

INSTYTUT PODSTAW ELEKTROTECHNIKI I ELEKTROTECHNOLOGII
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport serii PREPRINTY Nr 157

Zastosowanie metody termostymu-
lowanej depolaryzacji do oceny
zjawisk starzeniowych w konden-
satorowej folii polipropyleno-
wej

Adam Gubański

Praca doktorska

Promotor: Prof.dr.hab.inż.Ludwik Badian

Słowa kluczowe: termicznie stymulowana depolaryzacja,
polipropylen, starzenie

Wrocław 1983

Panu Profesorowi Ludwikowi Badianowi za
podjęcie trudu kierowania moją pracą oraz
pomoc przy jej wykonywaniu składam serdeczne
wyrazy wdzięczności i podziękowania.

Koleżankom i kolegom z Instytutu za udzieloną
mi pomoc składam również serdeczne podziękowanie

autor

SPIS TREŚCI

Nr str.

1. CEL I ZAKRES PRACY	5
2. TEZA PRACY	8
3. ZARYS TEORII METODY TERMOSTYMULOWANEJ DEPOLARYZACJI.,	9
3.1 Wstęp	9
3.2 Analiza i klasyfikacja zjawisk fizycznych w meto-	
dzie TSD	12
3.3 Teoria TSD jednorodnej polaryzacji wolnorelaksa-	
cyjnej	14
3.3.1 Pojedynczy czas relaksacji	14
3.3.2 Rozkład czasu relaksacji	18
3.4 Teoria TSD dielektryka z polaryzacją ładunku prze-	
strzennego	23
3.4.1 Model ładunku ruchomego	24
3.4.2 Model pułapkowy	33
3.4.3 Polaryzacja Maxwella-Wagnera	41
3.5 Krótki zarys teorii metody TSP	43
4. INTERPRETACJA WIDMA TSD	45
5. CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MATERIAŁU	51
6. TECHNIKA BADAWCZA	53
6.1 Układ pomiarowy	53
6.2 Metodyka pomiaru	59
7. WYNIKI BADAŃ DLA ŚWIEŻEJ FOLII POLIPROPYLENOWEJ	66
7.1 Wstęp	66
7.2 Wpływ napięcia pobudzenia	66
7.3 Wpływ temperatury pobudzenia	69
7.4 Wpływ czasu pobudzenia	71

7.5 Wpływ materiału elektrod	73
7.6 Wpływ rodzaju folii	73
7.7 Energia aktywacji	75
7.8 Badania metodą termostymulowanej polaryzacji ..	81
7.9 Dyskusja wyników	83
8. WYNIKI BADAŃ STARZENIOWYCH DLA FOLII POLIPROPYLENO- WEJ	100
8.1 Wstęp	100
8.2 Wpływ czasu starzenia	100
8.3 Wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego.	109
8.3.1 Wpływ napięcia pobudzania U_p	109
8.3.2 Wpływ temperatury pobudzania	111
8.3.3 Wpływ czasu pobudzania	113
8.3.4 Badania dodatkowe	113
8.4 Dyskusja wyników	118
9. PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI	122
10. METODYKA OBRÓBKI EKSPERYMENTALNYCH DANYCH TSD	125
11. LITERATURA	142

1. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było wykorzystanie metody termostymulowanej depolaryzacji /TSD/ do oceny zjawisk starzeniowych na przykładzie folii polipropylenowej. Metoda TSD jest w ostatnich latach szeroko stosowana do badania własności elektrofizycznych dielektryków [1,2,3]. Metoda ta była intensywnie rozwijana dopiero pod koniec lat sześćdziesiątych [4,5] i do niedawna była głównie wykorzystana do badania efektów elektretowych [1,6,7,8]. Ze względu na swój dynamiczny charakter wprowadza ona dodatkowe elementy do metrologii materiałowej:

1. uwzględnia procesy, które w matematycznym opisie zjawiska, wyrażonym najczęściej w postaci równania różniczkowego, są uzależnione od pochodnych czasowych, w efekcie czego zanikają przy badaniach statycznych,
2. wprowadza dla obserwatora dodatkowe stopnie swobody podczas doświadczenia,
3. przyspiesza w zasadniczy sposób technikę wykonania pomiarów,
4. pozwala na dogodniejszą separację różnych cząstkowych efektów, składających się na dane zjawisko, dzięki występowaniu charakterystycznych ekstremów w mierzonym widmie TSD .

W wyniku tego metoda TSD dostarcza więcej informacji o materiale niż klasyczne pomiary dielektryczne, przy jednoczesnej prostocie technicznej realizacji, oraz obróbki eksperymentalnych danych. Obserwowane przebiegi prądu TSD pozwalają stosunkowo łatwo wiązać elektrofizyczne własności dielektryka z molekularnymi modelami zjawisk relaksacyjnych.

Ważnym aspektem tej pracy było wykorzystanie metody TSD do oceny elektrofizycznych własności materiałów ważnych pod wzglę-

dem technicznym. W naszym przypadku była to komercyjna folia polipropylenowa firmy Kalle /RFN/, używana do produkcji kondensatorów dla przemysłu elektronicznego i elektrotechnicznego. Dodatkowo polipropylen jako dielektryk niepolarny, w którym trudno oczekiwać wyraźnych efektów relaksacyjnych, wymaga zastosowania metody czulszej niż tradycyjne pomiary dyspersyjne. Generalnie uważa się, że proces termicznie stymulowanej depolaryzacji jest efektem termicznego aktywowania dipoli [9] lub nośników ładunku [5]. Określenie, który z tych czynników jest odpowiedzialny za powstanie określonego piku w widmie TSD nie jest rzeczą prostą. W pracy w tym celu zbadano wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego oraz innych parametrów /materiału elektrod, rodzaju badanej folii/ na widmo TSD. Badania dodatkowo uzupełniono pomiarami termostymulowanej polaryzacji /TSD/. Procesy starzeniowe w dielektrykach stałych mogą być badane poprzez pomiar zmian ich własności fizycznych lub chemicznych. W badaniach doświadczalnych procesów starzeniowych zarysowują się następujące cele:

1. opracowanie odpowiednio czułych metod wczesnego wykrywania zmian starzeniowych i śledzenia kinetyki tych zmian, rozumianej jako czasowy rozwój zmian wybranej własności materiału,
2. próby fizyko-chemicznej interpretacji mechanizmu starzenia, które wprowadzą technologów do molekularnych modeli efektów starzeniowych.

Badanie procesów starzeniowych wymaga określonego przedziału czasowego. W zwykłych warunkach przedział ten jest bardzo długi. W celu skrócenia tego przedziału, normalnie spotykane warunki są zastępowane przez warunki ekstremalne. W naszym przypadku badana folia polipropylenowa była poddawana trzem narażeniom

starzeniowym:

1. starzeniu elektrotermicznemu-działaniu stałego pola elektrycznego w podwyższonej temperaturze,
2. starzeniu termicznemu - działaniu tylko podwyższonej temperatury w nieobecności pola elektrycznego,
3. starzeniu elektrycznemu - działaniu stałego pola elektrycznego w temperaturze pokojowej.

Warunki starzeniowe zostały wybrane w ten sposób, aby można było określić, który z parametrów starzenia/ pole elektryczne czy temperatura/ jest głównie odpowiedzialny za zachodzące zmiany oraz określić efekt ich wzajemnego nakładania się.

Mechanizm starzenia w trakcie upływu czasu może ulegać zmianie, dlatego przy tego typu badaniach należy znaleźć takie narzędzie analizy, które będzie zdolne rejestrować bardzo małe zmiany przy relatywnie łagodnych warunkach starzących. Zastosowanie metody TSD do oceny zjawisk starzeniowych jest właśnie jedną z takich prób. Obiecującymi parametrami wczesnego wykrywania zjawisk starzeniowych w zakresie metody TSD wydają się być:

1. dobór optymalnych metod pobudzania i detekcji stymulowanych sygnałów,
2. charakterystyczne wielkości określone z widma TSD

W ramach niniejszej pracy skoncentrowano się na badaniach prądu TSD w obwodzie krótkozwartym z termoelektretowym pobudzeniem.

2. TEZA

Teza niniejszej rozprawy doktorskiej sprowadza się do następujących stwierdzeń:

1. Zastosowanie metody TSD na przykładzie kondensatorowej folii polipropylenowej, pozwala formułować wnioski dotyczące mechanizmów zjawisk relaksacyjnych występujących w badanym dielektryku.
2. Metoda TSD jest czułym narzędziem do wykrywania zmian starzeniowych w niepolarnych organicznych dielektrykach stałych.
3. Metoda TSD pozwala w dość dalekim stopniu identyfikować mechanizm zjawisk starzeniowych w badanym dielektryku.

3. ZARYS TEORII METODY TERMOSTYMULOWANEJ DEPOLARYZACJI

3.1 Wstęp

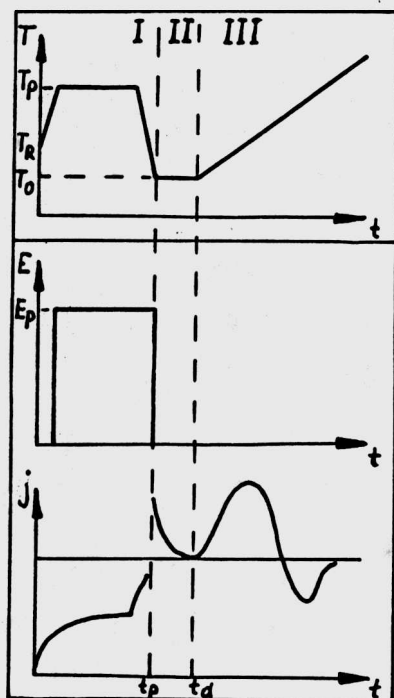
Metoda termostymulowanej depolaryzacji jest jedną z metod termicznie aktywowanej spektrosk^{ko}pii [11,12]. Fizyczna natura zjawiska polega na termicznie stymulowanym przejściu materiału ze stanu nierównowagowego w nowy stan, aż do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej, przy określonym programie zmian temperatury próbki w funkcji czasu $T=f(t)$.

W przypadku TSD przejściu temu towarzyszy przepływ prądu resorpcji w zewnętrznym krótko-zwartym obwodzie. Następujące warunki muszą zaistnieć, ażeby wystąpił proces termicznie stymulowanej depolaryzacji:

1. próbka musi zostać wytrącona ze stanu równowagi termodynamicznej w metastabilny stan nierównowagowy,
2. próbce należy dostarczyć energii cieplnej potrzebnej do aktywacji procesów relaksacyjnych.

W metodzie TSD badana próbka jest uprzednio trwale polaryzowana. Przejawia się to zamrożeniem w niej stanu polaryzacji dipolowej lub pewnego przestrzennego rozkładu ładunku. Próbkę polaryzuje się zazwyczaj poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego w podwyższonej temperaturze. Tak spolaryzowana próbka jest schładzana, z przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym, do niskiej temperatury, w wyniku czego następuje zamrożenie stanu polaryzacji w próbce /tzn. wzrasta czas relaksacji tego stanu/. Usunięcie pola zewnętrznego i zwarcie elektrod nie prowadzi wówczas do widocznej depolaryzacji próbki. Próbkę z „zamrożoną polaryzacją” w stanie zwarcia ogrzewa się z ustalonym programem temperaturowym /zwykle pracuje się przy liniowym narosie temperatury, chociaż stosowane są również inne schematy grza-

nia [12,13] /. W wyniku termicznego aktywowania dipoli lub nośników ładunku w obwodzie zewnętrznym płynie prąd, który jest uzależniony od zmian ładunku wyindukowanego na elektrodach oraz charakteru kontaktu metal-dielektryk. Na rys.3.1 przedstawiono etapowy schemat metody TSD.



Rys.3.1 Etapowy schemat eksperymentu TSD z pobudzeniem termoelektretowym

I - pobudzenie próbki

II - przetrzymywanie próbki w stanie zwarcia w temp. T
/magazynowanie próbki/

III - termostymulowana depolaryzacja próbki

Metodę TSD należy odróżnić od innych podobnych metod, takich jak termostymulowane przewodnictwo /TSC/ [14,15] i termostymulowana polaryzacja /TSP/ [2,16]. Metodę TSC realizuje się poprzez pomiar prądu absorpcji próbki uprzednio pobudzonej przy liniowym naroście temperatury, a w przypadku metody TSP próbka nie jest wstępnie pobudzona.

Różnice w procesie pomiaru prowadzą do zmiany istoty zachodzących zjawisk fizycznych. Zaznaczyć również należy, że obecnie w literaturze brak jest jednoznacznie przyjętej terminologii dotyczącej metody TSD. W wielu przypadkach przyjmuje się do oznaczenia metody TSD popularny skrót TSC /termostymulowany prąd/, który jak już wspomniano jest w termoaktywowanej spektroskopii zarezerwowany dla metody termostymulowanej przewodności. Inną skrajnością jest zmiana nazwy TSD w zależności od badanego obiektu, sposobu polaryzacji lub domniemanego mechanizmu elektrycznej releksacji:

ITC [18] - termiczny prąd jonowy

SDRC [19] - stymulowany prąd dielektrycznej releksacji

RITAD [20] - termicznie aktywowana depolaryzacja radiacyjna itp.

W naszym przypadku będziemy stosowali oznaczenie TSD, które najtrafniej oddaje istotę zjawisk fizycznych zachodzących w tej metodzie. Z uwagi, że praca niniejsza była realizowana na zamówienie przemysłu, świadomie rozszerzono część dotyczącą opisu zjawisk teoretycznych.

3.2 Analiza i klasyfikacja zjawisk fizycznych w metodzie TSD

Gęstość prądu depolaryzacji, która płynie w zewnętrznym obwodzie może być określona równaniem [21]:

$$j_d(t) = \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_{\infty} \epsilon_0 E(t, x) + P(t)] + \sigma(T) E(t, x) + e \mu(T) q_v(t, x) E(t, x) - D(T) \frac{\partial q_v(x, t)}{\partial x} \quad 3.1$$

gdzie:

- $E(t, x)$ - natężenie wewnętrznego pola elektrycznego
- $P(t)$ - polaryzacja wolno-relaksacyjna
- $\sigma(T)$ - przewodność równowagowa próbki
- $q_v(x, t)$ - gęstość spolaryzowanego ładunku swobodnego
- $\mu(T)$ - ruchliwość nośników ładunku
- $D(T)$ - współczynnik dyfuzji
- ϵ_{∞} - wysokoczęstotliwościowa przenikalność elektryczna

W równaniu /3.1/ pierwszy składnik opisuje prąd przesunięcia, drugi równowagowy prąd przewodnictwa omowego, trzeci nierównowagowy prąd unoszenia /dryft/ a czwarty prąd dyfuzji.

W metodzie TSD prąd depolaryzacji mierzymy w warunkach krótkiego zwarcia, wobec czego spełniony jest warunek:

$$\int_0^d E(x, t) dx = 0 \quad 3.2$$

gdzie: d - grubość próbki

Na końcową postać równania /3.1/ istotny wpływ mają warunki graniczne na styku dielektryk-elektrody. Rozpatrzmy dwa przypadki:

1^o elektrody blokujące - gdy prąd transportu, definiowany jako

suma prądu unoszenia i przewodności równowagowej, jest na kontakcie dielektryk-elektroda równy zero

2° elektrody nieblokujące /omowe/ - gdy przewodność na granicy rozdziału dielektryk-elektroda nie maleje w porównaniu z przewodnością w próbce.

Pierwszy przypadek realizowany jest poprzez wprowadzenie warstwy blokującej /przerwa powietrzna, folia teflonowa/ między elektrodą a próbką, natomiast drugi /choć nie zawsze [1] / poprzez naparowanie elektrod.

W przypadku elektrod blokujących wyrażenie [1] przyjmuje postać:

$$j_d(t) = \epsilon \epsilon_0 \left. \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \right|_{x=0} + \frac{dP(t)}{dt} \quad 3.3$$

a w przypadku elektrod nieblokujących:

$$j_d(t) = \frac{1}{t} \int_0^d \epsilon \mu q_v(x,t) E(x,t) dx + D(t) [q_v(d,t) - q_v(0,t)] + \frac{dP(t)}{dt} \quad 3.4$$

Z wyrażeń /3.3/ i /3.4/ widać, że niezależnie od warunków granicznych na elektrodach, prąd TSD niesie informacje o jednorodnej makroskopowej polaryzacji wolnoreleksacyjnej P/t .

W przypadku polaryzacji niejednorodnej, typu ładunku przestrzennego, prąd TSD w istotny sposób zależy od warunków granicznych na elektrodach.

3.3 Teoria TSD jednorodnej polaryzacji wolnorelaksacyjnej

3.3.1 Pojedynczy czas relaksacji

Jednorodna polaryzacja wolnorelaksacyjna, może być wywołana zmianą orientacji trwałych dipoli lub przemieszczeniem się ładunków związanych na odległości mikroskopowe /tzw. kwazi-dipoli/ pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Czasowa i temperaturowa zmiana polaryzacji dipolowej jest wypadkową orientacyjnego działania pola elektrycznego i reorientacyjnego działania ruchów termicznych /fononów/.

Przyjmując model Debye'a /tarcia rotacyjnego/ [22] lub model Fröhlich'a /dwupołożeniowy z barierą potencjału/ [23] polaryzacja P w czasie t_p po przyłożeniu pola E_p w temperaturze T_p jest opisana eksponencjalną funkcją czasu:

$$P(t_p, E_p, T_p) = N_d p \mathcal{L}\left(\frac{pE_p}{kT_p}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_p}{\tau(T_p)}\right)\right] \quad 3.5$$

gdzie: N_d - koncentracja dipoli

p - moment dipolowy

$\mathcal{L}/a/ = \text{cth}/a/ - \frac{1}{a}$ - funkcja Langowen'a

$\tau/T/$ - czas relaksacji

Jeżeli założymy, że czas relaksacji dla procesu polaryzacji i depolaryzacji jest taki sam, to zanik stanu polaryzacji próbki po usunięciu zewnętrznego pola elektrycznego w warunkach izotermicznych, zachodzi według zależności

$$P(t) = P(t_p, E_p, T_p) \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad 3.6$$

i odpowiadająca temu zanikowi gęstości prądu depolaryzacji, jest opisana równaniem:

$$j(t) = \frac{dP(t)}{dt} = - \frac{P(t)}{\tau} \quad 3.7$$

Znak minus oznacza, że prąd depolaryzacji ma kierunek przeciwny do prądu polaryzacji. W eksperymencie TSD czas i temperatura są ze sobą związane, dlatego przy różniczkowaniu musimy przejść od zmiennej czasowej do zmiennej temperaturowej. To przejście może być wprowadzone poprzez założenie i realizację określonego schematu grzania próbki T/t . Najczęściej jest to liniowy narost temperatury w funkcji czasu:

$$T = T_0 + \beta t \quad 3.8$$

gdzie $\beta = \frac{dT}{dt}$ jest tzw. prędkością grzania

Po uwzględnieniu w równaniu 3.6 czasowej zmiany temperatury i przyjęciu następujących założeń:

- 1° równanie 3.6 obowiązuje także dla warunków nieizotermicznych,
- 2° temperaturowa zależność czasu relaksacji jest opisana równaniem Arrhenius'a:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad 3.9$$

gdzie τ_0 czynnik przedeksponencjalny

W - energia aktywacji orientacji lub reorientacji dipoli

3° dipole nie oddziałują między sobą

4° stosujemy przybliżenie słabych pól

otrzymujemy następujące równanie na prąd TSD:

$$j_d(T) = P(T_0) \frac{1}{\tau_0} \exp \left[-\frac{W}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) dT \right] \quad 3.10$$

gdzie: P/T_0 - charakteryzuje stan spolaryzowania próbki.

Jeżeli próbka jest polaryzowana termoelektretowo, wówczas P/T_0 zależy od warunków pobudzania, chłodzenia, przechowywania próbki i jest określona wyrażeniem:

$$P(T_0) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_p \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t_p}{\tau(T_p)} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_p}^{T_0} \frac{dT}{\tau(T)} \right] \right\} \exp \left(-\frac{t_d}{\tau(T_0)} \right) \quad 3.11$$

gdzie:

t_p, T_p, E_p - warunki pobudzania próbki

β - prędkość chłodzenia

t_d, T_0 - warunki przechowywania próbki

Zależność stanu polaryzacji próbki P/T_0 od zewnętrznego pola elektrycznego E_p jest liniowa tylko w przypadku słabych pól.

Jeżeli czas polaryzowania próbki t_p w temperaturze T_p jest odpowiednio długi ($t_p > \tau(T_p)$), prędkość chłodzenia jest duża a temperatura T_0 odpowiednio niska ($\tau_0(T_0) \gg t_d$) wówczas stan spolaryzowania próbki P/T_0 można [22] z dobrą aproksymacją określić wzorem:

$$P(T_0) = \frac{s N_d p^2 E_p}{k T_p} \quad 3.12$$

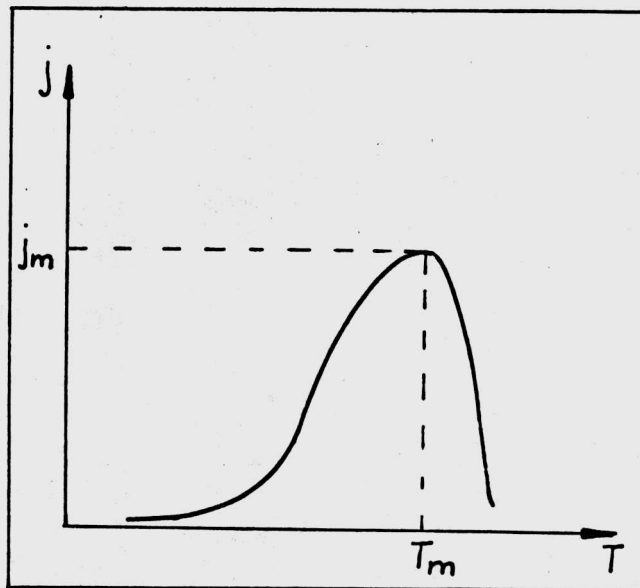
gdzie:

s - czynnik geometryczny = $\begin{cases} \frac{1}{3} & \text{model Debye'a} \\ \frac{2}{3} & \text{model Fröhlicha} \end{cases}$

N_d - koncentracja dipoli

p - moment dipolowy

Równanie /3.10/ na prąd TSD ma postać podobną do równań wyprowadzonych dla procesów termoluminescencji i termostymulowanej przewodności opisanych kinetyki I-szego rzędu [23] , a które mają postać asymetrycznej krzywej dzwonowej /rys.3.2/



Rys.3.2 Termogram prądowy TSD dielektryka

Amplituda tego piku j_m jest liniową funkcją przyłożonego pola E_p . Kształt krzywej opisanej równaniem 3.10 zależy od prędkości grzania β i parametrów materiałowych czynnika przedeksponencjalnego τ_0 i energii aktywacji W . Wpływ tych parametrów najlepiej widać z warunku na temperaturę maksimum T_m piku:

$$T_m = \left[\frac{W}{k} \beta \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right) \right]^{1/2} \quad 3.13$$

Widać, że położenie piku T_m jest rosnącą funkcją parametrów β, τ_0 i W . Dla ustalonej prędkości grzania, położenie piku zależy tylko od stałych materiałowych β, τ_0 i W . Całkując równanie 3.10 uzyskamy:

$$Q(t) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T j_d(T) dT = P(T_0) - P(T) \quad 3.14$$

Jeżeli w wyniku procesu TSD depolaryzacja próbki jest całkowita to uwalniany podczas tego procesu ładunek z elektrod jest równy ładunkowi początkowo zgromadzonemu na elektrodach próbki spolaryzowanej.

3.3.2 Rozkład czasu relaksacji

Liczne pomiary dielektryczne [24,25] wykazały, że w wielu dielektrykach występujące procesy relaksacyjne nie dadzą się opisać prostym przybliżeniem monorelaksacyjnym. Jedną z metod opisu takich dielektryków jest wprowadzenie funkcji rozkładu czasu relaksacji. Fizyczną przyczyną istnienia rozkładu czasu relaksacji mogą być różne mechanizmy, np. występowanie oddziaływania dipol-dipol, istniejące różnice w kształcie i rozmiarze rotujących dipoli, anizotropia pola wewnętrznego itp. Jeżeli temperaturową zależność czasu relaksacji opiszemy zależnością Fröhlicha to rozkład czasu relaksacji może być wywołany przez czynnik przedeksponencjalny τ_0 jak i energię aktywacji W lub oba te czynniki razem. Rozkład czynnika przedeksponencjalnego τ_0 wynika głównie z różnic w rozmiarach i kształcie dipoli, natomiast rozkład energii aktywacji jest spowodowany głównie różnicą w oddziaływaniach między dipolami. Von Turnhout pokazał [1], że proces TSD zawierający rozkład czasu relaksacji, może być opisany przy pomocy teorii naszkicowanej w poprzedniej części pod warunkiem, że wprowadzimy odpowiednie funkcje rozkładu.

