивается время перехода от гетерозаряда к гомозаряду. Это связано, по-видимому, с тем, что канифоль увеличивает ионную проводимость смеси (см. гл. VIII, п. 3).

Электретный эффект в парафине исследовался в ряде работ. Было обнаружено, что только после прогрева в расплавленном состоянии при температуре 80—85° С образцы парафина после поляризации приобретают очень слабый гомозаряд, который исчезает в течение 15 мин.

Если расплавленный воск находится при более низких температурах, то после поляризации электретные свойства не проявляются. Наличие слабого гомозаряда в перегретом парафине объясняется окислением воска.

Электреты из шеллака. Пури были описаны (1963) электреты, изготовленные из шеллака — полярной смолы. Температура поляризации менялась от комнатной до 90°C , напряженность поляризующего поля составляла 10 кВ/см . Временные зависимости σ для электретов из шеллака мало отличаются от соответствующих зависимостей для электретов из карнаубского воска и его смесей. Особенностью шеллаковых электретов является быстрый переход от гетеро- к гомозаряду, причем время перехода зависит от температуры поляризации: чем выше температура, тем скорее происходит обращение знака заряда. При высоких температурах образуются электреты с гомозарядом.

О физической природе электретного эффекта в карнаубском воске. Воскообразные диэлектрики имеют весьма малую проводимость ($\gamma \approx 10^{-18}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Поэтому возникает вопрос, не может ли их электретное состояние возникнуть следующим образом: при поляризации в нагретом состоянии заряженные частицы сравнительно быстро смещаются к электродам, при охлаждении диэлектрика (в присутствии поляризующего поля) проводимость резко уменьшается и заряженные частицы остаются в смещенном состоянии.

Для решения этой задачи А. Н. Губкин и Б. Н. Мацинашвили (1962) проводили поляризацию и деполяризацию образцов из карнаубского воска с одновременным измерением их поверхностного заряда [16]. В результате было показано, что во всех случаях, помимо тока, обусловленного смещением зарядов, так называемого абсорбционного тока, наблюдается ток термодеполяризации, связанный с устойчивой «внутренней» остаточной поляризацией. Абсорбционные заряды, вызванные обычной проводимостью, неустойчивы. После их разрушения поверхностный заряд несколько уменьшается, но остается достаточно большим и исчезает только после разрушения остаточной поляризации.

Для проверки устойчивости «внутренней» остаточной поляризации и ее связи с поверхностным зарядом электреты из карнаубского воска с установившимся гомозарядом деполяризовались через 9 месяцев после изготовления.

При этом было обнаружено, что величина «внутренней» остаточной поляризации почти не изменилась, поверхностный заряд, обратный по своему знаку поляризационным зарядам, исчезал только после разрушения остаточной поляризации.

Таким образом, в электретном эффекте карнаубского воска определяющую роль играет «внутренняя» остаточная поляризация. Высказываются предположения, что она главным образом связана с ориентацией диполей и миграцией ионов.

2. Электреты из полимеров и полимерных пленок

В настоящее время на электретный эффект изучены многие высокомолекулярные соединения: полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас), поливинилхлорид (полихлорвинил), полистирол (стирофлекс), полиэтилен, политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4), полиэтилен-терефталат (лавсан, майлар), поликарбонат (дифлон) и др. Из некоторых этих веществ получены стабильные электреты.

Краткая характеристика полимерных диэлектриков. Все высокомолекулярные соединения состоят из длинных цепочечных молекул, связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Наиболее характерна зигзагообразная форма макромолекул. Отдельные звенья макромолекул могут вращаться относительно друг друга. При больших температурах макромолекула клубкообразно закручивается. Полимеры могут быть аморфными (беспорядочное состояние или ориентированное) и кристаллическими. При низких температурах полимер находится в стеклообразном состоянии (если он аморфный), с повышением температуры, при так называемой температуре стеклования (T_g), полимер переходит в пластическое состояние. Кристаллический полимер при повышении температуры также переходит в пластическое аморфное состояние.

