

我国驻极体研究进展及其有关问题

孙 熙 民

(同济大学玻尔固体物理研究室,上海 200092)

本文根据我国近年来研究驻极体的情况,介绍一般进展和所遇到的问题。在驻极体材料中,叙述由材料外注入载流子和极性分子材料本身取向极化的两类电荷,介绍聚合物材料和新近开展研究的无机材料与复合材料。这些材料经过适当方法就可以制成驻极体,着重介绍高温栅控电晕注极方法,它是结合材料热处理和控制电荷均匀量值而获得稳定驻极体。为了鉴别驻极体的优劣,也介绍了测量和估算驻极体寿命的设备。文章中还分析宏观现象的有关机理。最后根据驻极体主要效应,阐述在微电子学,传感器件和生物医学等方面的应用和前景。

我国驻极体研究工作,早在 60 年代初期即已开始。虽然比某些国家晚了一些,但发展很快,特别是 80 年代以后,驻极体的研究与应用

已遍及各个科学技术领域。自 1983 年全国第二届电介质物理学术讨论会起到 1989 年 11 月成都第五届讨论会,每届都分设有驻极体专题

的表面活性很大,以致它们可以象原子或分子那样,成为物质的一种结构单元,相互聚积成“柔软”的链或体,构成带有周期性的聚积结构和具有某种几何形状的实体。用电子显微镜拍摄的薄膜表面和断面形貌像清楚地表明,我们研制的薄膜为柱状结构,各柱状晶粒的直径约为 $0.1\mu\text{m}$,且垂直于基片表面,其高度贯穿薄膜的整个厚度,各柱状晶粒之间为细长的孔洞,这就充分说明,各柱状晶粒都是由许多超微粒聚积而成的,在超微粒之间存在着极为细微的间隙,因而超微粒薄膜的开口孔道远多于一般的多孔薄膜,其气敏特性特别好,适合于高灵敏和多功能气体传感器。

很薄的超微粒薄膜还可以作气体分子筛,给气敏传感器以独特的选择性,如氢气传感器中的 SiO_2 超微粒薄膜。

4. LB 薄膜

LB(Langmuir blodgett)薄膜产生于 30 年代,但是直到 70 年代以来,由于其成膜技术日趋完备,实际应用前景良好,才受到了越来越多的重视。

LB 薄膜是一种由有机分子定向排列组成的单分子层或多分子层薄膜。其制法是将同时具有亲水基团和疏水基团的有机分子,接触水

面,使各分子定向的垂直站立在水面上,然后通过特殊的成膜设备,使这些分子相互连接,形成二维晶体,即 LB 薄膜。现在用的制膜原材料已有多种,如脂肪及其盐类、芳香族化合物和一些染料等。实验证明,原材料分子的亲水和疏水基团的性质差别大,易于形成稳定的 LB 薄膜。

在实际应用时,再设法把 LB 薄膜转移到基片上去。根据需要,转移到基片上的 LB 薄膜可以是单分子层,或是多分子层,可以是同种分子的多分子层,也可以是不同分子的 LB 薄膜组成的多层结构。

现在,LB 薄膜的实用化研究已取得了很大的进展,例如在 MIS 结构场效应器件、电致发光器件、生物传感器等方面的试用,都得到了良好的结果。此外,在非线性光学和集成光学方面,也有较好的应用前景。

虽然 LB 薄膜当前还有一些缺点,如所用有机分子带来的薄膜的熔点低、不稳定等,以及成膜技术不高造成的薄膜缺陷等。但是,随着研究的深入,其性能必将得到很大的改善,它在实际中的应用已经为期不远。除此以外,LB 薄膜技术是一种在分子层次上设计和制造新型材料的技术,它必将在分子工程中得到广泛的应用。

讨论。今年6月在上海又举行全国首次驻极体和聚合物功能电介质专题讨论会，有来自全国各大专院校、研究单位和驻极体生产厂家的研究人员，以及国外有关的一些专家学者参加，进一步推动和促进了我国驻极体的研究和生产。现就个人所知，对我国驻极体研究进展情况及其有关问题，进行简要的介绍。

