

我国驻极体物理、材料及其应用

李 从 周

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

本文简要叙述了驻极体的定义,发展简史和内容,并着重扼要介绍了我国近几年在驻极体物理、材料及应用方面的状况,也简要提及驻极体的将来发展。

电介质这个词首先由法拉第于18世纪30年代引入,以代表一种与金属不同的、内部存在静电场的物质,后来形成独立学科——电介质物理。在电介质物理的发展中,麦克斯韦和德拜都曾起过重要作用。现在我们知道,电介质是有内电场存在的物质,它的电荷输运不是靠传导而是靠感应。1885年,Heaviside造新词驻极体(Electret),它是电介质物理和材料的一个分支。驻极体是指能“准持久”保持电荷(即保持电荷的时间相当长久,但不是永久的意思),并向周围空间发出电场的一种物质。由于在制备过程中,有不同外场的作用,因而人们将制成的驻极体分别命名为电(致)驻极体、热(致)驻极体、光(致)驻极体、辐照(致)驻极体以及磁(致)驻极体等。

近代驻极体的研究,应从1920年开始。在那一年,日本物理学家江口(Eguchi)^[1]将生物腊和松香的混合物置于静电场中加热到熔点,冷却后去掉电场,首次制成热驻极体。这个样品至今还保持驻极性质。本世纪中期Gross^[2]把这种驻极状态理解为极化或电荷在电场下的“冻结”。本世纪30年代,苏联人Nadjakov发现光驻极体,在过了约20年之后,经过Fridkin等人的研究,开发了电子照相(又称静电照相)和静电记录(复印)的实际应用。本世纪50年代,苏联的Skanavi和Gubkin发现陶瓷驻极体。但是,真正得到大的突破和广泛应用,是在本世纪70年代初,联邦德国的Sessler和美国的West^[3]等人利用聚乙烯或聚四氟乙烯等有机聚合物薄膜制成驻极体,由于这类驻极体的

稳定性、重复性都很好,因而在商业及其它领域得到广泛应用,制成了各种类型的电-声、声-电换能器。过去已召开过六次国际驻极体会议,1990年9月在德国召开了第七届国际驻极体会议。

我国对驻极体的研究起步较晚。虽然在60年代初我国有少数研究机构已用驻极体作电-声换能和电子照相的研究,但是真正得到迅速发展还是在最近几年。1981年召开第一届全国电介质物理会议时,驻极体的工作很少,以后才逐年增多。本文对我国驻极体物理、材料及应用作一简要介绍。

一、驻极体的注极和电荷

驻极体是带有“准持久”电荷的电介质,但驻极体的这种性质不是天然固有的。对极性或非极性电介质赋以这种特性,称作注极。注极有下列几种方法。

1. 电晕法:我国应用最普遍的是电晕法(包括栅网电晕法),就是将直流高电压的一端接地(通常是正极),另一端(通常为负极)接金属丝使空气电离,电离后的电荷均匀注入电介质的表面,即形成驻极体。

2. 低能电子注极:由电镜改装的设备或用低能电子加速器将5—25keV能量的电子束经扫描后注入到电介质上形成驻极体。我国有少数研究机构例如中国科学院上海原子核研究所,采用这种注极法。

3. 两平板电极注入:将直流高电压施于两

平板电极上，介质直接放在两平板电极中。制热驻极体和光驻极体常采用此法。

此外，在加温电介质时，不是同时加上直流电场而是施加磁场或用 β 射线辐照，称磁驻极体及辐照驻极体。

目前使用最广泛的注极方法还是上述1和2两种。电晕法的优点是设备简单，而缺点是电荷只能注在表面或浅层介质中，因此表面电位最高，而中心的电位为零。低能电子注入法可以通过调节电子束的能量，注入到任一深度。

二、驻极体的电荷分布和电场^[4]