Rozpatrzmy ciągły rozkład w energii aktywacji $g(W)$ i założmy, że

- 1/ czynnik przedeksponencjalny jest taki sam dla wszystkich indywidualnych procesów relaksacyjnych,
- 2/ czasowo-temperaturowa superpozycja wszystkich indywidualnych procesów relaksacyjnych jest zachowana,
- 3/ funkcja rozkładu $g(W)$ jest temperaturowo niezależna,
- 4/ zaniedbujemy temperaturową zależność całkowitej polaryzacji równowagowej.

Wówczas równanie na gęstość prądu TSD przyjmuje następującą postać:

$$j_d(T) = P_e(T_p) \tau_0^{-1} \int_0^{\infty} g(W) H(W) \exp \left\{ -\frac{W}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) dT \right\} dW \quad 3.15$$

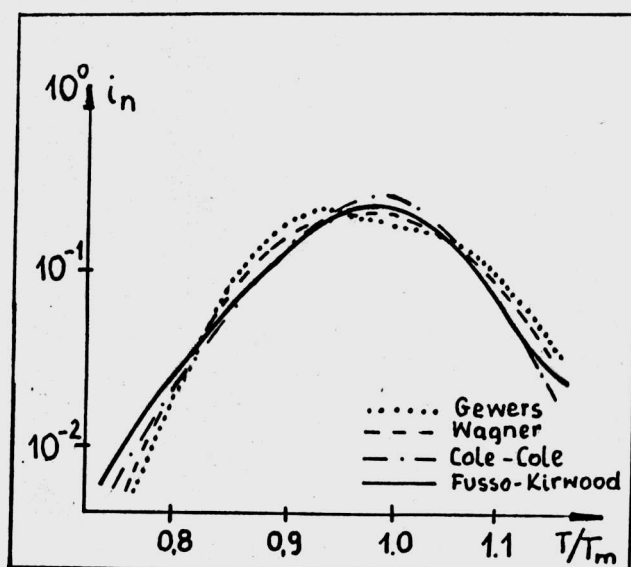
gdzie: $g(W)$ - znormalizowana funkcja rozkładu energii aktywacji
 $H(W)$ - funkcja stanu wzbudzenia, każdej indywidualnej polaryzacji, zależna od parametrów pobudzenia termoelektretowego

Podobne równanie otrzymamy dla temperaturowo niezależnej funkcji rozkładu czynnika przedeksponencjalnego $f(\tau_0)$ przyjmując, że energia aktywacji W jest wspólna dla wszystkich kwaziindywidualnych procesów relaksacyjnych.

$$j_d(T) = P_e(T_p) \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) \int_0^{\infty} f(\tau_0) H(\tau_0) \tau_0^{-1} \exp \left[-\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) dT \right] d\tau_0 \quad 3.16$$

W przypadku gdy występujący rozkład czasu relaksacji jest spowodowany równocześnie niezależnym rozkładem czynnika przedeksponencjalnego i energii aktywacji, należy rozpatrywać dwuwymiarowy kwaziciągły rozkład tych dwóch parametrów $N(W, \tau_0)$ [26] .

Z równań 3.15 i 3.16 widać, że gęstość prądu TSD nadal pozostaje proporcjonalna do polaryzacji równowagowej a co za tym idzie, amplituda piku jest proporcjonalna do zewnętrznego pola elektrycznego E_p . Występowanie rozkładu czasu relaksacji powoduje, że prądowy pik TSD jest szerszy a jego amplituda, kształt i położenie zależą od warunków pobudzenia i magazynowania próbki. W tabeli 3.1 przedstawiono najczęściej stosowane w fizyce dielektryków funkcje rozkładu dipolowych procesów wolnorelaksacyjnych. Analityczną postać na prąd TSD jest możliwa do otrzymania tylko dla rozkładu Fröhlicha-Gewersa czynnika przedeksponencjalnego τ_0 [1,3]. Rozkład ten fizycznie jest mało prawdopodobny. Dla wszystkich pozostałych rozkładów trzeba stosować obliczenia numeryczne. Systematyczne obliczenia dla rozkładów przedstawionych w tab.I zostały zrobione przez van Turnhouta [1,3]. Kauzmann [3.1] pokazał, że funkcje rozkładu Wagner'a, Cole-Cole'a i Fausse'a-Kirkwood'a w zasadzie się pokrywają, gdy odpowiednio dobierze się ich parametry $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$ i $\bar{\gamma}$. Dzięki temu podobieństwu również piki prądowe TSD dla tych rozkładów mogą się pokrywać rys.3.3. Implikuje to, że identyfikacja tych funkcji rozkładu z kształtu krzywej TSD jest niemożliwa. Z rys.3.3 widać, że prąd zależy od rodzaju rozkładu tylko w granicznych temperaturach jego występowania. Ważne jest to, przy określeniu parametrów procesu relaksacji. W przypadku pobudzania termoelektretowego próbki z rozkładem czasu relaksacji, temperatura maksimum piku TSD jest rosnącą monotomicznie funkcją temperatury pobudzania, dążącą do nasycenia. W podobny sposób temperatura maksimum zależy od czasu pobudzenia t_p i temperatury początkowej T_0 [1]. W przypadku gdy nie można pominąć temperaturowej zależności polaryzacji równowagowej, położenie i kształt



Rys.3.3 Widmo prądowe TSD obliczone dla rozkładu czynnika predeksponencjalnego τ_0 Gewersa [$\tau_m/\tau_2 = 10$] Wagnera [$\bar{\alpha} = 0,5$], Cole-Cole [$\bar{\beta} = 0,8$] i Fusso-Kirkwooda [$\bar{\gamma} = 0,7$] [1].

piku również zależą od etapu chłodzenia próbki. Wpływ parametrów pobudzenia na kształt i położenie piku jest pierwszą wskazówką, że otrzymany pik może być spowodowany rozkładem czasu relaksacji. Należy jednak być ostrożnym, gdyż podobne własności można otrzymać dla polaryzacji typu ładunku przestrzennego. Istnieją różnego rodzaju modyfikacje metody TSD, które pozwalają określić czy pik jest wywołany procesem z rozkładem czasu relaksacji:

- metoda próbkowania termicznego [32]
- metoda wygrzewania parcjalnego [33]
- metoda cząstkowej polaryzacji [34]

Jednym z ważnych problemów jest rozróżnienie pomiędzy rozkładem dykretnym a rozkładem kwaziciągłym. Kryszewski i Zieliński [32] pokazali, że w przypadku gdy więcej niż dwa procesy monorelaksacyjne tworzą jeden pik TSD to wyżej wymienionymi metodami nie można ich odseparować.

Tab. 3.1

Najczęściej stosowane w fizyce dielektryków funkcje rozkładu czasu relaksacji

Nazwa rozkładu	postać funkcji rozkładu $f'(u)$	ograniczenie na τ	ograniczenie na parametry rozkładu
Fröhlich-Gewers [27]	$(u_2 - u_1)^{-1}$	$\tau_1 < \tau < \tau_2$	
Wagner [28]	$\frac{\bar{\alpha}}{\sqrt{\pi}} \exp(-\bar{\alpha} u^2)$	$-\infty < \tau < +\infty$	$0 < \bar{\alpha} < \infty$
Cole-Cole [29]	$\frac{\sin(\bar{\beta} \pi)}{2\pi [\cosh(\bar{\beta} u) + \cos(\bar{\beta} \pi)]}$	$-\infty < \tau < +\infty$	$0 < \bar{\beta} \leq 1$
Fuoss-Kirkwood [30]	$\frac{\bar{\gamma} \cos(\bar{\gamma} \frac{\pi}{2}) \cosh(\bar{\gamma} u)}{\pi [\cos^2(\bar{\gamma} \frac{\pi}{2}) + \sinh^2(\bar{\gamma} u)]}$	$-\infty < \tau < +\infty$	$0 < \bar{\gamma} < 1$

gdzie $u = \ln(\tau/\tau_m)$

tak że $\int_{-\infty}^{+\infty} f'(u) du = 1$

3.4 Teoria TSD dla polaryzacji typu ładunku przestrzennego

Procesy związane z tworzeniem się ładunku przestrzennego w dielektryku są procesami złożonymi. Parametry tych procesów są nie tylko funkcją czasu i przestrzeni, ale zależą także od wielu nietypowych zmiennych [1,3]. Tworzenie się ładunku przestrzennego w dielektryku jest efektem polowo-indukowanego dryftu nośników ładunku znajdujących się w próbce jak i efektem polowej generacji ładunków nadmiarowych. Wydajność procesu rozładowania polaryzacji typu ładunku przestrzennego /rozumiana jako stosunek ładunku wydzielonego podczas procesu TSD do całkowitego ładunku zgromadzonego w próbce/ jest dużo mniejsza niż w przypadku polaryzacji wolnorelaksacyjnej [1], oraz w istotny sposób zależy od charakteru kontaktu metal-dielektryk [8,35]. Teoria transportu nośników ładunku w dielektrykach wymaga uwzględnienia czterech podstawowych procesów:

1. polowo-indukowanego dryftu ładunków
2. dyfuzji
3. rekombinacji nośników podczas transportu
4. powstawania nowego ładunku

Procesy te są opisane układem nieliniowych równań różniczkowych, który nawet dla przypadku izotermicznego z pojedynczym czasem relaksacji nie ma analitycznej postaci rozwiązania.

Otrzymanie analitycznych wyrażeń na prąd TSD wymaga przyjęcia wielu drastycznych aproksymacji i założeń, w wyniku czego można się spodziewać tylko jakościowego opisu zjawiska.

Obecnie w teorii TSD stosowane są dwa podstawowe modele do opisu depolaryzacji ładunku przestrzennego:

1. model ruchomego ładunku [1], w którym prąd jest opisywany przez makroskopowy transport ładunku w dielektryku,

2. model pułapkowy [5,35], w którym prąd jest wynikiem wyzwala-
nia nośników ładunku /przeważnie elektronów/ do pasma przewodni-
ctwa w efekcie powrotu próbki do stanu równowagi.

Należy zaznaczyć, że wybór uproszczonego modelu dla danego mate-
riału nie jest zadaniem łatwym.

3.4.1 Model ładunku ruchomego

Migracja nośników ładunku w dielektryku może być wywo-
łana polem elektrycznym lub gradientem koncentracji. Podczas
tego ruchu, część ładunku może ulegać rekombinacji oraz mogą
powstawać nowe ładunki w wyniku dysocjacji neutralnych zanieczy-
szczeń.

Te cztery procesy opisane są następującymi równaniami różniczko-
wymi [1]:

$$\frac{\partial p_s(x,t)}{\partial t} = -\mu_p(T) \frac{\partial p_s(x,t)E(x,t)}{\partial x} + D_p(T) \frac{\partial^2 p_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial n_e(x,t)}{\partial t} \quad 3.18$$

$$\frac{\partial n_s(x,t)}{\partial t} = -\mu_n(T) \frac{\partial n_s(x,t)E(x,t)}{\partial x} + D_n(T) \frac{\partial^2 n_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial n_e(x,t)}{\partial t} \quad 3.19$$

$$\frac{\partial n_e(x,t)}{\partial t} = R(T)p_s(x,t)n_s(x,t) - \delta(T)n_e(x,t) \quad 3.20$$

gdzie: $\left. \begin{array}{l} p_s/x,t/ = p_e/t/+p/x,t/ \\ n_s/x,t/ = n_e/t/+n/x,t/ \end{array} \right\}$ całkowita gęstość
dodatnich i ujemnych

nośników ładunku, składające się z przestrzennie nieza-
leżnego ładunku równowagowego ($p_e/t/$ i $n_e/t/$) oraz przestrze-
ennie zależnego ładunku nadmiarowego ($p_s/x,t/$ i $n_s/x,t/$), który

może mieć wewnętrzne jak i zewnętrzne pochodzenie.

μ_p/T , μ_n/T - ruchliwość ładunków dodatnich i ujemnych

D_p/T , D_n/T - stała dyfuzji ładunków dodatnich i ujemnych

R/T - stała rekombinacji

δ/T - stała dysocjacji

$n_c/x,t$ - koncentracja neutralnych centrów zanieczyszczeń

Relacja pomiędzy gęstością ładunku nadmiarowego i polem opisana jest równaniem Poissona:

$$\epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = p(x,t) - n(x,t) \quad 3.22$$

W przypadku metody TSD obowiązuje warunek zwarcia :

$$\int_0^d E(x,t) dx = 0 \quad 3.23$$

Warunki graniczne na gęstość ładunku nadmiarowego, zależą od charakteru kontaktu elektroda-dielektryk.

W przypadku elektrod blokujących wymaga się ażeby gęstość prądu spowodowana dryftem i dyfuzją na granicy dielektryka [1] była równa zero

$$\begin{aligned} j_p(x,t) &= \mu_p(T) p_s(x,t) E(x,t) - D_p(T) \frac{\partial p_s(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}^{x=d} = 0 \\ j_n(x,t) &= \mu_n(T) n_s(x,t) E(x,t) - D_n(T) \frac{\partial n_s(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}^{x=d} = 0 \end{aligned} \quad 3.24$$

W przypadku elektrod omowych wymaga się ażeby [36]:

$$p_s(x,t) \Big|_{x=0}^{x=d} = p_e(t) \quad i \quad n_s(x,t) \Big|_{x=0}^{x=d} = n_e(t) \quad 3.25$$

Całkowita gęstość prądu płynącego przez próbkę jest opisana równaniem [9] :

$$j_d(T) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} + \delta(x,t)E(x,t) + \left\{ \mu_n(T)p(x,t) + \mu_p(T)n(x,t) \right\} E(x,t) - D_p(T) \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + D_n(T) \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \quad 3.26$$

Równania 3.18 ÷ 3.22 tworzą układ nieliniowych równań cząstkowych z warunkami granicznymi 3.23 ÷ 3.25 .

Rozwiązanie tych równań dla warunków nieizotermicznych jest zadaniem bardzo trudnym nawet w przypadku obliczeń numerycznych. Dodatkowo w wielu przypadkach nie znamy eksplicite zależności temperaturowych występujących tam parametrów $(R(T), \delta(T))$. W następstwie tego bardzo często pomija się proces rekombinacji i dysocjacji a dryft i dyfuzję nośników ładunku nadmiarowego rozpatruje się oddzielnie.

Przy takich założeniach równanie ciągłości opisujące dryft ładunku nadmiarowego przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} &= \mu_n(T) \frac{\partial n(x,t) E(x,t)}{\partial x} \\ \frac{\partial p(x,t)}{\partial t} &= \mu_p(T) \frac{\partial p(x,t) E(x,t)}{\partial x} \end{aligned} \quad 3.27$$

a gęstość prądu opisana jest równaniem:

$$j_d(T) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \left\{ \mu_n(T)n(x,t) + \mu_p(T)p(x,t) \right\} E(x,t) \quad 3.28$$

W celu rozwiązania tych równań, konieczne jest przyjęcie początkowego rozkładu ładunku przestrzennego.

Najczęściej rozpatruje się przypadek monoładunkowy o prostokątnym kształcie rozkładu [1]:

$$p(x, 0) = \begin{cases} p_0 & 0 \leq x \leq r_0 \\ 0 & r_0 \leq x \leq d \end{cases} \quad 3.29$$

Przyjęcie takiego rozkładu wynika z kilku względów:

- jest to rozkład, który daje możliwość obliczeń analitycznych [1,8]
- badania wykazały, że homoładunek jest gromadzony głównie w pobliżu elektrod [8,37,38,39]
- wyzwolony prąd TSD nie zależy krytycznie od kształtu rozkładu ładunku [1,8]

Zapisując równanie ciągłości 3.27 i równanie na gęstość 3.28 w nowej zmiennej x_0 , definiowanej jako punkt pola zerowego $(E/x_0, t=0)$, oraz zakładając, że $\frac{\partial p(x_0, t)}{\partial t} \cong \frac{dp(x_0, t)}{dt}$ i że ruchliwość nośników jest aktywowana termicznie otrzymamy wyrażenie na gęstość prądu TSD [1]:

$$j_d(T) = -\frac{1}{2\varepsilon_0 \varepsilon_\infty d} \mu(T) p^2(x_0, T) r^2(T) \left\{ 1 - \frac{r(T)}{d} \right\} \quad 3.30$$

gdzie: $\mu/T = \mu_0 \exp(-\frac{W}{kT})$ - ruchliwość aktywowana termicznie

$p/x_0, T = p_0 \left\{ 1 - \delta_0 \psi_T \right\}^{-1}$ - wysokość rozkładu ładunku

$r(T) = r_0 \left\{ 1 - \frac{2d}{r_0 \ln \{ 1 - \delta_0 \psi(T) \}} \right\}$ - szerokość rozkładu ładunku

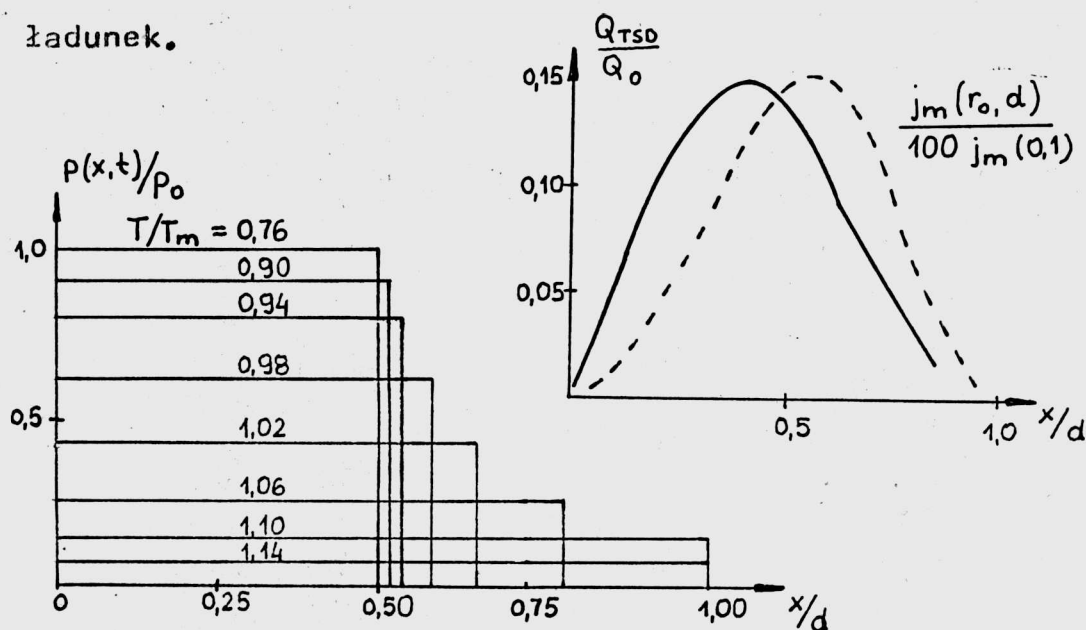
$\psi(T) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{W}{kT'}) dT'$ - czas zredukowany

$\delta_0 = \frac{\mu_0 p_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}$ - częstotliwość dryftu ładunku nadmiarowego

oraz wyrażenie na ładunek wyzwolony w procesie TSD:

$$\frac{Q_{TSD}}{Q_0} = - \frac{\tau_0}{2d} \left\{ 1 - \frac{d^2}{r_0^2} \exp 2 \left(1 - \frac{d}{r_0} \right) \right\} \quad s.31$$

Na rys.3.4 przedstawiono ewolucję rozkładu ładunku przestrzennego podczas eksperymentu TSD oraz odpowiadający im prąd i ładunek.



Rys.3.4 Ewolucja prostokątnego rozkładu ładunku przestrzennego w wyniku dryftu nośników ładunku nadmiarowego oraz odpowiadający im prąd i ładunek [1]

Amplituda piku TSD w tym przypadku zależy od głębokości penetracji ładunku przestrzennego r_0 , osiągając maksymalną wartość dla $r_0 = 0,45d$

Położenie piku TSD $/T_m/$ również jest determinowane przez głębokość penetracji rozkładu ładunku, szczególnie dla $r_0 > 0,5d$. Temperatura maksimum przesuwana się wówczas w kierunku niższych temperatur. W przypadku gdy $r_0 \ll d$ położenie piku jest głównie determinowane własnościami materiału (μ/T) , lecz jednocześnie maleje mocno wydajność procesu rozładowania /rzędu kilku procent/.

Dla małej głębokości penetracji ładunku równanie 3.1 można aproksymować zależnością:

$$\frac{Q_{TSD}}{Q_0} = \frac{r_0}{2d} \quad 3.32$$

Penetracja homoładunku nie jest większa niż kilka μm , dlatego na podstawie wzoru 3.32 można wnioskować, że tylko w przypadku folii, może być obserwowany prąd TSD wynikający z depolaryzacji ładunku przestrzennego poprzez dryft.

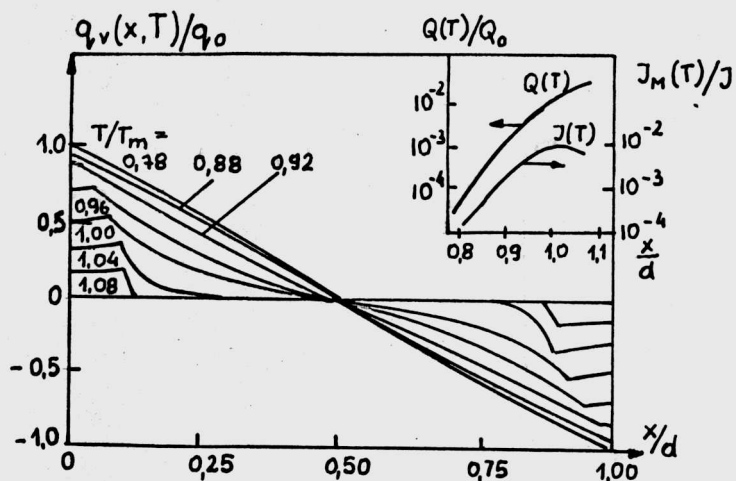
Dodatkowym czynnikiem obniżającym wydajność tego procesu jest przewodnictwo równowagowe /omowe/ badanego materiału. Powoduje ono obniżenie amplitudy pików TSD oraz przesuwają pik w kierunku niższych temperatur.

W przypadku różnych prędkości grzania β , ładunek wyzwolony podczas procesu TSD jest mniejszy dla prędkości wyższych. Własność ta jest typowa dla zaniku ładunku nadmiarowego. W przypadku zaniku polaryzacji dipolowej ostateczny wyzwolony ładunek w procesie TSD nie zależy od prędkości grzania. Termogram prądowy zaniku ładunku nadmiarowego zachowuje się podobnie jak w przypadku relaksacji dipolowej /amplituda pików rośnie a jego położenie maksimum przesuwa się w kierunku wyższych temperatur gdy prędkość grzania rośnie/. Rozpatrując równania 3.22, 3.27, i 3.28 dla niejednorodnego rozkładu monoładunku, można pokazać, że prąd rozładowania tego ładunku poprzez dryft zależy od różnicy kwadratów natężenia pola elektrycznego na brzegach próbki [3]:

$$j_d(T) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty \mu(T)}{2d} \left[E^2(d,t) - E^2(0,t) \right] \quad 3.33$$

Z równania tego widać, że dla symetrycznych rozkładów ładunku przestrzennego względem środka próbki nie wystąpi zewnętrzna generacja prądu TSD w wyniku zaniku ładunku nadmiarowego poprzez dryft.

Na rys.3.5. przedstawiono ewolucję rozkładu ładunku przestrzennego dla przypadku bipolarnego podczas eksperymentu TSD oraz odpowiadający im zewnętrznie generowany prąd i wyzwolony ładunek.



Rys.3.5 Ewolucja bipolarnego rozkładu ładunku przestrzennego podczas procesu TSD ($W/kT_m = 20$) [1].

Założono początkowy rozkład ładunku w postaci:

$$\begin{aligned} p(x,t) &= p_0 \cos\left(\frac{\pi x}{2d}\right) \\ n(x,t) &= n_0 \sin\left(\frac{\pi x}{2d}\right) \end{aligned} \quad 0 \leq x \leq d$$

oraz, że ładunek przeciwnych znaków nie rekombinuje między sobą. Stwierdzono, że tak jak w przypadku monoładunkowym prąd TSD zależy od początkowego rozkładu ładunku oraz, że jego kierunek jest przeciwny od kierunku prądu ładowania.

ładunek wyzwolony podczas procesu TSD, stanowi zaledwie kilka procent /~6%/ ładunku zgromadzonego na początku, co świadczy o bardzo słabej wydajności procesu rozładowania w wyniku dryftu ładunku. Należy zaznaczyć, że aby obserwować pik TSD wywołany dryftem ładunku nadmiarowego muszą być spełnione następujące warunki:

duża koncentracja ładunku nadmiarowego i mała konduktywność próbki.

W przypadku braku informacji o rozkładzie przestrzennym ładunku nadmiarowego w próbce, przedstawione wyżej podejście jest raczej formalne i wymaga dużej ostrożności przy korelacji z wynikami eksperymentalnymi.

Ogólnie przyjmuje się [1,8], że w przypadku gdy zewnętrzne pole elektryczne pobudzające próbkę jest duże, prąd rozładowania wynikający z dyfuzji jest dużo mniejszy niż w wyniku dryftu. Warunek ten może być nieprawdziwy gdy występuje duży gradient koncentracji. Należy wówczas uwzględnić efekt dyfuzji.