一、驻极体材料

驻极体是具有长期贮存空间逾量电荷或长期保持极化状态的物体，所用的材料是电阻很高的固体电介质(电阻率 $\rho \geq 10^{16} \Omega \cdot m$)，对于非极性分子材料，可以由外界注入单极性正或负的逾量电荷；对于极性分子材料，可以由外加电场和热的共同作用，使其中偶极矩沿电场定向排列，经冷却而“冻结”形成极化电荷。制备这两种驻极体的过程，分别叫做注极和成极。此外，驻极体荷电还包括电介质中畴区边界处电荷的移动，其效果类似于偶极矩极化，常称为麦克斯韦-瓦格纳效应。驻极体中电荷分布如图1所示。值得注意的是，如果单就极性分子材料形成电极化过程来说，与磁介质磁化很相类似。

在驻极体研究中，根据材料本性，荷电性质、注极与成极方法和条件，以及贮存电荷的稳定性，决定驻极体的优劣，材料选择则是主要因素。为制备驻极体功能器件的需要，这种材料大多是人工生产而不是天然产出的。没有生产单位提供优良驻极体材料，研究人员常常是巧妇难为无米之炊。

1. 无机驻极体材料

国内早期研究过的钛酸钡 ($BaTiO_3$)、锆钛酸铅 (PZT) 和氧化锌 (ZnO) 等，在一定条件下都可用来制备驻极体，尽管当时的目的不是为了驻极体。近年来，开展二氧化硅 (SiO_2) 驻极体的研究，在国内外都取得一些成果，特别是它经过化学表面处理，可以制备高稳定性驻极体，再结合半导体工艺，可以制成高稳定性、高灵敏微型集成驻极体器件，因此引起人们重视。其他还有哪些无机驻极体材料可开发利用呢？氧化钽 (Ta_2O_5)、氧化铝 (Al_2O_3) 和氧化钛 (TiO_2) 等氧化物，以及氮化硅 (Si_3N_4) 等都值得研究，无机驻极体材料的根本问题是表面亲水性横向电导的消除。

2. 聚合物驻极体材料

高阻聚合物绝缘电介质在原则上都可用作驻极体材料，但实际上国内外广泛应用的是氟塑料，如特氟隆(即塑料王 Teflon 或聚四氟乙烯 PTFE)、聚全氟乙丙烯 (Teflon-FEP 或 F46)、可溶性聚乙烯 (PFA) 和聚偏氟乙烯 (PVDF 或 PF_2V) 等少数几种。国内有氟材料合成的专门单位，有生产氟塑料的厂家，主要问题是没有生产驻极体专用的氟塑料薄膜，至今不得不依靠国外进口，这对于研究和生产驻极器件不利，迫切需要解决。

3. 材料改性

为了制备电荷稳定的驻极体，对材料常需进行化学处理和物理处理。

(1) 化学改性：聚合物驻极体材料除均聚如聚四氟乙烯外，大多数用共聚改性材料，如全

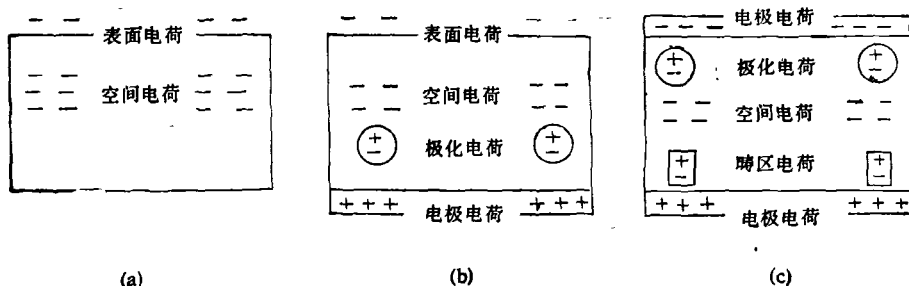


图1 驻极体中电荷的示意图

(a) 双裸面驻极体中电荷；(b) 单面蒸金属电极驻极体中电荷；(c) 双面蒸金属电极驻极体中电荷

氟乙丙烯、可溶性聚乙烯和聚偏氟乙烯等。近年来国内研究的偏氟乙烯和三氟乙烯共聚 [P(VDF-TrFE)] 驻极体材料,可以减省原聚偏乙烯制备驻极体的加热拉伸工艺,直接成极极化而获得压电和热释电驻极体。共聚材料的问题是两种或两种以上单体的组份比例,会影响驻极体电荷的稳定和抗温度干扰的能力。