В зависимости от температуры в электрическом поле приобретают возможность ориентироваться те или иные отдельные части макромолекулы, если они обладают дипольным моментом. По мере повышения температуры способность к ориентации приобретают: боковые группы (радикалы), затем 2—4 атома относительно оси молекулы, после этого сегменты длиной 50—100 атомов (это со-

ответствует температуре стеклования) и, наконец, вся макромолекула.

Электреты из полиметилметакрилата, поливинилхлорида и других полярных полимеров. Начало широкому исследованию электретных свойств полимеров положили американские ученые Видер и Кауфман в 1953 г. Они впервые показали, что образцы из полиметилметакрилата (ПММА) после поляризации при $T_p > T_g$ ($T_p = 150^\circ \text{C}$, $T_g = 99\text{--}111^\circ \text{C}$) приобретают устойчивые электретные заряды (если $E_p = 6 \text{ кВ/см}$ — гетерозаряд, если $E_p = 35 \text{ кВ/см}$ — гомозаряд, при $E_p = 20\text{--}25 \text{ кВ/см}$ первоначальный гетерозаряд переходит в гомозаряд). Видер и Кауфман рассчитали плотность абсорбционного заряда (гетерозаряда), запасенного во время поляризации, которая составила $5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2$.

Для того чтобы сравнить временные зависимости электретных зарядов и зарядов неэлектретного происхождения, Видер и Кауфман поместили диск из полиметилметакрилата на 5 мин в поле $E_p = 53 \text{ кВ/см}$, температура при этом не повышалась. Образец приобрел гомозаряд, который оказался весьма нестабильным во времени.

В дальнейшем электреты из ПММА изучались во многих работах.

В работе Миллера (1966) обнаружено, что лучшими условиями для приготовления электретов из ПММА являются: выдержка при температуре 140°C в течение 30 мин и затем быстрое охлаждение. Миллер обобщает этот вывод (проведя опыт с полистиролом и другими полимерами) и пишет, что оптимальной температурой формирования электретов из аморфных полимеров является температура на $35\text{--}45^\circ \text{C}$ выше, чем T_g . Миллер показывает также, что введение ионных добавок и примесей увеличивает заряд полимерных электретов.

А. Н. Губкин и В. А. Оглоблин (1969) подробно исследовали электретные свойства ПММА в зависимости от условий поляризации.

Все результаты этой работы можно свести к рис. 71, на котором изображены зависимости поверхностной плотности заряда σ от поляризующего поля E_p и температуры поляризации T_p . Величина заряда приведена для той стороны электрета, которая была обращена к катоду при поляризации. Таким образом, если σ положительна, электрет имеет гетерозаряд, отрицательна — гомозаряд. На

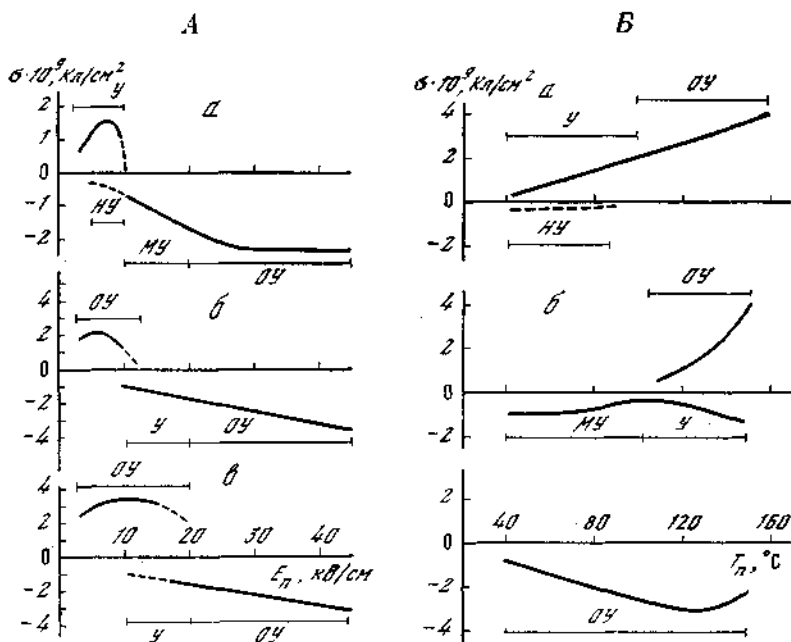


Рис. 71. Зависимость заряда электретов из полиметилметакрилата от напряженности поляризующего поля при разной температуре поляризации (А) (а — $T_n < 100^\circ \text{C}$, б — $T_n = 100-130^\circ \text{C}$, в — $T_n > 130^\circ \text{C}$) и от температуры поляризации при разной напряженности поляризующего поля (В) (а — $E_n < 10 \text{ кВ/см}$, б — $E_n = 10-20 \text{ кВ/см}$, в — $E_n > 20 \text{ кВ/см}$) (по Губкину и Оглоблину, 1969)