Zaniedbując rekombinację i generację ładunku oraz zakładając, że pole wewnątrz próbki jest równe zero, Joffe i inni [41,36] otrzymali poraz pierwszy wyrażenie na prąd rozładowania w wyniku procesu dyfuzji:

$$j_d(T) = 2q_e \mu E_p \sum_{j=0}^{\infty} G_j \exp\left(-Z_{2j+1}^2 \xi\right) \quad 3.34$$

gdzie $2q_e$ - całkowita równowagowa gęstość ładunków dodatnich i ujemnych

$\xi = \frac{Dt}{d}$ - czas zredukowany

G_j - współczynniki zależne od zewnętrznego pola pobudzającego E_p , ruchliwości nośników μ , stałej dyfuzji D , grubości próbki l i charakteru kontaktu elektroda-dielektryk

Z_{2j+1} - pierwiastki równania $z = 2\theta z(z^2 - \theta^2)^{-1}$
 $\theta = \frac{\gamma_d}{D}$ gdzie: γ czynnik charakteryzujący stan
 blokowania elektroda-dielektryk

Zakładając, że stała dyfuzji D i ruchliwość nośników μ mają taką samą zależność temperaturową oraz pomijając drugi i wyższe składniki w wyrażeniu 3.34 można uzyskać wyrażenie na prąd rozładowania w warunkach nieizotermicznych poprzez dyfuzję [42].

$$j_d(T) = 2q_e \mu E_p G_0 \left[-z_1^2 \frac{\xi r}{1} \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T b^*(T) dT \right] \quad 3.35$$

Jeżeli przyjmujemy, że b^*/T ma postać zależności Arrhenius'a, to uzyskane wyrażenie 3.35 daje pik, którego kształt jest podobny do piku dipolowego, z tym że własności tego piku są inne. Amplituda piku nie jest funkcją liniową pola, maleje gdy grubość próbki rośnie, oraz zależy od charakteru kontaktu elektroda-dielektryk. Kierunek prądu zależy od charakteru ładunku. W przypadku ładunku bipolarnego prąd dyfuzji ma taki sam kierunek jak prąd dryftu, a w przypadku monoładunku, prąd dyfuzji ma kierunek przeciwny co w efekcie może dać zmianę kierunku prądu podczas TSD /wystąpi tzw. reversal/.

Podsumowując, należy stwierdzić, że pik ładunkowy zależy od wielu czynników, które nie charakteryzują materiału

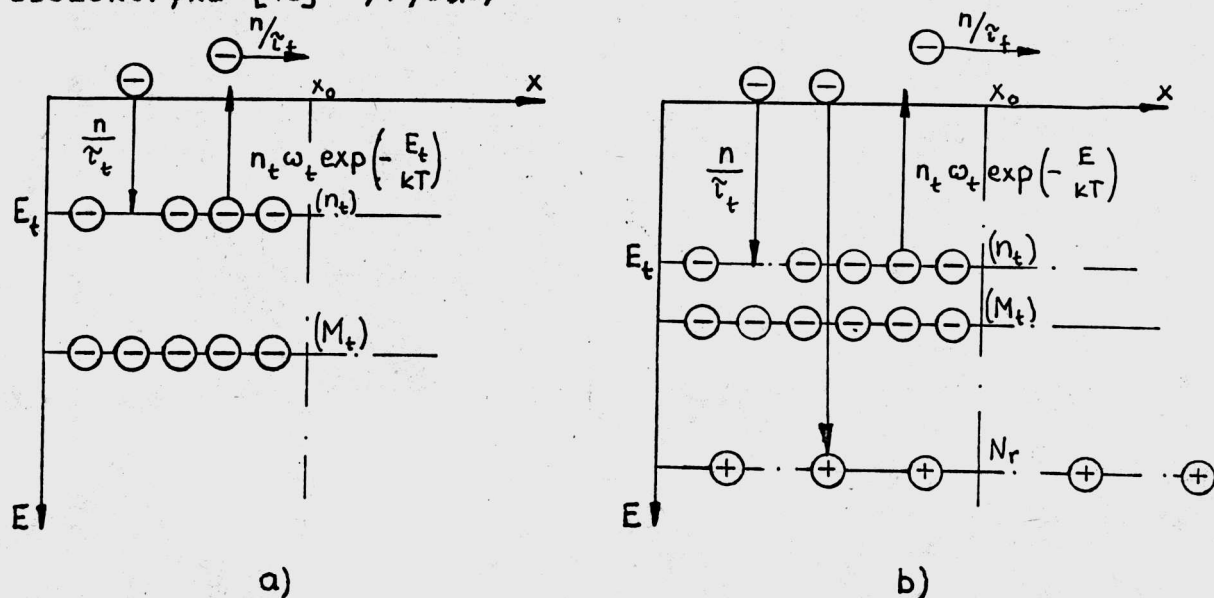
- początkowego rozkładu ładunku nadmiarowego
- charakteru kontaktu elektroda-dielektryk
- pochodzenie ładunków nadmiarowych /zewewnętrzne czy wewnętrzne/

Wykazano [1,8], że wyzwalamie ładunku w procesie TSD jest mało wydajne i istotnie zależy od charakteru kontaktu metal-dielektryk. Ponadto dodatkowym czynnikiem obniżającym wydajność pro-

cesu rozładowania jest przewodnictwo omowe badanego materiału.

3.4.2 Model pułapkowy

W opisie tym przyjmuje się prosty pasmowy model dielektryka [43] /rys3.6/



Rys3.6 Prosty pasmowy model dielektryka z
a/ monoładunkiem b/ ładunkiem bipolarnym

ładunek przestrzenny /najczęściej przyjmuje się, że są to elektrony/ znajduje się w wąskim obszarze przyelektrodowym $/0-x_0, x_0 \ll l/$ gdzie jest zlokalizowany na płytkich stanach pułapkowych n_t o energii aktywacji E_t i głębokich stanach pułapkowych M_t prawie całkowicie zapełnionych, które w procesie depolaryzacji nie są wzbudzane. Dla próbek neutralnych tzn. takich, w których występuje ładunek bipolarny, ze względu na proces rekombinacji uwzględnia się w tym modelu dielektryka występowanie centrów rekombinacyjnych, których koncentracja określona jest z warunku elektroneutralności.

$$N_r(t) = \frac{x_0}{d} (M_t + n_{t_0}) - n_r(t) \quad 3.36$$

gdzie: $n_r/t/$ - koncentracja elektronów, które uległy procesowi rekombinacji

Dla takiego modelu, proces relaksacji ładunku przestrzennego może być opisany równaniami [44 , 53]:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= n_t \nu_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) - \frac{n}{\tau_t} - \frac{n}{\tau_r} - \frac{n}{\tau_f} \\ \frac{dn_t}{dt} &= -n_t \nu_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + \frac{n}{\tau_t} \\ \frac{dn_r}{dt} &= \frac{n}{\tau_r} \end{aligned} \quad 3.37$$

gdzie: ν_t - czynnik częstości wyrażający się wzorem

$$\nu_t = N_c S_t v_t$$

N_c - efektywna gęstość stanów w paśmie przewodnictwa

S_t - przekrój czynny pułapki

v_t - prędkość termiczna swobodnych nośników

$\tau_t = [(N_t - n_t) S_t v_t]^{-1}$ - czas wychwytu elektronu w pułapce E_t

E_t - głębokość energetyczna pułapki liczona względem dna pasma przewodnictwa

N_t - koncentracja pułapek

$\tau_r = [N_r(t) s_r v_r]^{-1}$ - czas rekombinacji

τ_f - czas przelotu elektronu w paśmie przewodnictwa, który zależy od rozkładu ładunku i charakteru kontaktu elektroda-dielektryk

W przybliżeniu kwazistacjonarnym [46,54] $(n \ll n_t, \frac{dn}{dt} \ll \frac{dn_t}{dt})$ układ równań 3.37 przyjmuje postać:

$$n(t) = n_t v_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \tau \quad 3.38$$

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t v_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \tau \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_t}\right)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = n_t \omega_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \frac{\tau}{\tau_r}$$

gdzie:

$$\tau^{-1} = \tau_t^{-1} + \tau_f^{-1} + \tau_r^{-1}$$

Jeżeli w próbce występuje tylko jeden rodzaj ładunku /przypadek monoładunkowy/, proces rekombinacji w objętości dielektryka jest utrudniony /przy warunku $\gamma \ll q \mu n$ / i można go zaniedbać. Układ równań 3.38 można rozwiązać analitycznie tylko przy określonych założeniach.

W zależności od wzajemnego stosunku czasów τ_t, τ_r, τ_f wyróżnia się następujące przypadki:

- słabe repułapkowanie w próbce o wysokiej ruchliwości swobodnych nośników ładunku
- słabe repułapkowanie w próbce z małą ruchliwością swobodnych nośników ładunku
- silne repułapkowanie w próbce o wysokiej ruchliwości nośników
- silne repułapkowanie w próbce o niskiej ruchliwości swobodnych nośników

W celu obliczenia prądu rozładowania układ równań 3.38 należy uzupełnić równaniem Poissona 3.22, równaniem na prąd w przybliżeniu dryftowym 3.28 oraz warunkami brzegowymi /warunek zwarcia, charakter kontaktu elektroda=dielektryk/.

W przypadku elektrod blokujących, próbki elektryczne neutralnej, w modelu polaryzacji przyelektrodowej z założeniem, że ruchliwość ładunków jednego znaku jest mała oraz wykorzystując przybliżenie kwazistacjonarności można otrzymać następujące wyrażenie na prąd TSD [35] :

$$j_d(T) = \frac{en_{t_0}x_0}{2\tau_{f_0}} \alpha(T) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{\alpha(T')}{\beta\tau_{f_0}} dT' \right] \quad 3.39$$

gdzie: n_{t_0} - całkowita początkowa koncentracja ładunku przestrzennego

x_0 - głębokość penetracji ładunku o większej ruchliwości /założono, że $x_0 \ll d$ /

$\tau_{f_0} = \frac{2\epsilon_\infty\epsilon_0 d}{e\mu n_{t_0}x_0}$ - czas przelotu nośników w temperaturze początkowej

$\alpha(T) = \frac{n(T)}{n_t(T)}$ - stosunek koncentracji nośników swobodnych do koncentracji nośników spułapkowanych

W przypadku gdy elektroneutralność próbki nie jest zachowana /przypadek monoładunku/, można otrzymać dla elektrod blokujących następujące wyrażenie na prąd [46]:

$$j(T) = \frac{2ed^2}{x_0\tau_{f_0}} n(T) \quad 3.40$$

gdzie:

$$\tau_{f_0} \cong \frac{2d^2\epsilon\epsilon_0}{e\mu n_{t_0}x_0^2}$$

oraz spełnione są następujące warunki $x_0 \ll d, q\mu n \gg \gamma$

W przypadku elektrod nieblokujących dla próbki monoładunkowej równanie na prąd przyjmuje postać [40]:

$$j(T) = \frac{e^2 \mu}{2 \epsilon \epsilon_0 d} n(T) n_t(T) x(T) \left[1 - \frac{x(T)}{d} \right] \quad 3.41$$

gdzie $x(T)$ - szerokość obszaru ładunku przestrzennego

Wyrażenie 3.41 pokazuje, że w tym przypadku wyrażenie na prąd nie zależy tylko od koncentracji ładunku swobodnego i spułapkowanego w obszarze przyelektrodowym, ale także od temperaturowej zależności szerokości rozkładu ładunku przestrzennego.

W przypadku gdy $x_0 \ll d$, korzystając z równania ciągłości oraz równania Poissona można pokazać [49], że temperaturową zależność $x(T)$ można zaniedbać w porównaniu z temperaturową zależnością $n(T)$ i $n_t(T)$. Istotny wpływ zależności $x(T)$ na prąd depolaryzacji może wystąpić tylko w końcowym stadium procesu depolaryzacji. W przypadku depolaryzacji próbki elektrycznie obojętnej z elektrodami omowymi, można pokazać, że rozptył ładunku przestrzennego nie wygeneruje prądu TSD w zewnętrznym obwodzie.

Z równań 3.39 ÷ 3.41 widać, że w celu określenia prądu TSD konieczna jest znajomość temperaturowej zależności koncentracji nośników swobodnych i spułapkowanych.

Zależności te można otrzymać, rozwiązując układ równań 3.38 dla wyżej wymienionych przypadków. Uzyskane wyniki na elektrowny prąd TSD w próbkach z ładunkiem monopolarnym i bipolarnym, z elektrodami blokującymi i omowymi można uogólnić do następującego wyrażenia [35]:

$$j_d(T) = A(x_0, d) \frac{en_{t0} v_{ef} \tilde{\tau}_{r0}}{(\tilde{\tau}_{r0} + \tilde{\tau}_{f0})} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \left[1 + \xi \eta \int_{T_0}^T \frac{v_{ef}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_t}{kT'}\right) dT' \right]^{-1/\xi} \quad 3.42$$

które dla $\xi = 0$ przyjmuje postać:

$$j_d(T) = A(x_0, d) \frac{en_{t_0} \nu_{ef} \tau_{r_0}}{(\tau_{r_0} + \tau_{t_0})} \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \eta \int_{T_0}^T \frac{\nu_{ef}}{\beta} \exp \left(-\frac{E_t}{kT'} \right) dT' \right] \quad 3.43$$

gdzie

$$\nu_{ef} = \frac{\nu_t \tau_t (\tau_{r_0} + \tau_{t_0})}{\tau_t \tau_{r_0} + \tau_t \tau_{t_0} + \tau_{r_0} \tau_{t_0}} \quad - \text{ efektywny czynnik częstości}$$

$$A(x_0, d) = \begin{cases} \frac{2d^2}{x_0} & - \text{ monoładunek, elektrody blokujące} \\ \frac{x_0^2}{2d} & - \text{ monoładunek, elektrody omowe} \\ \frac{x_0}{2} & - \text{ ładunek bipolarny /neutralny/, elektrody blokujące} \end{cases}$$

$$\eta = \begin{cases} 2 & - \text{ monoładunek } /M_t = 0/ \\ & \text{elektrody blokujące - słabe repulapakowanie} \\ & \text{elektrody omowe - silne repulapakowanie} \\ \frac{x_0 \tau_{r_0}}{d \tau_{t_0}} & - \text{ próbka neutralna przy warunkach} \\ 1 & \tau \text{ pozostałe przypadki} \end{cases}$$

$$\tau_{t_0} = \begin{cases} \frac{2\epsilon\epsilon_0 d^2}{e\mu n_{t_0} x_0^2} & - \text{ monoładunek - elektrody blokujące} \\ \frac{\epsilon\epsilon_0}{e\mu n_{t_0}} & - \text{ monoładunek - elektrody omowe} \\ \frac{2\epsilon\epsilon_0 d}{e\mu n_{t_0} x_0} & - \text{ ładunek bipolarny - elektrody blokujące} \end{cases}$$

$\xi = 0$	1	-	monoładunek - elektrody blokujące silne repułapkowanie, $\tau_f \neq \text{const.}$
	-1	-	ładunek bipolarny - elektrody blokujące bimolekularna kinetyka rekombinacji ($\tau_r \sim \frac{1}{n_t}$) silne repułapkowanie, mała ruchliwość nośników
	0	-	monoładunek - elektrody blokujące słabe repułapkowanie $\tau_f = \text{const.}$ $\tau_f \neq \text{const.}$ silne repułapkowanie $\tau_f = \text{const.}$ monoładunek - elektrody omowe słabe repułapkowanie $\tau_f = \text{const.}$ silne repułapkowanie $\tau_f = \text{const.}$ ładunek bipolarny - elektrody blokujące słabe repułapkowanie, wysoka ruchliwość nośników niska ruchliwość nośników silne repułapkowanie, wysoka ruchliwość nośników niska ruchliwość nośników monomolekularna kinetyka rekombinacji ($\tau_r = \text{const.}$)

Z równań 3.42 i 3.43 widać, że dla dużej liczby przypadków zależność temperaturowa gęstości prądu TSD jest typu zależności Bucci-Fieschi [4] z kinetyką 1-szego lub 2-giego rzędu, z wyjątkiem przypadku ładunku bipolarnego z bimolekularną kinetyką rekombinacji, dla której pik jest bardziej symetryczny a jego położenie zależy od początkowej koncentracji nośników.

Podstawowe równania stosowane do opisu modelu pułapkowego mają taką samą postać jak w przypadku ładunku ruchomego, z tą różnicą, że gęstość spułapkowanego ładunku musi być wyprowadzona

jako dodatkowa zmienna. W celu rozwiązania układu równań 3.38 trzeba stosować różnego rodzaju przybliżenia o

- kinetyce reparaowania
- naturze kontaktu metal-dielektryk
- typie i rozkładzie wprowadzonego ładunku

Powoduje to, dużą ograniczoność interpretacji zjawiska TSD w tym modelu, oraz nakazuje zachowanie dużej ostrożności przy obliczaniu parametrów pułapkowych z danych TSD.

Dodatkowym ograniczeniem wyżej opisanego modelu jest przyjęcie dyskretnego pojedynczego poziomu pułapkującego. W licznych badaniach TSD [1,50,51,52] stwierdzono rozkład energetyczny stanów pułapkowych w dielektrykach, szczególnie dla faz polikrystalicznych i amorficznych. W przypadku dielektryków amorficznych w przerwie zabronionej występuje kwaziciągły rozkład energetyczny centrów pułapkujących nośniki ładunku [48,49] .

Jednak do tej pory nie opracowano teoretycznych podstaw modelu ładunku przestrzennego z energetycznym rozkładem pułapek.

Ze względu na podobieństwo zależności temperaturowych krzywych prądowych, do tego problemu podchodzi się jak w przypadku polaryzacji dipolowej z rozkładem czasów relaksacji.

W tym przypadku należy dodatkowo uwzględnić początkowy stopień zapełnienia pułapek [35].

3.4.3 Polaryzacja Maxwell'a-Wagner'a

W przypadku badania materiałów niejednorodnych można się spodziewać, że polaryzacja indukowana zewnętrznym polem, będzie gromadzić ładunek na powierzchniach rozdzielających różne fazy w obszarze tego dielektryka [55]. Dla tak złożonych struktur, określenie analitycznej postaci prądu depolaryzacji z podstawowych teoretycznych przesłanek jest niemożliwe, wobec czego wprowadza się różnego rodzaju aproksymacje /model ładowania kondensatora dwuwarstwowego, zaniedbanie temperaturowej zależności przenikalności obu warstw rys.3.7/.

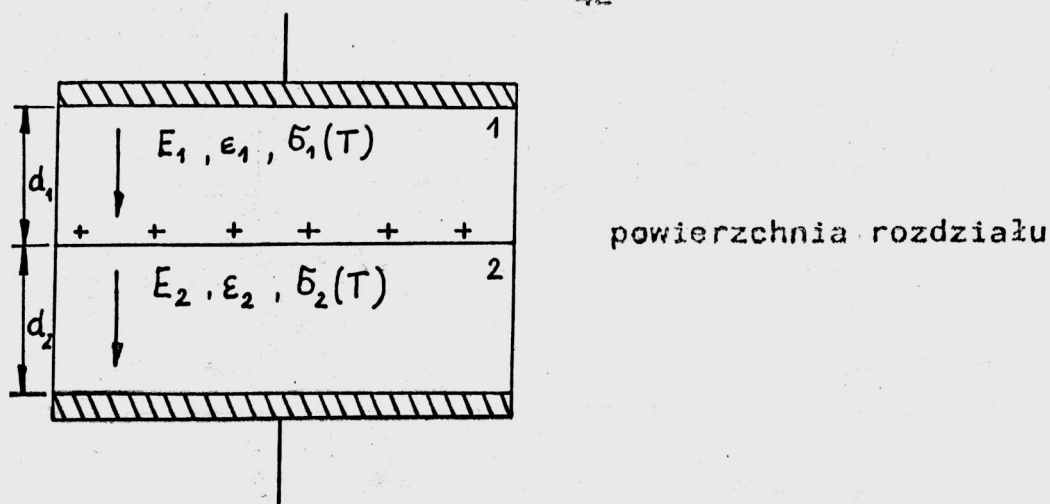
W przypadku polaryzacji Maxwell'a-Wagner'a, tak jak i w przypadku polaryzacji ładunku przestrzennego, wydajność metody TSD jest mniejsza niż 100%. Wynika to z faktu, że ładunki zgromadzone na powierzchniach rozdziału są neutralizowane przez prądy przewodnictwa omowego obu faz, których kierunki są przeciwne. W efekcie tego, ostatecznie wyzwolony ładunek w procesie TSD jest mniejszy niż ładunek początkowo zgromadzony w próbce. Wydajność metody TSD w tym przypadku zależy zarówno od parametrów materiałowych /temperaturowa zależność przewodności obu faz/ jak i od parametrów eksperymentu /prędkości grzania/. Wyrażenie na gęstość prądu depolaryzacji jest opisane równaniem [56]:

$$j_d(T) = \frac{[\epsilon_1 \sigma_2(T) - \epsilon_2 \sigma_1(T)][\epsilon_2 \sigma_1(T_p) - \epsilon_1 \sigma_2(T_p)] d_1 d_2 u_p}{(\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1)^2 [\sigma_1(T_p) d_2 + \sigma_2(T_p) d_1]} \exp \left[-\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau^*(T')} \right] \quad 3.44$$

gdzie:

$$\tau^*(T) = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_2 d_1 + \epsilon_1 d_2)}{d_1 \sigma_2(T) + d_2 \sigma_1(T)}$$

czas relaksacji Maxwella-Wagnera



Rys.3.7 Dwuwarstwowy model próbki niejednorodnej

Pomimo, że w tym przypadku prąd depolaryzacji zależy od dwóch temperaturowych zależności $\delta_1(T)$ i $\delta_2(T)$, bardzo często jest on reprezentowany tylko przez jeden asymetryczny pik, którego położenie jest określone zależnością [57]:

$$T_m = \left\{ \frac{\epsilon_0 \beta (\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1) [\epsilon_1 \delta_2(T_m) E_2 - \epsilon_2 \delta_1(T_m) E_1]}{k [\delta_1(T_m) d_2 + \delta_2(T_m) d_1] [\epsilon_1 \delta_2(T_m) - \epsilon_2 \delta_2(T_m) - \epsilon_2 \delta_1(T_m)]} \right\}^{1/2} \quad 3.45$$

W przypadku gdy temperaturowe zależności $\delta_1(T)$ i $\delta_2(T)$ przecinają się, może wystąpić drugi pik, którego kierunek prądu jest przeciwny /reversal/. Kształt i położenie piku zależy od własności obu warstw. W wielu dielektrykach występuje zarówno polaryzacja Maxwell'a-Wagnera jak i polaryzacja ładunku przestrzennego, wobec czego prosta korelacja teorii z eksperymentem jest utrudniona.

6.5 Krótki zarys teorii metody TSP

W metodzie tej próbka jest schładzana do niskiej temperatury T_0 w stanie niespolaryzowanym. Następnie przykładane jest na nią zewnętrzne pole elektryczne, przy jednoczesnym podgrzewaniu jej z liniowym narostem temperatury. W wyniku tego następuje termicznie stymulowane przejście próbki ze stanu równowagi w metastabilny stan polaryzacji. Efektem tego przejścia jest generowanie w zewnętrznym obwodzie, prądu ładowania. Przyjmując to samo założenie, które stosowaliśmy przy wyprowadzeniu wyrażenia na prąd TSD dla polaryzacji dipolowej z pojedynczym czasem relaksacji oraz zaniedbując temperaturową zależność polaryzacji równowagowej, otrzymamy podobną zależność na gęstość prądu TSP związaną z orientacją dipoli [59] .

$$j_p(T) = \frac{p_e}{\tau_0} \exp \left\{ -\frac{W}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{1}{\beta \tau_0} \exp \left(-\frac{W}{kT'} \right) dT' \right\} \quad 3.46$$

z tą różnicą, że kierunki tych prądów będą przeciwne.

Morah i Fieldy pokazali [60] , że w przypadku występowania temperaturowej zależności polaryzacji równowagowej, wyrażenie

3.46 nie jest prawdziwe. Gęstość prądu TSP przyjmie wówczas postać [61] :

$$j_p(T) = \frac{1}{\tau_0} \exp \left\{ -\frac{W}{kT} \left\{ \exp \left\{ -\int_{T_0}^T \frac{1}{\beta \tau_0} \exp \left(-\frac{W}{kT'} \right) dT' \right\} \int_{T_0}^T \frac{p_e(T')}{\tau_0} \exp \left(-\frac{W}{kT'} \right) \exp \left\{ \int_{T_0}^{T'} \frac{1}{\beta \tau_0} \exp \left(-\frac{W}{kT''} \right) dT'' \right\} dT' \right\} - \frac{p_e(T)}{\tau(T)} \right\} \quad 3.47$$

Analiza tego wyrażenia pokazuje, że w wysokotemperaturowej części tego prądu może wystąpić zmiana jego znaku /reversal prądowy/. Jest to efektem malenia polaryzacji równowagowej

przy wzroście temperatury.