另外,驻极体材料表面常由于污染、氧化、缺陷或极性等原因,化学吸附羟基(醇基, OH-基)与表面键合,转而对环境极性基团如水产生的物理吸附,形成横向表面导电层,影响驻极体电荷的稳定性。根本问题是要对这些表面进行化学处理,例如羟基与硅烷化试剂反应,把极性表面变成非极性表面,就由亲水性转换为疏水性,这对于极性聚合物材料比较突出。近年来国内外对无机驻极体材料如二氧化硅等,都得进行表面化学改性处理,而对聚合物材料表面化学处理却很少见,这也许因为大部份氟塑料材料表面是疏水性的缘故。

(2) 物理改性: 电介质材料在制备驻极体前后或过程中进行适当的力、热、光、电等物理改性,对电荷的稳定性常起到良好的效果,已经是国内各研究单位所熟知的事实。如压电-热释电材料 PVDF 在成极前的加热拉伸, Teflon-FEP 注极前的淬火,注极后的退火老化热处理,特别是注极-退火重复两三个循环,能使驻极体电荷稳定而获得较长的寿命。其他如对材料进行适度的电晕放电、离子轰击或光辐照,都有利于电荷的贮存。有些原非优良的驻极体材料如 PP 等经适当物理改性,就可以制备成很好的驻极体,主要问题是针对具体材料,根据驻极体要求,进行合适的物理改性处理。

物理改性的另一个重要方面是共混材料与复合材料,原则上前者是指制膜前几种材料的掺混,后者常常是把一种膜材作为基材,在其上面淀积或迭合其他膜材。这种共混和复合改性主要目的是保持材料的某一驻极体性能,同时又改善其他次要的物理性能如介电系数等,例如聚偏氟乙烯和陶瓷钛酸钡或锆钛酸铅的复合 (PVDF/BaTiO₃, PVDF/PZT), PVDF 和压电

橡胶的复合,国内都已有研究成果和开发应用。

共混和复合物理改性也是驻极体材料极有前途的内容之一,但还缺少系统的研究。此外,很少的微量掺混,往往对驻极体电荷的稳定性产生很大影响。

二、制备驻极体的注极和成极技术

正象饮食业一样,虽有材料,还需要精细烹调,才能做出美好的饭菜,有了优良的驻极体材料,还需采取适当的注极和成极技术,才能制备出性能稳定的驻极体和器件。

1. 电晕注极

这是制备驻极体简便而最常用的方法。如图 2 所示,只要有一根金属(通常为钨或不锈钢)电晕放电针、金属栅网和适当的高压电源,以提供针电压和栅偏电压,就可以在常态(常温或常气压)或特定态(例如高温或低气压)下对样品进行注极而获得驻极体,这是国内不少研究单位和生产单位广泛应用的设备。电晕针放电产生单极性离子,栅偏压控制被注极样品电荷数量和均匀性。由这种静态电晕注极发展而成的刀口或弦线动态电晕注极,国内有些生产驻极体器件厂家已在生产线上使用。电晕注极中的有关问题,如单针与多针、恒压与恒流、常温与高温和最佳注极条件等,国内都已有了研究成果和报道,可以通过讨论而取得一致意见,必要时可以制定规范。值得注意的是电晕放电