驻极体既然带有“准持久”电荷，它就在周围空间产生电场，如图1所示。

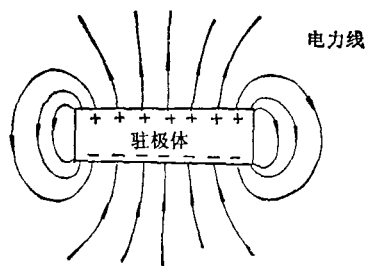


图 1

驻极体所带的电荷可以是真电荷（自由电荷），也可以是极化电荷。真电荷的分布可在介质表面上，称为面电荷；也可在介质体内，称为空间电荷或体电荷。薄膜驻极体的电荷分布通常按使用领域的不同而有以下三种情况。

1. 两面无电极的驻极体的电荷分布，如图2(a)所示。

2. 一面镀金属电极的驻极体的电荷分布如图2(b)所示。

3. 两面镀金属电极的铁电有机驻极体的电荷分布如图2(c)所示。

在有金属电极时，当驻极体面电荷与电源极性相同时，称为同极电荷（此种情形与高电场的电子从电极注入介质有关）；当与电源极性相反时，称为异极电荷（与电介质的极化有关）。

在应用上，电荷具有如图2(a)和图2(b)分布的驻极体，可作执行器和敏感器用；具有如

物理

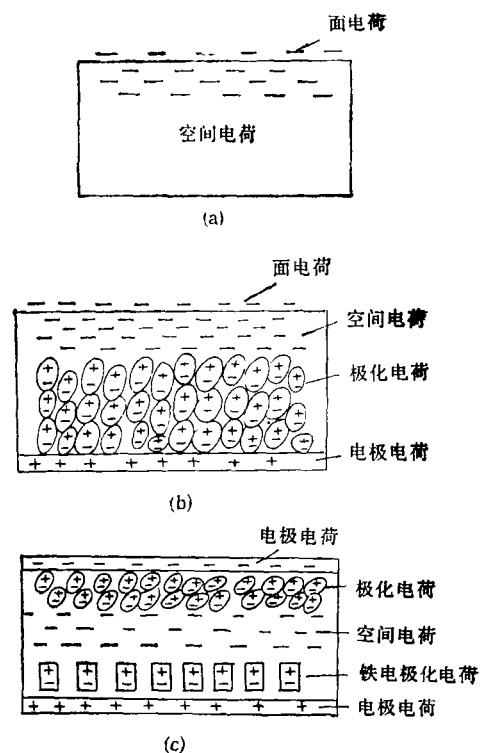


图 2

图2(c)分布的驻极体，可作压电和热（释）电器件用。

驻极体既是电介质物理的一个分支，目前又是材料科学和电子器件中的一个分支。物理学和材料科学是基础科学。驻极体的每一进展都与新材料的出现有关；也与物理学上对电荷的存贮与输运，陷阱与缺陷的种类与能级，材料的结构与弛豫等直接有关。上面所描述的电荷分布只是宏观的。对于高聚物，既可为晶态，又可为非晶态或两相共存的形式，就国外和我国的研究状况来说，都还是很不够的，人们只是对于无机晶体知道得多些。下面谈谈我国科技人员在驻极体方面所作的研究工作。

三、我国在驻极体研究方面所取得的进展

1. 基本性质研究^[5]

(1) 同济大学物理系用剖析式“法拉第杯”方法研究聚丙烯薄膜的电子束注极过程，该方法可以在驻极体形成过程中，确定电荷进入样

品的平均深度及其随时间的变化,研究电荷的建立过程;用可控温和加栅压的电晕仪对 Teflon FEP 聚合物薄膜在不同温度下进行电晕注极,然后用激光压力脉冲法(LIPP)测量驻极体的电荷分布与存贮特性。

(2) 东南大学物理系对聚二氯对苯撑二甲基(PDCP)电晕驻极体的表面电位进行仔细的研究,得到其表面电位的等温衰减规律为指数型。以后又将结果加以扩充,用于聚丙烯(PP),聚氟化乙丙烯(FEP)等电晕驻极体的等温衰减的研究^[6],得到,只要驻极体内电势垒随电场的变化量 ΔE 。正比于驻极体内电场强度,高聚物等温衰减的规律为

$$\ln\left(\frac{V_t}{2A}/\frac{V_0}{2A}\right) = -2Ct,$$

式中 V_0 为起始电位, A 和 C 为与样品尺寸有关的常数, t 为时间。

(3) 西安交通大学电气工程系,利用电声脉冲法测量聚乙烯中电荷的注入、积累和运动的规律,得到电荷密度、电场强度的分布曲线,提出了空间电荷积累的模型^[7]。他们并认为电荷与介质分子结构中束缚电子的非弹性碰撞以及电荷的受陷与复合等过程,是电介质在双注入情况下的重要特性。