рис. 71 НУ обозначает неустойчивые электреты (время жизни $t_s < 10$ сут), МУ — малоустойчивые ($t_s = 10-30$ сут), У — устойчивые ($t_s = 30-360$ сут), ОУ — очень устойчивые ($t_s > 360$ сут). Из рис. 71 видно, что электреты из ПММА могут иметь как очень устойчивый гетерозаряд без перехода в гомозаряд, так и очень устойчивый гомозаряд.

В последующих работах А. Н. Губкина и В. А. Оглоблина (1971—1973) показано, что гомозаряд электретов из ПММА является свободным зарядом и что остаточная поляризация характеризуется двумя максимумами тока ТДП, т. е. в ее образовании участвуют два релаксационных процесса.

На втором месте по числу выполненных работ стоят электреты из поливинилхлорида (ПВХ). Американские

физики Бик и Шварцл из сравнения величины запасенного заряда с максимальным поляризационным зарядом, возникающим при полной ориентации всех диполей, сделали вывод (1962), что в образовании гетерозаряда ПВХ большую роль играет ионная объемно-зарядовая поляризация.

Большой цикл исследований по электретному эффекту в ПВХ и в ПММА провели болгарские ученые (1963—1971). В частности, они показали методом ТДП, что основную роль в электретном состоянии ПВХ и ПММА играет дипольно-радикальная поляризация.

Г. А. Луцейкин (1970—1971) обнаружил, что поликарбонат обладает хорошими электретными свойствами. При термодеполяризации наблюдаются два максимума тока, соответствующие разрушению «внутренней» остаточной поляризации и гомозаряда.

Электреты из полистирола, политетрафторэтилена и других неполярных полимеров. Сведения об электретах из полистирола противоречивы. Так, Палм указывает (1956), что они имеют только гомозаряд, который не меняется в течение 50 суток, а в работе К. В. Филипповой (1958) говорится, что гомозаряд исчезает за 2—3 суток.

По данным Н. Н. Сироты (1958), Н. Е. Заева (1959), американского ученого Буччи (1966), индийского ученого Кханна (1968) и др., политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон) является хорошим электретом. При напряженности поляризующего поля $E_n = 8-12$ кВ/см и температуре поляризации $T_n = 25^\circ-240^\circ$ С в нем обнаружен гомозаряд, величина которого растет при увеличении E_n и T_n . При $E_n < 8$ кВ/см (любая T_n) электрет имеет гетерозаряд. Методом ТДП показано, что в неполярном тефлоне имеется «внутренняя» остаточная поляризация. Интересно, что электреты из политрифторхлорэтилена (фторопласт-3), имеющего полярную структуру, менее стабильны, чем электреты из неполярного фторопласта-4.

Электреты получены также из полипропилена, являющегося неполярным диэлектриком, и других неполярных полимеров.

Электреты из тонких полимерных пленок. Первые электреты из тонких полимерных пленок (майлар, 6 мк) были получены американскими физиками Сеслером и Вестом в 1962 г. Позднее были опубликованы работы, посвященные электретному эффекту в различных поли-

мерных пленках и вопросам их практического применения в качестве мембран в электретных микрофонах. Перлман и Ридик (1968) предложили новый способ поляризации пленок с использованием диэлектрических прокладок между электродами и поверхностью электрета.

В настоящее время на электретный эффект исследованы пленки из полиэтилентерефталата (лавсан, майлар), политетрафторэтилена (фторопласт-4, тефлон), поликарбоната, полистирола и др. Наиболее стабильными являются электреты из пленок фторопласта-4 (Ф-4) и поликарбоната (ПК). Поверхностная плотность заряда $\sigma \approx 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$ у этих электретов сохраняется неизменной в течение нескольких лет.