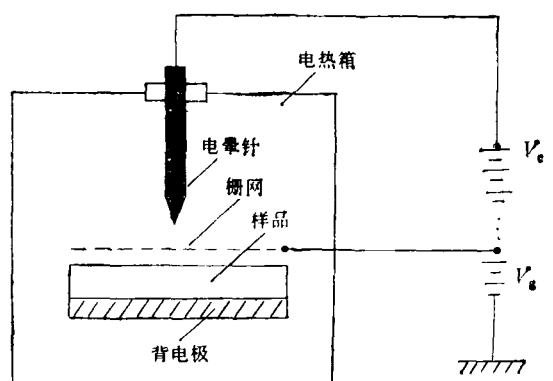


图 2 电晕注极示意图

也可用于极性分子材料的成极,而获得极化电荷驻极体。

2. 热注极和热成极

这是利用电场和加热的共同作用,对材料注入单极性电荷或使其中偶极矩取向极化,这也是国内各研究单位所常用。它与电晕注极不同的是,样品两面都是金属电极而不设置放电针或栅网,很多研究单位都有日制或国产的热释电仪,也有这种注极或成极功能,并且在同一台仪器上还可进行驻极体测量和稳定性能的研究,一举而两得。

3. 低能电子束注极

直接利用电子显微镜(SEM)中的扫描电子枪,将低能电子(5—50 keV)射入样品内部而形成驻极体。有的单位已制成静态电子扩束和动态扫描电子束注极的专用设备,用以研究和生产驻极体器件。它的优点是注极电荷深入样品内部,并且深度随电子束能量而不同,使驻极体器件装配工艺简单,不大受样品表面金属接触导电的影响。

4. 其他注极和成极方法

摩擦注极和成极是古老而又简单的方法,且重复性较差。液体接触注极能起到电晕注极类似的效果,方法也简易。击穿注极、辐射注极,以及力、热、光、电等综合注极也为国内研究单位所采用,在这些方面都做出成绩,发表过不少文章。

综观驻极体制备技术,凡国际上用过的,我们国内都已齐备,并且有所发展。问题在于如何提高和完善这些制备驻极体技术,更好地有利于研究和生产。

三、驻极体性能测试

工欲善其事,必先利其器。驻极体性能的优劣是要靠测试设备来鉴别的,这些测试设备大多是非接触式的,而对样品又是非破坏性的,重要的一点是具有高精度的分辨本领。

1. 自动扫描表面电位计

用来连续测试驻极体样品表面等效电荷与

电位的分布和变化。它是由一台静电伏特表,配合电动三维坐标架,以及 X-Y 记录仪组成,如图 3 所示。其中 244 型蒙诺(Monroe)静电伏特表是主要仪表,探头灵敏孔为 0.7mm,分辨本领为 $100\mu\text{m}$,响应时间为 120ms,数字显示,有 1/1000 读数的模拟输出。记录仪是 PM 8141 飞利浦(Philips)单笔 X-Y 记录仪,精度为 $0.05\text{mV}/\text{cm}$;电动三维坐标架(图中略)多由各研究单位自制配套,控制样品台和伏特表探头移动,这是国内各研究和生产单位的常用测试设备。扫描 cm 级尺寸驻极体样品上的等效电荷分布,只需几分钟时间,它也可用于生产线上连续监测或观测样品电荷随时间的变化情况。此外,还有用日制 S-210 和国产 SD-8303 指针式表面电位计,分辨本领和响应时间都稍差一些,国产 X-Y 记录仪的精度也低一些,不过价格却便宜得多。