Inną konsekwencją występowania temperaturowej zależności polaryzacji równowagowej jest wzrost polaryzacji podczas chłodzenia, co powoduje, że pik TSD jest wyższy od pik TSP otrzymanego w tych samych warunkach pobudzania i grzania [62,63]. Fakt ten pozwala na eksperymentalne określenie czy polaryzacja równowagowa jest funkcją temperatury.

W przypadku polaryzacji ładunku przestrzennego w literaturze można spotkać tylko kilka prostych modeli opisujących teoretyczne własności metody TSP.

Müller pokazał [64], że w przypadku polaryzacji przyelektrodowej dielektryka z elektrodami blokującymi, w modelu ładunku ruchomego pik TSP ma taki sam kształt i wielkość co pik TSD z tym, że jak w poprzednim przypadku kierunek tych prądów jest przeciwny. Simmons i Taylor [65] dla struktury M-I-M z elektrodami blokującymi w modelu pułapkowym /jeden domorowy poziom pułapkowy/, pokazali, że może wystąpić pik TSP, w efekcie termicznie stymulowanej emisji Poole'a-Frenkl'a elektronów z pułapek. Gupta i van Overstraten [66] przeprowadzili teoretyczną analizę tego modelu oraz zaproponowali sposób obliczania parametrów pułapkowych z krzywej TSP.

Należy zaznaczyć, że przy interpretacji widma TSP mogą wystąpić różnego rodzaju trudności w wyniku występowania przewodności równowagowej lub zjawiska wstrzykiwania ładunku.

4. INTERPRETACJA WIDMA TSD

Rozważania przedstawione w części 3.3 i 3.4 pokazują, że prąd TSD może być opisany w wielu przypadkach jednym typem wyrażenia bez względu na występowanie różnych mechanizmów polaryzacji. Przy interpretacji wyników eksperymentalnych powstaje problem identyfikacji mechanizmu powstawania piku oraz pytanie czy można ograniczając się do pomiaru prądu TSD rozdzielić te mechanizmy.

Podstawą do identyfikacji mechanizmu powstawania piku TSD może być kierunek prądu, ładunek wyzwolony w procesie TSD, wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego, materiału elektrod, grubości próbki, na położenie i amplitudę piku.

Kierunek prądu TSD jest często ważnym ale nie decydującym argumentem na separację procesów heteroładunkowych /orientacja dipoli, ładunek przestrzenny wewnętrznego pochodzenia/ od procesów homoładunkowych /ładunek przestrzenny zewnętrznego pochodzenia/. Piki heteroładunkowe /pod warunkiem, że nie występuje dyfuzja/ zawsze występują w kierunku przeciwnym do normalnego prądu ładowania, podczas gdy kierunek zewnętrznego prądu generowanego przez relaksację homoładunku, zależy od natury kontaktu dielektryk-elektroda. W przypadku gdy elektroda jest blokująca, homoładunek zanika poprzez wewnętrzny transport nośników ładunku i wówczas prąd jest zgodny z normalnym kierunkiem prądu ładowania. Dla elektrod nieblokujących homoładunek zanika poprzez transport nośników ładunku do elektrody i wówczas prąd ma kierunek przeciwny do normalnego prądu ładowania.

Sytuacja ta komplikuje się w przypadku metody TSP, gdzie „reversal prądowy” może powstać nie tylko w efekcie dyfuzji i procesów homoładunkowych, lecz także w efekcie temperaturowej zależności polaryzacji równowagowej /część 3.4/.

Temperaturowy zakres występowania pików TSD, daje także dodatkowe informacje. Można oczekiwać, że piki związane z polaryzacją typu ładunku przestrzennego będą występować w wyższych temperaturach niż piki związane z polaryzacją dipolową [1,8].

W polimerach piki ładunku przestrzennego powstają powyżej temperatury zeszklenia T_g [1]. Dalsze różnicowanie mechanizmów polaryzacji wymaga szeregu pomiarów w różnych warunkach eksperymentalnych np. badanie wpływu parametrów pobudzenia termoelektretowego $/U_p, T_p, t_p/$ oraz innych parametrów takich jak materiał elektrod i grubość próbki.

Monotomiczne zmiany pozycji pików mogą być wytłumaczone zarówno procesami dipolowymi /z rozkładem czasu relaksacji/ jak i procesami typu ładunku przestrzennego /zakładając przestrzenny niejednorodny rozkład ładunku lub rozkład energii aktywacji/, podczas gdy brak takich zmian można również wytłumaczyć na bazie tych samych zjawisk /pojedynczy czas relaksacji, polaryzacja ładunku przestrzennego typu barierowego/.

Z drugiej strony należy zaznaczyć, że w przypadku procesów dipolowych z rozkładem czasu relaksacji, położenie maksimum pików TSD jest funkcją monotonicznie rosnącą parametrów pobudzenia termoelektretowego podczas gdy dla procesów ładunku przestrzennego funkcja ta może być zarówno rosnąca jak i malejąca. Wpływ temperatury pobudzenia termoelektretowego jest wystarczający do identyfikacji procesów homoładunkowych w określonym

zakresie temperatur, szczególnie gdy wstrzyknięte nośniki są głęboko pułapkowane. Obserwowane są wówczas piki powyżej temperatury pobudzenia T_p , co nie jest możliwe dla zwykłych mechanizmów heteroładunkowych.

W przypadku polaryzacji dipolowej zależność połowa amplitudy piku TSD jest liniowa [1,4]. Bardzo często w literaturze liniową zależność amplitudy piku TSD w funkcji natężenia pola pobudzającego E_p przyjmuje się jako główny argument na korzyść dipolowego mechanizmu polaryzacji [4,67,68]. Liniowość tej zależności nie jest warunkiem wystarczającym, jak zresztą i niekoniecznym polaryzacji dipolowej. W przypadku polaryzacji ładunku przestrzennego zależność ta jest bardziej złożona, ponieważ tworzenie wyzwolenia i osiągnięcie równowagi przestrzennej rozkładu ładunku jest mocno zależne od napięcia.

W przypadku ładunku wstrzykniętego położenie piku zależy od napięcia pobudzenia a amplituda tego piku ma bardziej lub mniej złożone własności nieomowe spowodowane np. wstrzykiwaniem zależnym od potencjału /obniżenie bariery Schottky'ego/ lub zależnością potencjałową repułapkowania /efekt Poole'a-Frenkl'a/ [50,69,70]. Własności pików pochodzących od polaryzacji

wewnętrznych ładunków w próbce mogą mieć również złożony charakter [71] ze względu na modyfikację pola wewnętrznego [1] lub w wyniku specyficznego mechanizmu powstawania tej polaryzacji takiego jak np. dwupołożeniowy asymetryczny proces hoppingowy [72]. Należy jednak zaznaczyć, że w zakresie pól niskich i średnich / 10^2 - 10^5 Vcm⁻¹/ piki ładunku przestrzennego wykazują tylko słabą nieliniowość i w pierwszej aproksymacji można przyjąć, że własności ich są liniowe [2]. Określone modele polaryzacji ładunku przestrzennego [73,74] dają również liniową zależność

prądu polaryzacji i depolaryzacji.

Próba rozdziału mechanizmu powstawania piku TSD tylko na podstawie połowej zależności amplitudy i położenia piku, w ogólnym przypadku może być niewystarczająca [35]

Jeżeli dopuścić zmianę wszystkich trzech parametrów pobudzania $/U_p, t_p, T_p/$ i porównać otrzymane zależności $j_m/t_p, j_m/U_p, j_m/T_p$ to zmiany amplitudy piku dla mechanizmów polaryzacji dipolowej i ładunku przestrzennego powinny być różne nawet w ograniczonym przedziale zmian tych parametrów /tab.4.1/ Jednak nawet i w tym przypadku może powstać sytuacja, że uzyskane dane eksperymentalne nie pozwolą jednoznacznie ocenić mechanizmu powstawania piku TSD.

Tab. 4.1

Wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego na amplitudę piku TSD

Zmiana parametru pobudzania		t_p			U_p		T_p	
Postać eksperymentalnych zależności		$I_m \sim t_p$	$I_m = \text{const.}$	$I_m = f / \text{malejąca}$	$I_m \sim E_p$	$I_m = f\text{-cja nieliniowa}$	$I \sim \exp\left(-\frac{E}{kT_p}\right)$	$I_m \sim \text{const.}$ $I_m = f\text{-cja malejąca}$
Polaryzacja dipolowa	$t_p \ll \tau(T_p)$	×			×		×	
	$t_p \gg \tau(T_p)$		×		×			×
Polaryzacja ładunku przestrzennego	$t_p \ll \tau(T_p)$	×				×	×	
	$t_p \gg \tau(T_p)$		×	×	×			×

Należy wówczas wykonać dodatkowe badania np. wpływu materiału elektrod lub grubości próbki.

Badanie wpływu materiału elektrod pozwala różnicować procesy dipolowe od procesów ładunku przestrzennego w pomiarach TSD. Stosowanie różnych metali jako elektrod kontaktowych w eksperymencie TSD nie wpływa na polaryzację dipolową /chyba, że dipole oddziałują z elektrodowo-zależną polaryzacją typu ładunku przestrzennego/ [75]. W przypadku formowania i wyzwala-
nia ładunku nadmiarowego pochodzenia zewnętrznego jak i wewnę-
trznego w widmie TSD mogą wystąpić znaczne zmiany w wyniku wy-
stępowania różnic prac wyjścia i czynnika blokującego na kon-
tacie dielektryk-metal [2] .

Grubość próbki jest ważnym parametrem dla separacji efektów związanych z objętościowym ładunkiem przestrzennym od procesów indukowanych w obszarze przyelektrodowym.

W zależności od typu obserwowanych zmian, dla danego napięcia pobudzania można wyciągnąć następujące wnioski:

- 1/ niezależność od grubości implikuje, że zjawisko związane jest z kontaktem,
- 2/ liniowa zależność prądu od odwrotności grubości próbki identyfikuje jednorodną polaryzację objętości,
- 3/ bardziej złożone funkcje występują w przypadku obecności ładunku nadmiarowego.

Reasumując należy stwierdzić, że w ogólnym przypadku w celu rozdzielenia mechanizmu powstawania piku TSD należy zbadać wpływ parametrów eksperymentu TSD takich jak napięcie pobudza-
nia, temperatura pobudzania, czas pobudzania, materiał elektrod i grubość próbki na położenie i amplitudę piku /tab.4.2/.

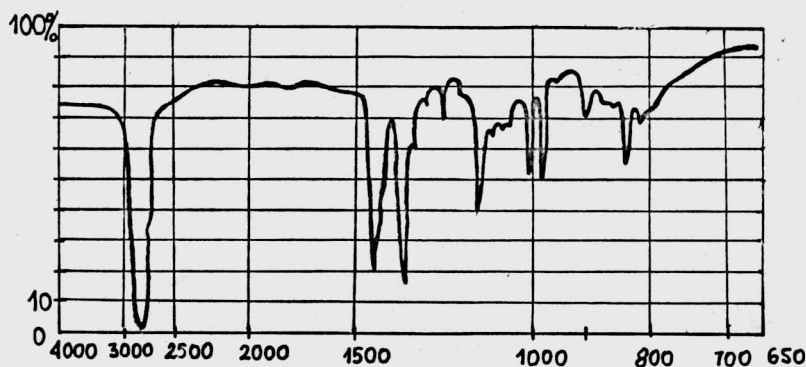
Model zjawiska TSD		Warunki formowane						Prędkość grzania		grubość próbki d	elektrody M - D - M	Wyzwolony ładunek Q _{TSD}	Uwagi
		V _p		T _p		t _p							
		I _M	T _M	I _M	T _M	I _M	T _M	I _M	T _M				
Dipolowy	Pojedynczy czas relaksacji	I _M ~ V _p	T _M ~ f(V _p)	f-cja monotonicznie rosnąca	T _M ~ f(T _p)	f-cja monotonicznie rosnąca	T _M ~ f(T _p)	I _M ↗	T _M ↗	nie zależy	nie zależy	Q _{TSD} = Q ₀	heteroprąd
	Rozkład czasu relaksacji	I _M ~ V _p	T _M ~ f(V _p) rosnąca	I _M ~ f(T _p) rosnąca	T _M ~ f(T _p) rosnąca	I _M ~ f(t _p) rosnąca	T _M ~ f(T _p) rosnąca	I _M ↗	T _M ↘	nie zależy	nie zależy	Q _{TSD} = Q ₀	heteroprąd
ładunek przestrzenny	dryft	nie musi być f-cją liniową	T _M ~ f(V _p)	I _M ~ f(T _p)	T _M ~ f(T _p) może być T _M > T _p	I _M ~ f(t _p)	T _M ~ f(T _p)	I _M ↗	T _M ↗	zależy	zależy	Q _{TSD} ≤ 0.14 Q ₀ Q _{TSD} = f(β) Q _{TSD} ↓ β ↗	heteroprąd homoprąd I _M , T _M = f /głębokości penetracji ład. przewodnictwa omowego/może wystąpić "reversal"
	dyfuzja	nie jest funkcją liniową			T _M ↗ gdy T _p ↗		T _M ↗ gdy t _p ↗			I _M ↓ d ↗	zależy	Q _{TSD} ≤ Q ₀ zależy mocno od kontaktu M-D	heteroprąd homoprąd może być powodem wystąpienia "reversalu"
	pułapki	nie musi być f-cją liniową	T _M ~ f(V _p)	I _M ~ f(T _p)	T _M ~ f(T _p)	I _M ~ f(t _p)	T _M ~ f(T _p)	I _M ↗	T _M ↗	zależy	zależy	Q _{TSD} < Q ₀ Q _{TSD} = f(β)	heteroprąd homoprąd
	Maxwell - Wagner	I _M ~ V _p		zależy od zależności temperatury T _M , T _p		funkcja rosnąca			I _M ↗ T _M ↗	I _M = f(d ₁ /d ₂)	nie zależy	Q _{TSD} < Q ₀ Q _{TSD} = f(β)	heteroprąd może wystąpić "reversal"

heteroprąd - prąd o kierunku przeciwnym do prądu ładowania, homoprąd - prąd o kierunku zgodnym z prądem ładowania

 Q_0 - ładunek początkowo zoradowany w próbce

5. CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MATERIAŁU

W pracy badano komercyjną, kondensatorową folię polipropylenową firmy Kalle /RFN/, otrzymaną poprzez niskociśnieniową polimeryzację propylenu wobec katalizatorów Ziegler'a-Natty. Badania strukturalne wykazały [76], że badana folia jest polipropylenem izotaktycznym, krystalizującym w układzie jednoskośnym o wysokim stopniu krystaliczności ($d \gtrsim 90\%$) i wyraźnej teksturze. Krystality wykazują wysoki stopień uporządkowania z orientacją „c”. Świadczy to, że badana folia była poddawana bardzo szybkiemu chłodzeniu oraz rozciąganiu w procesie produkcji. Podczas procesu wytwarzania folia ulegała 200% wydłużeniu. Na rys.5.1 przedstawiono widmo IR badanej folii.



Rys.5.1 Widmo IR folii polipropylenowej firmy Kalle
/d = 10 μm /

Folia w badanym zakresie temperatur charakteryzuje się dwoma przejściami fazowymi 2-iego rzędu. W temperaturze $T_g = 260\text{K}$ [77] występuje przejście polimeru ze stanu elastycznego w stan szklisty, a w temperaturze $424 \div 435\text{ K}$ [78] następuje mięknięcie i topnienie badanej folii.

Badania dielektryczne wykazały, że folia charakteryzuje się dobrymi parametrami elektrycznymi.

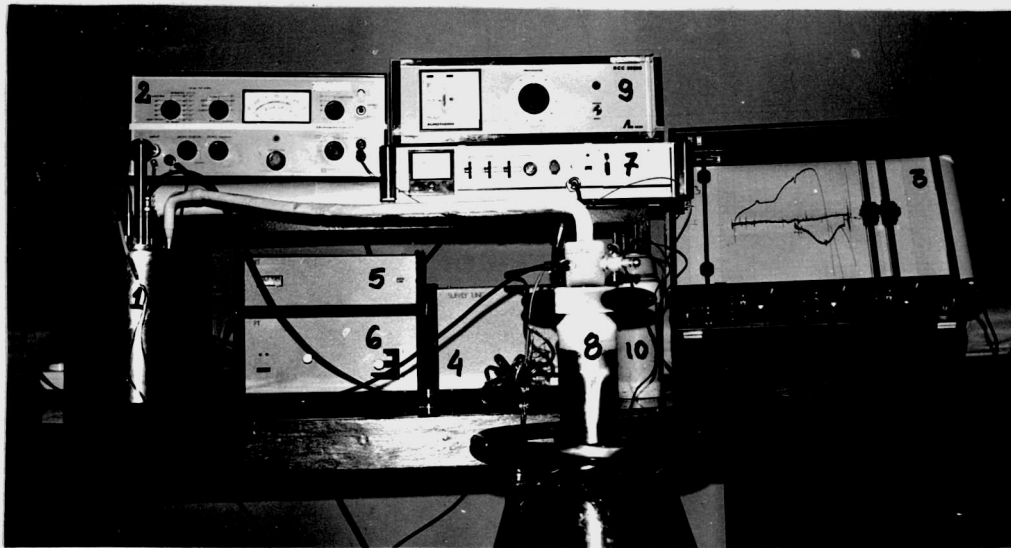
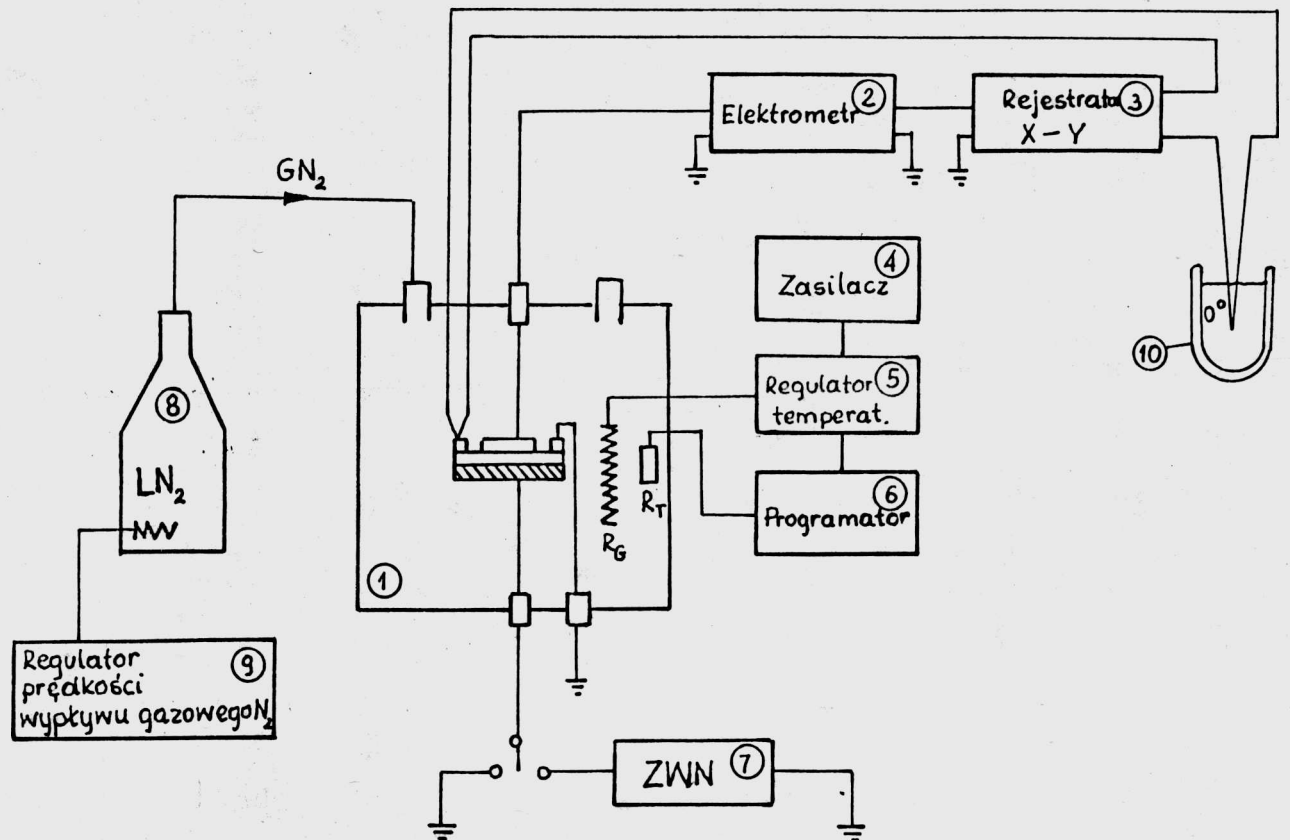
wielkość	wartość	uwagi
ϵ'	2.33	$f = 0.1 \div 100\text{Hz}$
$\text{tg } \delta$	$/2 \div 4/ \times 10^{-4}$	- " -
δ_{dc}	$10^{-16} - 10^{-17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	

Obserwacja badanej folii pod mikroskopem stwierdziła występowanie w niej pęcherzyków powietrza. Gęstość badanego polipropylenu [78] wynosi 0.945g/cm^3 .

6. TECHNIKA BADAWCZA

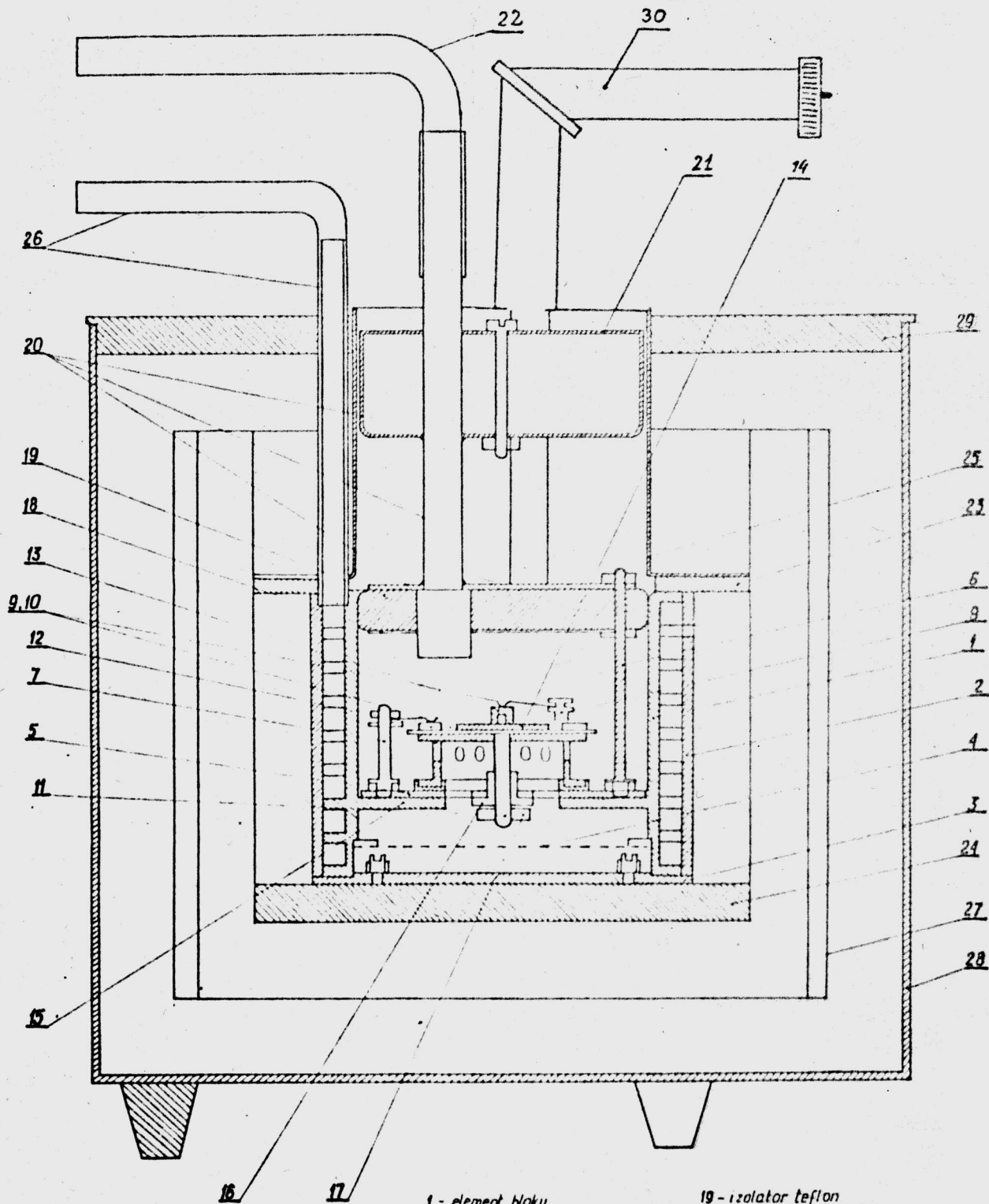
6.1 Układ pomiarowy

Do badań realizowanych w niniejszej pracy wykorzystano stanowisko pomiarowe opisane w pracy [120]. W trakcie pomiarów wprowadzono do wyżej wymienionej aparatury pewne zmiany i usprawnienia. W związku z czym, celowe jest ponowne opisanie jej budowy. Na rys.6.1 przedstawiono schemat blokowy stosowanego układu pomiarowego. Próbką była umieszczona w komorze pomiarowej /rys.6.2/ między dwiema elektrodami opisanymi w dalszej części niniejszej pracy. Elementem grzejnym celki pomiarowej był blok miedziany /1/ w kształcie cylindra z wydrążonymi wewnątrz kanałami, przez które przepływał azot gazowy. Zwiększono w ten sposób efektywność grzania i chłodzenia próbki, oraz jednocześnie uzyskano określoną atmosferę wewnątrz celki pomiarowej. Na bloku miedzianym nawinięto grzejnik oraz opornik termometryczny Pt(100) o minimalnej stałej czasowej. Wewnątrz celki umieszczono układ elektrod /11,12,14/, których temperatura była regulowana przez przepływający gaz. Blok znajdował się w pojemniku na ciekły azot /27/. Pojemnik ten stanowił ekran termiczny przy pomiarach w zakresie niskich temperatur, oraz umożliwiał szybkie schładzanie próbki. Do pomiaru temperatury zastosowano różnicową termoparę NiCr-Ni /z punktem odniesienia w 273K/, którą umieszczono w dolnej elektrodzie w przypadku pomiarów TSD lub pod pierścieniem ochronnym w przypadku pomiarów TSP. Dolna elektroda napięciowa /11/ była połączona przewodem izolowanym teflonem z gniazdem wyjściowym typu BNC-50.