В большинстве электретных пленок обнаружен гомозаряд. Однако Сеслер и Вест (1966—1968) показали, что у электретов из пленок майлара суммарный заряд обусловлен наличием как гетеро-, так и гомозаряда. При ТДП наблюдаются два максимума: первый (до температуры стеклования) соответствует разрушению гетерозаряда, а второй (выше температуры стеклования) — гомозаряда.

В последнее время стабильные пленочные электреты получены не только с помощью термодеполяризации, но и другими методами. В работах П. Т. Орешкина и С. Н. Койкова (1972) описан способ получения электретов из полимерных пленок в плазме газового разряда, а в работах С. Н. Койкова, Сеслера, Веста и др. (1970—1971) — с помощью облучения электронным лучом.

В ряде работ описаны свойства короноэлектретов из полимерных пленок. Американские физики Кресвел и Перлман (1970) методом ТДП обнаружили четыре максимума тока у короноэлектретов из пленки майлара. Такой электрет имеет только «внешнюю» остаточную поляризацию (захваченный гомозаряд).

В работе [22] и др. (1970—1972) показано, что при большой влажности наилучшие свойства имеют пленочные электреты из Ф-4. Методом ТДП у электретов из пленок ПЭТФ обнаружен один максимум тока, соответствующий разрушению «внутренней» остаточной поляризации, у пленок ПК — один раздвоенный максимум тока, связанный с миграцией гомозарядов через образец при термодеполяризации, пленки из Ф-4 и Ф-3 имеют два максимума тока ТДП, обусловленные разрушением гетеро- и гомозаряда (рис. 72).

Интересные данные получены при изготовлении пленочных электретов при малых временах поляризации. В работе американских ученых Лилли, Хендерсона и др. (1970) показано, что при приложении коротких импульсов напряжения (800 кВ/см, от микросекунд до 10 с) пленка майлара с напыленными электродами приобретает гомозаряд за счет инжектирования зарядов с электродов. При этом остаточная поляризация (гетерозаряд) не образуется. При приложении более низкого напряжения (до 240 кВ/см) в течение длительного времени (45 мин) и повышенной температуры ($T_n = 142^\circ \text{C}$) пленка майлара с напыленными электродами приобретает только «внутреннюю» остаточную поляризацию (гетерозаряд).

Ряд данных говорит о том, что последняя, возможно, связана с ориентацией диполей.

В работах А. Н. Губкина и С. М. Липаева (1971—1973) показано, что стабильные электреты из пленок ПЭТФ и Ф-4 (толщина от 20 до 100 мк) могут быть получены при поляризации в импульсах высокого напряжения (от 0,5 до 2 кВ) длительностью от 100 до 10^{-7} с при комнатной температуре. При этом свойства электретов, полученных при кратковременной поляризации, мало отличаются от свойств электретов, полученных при длительной поляризации (порядка 10^4 с).

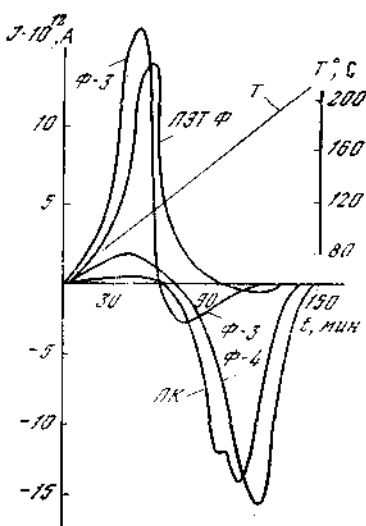


Рис. 72. Ток термодеполяризации электретов из различных полимерных пленок (Ф-4 — фторопласт-4; Ф-3 — фторопласт-3, ПЭТФ — полиэтилентерефталат, ПК — поликарбонат) (по Губкину, Егоровой и др., 1970)

3. Электреты из керамических диэлектриков

Краткие сведения о керамических диэлектриках. Керамические диэлектрики представляют собой трехфазную систему. Основная фаза — это хаотически разбросанные