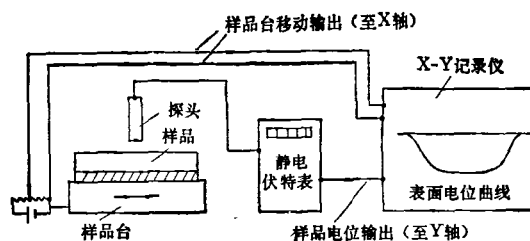


图 3 自动扫描表面电位计装置示意图

2. 热激电流(TSC)测试系统

这是利用样品受热激发放电(包括开路 TSC 和短路 TSC)过程中所记录的电流谱,计算驻极体活化能和寿命的主要设备,如图 4 所

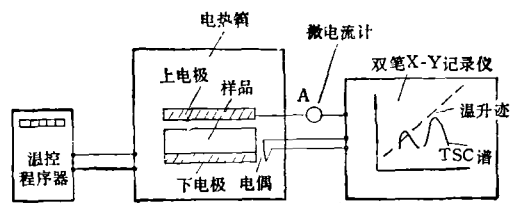


图 4 热激电流测试系统示意图

示。它是由加热箱、电脑温控程序器、微电流计和双笔 X-Y 记录仪等部份组成,国内不少研

究单位自己组装。加热箱一般用以提供室温到300°C或更高温度的加热,如在炉中充以液氮,也可用于低温 TSC。电脑温度程序器,用来控制加热箱线性升温和升温速率。双笔 X-Y 记录仪监测升温线性和记录热激电流与温度的关系,前面提到的日制或国产的热释电仪,也有这种测试功能,只是限于用很小尺寸的样品而已。

3. 热脉冲测试仪

它是测量和计算驻极体样品中电荷重心平均深度,国内个别研究单位已有这种自制设备,同时可测量其表面电位和总电荷量,通过适当计算可得到分辨率为 $1\mu\text{m}$ 的电荷分布,这是一举而数得的高精度设备。与此相类似的,国内有的研究单位也制出了压力脉冲测试仪,用来测量驻极体中电荷分布。

4. 压电和热释电系数测试仪

它是测量压电驻极体如 PVDF 等由外加压力或温度的改变,而引起驻极体电荷的变化,国内不少研究单位都有自制的这种设备。

5. 驻极体其他测试设备

传统的切平面法、剖解电容器和法拉第桶法、光辐射释放电荷法和电子束取样法,我国个别研究单位已制出专用设备,偶然用于特殊需要的电荷和电荷分布的测量,压力脉冲仪和恒温电流法在我国有些单位的博士研究生论文中用过。

综观我国目前的驻极体测试设备,通过近几年各有关单位科研人员的努力,确比80年代初期大有前进了,并且利用这些先进设备和手段,在驻极体研究方面,做出不少成果,除激光感应脉冲法以外,与其他先进国家相比,没有什么逊色。

四、驻极体理论方面的研究

通过驻极体的制备、实验和其性能测试,得出一些宏观现象和规律,找出这些现象与规律的微观本质和机理,直至定量理论,这是由现象和规律上升到理论的过程。有了一定理论转而进一步开拓驻极体研究,促进开发应用。

1. 电荷捕获的陷阱模型

驻极体的空间电荷,包括表面单极性电荷和极化电荷的稳定,一般是利用改进固体能带模型,即在价带和导带的带隙中有局域态,局域态内存在能量深浅不同的陷阱,驻极体的电荷就被这些陷阱捕获或取向极化,陷阱越深,被捕获电荷或取向极化就越稳定,除非受到热、光等能量激发,电荷是不容易脱阱或退极化的。因此,研究各种不同的陷阱结构,是研究驻极体稳定的主要根据。我国研究人员利用测量陷阱对驻极体性能稳定的影响,已做出很多贡献,发表了卓有成果的论文。

2. 电荷脱阱的盒式分布传输模型

驻极体中电荷脱阱或退极化之后,它就成为自由电荷,在其未脱阱或极化电荷的自场作用下,单极性电荷通过跳跃或依欧姆定律向背面电极运动,直至复合消失。电荷传输时常用一维盒式分布模型,即认为电荷均匀分布在一个矩型盒中,而电荷前沿是矩形盒的一个平面,前沿以恒定形状向前移动,盒内电荷密度随盒的体积扩大而减小,驻极体的场强或电位亦发生变化,可用 Monroe 表面电位计测得等效表面电荷的衰减。我国驻极体研究人员,利用这个模型做出不少成果,当然,这个模型还可以根据具体情况进一步改进,例如使用多角形或球形盒式电荷分布等的传输。