Rys.6.1 Schemat blokowy układu pomiarowego do badań TSD i TSP

1 - komora pomiarowa, 2 - elektrometr, 3 - rejestrator X-Y, 4 - zasilacz, 5 - regulator temperatury, 6 - programator temperatury, 7 - zasilacz wysokiego napięcia, 8 - naczynie Dewar'a, 9 - regulator prędkości wypływu gazowego azotu, 10 - punkt odniesienia termopary $0^\circ C$.



- | | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| 1 - element bloku | 19 - izolator teflon |
| 2 - " " " " | 20 - doprowadzenia |
| 3 - denko | 21 - denko |
| 4 - siatka mos | 22 - rurka odprowadz. |
| 5 - pierścien moc | 23 - izolator azbestowy |
| 6 - bolec moc I | 24 - izolator el. azbest. |
| 7 - " " " " do | 25 - element konstr. |
| 8 - bolec moc. II do | 26 - rurka dopr. gaz. N ₂ |
| 9, 10 - sprężyny | 27 - pojemnik na c. azot |
| 11 - el. napięciowa | 28 - obudowa |
| 12 - el. ochronna | 29 - pokrywa |
| 13 - izolator EP | 30 - przejście elektrometryczne |
| 14 - elektroda pom. | |
| 15 - izolator elektr. nap. | |
| 16 - izolator EN-2 | |
| 17 - nakrętka | |
| 18 - tarcza ekran | |

Rys. 6.2 Przekrój komory pomiarowej

Górną elektrodę pomiarową /14/ łączono ze specjalnie skonstruowanym przejściem elektrometrycznym /3d/, które pozwalało na bezpośrednie podłączenie elektrometru do komory pomiarowej. W obu przypadkach przewody doprowadzające były ekranowane.

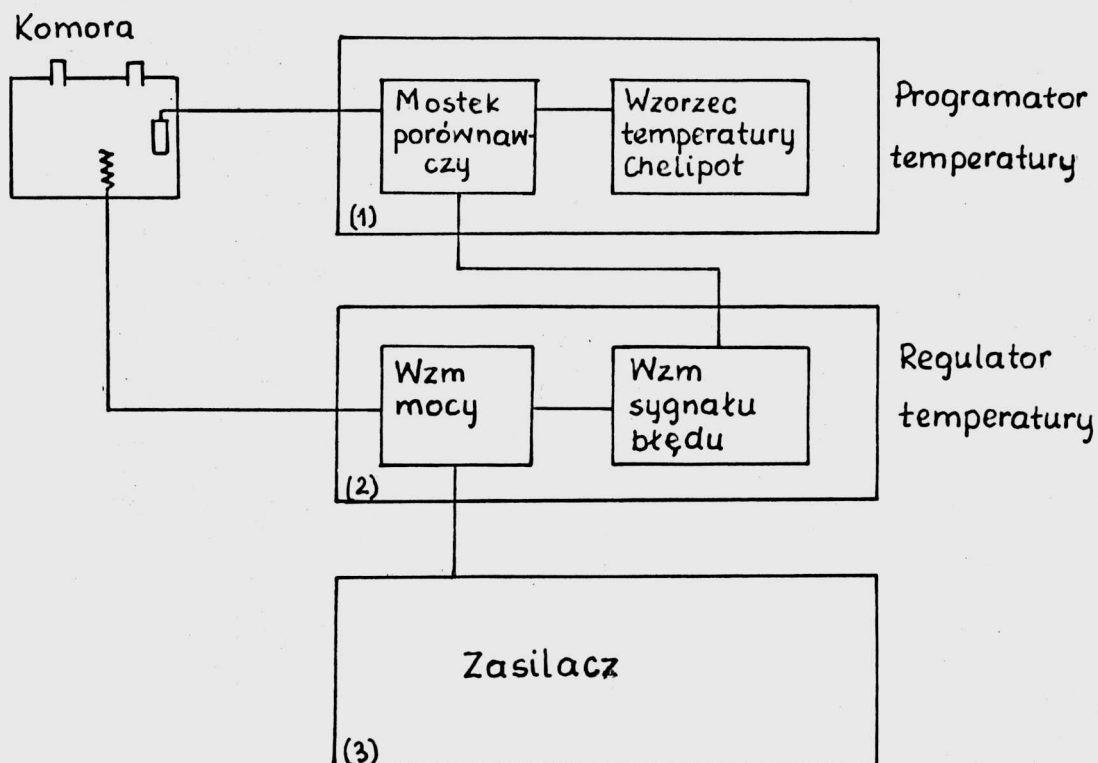
Liniowy narost temperatury próbki w funkcji czasu osiągnięto poprzez zadanie temperatury za pomocą dziesięcioobrotowego potencjometru, napędzanego za pomocą silnika synchronicznego /programator temperatury - rys.6.1/.

Zadana temperatura była porównywana z rzeczywistą temperaturą komory /czujnik oporowy Pt-100/ w układzie mostkowym, skąd otrzymywano sygnał błędu proporcjonalny do różnicy tych temperatur. Sygnał błędu był wzmacniany w regulatorze temperatury /2/ i wykorzystywany do regulacji natężenia prądu grzejnika R_G komory pomiarowej. W celu obniżenia napięcia zasilającego grzejnik komory pomiarowej oraz odizolowania się od sieci, zastosowano zasilacz /3/. Na rys.6.3 przedstawiono schemat blokowy układu do regulacji temperatury.

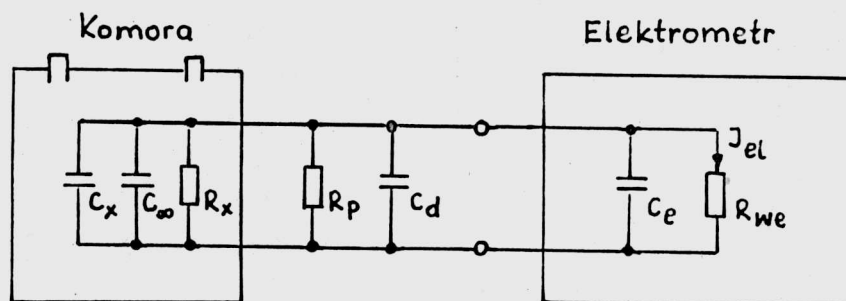
W skład kompletnego stanowiska pomiarowego poza wcześniej opisanymi elementami, wchodził układ do pomiaru i rejestracji prądu ładowania i rozładowania próbki. /rys.6.1/

W celu uniknięcia szkodliwych prądów upływnościowych doprowadzenia od elektrody pomiarowej były starannie izolowane teflonem. W tym celu zaprojektowano specjalnie, krótkie i sztywne przejście elektrometryczne, które pozwoliło na

- wyeliminowanie kabla elektrometrycznego
- zmniejszenie pojemności wejściowej układu pomiarowego
- zwiększenie oporności upływności



Rys. 6.3 Schemat blokowy układu do regulacji temperatury



Rys. 6.4 Schemat zastępczy obwodu pomiarowego

C_x - pojemność badanej próbki, C_∞ - wysokoczęstotliwościowa pojemność próbki, C_d - pojemność doprowadzeń, C_e - pojemność wejściowa elektrometru, R_x - oporność próbki, R_p - oporność doprowadzeń, R_{we} - oporność wejściowa elektrometru

Na rys.6.4 przedstawiono schemat zastępczy układu pomiarowego. Analiza tego układu zastępczego pozwala określić następujące warunki poprawnego pomiaru prądu:

$$1/ \quad R_{we} \ll R_x$$

tzn., że rezystancja wejściowa elektrometru pracującego jako miernik prądu, powinna być dużo mniejsza od rezystancji próbki. Warunek ten uzyskano dzięki wewnętrznemu sprzężeniu zwrotnemu w elektrometrze, które pozwala na zmniejszenie R_{we} do poziomu $3 \times 10^9 \div 3 \times 10^5$ a które jest conajmniej o dwa rzędy mniejsze od rezystancji próbki, która w naszym przypadku jest rzędu $R_x \cong 10^{12} \Omega$.

Obok bocznikującego działania oporu izolacji R_p /który w naszym przypadku został zminimalizowany poprzez zastosowanie izolacji teflonowej/, część prądu resorpcji próbki o charakterze zmiennym w czasie jest bocznikowana przez pasożytnicze pojemności elektrometru i doprowadzeń.

$$2/ \quad \tau_e = (C_e + C_d + C_\infty) / R_{we} \ll \tau$$

tzn., że poprawnie mierzone są te procesy relaksacyjne, których stała czasowa τ w badanym zakresie temperatur jest dużo większa od stałej czasowej układu pomiarowego τ_e .

Użyty do pomiarów elektrometr ZRK - 219 ma stałą czasową zależną od zakresu pomiarowego. Jego maksymalna stała czasowa w stosowanym zakresie pomiarowym, z uwzględnieniem pojemności doprowadzeń, jest mniejsza od 0,4s.

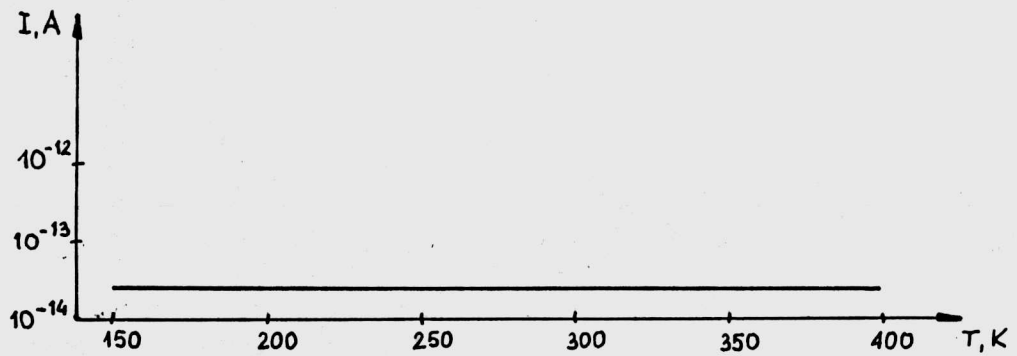
W przypadku pomiarów termostymulowanych, dodatkowym źródłem niepoprawności pomiaru prądu, może być zjawisko elektryzacji przepustów lub przekładek izolacyjnych w układzie pomiarowym, co może być powodem powstania dodatkowych pików w termogramie prądowym. W celu sprawdzenia czy w naszym układzie pomiarowym nie występuje to zjawisko, wykonano termogram prądowy komorowy pomiarowej, w której między elektrodami zamiast próbki, pozostawiono przerwę powietrzną./rys.6.5/

Reasumując należy stwierdzić, że wyżej opisany układ umożliwia wykonanie pomiarów prądu ładowania i rozładowania o minimalnej wartości prądu rzędu 10^{-14} A przy 1.5% nieliniowości narostu temperatury prędkością grzania o 6×10^{-2} deg/s. Gradient temperatury między elektrodą górną i dolną dla badanej próbki PP o grubości 10 μ m był mniejszy niż 0.5 deg.

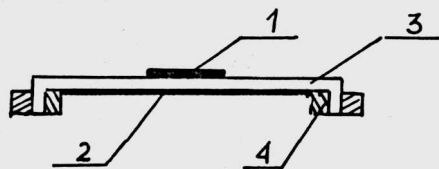
6.2 Metodyka pomiaru

W celu zmniejszenia prawdopodobieństwa popełnienia błędów przypadkowych, przygotowanie próbek oraz pomiary prądów stymulowanych termicznie wykonywano starając się zapewnić maksymalną powtarzalność tych procedur. Do badań używano folii polipropylenowej z jednej zwojki, w celu uniezależnienia się od przypadkowych zmian technologicznych. Ze względu na małą grubość folii $d=10 \mu$ m/ próbki badanego polipropylenu były mocowane w uchwycie pierścieniowym [79] /rys.6.6/.

Na czystą powierzchnię próbki, ostrożnie naporowywano elektrody aluminiowe w próżni rzędu 10^{-4} Tr.

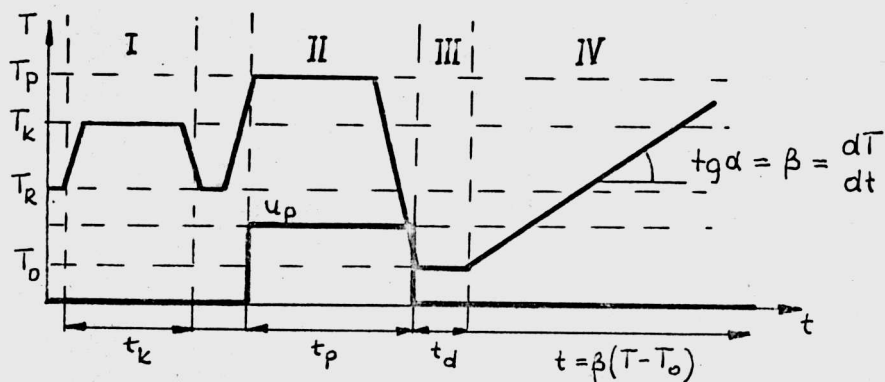


Rys.6.5 Termogram prądowy komory pomiarowej przy liniowo narastającej temperaturze



Rys.6.6 Geometria elektrod na próbce z folii PP

- 1 - górna elektroda pomiarowa $/\Delta=2\text{cm}^2/$
- 2 - elektroda dolna
- 3 - folia PP
- 4 - uchwyt pierścieniowy



Rys.6.7 Temperaturowo-czasowy diagram eksperymentu TSD

Na rys.6.6 przedstawiono geometrię elektrod próbki.

Upewniono się osobno, że rozszerzalność cieplna próbki i elektrod nie powoduje łuszczenia się elektrod i kruszenia polimeru.

Na całość eksperymentu TSD składały się następujące etapy

/rys.6.7/

- 1/ kondycjonowanie próbki - I
- 2/ pobudzanie termoelektretowe próbki - II
- 3/ wstępna depolaryzacja próbki - III
- 4/ termostymulowana depolaryzacja próbki - IV

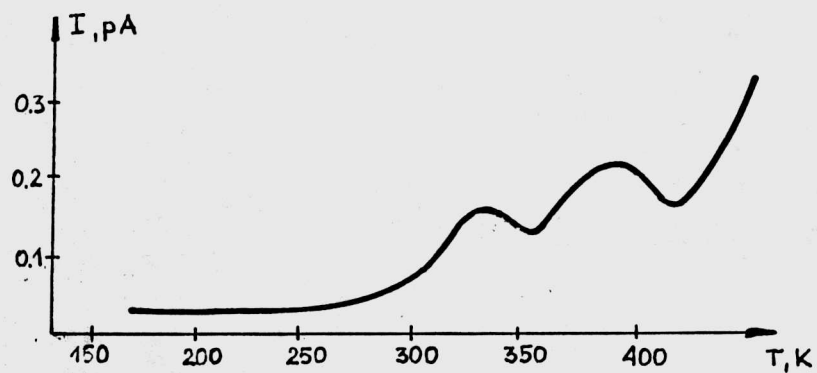
Podczas pomiarów prądu TSD, mogą wystąpić piki związane z początkową szczątkową polaryzacją próbki, która powstaje bądź w procesie produkcji folii [1,80,81] bądź podczas naparowywania elektrod na próbkę [82] .

W celu sprawdzenia czy w przypadku badanej folii nie występuje ten efekt, wykonano pomiar prądu TSD świeżej folii bez uprzedniego jej kondycjonowania i pobudzania /rys.6.8/.

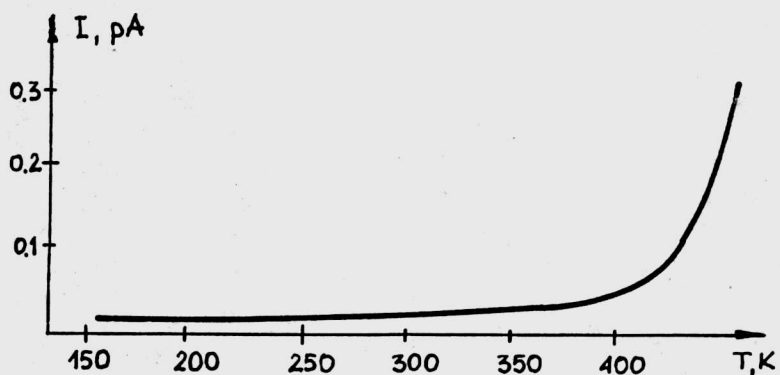
Podobnie jak w przypadku pomiarów elektrostatycznych [78] ,tak wykonany termogram TSD wykazał istnienie w badanej folii szczątkowej polaryzacji. Efekt ten eliminowano przez wstępne wygrzewanie próbki w temperaturze $T_k=400K$ przez czas $t_k=24\text{godz.}$ /Etap I/. Osobne pomiary elektrostatyczne [78] pozwoliły upewnić się, że dopiero w takich warunkach można usunąć wpływ tzw. „historii” próbki.

Potwierdzono to również za pomocą termogramów /rys.6.9/ próbek kondycjonowanych i niepobudzanych.

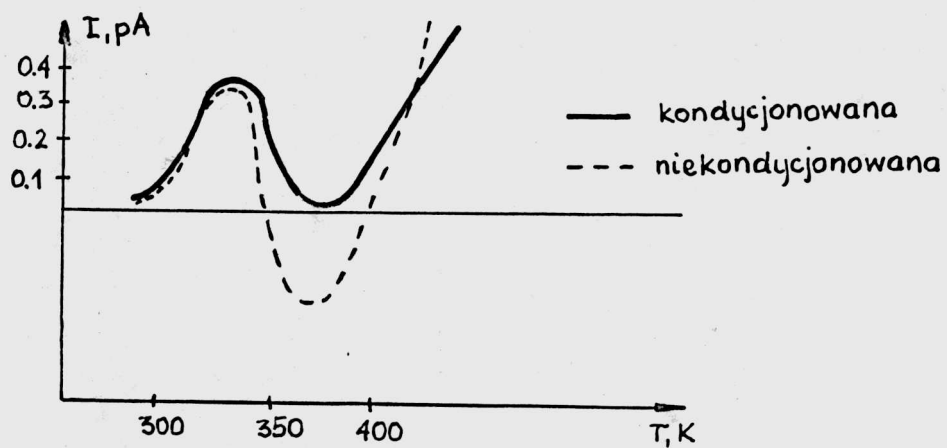
Stwierdzono także, że proces kondycjonowania nie zmienia jakościowo przebiegu widma TSD, powodując jedynie przesunięcie wysokotemperaturowej części krzywej TSD, co jest związane z



Rys. 6.8 Termogram prądowy TSD folii PP świeżej, niekondycjonowanej i niepobudzonej.



Rys. 6.9 Termogram prądowy TSD folii PP świeżej, kondycjonowanej i niepobudzonej.



Rys. 6.10 Wpływ procesu kondycjonowania na widmo TSD folii PP pobudzonej termoelektrycznie
/T_p = 400K, U_p = 300V, t_p = 15min/

obniżaniem się w tym zakresie temperatur, poziomu prądu próbki kondycjonowanej i niepobudzanej /rys.6.10/.

W pracy stosowano pobudzenie termoelektretowe /etap II/.

Po schłodzeniu próbki do temperatury T_0 i wyłączeniu zewnętrznego pola elektrycznego, próbka była przetrzymywana w stanie zwarcia przez czas $t_d=15$ min, w celu ustalenia się prądu związanego z szybkimi procesami relaksacyjnymi /etap III/.

Proces termostymulowanej depolaryzacji próbki polegał na pomiarze prądu rozładowania przy liniowo narastającej temperaturze w funkcji czasu / $\beta = 6 \times 10^{-2}$ deg/s/. Badania folii PP kondycjonowanej i niekondycjonowanej, pobudzanej i niepobudzanej wykazują istnienie w zakresie temperatur powyżej 424K odrzucalnego narostu prądu TSD /tzn., że kolejne cykle termicznego grzania i chłodzenia próbki nie wymazują tego narostu/ /rys.6.8,6.9,6.10/. Kierunek płynięcia tego prądu jest przypadkowy. Zjawisko takiego narostu prądu było już wcześniej zauważone [1,80,81] i nazwano je zjawiskiem prądu pasożytniczego. Prąd ten może być związany z procesami elektrochemicznymi pomiędzy naparowaną elektrodą i polimerem [83] lub z przejściem fazowym ze stanu elastycznego w stan plastyczny, który to dla badanej folii występuje w tym zakresie temperatur [77] .

Powyżej temperatury 424K następują już widoczne zmiany reologiczne próbki /zmętnienie próbki i widoczne naprężenia/.

Ponieważ proces termicznie stymulowanej depolaryzacji może mieć wpływ na stan końcowy próbki /jej orientacji, stopień krystaliczności itp./, dlatego każdy eksperyment TSD był przeprowadzany na nowej próbce.

Stwierdzono również, że orientacja folii /tzn. czy na stronę zewnętrzną badanej folii w zwoju napylono dolną czy górną elektrodę/ nie wpływa na obserwowane widmo TSD badanej folii.

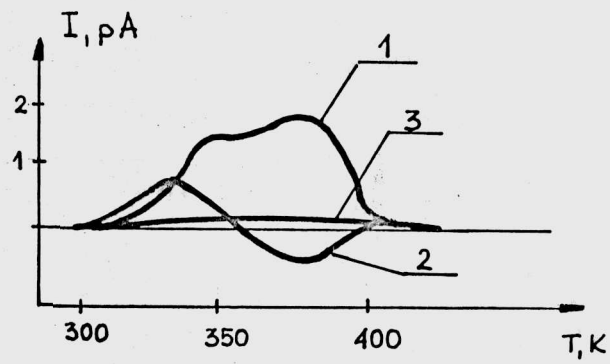
W przypadku badań starzeniowych, próbki przed procesem starzenia były poddawane termicznemu kondycjonowaniu tak samo jak w przypadku badań TSD folii świeżej w celu uniezależnienia się od ich szczątkowej polaryzacji. Tak jak wspominaliśmy w rozdz. 1.2 badana folia PP była poddawana trzem narażeniom starzeniowym:

- starzeniu termicznemu ST
- starzeniu elektrycznemu SE
- starzeniu elektrotermicznemu SET

Proces starzenia próbek prowadzono w termostatach z dokładnością nastawienia temperatury ± 2 deg. W wyniku procesu starzenia, a w szczególności starzenia SE i SET następowała polaryzacja badanej folii PP, dlatego przed pobudzaniem termoelektretowym próbki były poddawane procesowo termicznego wymazywania tego stanu poprzez pomiar prądu TSD próbek zestarzonych i niepobudzonych /rys.6.11/. Pomiar ten zrealizowano tylko do temperatury 400K.

Dopiero tak przygotowane próbki starzone były poddawane pobudzeniu termoelektretowemu i następnie, po wstępnej depolaryzacji próbki w stanie zwarcia przez czas $t_d = 15\text{min}$ były poddawane procesowi termicznie stymulowanej depolaryzacji.

W przypadku badań metodą TSD próbki folii PP przed procesem termostymulowanej polaryzacji były poddawane procesowi konycjonowania tak jak w przypadku badań metodą TSD.



Rys.6.11

Termiczne czyszczenie próbki zestarzonej

- 1 - prąd TSD próbki starzonej SET
- 2 - prąd TSD próbki starzonej SE
- 3 - powtórny pomiar prądu TSD

7. WYNIKI BADAŃ ŚWIEŻEJ FOLII POLIPROPYLENOWEJ

7.1 Wstęp

Celem tego etapu badań było wykorzystanie metody TSD do oceny własności relaksacyjnych świeżej folii PP oraz ustalenie optymalnych warunków pomiaru.