(4) 南京大学固体微结构实验室和化学系合作,用介电谱测量了聚氯乙烯(PVC)对聚氨脂的共混物中聚氨脂 β 转变的表观激活能,用 Ngai(倪嘉林)考虑到多体相互作用的弛豫理论处理介电损耗温度谱,并作最佳拟合,得到参数 n 和 E_A 。

(5) 东南大学物理系用正电子湮没谱仪^[8]研究高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)以及它们的叠层膜的正电子寿命谱,并将结果与这类复合物的热激电流数据对照,证实了不同聚合物的复合体系中存在界面现象及其作用。

(6) 哈尔滨电工学院电子材料系用热激电流(TSC)技术研究喷涂金属电极的压制低密度聚乙烯,发现 TSC 温峰 T_m 随极化场 E_p 或偏电场的位移,可以用 Poole-Frenkel 效应解

释。用普通的伏-安特性法,是很难将电极效应(即肖特基发射)与体内场效应区分开的。

(7) 青岛大学化学系和北京化工学院化学系,在深入研究非晶态及双轴拉伸聚 2,6 萘二甲酸乙二酯(PEN)的 γ 辐射效应(包括分子量及分子量分布宽度,活性粒子品种及浓度以及辐射诱导结晶的可能性)之后,观察到主要载流子品种随辐照剂量发生转变的现象;测得载流子发生转变所对应的剂量范围,因而以实验手段证实了聚合物能隙内局域能级分布的范围。

2. 新型驻极体材料

(1) 有机压电、热(释)电材料聚偏氟乙烯(PVDF)^[9]

中山大学物理系、湖北师范学院物理系的研究者用阶跃直流电压加在结晶 PVDF 电极上时,测得随时间衰减的吸收电流,它对应于介质内部的极化取向和空间电荷的弛豫过程。他们根据空间电荷弛豫的唯象理论,对结果作了解释。

山东大学晶体材料研究所研究了有机复合物 PVDF + TGS 的热电性,在 0 到 70°C 的温区内测量了复合材料的热(释)电系数 ρ 、介电常数 ϵ 、 $\tan\delta$ 和品质因素 $M = \rho/\epsilon$ 。结果表明,它们都大大超过 TGS 单晶和 PVDF 薄膜。

中国科学院上海有机化学研究所、上海交通大学应用化学系研究了 PVDF/TrFE 及其混合物的形态(球晶大小及完整性)与铁电性(电滞回线、矫顽场、居里温度)的关系。

成都电子科技大学电子材料与工程系对 0-3 型 PVDF/PZT 膜研究了湿度对其压电性的影响,还研究了其它聚合物有机功能材料在微电子学上的应用。

兵器部某研究所研究了 PVDF、偏氟乙烯-四氟乙烯复合物、偏氟乙烯-三氟乙烯复合物在热(释)电方面的应用,如红外探测器、激光能量计及测温仪等。测热(释)电系数是用中山大学制的 DH-1 型数字电荷计。

(2) 新型无机薄膜驻极体^[1]

1) 刘子玉等,西安交通大学学报, No. 5(1985)。

这是最近几年才发展起来的新型驻极体。同济大学固体物理研究室从 1988 年开始研究以 P 型硅为基材的 SiO_2 薄膜驻极体,他们取 P 型硅晶片置于 1100°C 的石英管中,以湿氧化方法在(100)面上制成 $1.1\mu\text{m}$ 左右厚的 SiO_2 薄膜,用栅控电晕法注极,得到负电荷薄膜驻极体。为解决吸水问题,他们曾对 SiO_2 表面先作化学处理,使形成具有甲基($-\text{CH}_3$)硅烷的单分子层灰水膜,再用栅控负电晕(200°C)注极,就得到像 Teflon FEP 一样稳定的驻极体,不再受湿度影响,而且在高温时比 Teflon FEP 要稳定得多。