3. 其他理论模型

根据实验结果,进行一些假设,建立微分方程,解得电荷贮存和传输的时空函数,与实验曲线进行拟合对照,解释宏观现象和规律。我国驻极体研究工作者,也据此发表不少论文。

模型问题,必须根据驻极体微观机理进行抽象简化,列出最简单的微分方程再求解。越能解释更多的现象和规律,理论就越有普遍意义和价值,这在物理学中已屡见不鲜。但驻极体材料是半晶态的复杂结构,再加以各种缺陷、杂质和氧化等,注极及极化和脱阱与退极化等过程往往带有随机性,并且受到复杂外界因素的影响,建立分子理论或统一模型比较困难,况且还受到电介质理论中那个所谓“黑匣子”问题的

制约。驻极体中也还有一些特殊问题,受辐照驻极体的辐射感应电导率(RIC)及推迟感应电导率(DRIC)对电荷传输的影响;复合漂移距离(Schubweg)对正、负电荷贮存和传输的影响。有无其他办法来解决驻极体的有关问题,例如蒙特-卡罗方法,临界渗流理论方法,以及非平衡态协同理论方法等,也还有待于研究。

综观驻极体理论方面的研究工作,我国近几年也是有所前进,有所创造,有所收获的,并据此发表了很多理论性文章。

五、驻极体的效应和应用

驻极体内部和外部都存在着静电场,这就是基本静电效应。对外界物体包括导体、电介质或生物电介质都会产生力、热、声、光、电等的影响。反之,驻极体本身也易于感受外来力、热、声、光、电等的作用,而产生不同的变化。因此,有各式各样的不同效应,例如压电与热释电效应、辐射效应和生物效应等。根据这些效应,开发了各种具体应用,遍及物理学、电子学和生物医学等各个领域。从我国目前驻极体应用方面看,在近代各科技领域的应用几乎是无限的,即以电声传感器来说,我国年产各种驻极体话

筒总在千万只以上,不但满足国内的需要,而且有相当数量外销。近年来在医疗、卫生和环保方面的应用也发展迅速,如驻极体的电子伤筋膏、口罩和空气过滤器等,有一发不可阻挡之势。在应用方面的问题,主要是如何建立统一归口组织,以促进开发、提高和向工厂生产转化。

就全国驻极体研究进展情况来说,是人才辈出,研究设备和资料齐全,成果显著,近年来在国外会议录和各种杂志上发表的驻极体文章有好几百篇。但就各研究单位看,情况各异,长短不一。有的单位长于理论,有的长于实验;有的单位驻极体研究设备多些,有的少些;有的单位偏重于驻极体基础研究,有的偏重于应用。面对我国驻极体研究工作蓬勃进展,要继续前进,一方面要加强驻极体研究的学术交流,另一方面要提倡各研究单位的协作,包括互派访问学者,互相利用设备,建立联合研究课题,特别要加强研究单位和有关生产厂家协作联系,共同为我国驻极体的发展和明天的新产品作出应有贡献。

这篇介绍是根据前述1989年11月成都和1990年6月上海两次会上作者的报告综合写成的,其中不当或错误之处,请读者批评指正。

(本文是国家自然科学基金资助项目论文之一。)

1991年第7期《物理》内容预告

中国物理学会第五届全国会员代表大会专刊(1)

在中国物理学会第五届全国会员代表大会上的工作报告(黄昆);

在第二届胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理奖授奖大会上的讲话(王淦昌);

核物理研究的新进展(姜承烈);

近年高能物理的进展(郑志鹏);

近年宇宙线物理研究(丁林境);

中国液晶研究和液晶工业现状(赵静安);

我国高压物理研究进展(经福谦);

我国驻极体物理、材料及应用(李从周)。

知识和进展

超导科学技术展望(甘子钊);

相对论和量子论带来的困惑(王国文);

论物理学定律的本质(刘恒量编译);

合金的解剖——场离子显微镜原子探针材料分析(沙维)。

物理学和经济建设

激光机器人焊接(敬克兴编译)。

物理学史和物理学家

安培为什么未能发现电磁感应(何克明编译)。

前沿和动态

有机超导体的 T_c 又创纪录(陈凤祥编译);

用磁缀饰法观察高温超导材料中的磁通分布(童莉泰)。