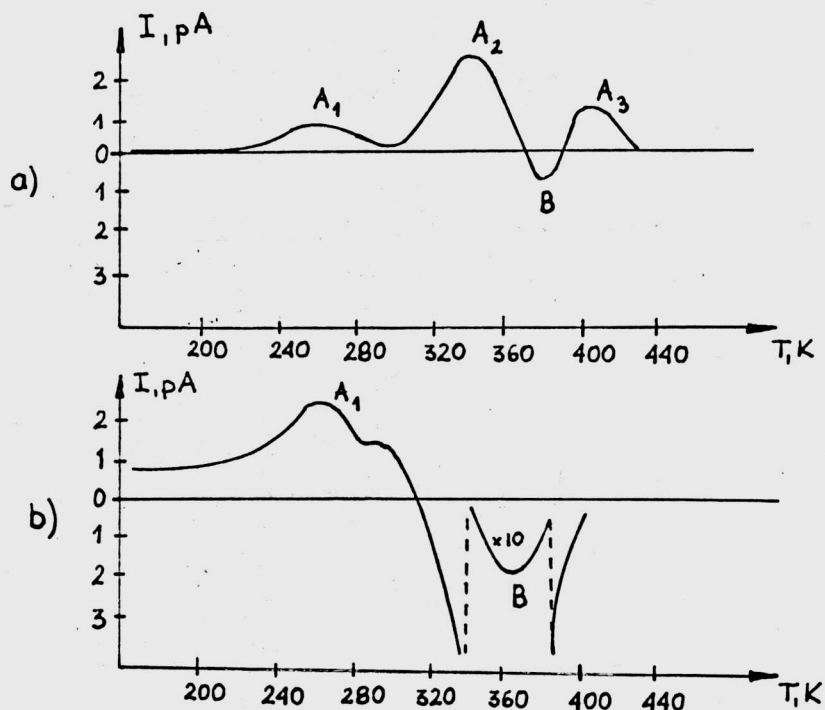
W rozdziale 3 pokazano, że prąd TSD może być opisany jednym typem wyrażenia bez względu na charakter mechanizmu polaryzacji. Dlatego przy interpretacji widma TSD powstaje problem rozdzielania mechanizmów polaryzacji ładunku przestrzennego od polaryzacji dipolowej. W celu rozwiązania tego problemu rozpatrzono wpływ warunków pobudzania termoelektretowego na wielkość i położenie pików w widmie TSD.

7.2 Wpływ napięcia pobudzania

Wpływ napięcia pobudzania na przebiegi prądów TSD folii PP badano przy ustalonej temperaturze pobudzania $T_p = 373K$ i czasie pobudzania $t_p = 30$ min. Napięcie pobudzania zmieniono w zakresie od 100V do 2500V, co odpowiada w przypadku badanej folii, zmianie natężenia pola od 10^5 V/cm do 2.5×10^6 V/cm.

Stwierdzono wyraźny wpływ napięcia pobudzania na widmo TSD. Na rys. 7.1 przedstawiono dwa typowe przebiegi prądu TSD dla dwóch charakterystycznych napięć pobudzania.

W pracy przyjęto za dodatni kierunek prądu TSD - kierunek przeciwny do prądu polaryzacji próbki. Pomiar wykazały istnienie w widmie TSD folii PP pików o kierunku przeciwnym do kierunku prądu polaryzacji /piki A_1, A_2 i A_3 / oraz pików zgodnych z kierunkiem prądu polaryzacji /pik B/.



Rys.7.1 Widmo TSD świeżej folii polipropylenowej

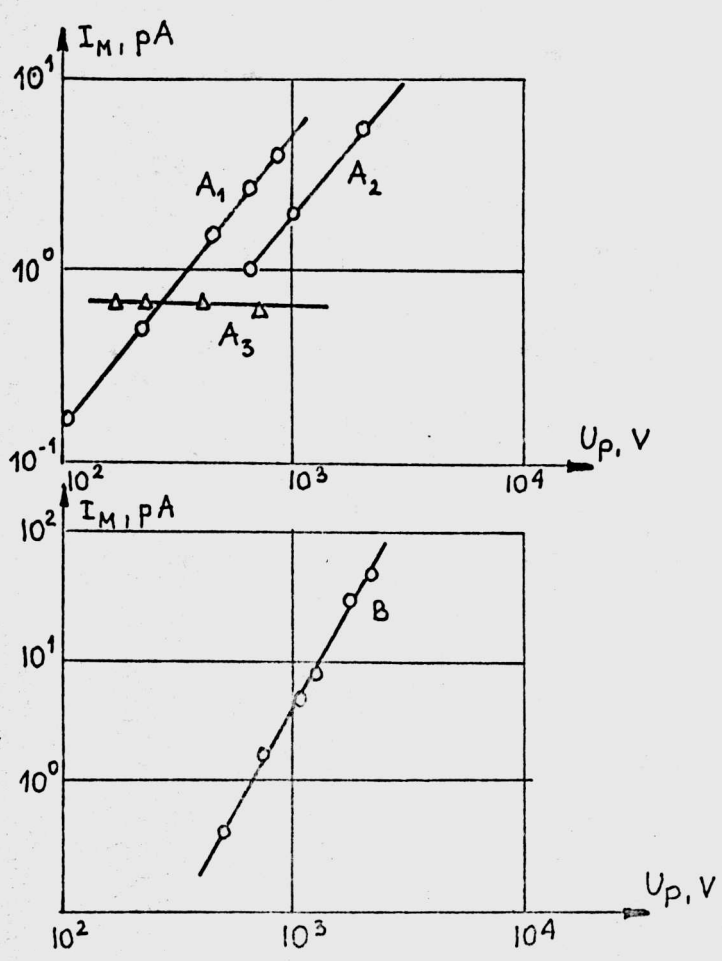
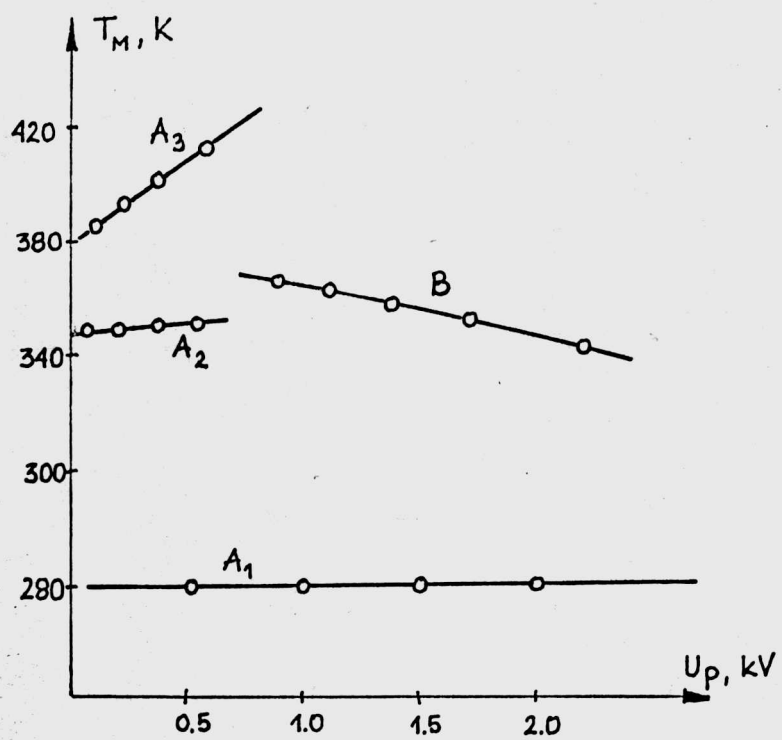
a/ $U_p = 500\text{V}$, $T_p = 373\text{K}$, $t_p = 30\text{min}$

b/ $U_p = 2000\text{V}$, $T_p = 373\text{K}$, $t_p = 30\text{min}$

Na rys.7.2 przedstawiono wpływ napięcia pobudzania na położenie /temperaturę maksimum/ i amplitudę tych pików.

Wyniki te wykazały mały wpływ napięcia pobudzania na położenie maksimum pików A_1 i A_2 . Amplituda tych pików zmienia się wprost proporcjonalnie do napięcia pobudzania.

W przypadku pików A_3 stwierdzono, że ze wzrostem napięcia pobudzania położenie maksimum tego pików przesłusza się w kierunku wyższych temperatur, natomiast jego amplituda utrzymuje się na stałym poziomie. Piki dodatnie A_2 i A_3 występują tylko w zakresie niższych napięć pobudzania $U_p \ll 750\text{V}$. Dla napięć pobudzania wyższych piki te zanikają, zdominowane wpływem ujemnego pików B .

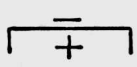
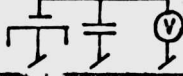


Rys.7.2 Wpływ napięcia pobudzenia na wysokość i położenie pików A_1 , A_2 , A_3 i B / $T_p=373K$, $t_p=30min.$ /

Pik B przy wzroście napięcia pobudzania przesuwa się w kierunku niższych temperatur a jego amplituda rośnie proporcjonalnie do kwadratu napięcia pobudzania. Stwierdzono, że dla napięć pobudzania U_p mniejszych od 750V, w próbce dominuje heteroładunek a dla napięć wyższych ujemny homoładunek /tab.7.1/.

Badania te wykonano na próbkach jednostronnie metalizowanych, a pomiar powierzchni gęstości ładunku wykonano metodą Croitorou

Tab.7.1 Powierzchniowa gęstość ładunku zmierzona metodą Croitorou

U_p 	Q_o 
500 V	$1,2 \frac{nc}{cm^2}$
2000 V	$-10 \frac{nc}{cm^2}$

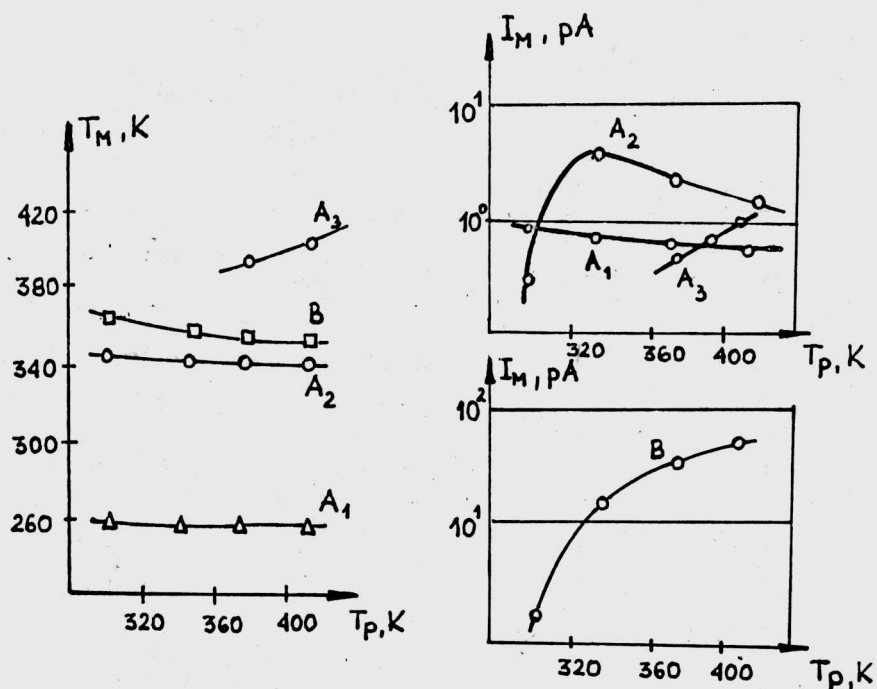
7.3 Wpływ temperatury pobudzania

Ze względu na duży wpływ napięcia pobudzania, zmieniający charakter widma TSD, badanie wpływu temperatury pobudzania wykonano dla dwóch charakterystycznych napięć pobudzania

$U_{p1} = 500V$ i $U_{p2} = 2000V$ przy ustalonym czasie pobudzania

$t_p = 30$ min /rys.7.3/. Pomiary przy napięciu pobudzania $U_p = 500V$ umożliwiły badanie kinetyki zmian położenia wysokości pików

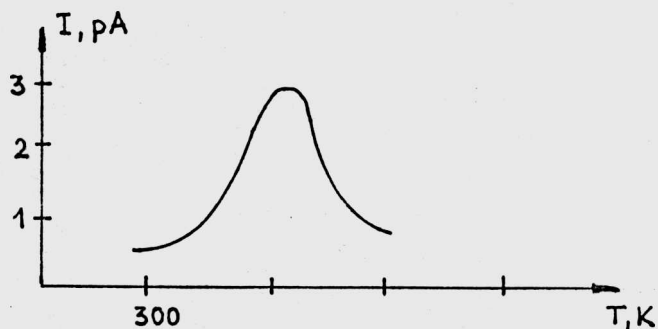
A_1, A_2 i A_3 a przy napięciu $U_p = 2000V$ piku B.



Rys.7.3 Wpływ temperatury pobudzania T_p na położenie i amplitudę pików A_1, A_2, A_3 i B

$/U_p = 500V$ i $2000V$, $t_p = 30$ min/

Ze wzrostem temperatury pobudzania położenie pików A_1 i A_2 nie zmienia się, natomiast pik B przesuwa się w kierunku niższych temperatur. Dla temperatur pobudzania $T_p = 330K$ nie stwierdzono występowania pików A_3 /rys.7.4/.



Rys.7.4 Widmo TSD folii PP

$/T_p = 330K$, $U_p = 500V$, $t_p = 30$ min., $T_0 = 290K$ /

W przypadku piku A_1 stwierdzono, że amplituda tego piku maleje ze wzrostem temperatury pobudzenia. Amplituda piku A_2 zmienia się niemonotonicznie w funkcji temperatury pobudzenia. Dla temperatur pobudzenia większych niż 330K amplituda tego piku zaczyna maleć. Amplituda piku B wzrasta monotonicznie dążąc do nasycenia.

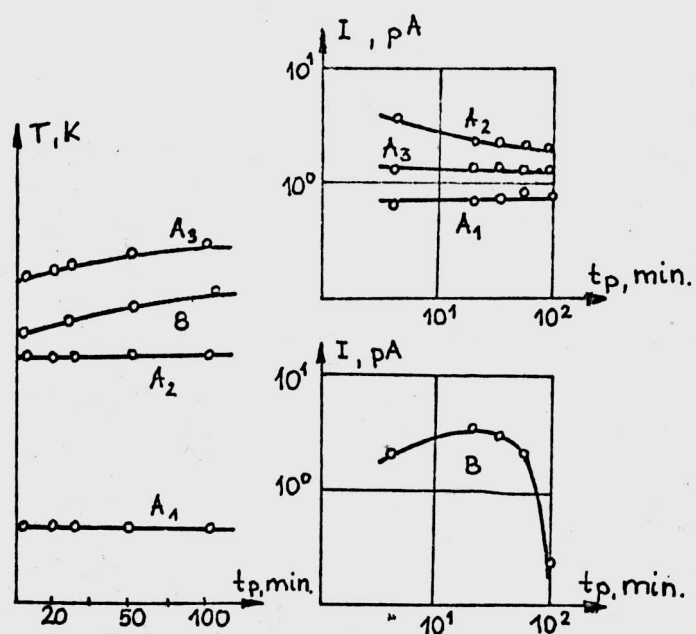
7.4 Wpływ czasu pobudzenia

Wpływ czasu pobudzenia t_p , tak jak w poprzednim przypadku badano przy dwóch charakterystycznych napięciach pobudzenia $U_{p1} = 500V$ i $U_{p2} = 2000V$ oraz ustalonej temperaturze pobudzenia $T_p = 373K$.

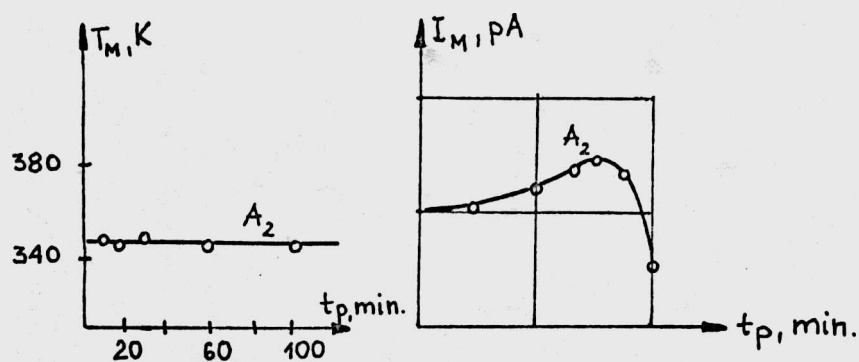
Badania te wykazały, że zmiana tego parametru pobudzenia nie powoduje zmian jakościowych w obserwowanym widmie TSD, wpływając jedynie na położenie maksimum i amplitudę pików /rys.7.5/. Dodatkowo zbadano wpływ czasu pobudzenia na położenie i amplitudę piku A_2 , uzyskanego w temperaturze $T_p = 330K$ /rys.7.6/, w celu wyeliminowania zaburzenia pochodzącego od piku B.

Stwierdzono, że czas pobudzenia nie wpływa na położenie maksimum pików A_1 i A_2 , natomiast piki A_3 i B przesuwają się w kierunku wyższych temperatur przy wzroście tego parametru.

Amplitudy pików A_2 i B są niemonotoniczną funkcją czasu pobudzenia, która dla dłuższych czasów $t_p \gg 30 \text{ min}$ zaczyna maleć.



Rys.7.5 Wpływ czasu pobudzenia t_p na położenie i wysokość pików A_1, A_2, A_3 i B / $T_p=373K, U_p=500$ i $2000V$ /



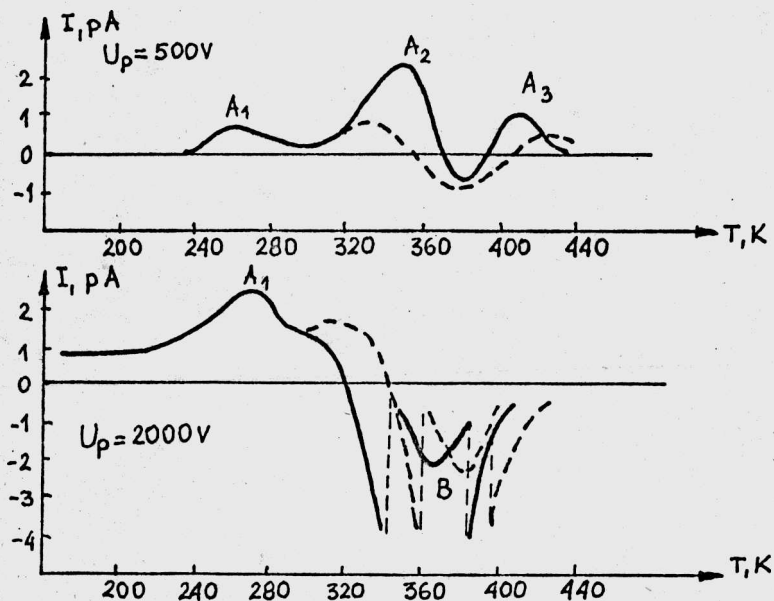
Rys.7.6 Wpływ czasu pobudzenia na położenie i wysokość piku A_2 / $T_p=330K, U_p=500V$ /

7.5 Wpływ materiału elektrod

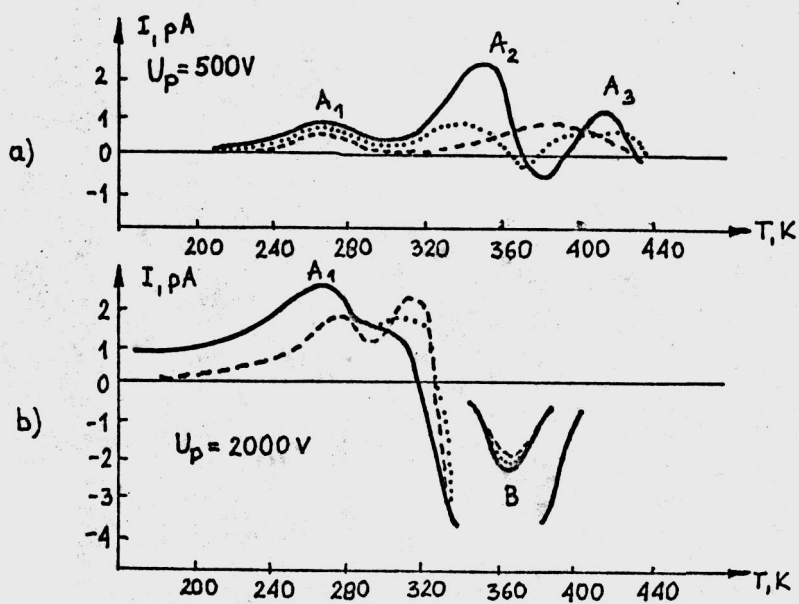
Badania wykonano dla dwóch charakterystycznych napięć pobudzania $U_{p1} = 500V$ i $U_{p2} = 2000V$ oraz ustalonego czasu i temperatury pobudzania $T_p = 373K$, $t_p = 30 \text{ min}$ /rys.7.7/. Stwierdzono, że rodzaj materiału elektrod nie wpływa na położenie i maksimum piku A_1 . Zauważono natomiast, że wpływ ten jest wyraźny jeżeli chodzi o położenie i wysokość pików A_2, A_3 i 8.

7.6 Wpływ rodzaju folii

Badana folia polipropylenowa jest folią komercyjną, zawierającą różnego rodzaju dodatki technologiczne typu antyutleniacze i stabilizatory. Dodatki te mogą w istotny sposób modyfikować własności badanego polimeru, dlatego ważną rzeczą było stwierdzenie wpływu tych dodatków na widmo prądowe TSD. Pozwalało to określić, które piki w prądowym widmie TSD są głównie zdeterminowane środkami pomocniczymi, a które własnościami macierzystego polimeru. W naszym przypadku mamy do czynienia z produktem finalnym, który zawiera już określone dodatki technologiczne. Przeprowadzono dodatkowe badania na próbkach oczyszczonych z dodatków technologicznych poprzez proces ekstrakcji ciśnieniowej heksanem. Po procesie ekstrakcji folia była wygrzewana w termostacie próżniowym. Ponadto badano widmo TSD innej komercyjnej folii polipropylenowej firmy Steinerfilm. W tym przypadku można się było spodziewać zmiany rodzaju dodatków technologicznych.



Rys.7.7 Wpływ materiału elektrod na widmo TSD folii PP
/ — elektrody aluminiowe, --- elektrody ołowiowe/



Rys.7.8 Wpływ rodzaju folii PP na widmo TSD
/ — badana folia PP firmy Kalle, --- ekstrudowana folia PP firmy Kalle, ··· folia PP firmy Steinornfilm/

Na rys.7.8 przedstawiono przebiegi prądowe TSD dla omawianych folii PP różnego pochodzenia.

W przypadku pików A_1 i A_2 stwierdzono wyraźny wpływ rodzaju folii. Proces ekstrahowania powoduje przesunięcie położenia maksimów tych pików w kierunku wyższych temperatur oraz malenie amplitudy tych pików. Nie stwierdzono wyraźnego wpływu rodzaju folii na położenie i amplitudę pików B. Świadczy to, że procesy związane z pikami A_1 i A_2 są głównie zdeterminowane przez istniejące w badanej folii środki pomocnicze. Uzyskane wyniki były powodem, że w pracy nie wykonywano badań wpływu grubości folii.

7.7 Energia aktywacji

Otrzymane piki w widmie TSD folii PP są dobrze seperowane, co pozwala określić energię aktywacji procesów relaksacyjnych związanych z tymi pikami bezpośrednio z krzywej TSD. Zmieniając jednak warunki pobudzania termoelektretowego $/U_p, T_p, T_o/$ można uwypuklić jeden pik względem drugiego, co pozwala zwiększyć dokładność obliczeń. Energię aktywacji procesu relaksacyjnego, związanego z danym pikiem, określano metodą początkowego narostu „Temperatury [114], ze względu na niezależność jej rezultatów od kinetyki procesu /1-szego czy 2-giego rzędu/ oraz małego wpływu kształtu i głębokości penetracji ładunku przestrzennego. W przypadku innych metod /z położenia pików, szerokości połówkowych Bucciego/ nieznanomość tych parametrów może wprowadzić błąd w określeniu energii rzędu kilkudziesięciu %. Przedstawiona w pracy [104] i wykorzystana do TSD w [107] metoda określenia rzędu kinetyki procesu relaksacyjnego z wielkości stosunku

$$\frac{\Delta T_+}{\Delta T_-} \quad \text{lub} \quad \frac{\Delta T_+}{\Delta T_- + \Delta T_+} \quad /oznaczenia, patrz rys. 10.1 / \text{ jest mało}$$

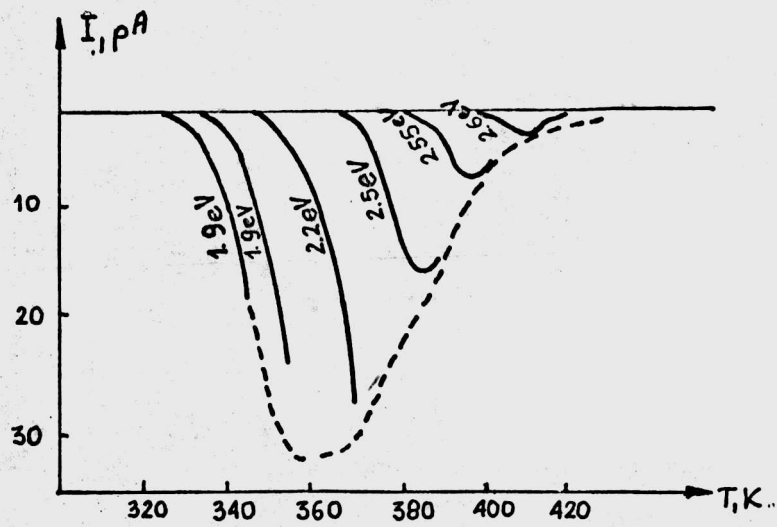
przydatna. Wynika to z faktu, że

- 1/ różnica wskazujących stosunków dla kinetyki 1-szego rzędu i 2-giego rzędu nie jest większa niż 10% [409] a zaburzenia wielkości szerokości połówkowych wynikające z nakładania się pików, mogą być większe,
- 2/ piki mogą być wywołane niemonoenergetycznymi procesami relaksacyjnymi w wyniku czego kryterium oceny rzędu kinetyki jest mało przydatna.