若结合集成技术,用此种驻极体就可制成超稳定性、高灵敏度的微型集成器件,例如标准测量传感器、送话器、耳机、助听器或其它传感器、换能器等系列微型器件,在通信或航空方面都大有用途。

(3) 生物驻极体^[10]

这里值得特别提出的是生物驻极体,它和生物(特别是人)的许多功能息息相关。目前我们知道,血管壁、骨骼、蛋白质、DNA 和动物壳质等都是驻极体。从 80 年代起国外盛行 LB 膜(Langmuir-Blodgett film)的研究,实际上它和生物驻极体的关系非常密切。生物膜主要是由类脂物质和蛋白质组成超薄结构,生物 LB 膜,一般具有电子移动、信息传递和传感等功能。

与生物聚合物相结合的水(生物水),也属于驻极状态。驻极体效应也在尿素、固态酶中发现,因此对生物驻极体的研究,将为生物医学和生物分子物理学开拓出一条新道路。东南大学物理系,目前在这方面开始了初步的工作。

3. 驻极体的应用与我国研究驻极体的主要单位

(1) 我国对驻极体研究目前还偏重于应用,但基础与应用是不可分的,应用促进了基础研究,基础研究推动了应用。目前,驻极体已应用于: a 话筒扩音器和各种电-声转换; b 电压发生装置和除尘器、空气过滤器; c 放射线计量,利用压电聚合物作超声水听及测心血管内血流和声听的换能器; d 窃听器 and 引信。

(2) 我国的驻极体研究(生产)单位有:上海同济大学固体物理研究室、中国科学院上海有机化学研究所、中国科学院声学研究所、中国科学院化学研究所、哈尔滨电工学院电气材料系、成都电子科技大学材料科学与工程系、东南大学物理系、四川大学物理系、复旦大学材料科学系、中山大学物理系、湖北师范学院物理系中国科学院上海原子核研究所、兵器部某研究所、上海第二军医大学、山东潍坊亚光电子有限公司。

- [1] M Eguchi, *Proc. Phys. Math. Soc Japan*, 1 (1919), 320; 2(1920), 169.
- [2] B. Gross, *Charge Storage in Solid Dielectrics*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, (1974)
- [3] G. M. Sessler and J. E. West, *Appl. Phys. Lett.*, 17 (1970), 507, *Rev. Sci. Instr.*, 42 (1971), 15; *Phys. Rev. B*, 10(1974), 4488
- [4] R. Gorhand-Mutthapt, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-22(1987), 531.
- [5] 高观志、黄维著,雷清泉译,《固体中的电输运》,科学出版社,(1991)。
- [6] Xu Fudong and Ouyang Yi, *Chinese Phys. Lett.*, 4(1987), 313.
- [7] Yasuo Suzuoki et al., *J. Phys. D.* 17(1984), 141.
- [8] M. Latour and R. Almaivac, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-24(1989), 443.
- [9] P. Gunther, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-24 (1989), 439.
- [10] G. M. Sessler, *Electrets*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1987).

《物理》已成为世界六大检索系统的“座上客”

据 1991 年 3 月 6 日《新闻出版报》(主办单位:中华人民共和国新闻出版署)头版头条报道,中国科学技术情报研究所对世界六大重要检索系统[美国的《科学引文索引》(简称 SLI),《工程索引》(简称 EI),《化学文摘》(简称 CA),英国的《科学文摘》(简称 SA),日本的《科学技术文献速报》和苏联的《文摘杂志》]近几年收录我国科技期刊论文的情况,用计算机进行了统

计,这项统计结果表明,我国科技期刊质量正不断提高,日益为世界瞩目。其中,被这六大检索系统中 4 个以上经常收录论文,向世界发表的我国科技期刊已达 15 家,《物理》已进入此列。《新闻出版报》还同时公布了此 15 种科技期刊的名称及编辑单位。

(本刊编辑部)