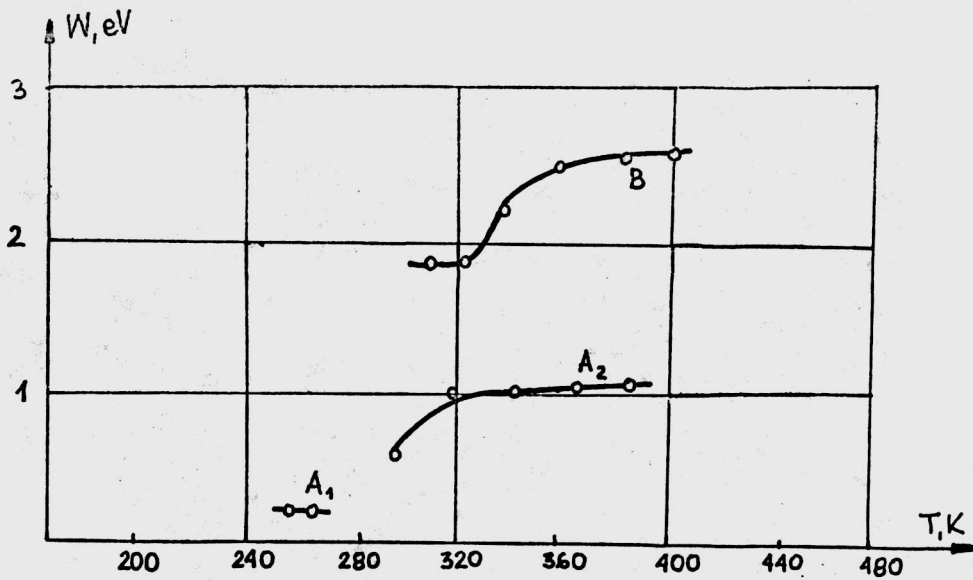
Znając energię aktywacji można, korzystając z warunku napołożenie maksimum pików /równanie 3.13/, określić czynnik przedeksponencjalny τ_0 . Należy jednak zaznaczyć, że w zależności od mechanizmu procesu relaksacyjnego sens fizyczny tego parametru jest różny. W tab.7.2 przedstawiono wyniki obliczeń energii aktywacji i czynnika przedeksponencjalnego dla widma TSD folii polipropylenowej.

W celu sprawdzenia czy w procesach relaksacyjnych odpowiedzialnych za otrzymane widmo TSD występuje rozkład czasu relaksacji, wykonano dodatkowe badania techniką porcjonalnego wygrzewania [5,33]. Technika ta, polega na próbkowaniu pików TSD, poprzez pomiar prądu rozładowania, przy krokowym narości temperatury /rys.7.9/. Kolejne narosty prądu, zarejestrowane podczas takiego ogrzewania próbki, służą do wyznaczania energii aktywacji metodą początkowego narostu prądu.

Na rys.7.9 pokazano przykład zastosowania techniki porcjonalnego wygrzewania do określenia rozkładu energii aktywacji pików B. Na rys. tym naniesiono wartości energii aktywacji określonych dla kolejnych narostów prądu.



Rys.7.9 Termogram prądowy wykonany techniką parcjalego wygrzewania dla folii PP pobudzonej termoelektretowo w warunkach $U_p = 2000V$, $T_p = 373K$, $t_p = 30min$.
Nad krzywymi prądowymi podane wartości energii aktywacji określone metodą początkowego narostu prądu.



Rys.7.10 Zależność energii aktywacji wyznaczonej techniką parcjalego wygrzewania od temperatury, w której przerwano ogrzewanie w poprzedzającym przebiegu, dla pików A_1 , A_2 i B.

Tab.7.2

Parametry procesów relaksacyjnych / W , τ_0 /
określone z termogramu TSD świeżej folii PP

wielkość pik	energia aktywacji W , eV	czynnik przedeksponen- cjalny τ_0 , s	warunki pobudzania
A_1	0,2	1.1×10^{-1}	$T_o = 150K$ $T_p = 373K$ $U_p = 500V$ $t_p = 30 \text{ min}$
A_2	1,0	4.3×10^{-13}	$T_o = 290K$ $T_p = 333K$ $U_p = 500V$ $t_p = 30 \text{ min}$
B	2,0	$2.4 \times 10^{-26} \text{ s}$	$T_o = 290K$ $T_p = 373K$ $U_p = 2000V$ $t_p = 30 \text{ min}$

Na rys.7.10 pokazano zależność energii aktywacji od temperatury wyznaczonej techniką porcjonalnego wygrzewania dla widma TSD badanej folii PP.

Badania te wykazały, że proces relaksacyjny związany z pikiem A_1 jest monoenergetyczny. W przypadku piku A_2 , proces relaksacyjny związany z tym pikiem nie jest monoenergetyczny

/ $W=0.9 \div 1.1\text{eV}$ /. Wskazuje na to zaniżona wartość energii aktywacji dla pierwszego narostu prądu oraz wpływ temperatury T_o /tzn.temperatury do której została schładzana próbka/ na wartość energii aktywacji wyznaczonej metodą początkowego narostu

temperatury /tab.7.3/.

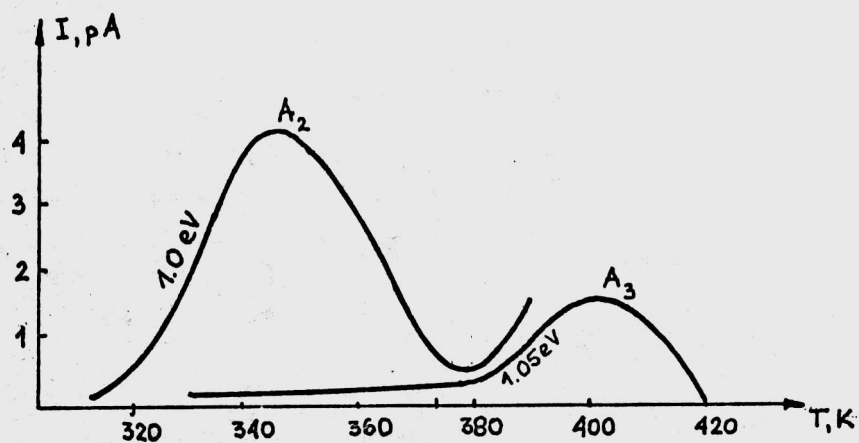
Tab.7.3

Wpływ temperatury T_0 na wartość energii aktywacji pików A_2 określonej metodą początkowego narostu prądu

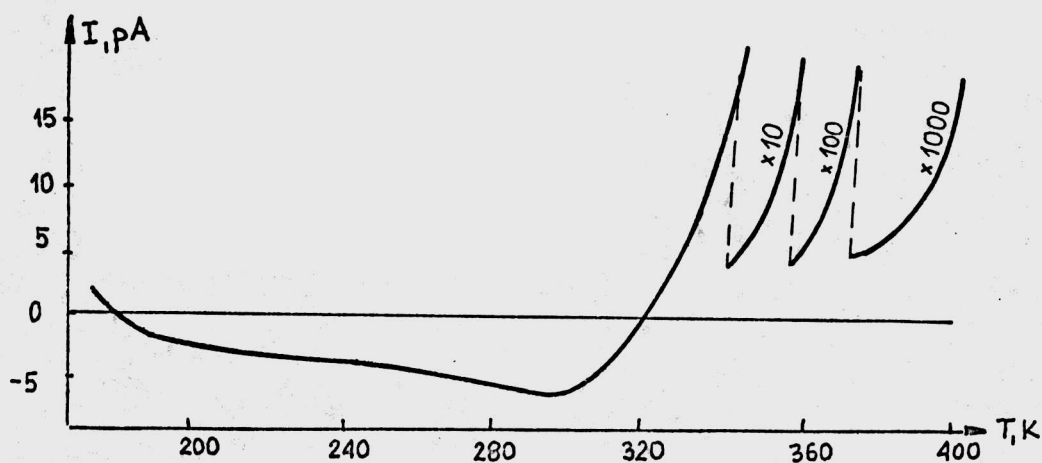
T_0 , K	150 K	290 K
W , eV	0,5	1,0

Energia aktywacji pików A_2 obliczana metodą początkowego narostu prądu dla temperatury $T_0 = T_R = 290K$ jest zawyżona ze względu na „temperaturowe ucięcie” istniejącego rozkładu energii aktywacji procesu relaksacyjnego. W przypadku pików B stwierdzono kwaziciągły rozkład energii aktywacji w przedziale od 1,9 do 2,6 eV. W rozdziale tym nie zajmowano się obliczaniem parametrów pików A_3 , ze względu na hipotezę, że pik ten jest wynikiem superpozycji prądów związanych z procesami odpowiedzialnymi za powstanie pików A_2 i B. /patrz rozdz.7.7/

Stosując technikę Croswell’a-Perlmana [5] /dodatek 1/ do separacji pików A_2 i A_3 /rys.7.11/ stwierdzono, że energia aktywacji liczona metodą początkowego narostu prądu dla obu pików jest taka sama. /w $\approx 1,0eV$ /



Rys.7.11 Zastosowanie techniki Creswell'a -Perlmana do rozdzielania pików A₁ i A₃ w widmie TSD folii PP. Nad krzywymi prądowymi podano wartości energii aktywacji określone metodą początkowego narostu prądu.



Rys.7.12 Widmo TSP badanej, świeżej folii PP.

$$/U_p = 500V/$$

7.8 Badania metodą termostymulowanej polaryzacji

Badania metodą TSP zostały wykonane w szerokim zakresie temperatur od 150K do 420K. Na rys.7.12 pokazano charakterystyczne widmo TSP świeżej folii PP.

W pracy przyjęto za dodatni kierunek prądu TSP - kierunek zgodny z biegunowością przyłożonego napięcia.

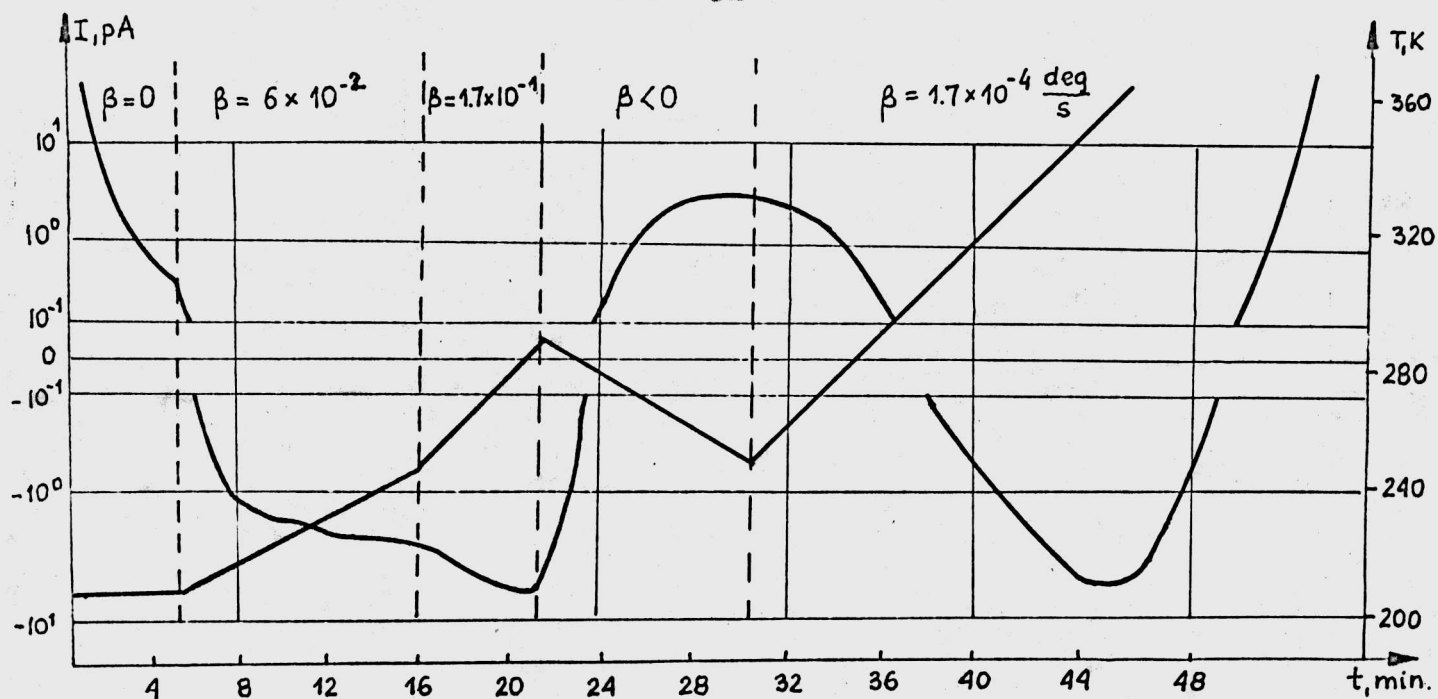
Badania te wykazały istnienie anomalnego prądu /tzn. reversalu/ po stronie niskich temperatur /150K - 325K/.

Anomalność tego prądu polega na tym, że płynie on w kierunku przeciwnym do kierunku pola zewnętrznego, wywołanego przyłożonym napięciem polaryzującym. Stwierdzono, że efekt ten nie jest spowodowany występowaniem w próbce wstępnej przypadkowej polaryzacji /kondycjonowanie próbki przed pomiarem/. Nie jest to także efekt piezoelektryczny, gdyż pomiar prądu TSP z elektrodą dociskową i niedociskową w obu przypadkach dały ten sam rezultat. Zbadano także, że na otrzymane widmo TSP nie ma wpływu elastyczna przekładka z gumy silikonowej, stosowana w elektrodzie pomiarowej w celu wyeliminowania narażeń mechanicznych cienkiej folii. Stwierdzono, że „reversal” prądowy w widmie TSP zależy od znaku i wielkości prędkości grzania. Zwiększanie prędkości grzania powoduje wzrost bezwzględnej wartości tego prądu.

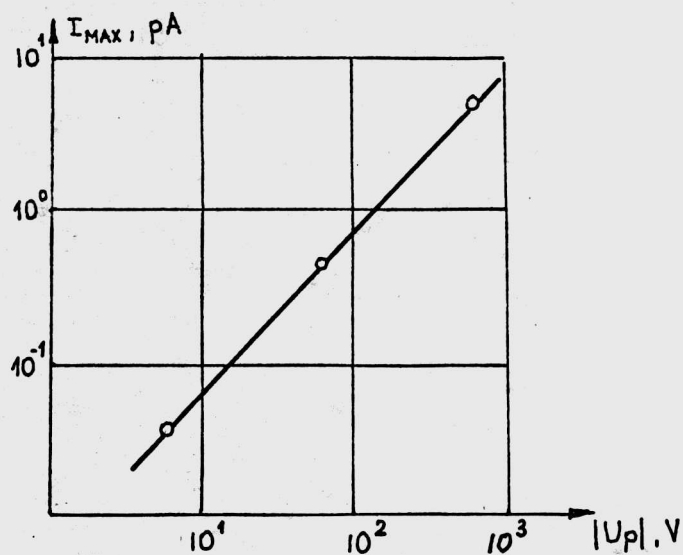
W przypadku gdy $\beta \leq 0$ tzn. w warunkach izotermicznych lub podczas chłodzenia, kierunek prądu w tym zakresie temperatur zmienia znak na zgodny z polem wymuszającym. /rys.7.13/

Badania wykazały, że wzrost napięcia polaryzującego U_p nie kompensuje tego efektu anomalnego prądu. /rys.7.14/

Nie stwierdzono wpływu biegunowości przyłożonego zewnętrznego napięcia polaryzującego na widmo TSP.



Rys.7.13 Wpływ prędkości grzania na kierunek i wielkość „reversallu” prądowego w widmie TSP folii PP.



Rys.7.14 Wpływ wielkości napięcia polaryzującego U_p na maksymalną wartość reversalu prądowego w widmie TSP folii PP.

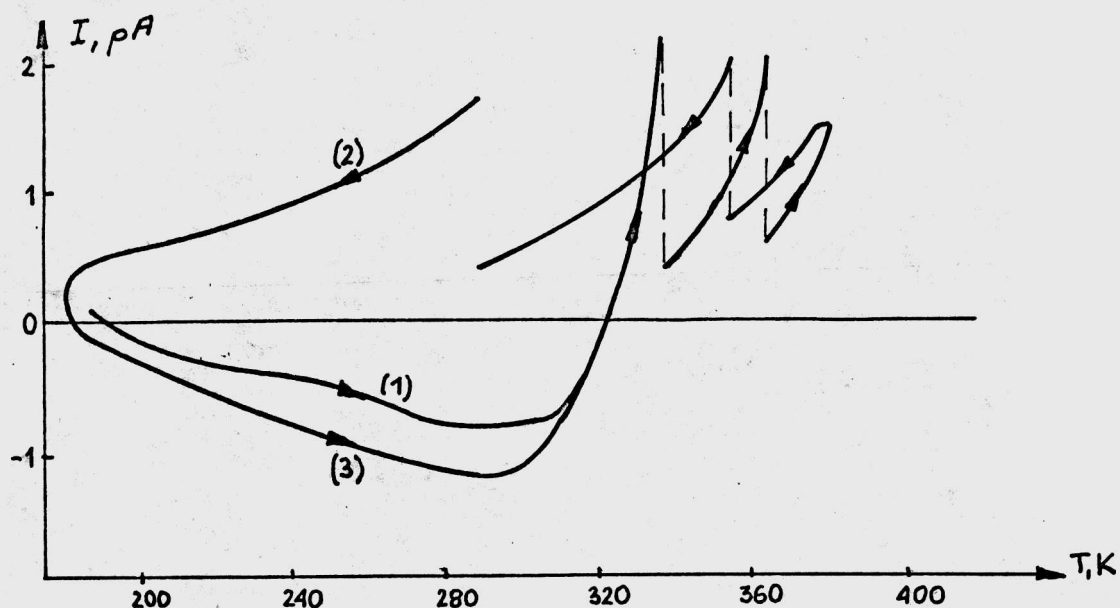
Na rys.7.15 przedstawiono wynik termicznego cyklu pomiarów prądu TSP, który polegał na podwójnym pomiarze prądu TSP /1,3/ ze schładzaniem próbki pod napięciem /2/.

Powyżej temperatury inwersji T_i prąd TSP zmieniał kierunek na zgodny z kierunkiem prądu ładowania i rósł wykładniczo w funkcji odwrotności temperatury. /rys.7.16/

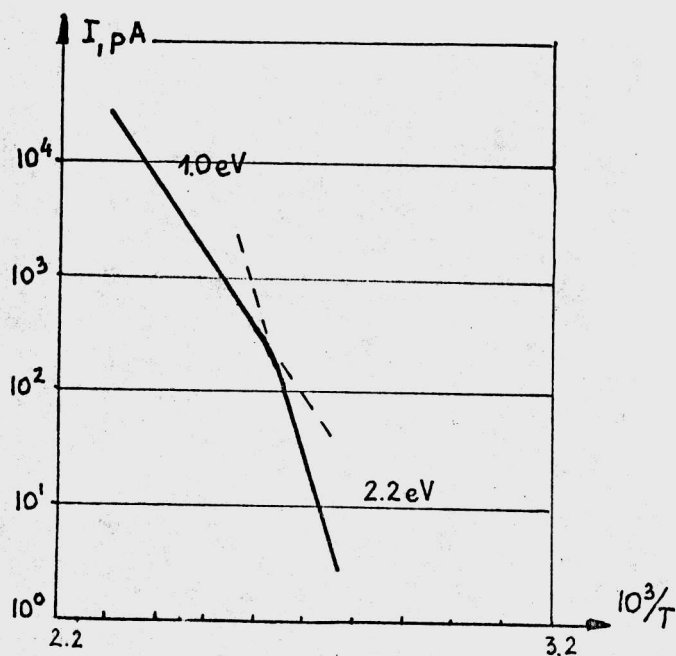
Wykonane badania wykazały, że temperatura inwersji zależy od prędkości grzania β /przesuwa się w kierunku wyższych temperatur gdy prędkość grzania rośnie/ i napięcia polaryzacji U_p /przesuwa się w kierunku niższych temperatur gdy napięcie polaryzacji rośnie/. Abstrahując od sprawy „rewersalu”, którego mechanizm może być związany z zupełnie innymi zjawiskami nie stwierdzono w pozostałej części termogramu TSP obecności pików jak w przypadku termogramu TSD.

7.9 Dyskusja wyników

W widmie prądowym TSD badanej folii polipropylenowej stwierdzono występowanie 4-rech charakterystycznych pików. Piki A_1, A_2 i A_3 o kierunku prądu przeciwnym do prądu ładowania i pik B o kierunku prądu zgodnym z kierunkiem prądu ładowania. W celu weryfikacji mechnizmów relaksacyjnych, odpowiedzialnych za powstanie tych pików, zbadano wpływ warunków pobudzania termoelektretowego na widmo TSD. Stwierdzono, że dla napięć pobudzania niższych od 750V w próbce dominuje heteroładunek a dla napięć wyższych homoładunek /rozdz.7.2/



Rys.7.15 Termiczny cykl termostymulowanej polaryzacji folii PP
/1 - grzanie próbki, 2 - chłodzenie próbki, 3 - pow-
tórne grzanie próbki, z przyłożonym napięciem polary-
zującym $U_p=182V/$.



Rys.7.16 Zależność $\ln j_{TSP}$ w funkcji odwrotności temperatury
 T dla temperatur większych od temperatury inwersji.

Formowanie heteroładunku w termoelektrecie może być spowodowane

- orientacją dipoli
- maksymalnym przesunięciem ładunków wewnętrznych /jonów lub elektronów/ z ich pułapkowaniem przy elektrodach
- efektem Maxwell'a-Wagnera

Polipropylen jest w zasadzie materiałem niepolarnym. Anderson i Mc Coll [421] sugerowali jednak istnienie w tym materiale dipoli związanych z małym momentem dipolowym propanu.

Na podstawie uzyskanych wyników /wpływu parametrów pobudzenia, materiału elektrod itp./ można stwierdzić, że w złożonym widmie TSD badanej folii pik A_1 związany jest polaryzacją typu dipolowego. Das Gupta [422] badając prąd absorpcji w polipropylenie stwierdził, że w zakresie niskich temperatur /83K - 270K/ zachowanie się prądu absorpcji można opisać procesem dipolowym. W przypadku naszych badań, za dipolowym charakterem tego piku przemawiają następujące wyniki.

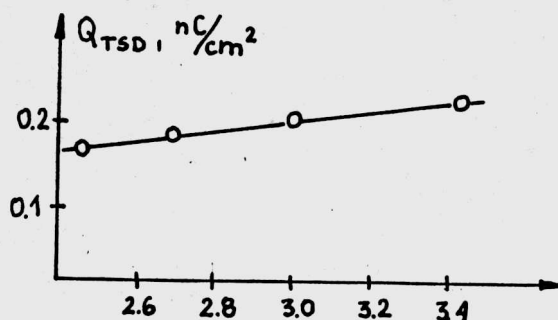
- 1/ mały wpływ parametrów pobudzenia termoelektretowego na położenie maksimum piku.

Warunek na położenie maksimum piku TSD w modelu dipolowym Dobye'a jest opisany równaniem [1,4], z którego widać, że położenie piku nie zależy od warunków pobudzenia /równanie 3.13/

- 2/liniowa zależność amplitudy tego piku w funkcji napięcia pobudzenia /rys.7.2/ oraz dodatni kierunek prądu. Należy jednak zaznaczyć, że warunek ten nie jest wystarczający, a co często w literaturze przyjmuje się jako główny argument

- 3/wpływ temperatury pobudzenia T_p na amplitudę tego piku /rys.7.3/. Wskazuje to, że polaryzacja równowagowa tego procesu jest funkcją temperatury. Wykreślając zależność ładunku wyzwolonego Q_{TSD} podczas depolaryzacji procesu

związanego z pikiem A_1 , liczonego jako powierzchnia pod pikiem $\hat{A}_1 / \frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} j(T) dT$ / w funkcji odwrotności temperatury pobudzania $\frac{10^3}{T_p}$, otrzymujemy linię prostą /rys.7.17/. Wskazuje to, że polaryzacja równowagowa procesu dipolowego związanego z pikiem A_1 jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Zależność ta jest w zgodzie z modelem Debye'a.



Rys.7.17 Wpływ temperatury pobudzania na wielkość ładunku wyzwolonego podczas depolaryzacji procesu związanego z pikiem A_1 .

4/ mały wpływ czasu pobudzania na amplitudę piku A_1 . Korzystając z zależności Arrhenius'a na czas relaksacji /równanie 3.9/ oraz wyznaczonych z krzywej TSD parametrów tego procesu tzn. energii aktywacji, W i czynnika przedeksponencjalnego τ_0 /tab.7.2/ oszacowano czas relaksacji w temperaturze pobudzania 373K na wielkość rzędu 1 min. Potwierdza to uzyskany wynik, ponieważ najmniejszy stosowany czas pobudzania /5 min/ jest dużo większy od czasu relaksacji tego procesu w temperaturze pobudzania.

5/ brak wpływu materiału elektrod na położenie i amplitudę piku A_1 /rys.7.7/

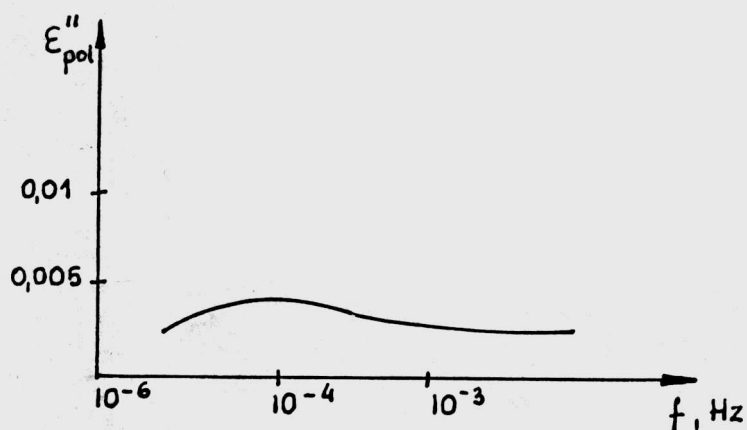
6/ mały wpływ rodzaju folii na amplitudę i położenie piku A_1 /rys.7.8/. Świadczy to, że proces polaryzacji dipolowej nie jest spowodowany zanieczyszczeniami lecz pochodzi od samego

polipropylenu. Występujące zmiany są efektem różnic strukturalnych badanych folii [86] .

Korzystając ze wzoru 10.12 oszacowano różnicę przenikalności statycznej i wysokoczęstotliwościowej $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ polaryzacji dipolowej związanej z pikiem A_1 na wartość rzędu 0,003.

Obliczenia Curtis'a [87] wykorzystujące wartość 0,08 D momentu dipolowego propanu pokazały, że pik ϵ'' może być oczekiwany w polipropylenie /o maksymalnej wartości 0.001/.

Wykorzystując aproksymację Hamona [88] do izotermicznych przebiegów prądów ładowania i rozładowania badanej folii polipropylenowej stwierdzono występowanie maksimu w przebiegu ϵ''_{pol} w funkcji częstotliwości o wartości 0.003 /rys.7.18/ [78] , która jest w dobrej zgodzie z obliczeniem Curtis'a.



Rys.7.18 Zależność współczynnika strat polaryzacyjnych w folii polipropylenowej [78]

Korzystając z wielkości $\Delta\epsilon$, oszacowano iloczyn $N\mu^2$.

Zakładając wartość momentu dipolowego równą 0.08 D oszacowano koncentrację dipoli w folii PP,

$\Delta\epsilon$	$N \mu^2 \frac{D^2}{cm^3}$	$N \frac{1}{cm^3}$
0.03	3×10^{19}	4×10^{21}

Pik A_1 związany jest z ruchem segmentalnym łańcuchów elastycznie aktywnych w modelu dwufazowym polimeru semikrystalicznego [123]. Pozwala to, przy pomocy metody TSD, oszacować temperaturę przejścia fazowego T_g polipropylenu ze stanu szklanego w stan wysokoelastyczny /tabela 7.2/. Wartość ta jest w dobrej zgodzie z danymi literaturowymi [77].

Badania wykonane techniką porcjonalnego wygrzewania oraz mały wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego wykazały, że proces dipolowy związany z pikiem A_1 jest monorelaksacyjny. W przypadku piku A_2 również stwierdzono mały wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego na położenie piku oraz liniową zależność amplitudy w funkcji napięcia pobudzania.

Nieobecność w polipropylenie dipoli o wystarczająco dużym momencie dipolowym oraz duża energia aktywacji określona z pomiarów TSD /tab.7.2/, eliminuje proces polaryzacji dipolowej w tym obszarze temperatur. Występujący heteroładunek oraz dodatni kierunek prądu piku A_2 wskazują, że pik ten związany jest z procesem migracji wewnętrznych nośników ładunku w próbce. Podczas pobudzania termoelektretowego ładunek ten może być gromadzony w obszarze przyelektrodowym lub na granicy faz polimer krystaliczny - polimer amorficzny. Wysoki stopień krystaliczności badanej folii / $\alpha > 90\%$ / wyklucza raczej mechanizm polaryzacji Maxwell'a-Wagnera. Wpływ materiału elektrod na amplitudę tego piku, wskazuje na przyelektrodowy mechanizm gromadzenia tego ładunku. W przypadku pobudzania ulatowego badanej folii w widmie TSD stwierdzono występowanie piku w tym samym obszarze temperatur /rys.7.19/. Potwierdza to możliwość gromadzenia ładunku w obszarze przyelektrodowym.

Wielkość ładunku zgromadzonego w obszarze przyelektrodowym zależy od kontaktu metal-dielektryk. Zakładając, że kontakt jest blokujący [1] wielkość zgromadzonego ładunku zależy od warunków pobudzania termoelektretowego. Uzyskane zmiany amplitudy piku A_2 w funkcji parametrów pobudzania można wyjaśnić na podstawie modelu polaryzacji elektrodowej [89] :

- 1/ liniowa zależność amplitudy piku A_2 w funkcji napięcia pobudzania,
- 2/ niemonotoniczna zależność amplitudy piku A_2 w funkcji czasu i temperatury pobudzania. Malenie amplitudy piku A_2 dla wyższych temperatur $/T_p > 333K/$ i dłuższych czasów pobudzania $/t_p > 30 \text{ min}/$ wynika z faktu, że parametry te nie tylko wpływają na wielkość gromadzonego ładunku ale także na szerokość obszaru występowania ładunku przestrzennego.

Podczas TSD proces depolaryzacji przyelektrodowego ładunku przestrzennego jest dwustopniowy:

- 1/ wzbudzenie nośników ładunku z centrów pułapkowych w obszarze przyelektrodowym,
- 2/ dryft nośników pod wpływem działania wewnętrznego makroskopowego pola elektrycznego ładunku przestrzennego.

Wyrażenie na prąd TSD, opisujące ten proces depolaryzacji [90] ma podobną postać jak w przypadku polaryzacji dipolowej, z tym że w tym przypadku krzywa TSD niesie informacje o parametrach centrów pułapkujących /głównie energetycznej głębokości pułapek/. Wykonane badania techniką porcjonalnego wygrzewania pokazały, że proces ten nie jest monoenergetyczny. Słaby wpływ parametrów pobudzania na położenie maksimum piku A_2 , świadczy, że rozkład energetyczny o głębokości pułapek nie jest zbyt sze-

roki /rzędu 0.9 - 1.1eV/.

Zaniżona wartość energii aktywacji liczonej metodą początkowego narostu prądu /rys.7.10/ dla pierwszego narostu temperatury jest spowodowana obecnością rozkładu energii aktywacji [5.4] . Duży wpływ rodzaju folii /rys.7.8/ na położenie i amplitudę pików A_2 świadczy, że proces ten jest mocno modyfikowany przez środki pomocnicze wprowadzone do folii podczas procesu technologicznego /są one źródłem nośników ładunku i płytkich centrów pułapkujących/.

Dla napięć pobudzania większych od 750V w widmie TSD zaczyna dominować pik B /rys.7.1/ o ujemnym kierunku prądu. Zmienia się również charakter formowanego ładunku na komoładunek. Wskazuje to, że pik B związany jest z procesem rozładowywania się uformowanego homoładunku.

W badaniach naszych stosowaliśmy naparowane elektrody aluminiowe, dlatego formowanie się komoładunku związane jest z mechanizmem wstrzykiwania nośników ładunku z elektrody.

Birgunowość napięcia pobudzania oraz znak uformowanego komoładunku wskazują, że podczas tego procesu do próbki wstrzykiwane są elektrony.

Wielkość tego ładunku w przypadku pobudzania termoelektretowego można opisać wyrażeniem [91]

$$Q(U_p, T_p, t_p) = \frac{A \epsilon \epsilon_0 U_p t_p}{x_0} \left[t_p + \frac{\tau_{t_0} d}{x_0} \exp\left(\frac{W}{kT_p}\right) \right]^{-1}$$

gdzie: x_0 - głębokość wnikania wstrzykniętego ładunku

$\tau_{t_0} \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$ - czas przelotu nośników ładunku w próbce

A - powierzchnia elektrody

W - głębokość energetyczna centrów pułapkujących w obszarze przyelektrodowym

Na podstawie tego wyrażenia można wyjaśnić, następujące zmiany wysokości pików B w funkcji parametrów pobudzenia:

- 1/ kwadratową zależność wysokości pików B w funkcji napięcia pobudzenia /rys.7.2/,
- 2/ monotonicznie rosnącą zależność wysokości pików B w funkcji temperaturowej pobudzenia /rys.7.3/,
- 3/ monotonicznie rosnącą zależność wysokości pików B dla krótszych czasów pobudzenia $/t_p \leq 30 \text{ min}/$ /rys.7.5/.

Malenie wysokości pików B dla dłuższych czasów pobudzenia

$/t_p > 30 \text{ min}/$, związane jest ze wzrostem głębokości penetracji wstrzykniętego homoladunku x_0 [1] . Osiągnięte maksimum wysokości pików B dla czasu pobudzenia $t_p=30 \text{ min}$ pozwala oszacować głębokość penetracji ładunku x_0 na wielkość rzędu $4-5 \mu\text{m}$ /zgodnie z modelem ruchomego ładunku Turnho^uta [13]/. Wykonane ponadto szacowanie głębokości penetracji ładunku metodą Sessler'a-West'a [92] wykazało, że ładunek wnika na całą grubość próbki. Rozbieżność oszacowania głębokości penetracji wstrzykniętego ładunku metodą Sessler'a-West'a wynika z faktu, że konieczna jest znajomość efektywnej gęstości zgromadzonego homoladunku przed pomiarem TSD np. zmierzony metodą Croitoro^u [119] .

W tym celu, trzeba stosować próbki jednostronnie metalizowane, w wyniku czego podczas pobudzenia termoelektretowego używano elektrody dociskowej. W pracy [93] pokazano, że kontakt elektrody dociskowa-dielektryk jest mniej efektywny niż w przypadku elektrody naporowanej /tzn, że niecała powierzchnia elektrody dociskowej ma bezpośredni kontakt z próbką/. Powoduje to zmniejszenie efektywności wstrzykiwania elektronów do próbki. Ponadto, zmierzona wartość efektywnej gęstości homoladunku jest zaniżona

przez występujący jednocześnie w próbce heteroładunek. Uzyskana w ten sposób, zaniżona wartość efektywnej gęstości homoładunku $/Q_0/s/$, powoduje zawyżenie obliczonej metodą Sessler'a-West'a wartości głębokości penetracji x_0 .

Wstrzyknięte elektrony gromadzone są w głębokich pułapkach o kwaziciągłym rozkładzie energetycznym 1.9 - 2.6 eV. Określony przez nas rozkład energetyczny centrów pułapkujących techniką porcjonalnego wygrzewania może być zmodyfikowany przez efekt silnego pola elektrycznego [94]. Stosowane, podczas pobudzania próbki, wysokie pole elektryczne $/ \sim 10^8 \text{ V/m} /$ jest powodem powstawania polaryzacji typu ładunku przestrzennego w wyniku której wewnętrzne pola elektryczne w próbce może także osiągnąć duże natężenie/porównywalne z natężeniem pola pobudzającego/

[95]. Prowadzi to do efektywnego obniżenia się wielkości energii aktywacji centrów pułapkowych [94]. Przesuwanie się położenia maksimum piku B w kierunku niższych temperatur, przy wzroście napięcia i temperatury pobudzania, związane jest ze wzrostem stopnia zapełnienia pułapek. Powoduje to zapełnienie się coraz płytszych pułapek oraz wzrost wewnętrznego pola elektrycznego w efekcie czego maleje energia aktywacji procesu depolaryzacji homoładunku. F. Willing [96] pokazał, że w przypadku elektrod wstrzykujących nośniki ładunku, w efekcie procesów elektrochemicznych tworzą się przy nich warstwy przypowierzchniowe które powodują, że kontakt elektroda-dielektryk jest blokujący lub częściowo blokujący. W przypadku gdy do próbki przyłożone jest napięcie wstrzykujące, cienka warstwa tego typu, może wystarczająco dobrze przewodzić nośniki ładunku /prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym/. Po zwarcie próbki,

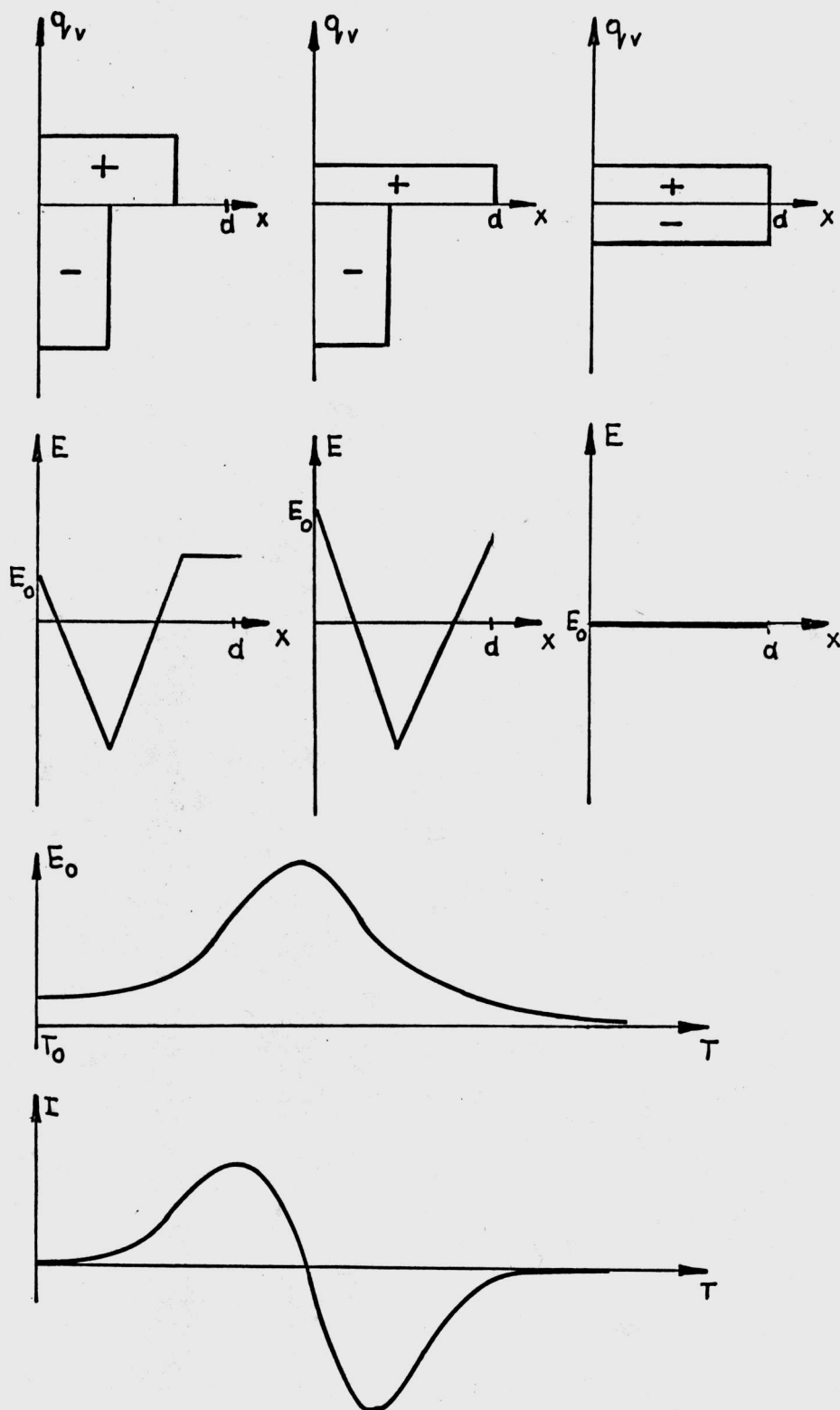
warstwa ta tworzy kontakt blokujący w wyniku czego zgromadzony ładunek, pod wpływem wewnętrznego pola, rozplywa się do wnętrza próbki /zgodnie z prądem ładowania/. Podczas pobudzania termoelektretowego, jak już wspominaliśmy wcześniej, obok homoładunku /wstrzykiwanie elektronów z elektrody pik B/, formuje się heteroładunek /migracja wewnętrznych nośników ładunku, pik A_2 / w efekcie czego w pobliżu jednej elektrody gromadzi się ładunek obu znaków. W wyniku tej sytuacji w widmie TSD występują piki o różnych kierunkach prądów. Pomiar wykazały, że energia aktywacji procesu depolaryzacji heteroładunku jest mniejsza, dlatego w widmie TSD występuje najpierw pik o kierunku przeciwnym do prądu ładowania /rys.7.20/.

W pracy [97] pokazano, że gdy w takim widmie TSD piki obu znaków są dobrze rozdzielone, to parametry centrów pułapkujących dla nośników obu znaków mogą być określone metodą początkowego narostu prądu. W przypadku pików A_2 i B, związanych z polaryzacją ładunku przestrzennego, nie zajmowano się analizą czynnika przedeksponencjalnego τ_0 /tab.7.2/ ze względu na:

stwierdzony rozkład energii aktywacji tych procesów /stosowane wyrażenie do określenia czynnika przed eksponencjalnego równanie 10.3 przestaje obowiązywać/.

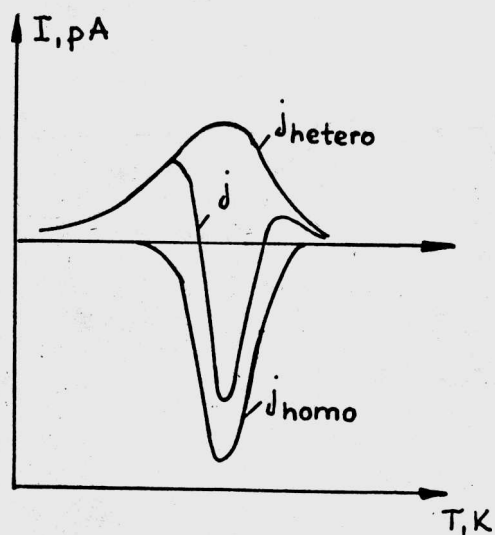
Określony z krzywej TSD czynnik przedeksponencjalny τ_0 jest wielkością wypadkową, która w zależności od przyjętego modelu depolaryzacji ładunku przestrzennego, zmienia swój sens fizyczny /model ruchomego ładunku, model pułapkowy, uwzględnienie zjawiska repułakowania i rekombinacji/.

Obserwowany w widmie TSD wysokotemperaturowy pik A_3 , jest wynikiem nakładania się na siebie prądów depolaryzacji hetero- i



Rys. 7.20 Charakter zmian rozkładu ładunku przestrzennego, wewnętrznego pola elektrycznego i prądu TSD dla przypadku bipolarnego rozkładu ładunku przestrzennego.

homoladunku /rys.7.21/.



Rys.7.21 Efekt superpozycji prądów rozładowania hetero- j_{hetero} i homoladunku $-j_{homo}$

gdzie

$$j = j_{hetero} + j_{homo}$$

Koncepcję te potwierdzają następujące wyniki badań:

1/ Eliminując wpływ procesu wstrzykiwania elektronów z elektrody poprzez zmianę warunków pobudzania termoelektretowego

/ $U_p = 500V$, $T_p = 333K$ /, nie stwierdzono w widmie TSD wysokotemperaturowego pików A_3 .

2/ Energia aktywacji pików A_3 , określona metodą początkowego narostu prądu, po zastosowaniu techniki separacji pików Creswell'a Perlmana jest taka sama jak w przypadku pików A_2 .

3/ Stwierdzono, że ładunek wyzwolony podczas procesu termicznie stymulowanej depolaryzacji związanej z pikiem A_2 , liczony

jako powierzchnia pod tym pikiem, jest porównywalny ze zmierzoną efektywną gęstością heteroładunku dopiero po uwzględnieniu lub wyeliminowaniu oddziaływania piku B /tab.7.4/.

Tabela 7.4

Porównanie efektywnej gęstości heteroładunku z ładunkiem wyzwolonym podczas procesu TSD związanego z pikiem A_2

wielkość	efektywna gęstość $\frac{Q_o}{S}$	Q_{TSD} piku A_2	Q_{TSD} po uwzględ- nieniu oddzia- ływ. piku B	Q_{TSD} po wyelimi- nowaniu piku B
parametry pobudzania	$U_p = 500V$ $t_p = 30 \text{ min.}$ $T_p = 373K$	$U_p = 500V$ $t_p = 30 \text{ min.}$ $T_p = 373K$	$U_p = 500V$ $t_p = 30 \text{ min.}$ $T_p = 373K$	$U_p = 500V$ $t_p = 30 \text{ min.}$ $T_p = 333K$
wartość nC/cm^2	1.3	0.4	1.2	1.1

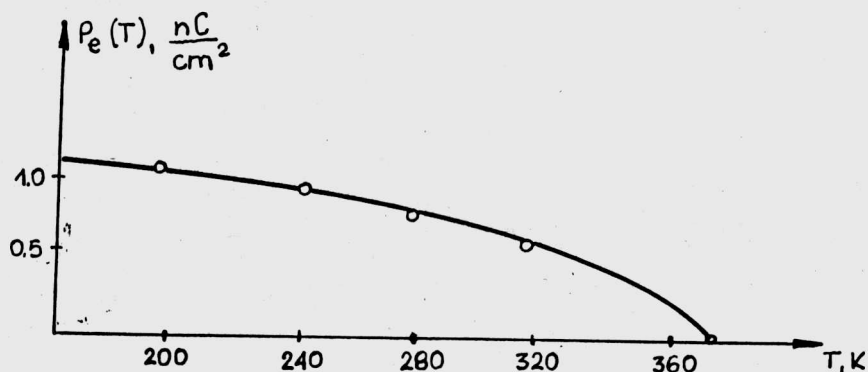
Przy interpretacji wyników badań termostymulowanej polaryzacji dla folii polipropylenowej pojawiają się trudności w związku z występowaniem w uzyskanym widmie TSP anomального „rewersalu” prądowego w obszarze niskich temperatur. Wszystkie dotychczas stosowane modele teoretyczne, wyjaśniające istnienie „rewersalu” w widmie TSP i TSC [98] przewidują, że „rewersal” prądowy musi być poprzedzony pikiem o normalnym kierunku prądu /tzn. wynikającym z przyłożonego zewnętrznego pola/.

Fakt ten jest oczywisty, ponieważ musi najpierw powstać proces, który będzie przeciwdziałać przyłożonemu zewnętrznemu polu elektrycznemu, chyba, że nawet dla niskich temperatur $/T_0 = 160K/$ proces ten ma mały czas relaksacji $/\tau \sim 10^1 \div 10^2 s/$. Wówczas bardzo szybko następuje ustalenie się polaryzacji równowagowej i występujący „reversal” prądowy jest wynikiem temperaturowej zależności tej polaryzacji $P_0/T/$.

Proces ten można wiązać z polaryzacją dipolową związaną z lokalnym ruchem bocznych grup łańcuchów polipropylenu, która jak wykazują badania [99] powinna wystąpić w tym obszarze temperatur. Taką koncepcję obserwowanego „reversalu” prądowego w widmie TSP potwierdzają następujące wyniki pomiarowe:

- 1/ liniowa zależność amplitudy „reversalu” prądowego od napięcia polaryzującego,
- 2/ wpływ prędkości grzania na wielkość i kierunek reversalu prądowego,
- 3/ uzyskany wynik cyklu termicznego TSP /rys.7.15/, który właśnie nie można opisać temperaturową zależnością równowagowej polaryzacji dipolowej /równanie 3.47/.
- 4/ brak wpływu materiału elektrod na reversal prądowy

Korzystając z faktu, że otrzymany „reversal prądowy” w szerokim zakresie temperatur można aproksymować linią prostą /rys.7.12/, określono temperaturową zależność polaryzacji równowagowej /rys.7.22/.



Rys. 7.22 Temperaturowa zależność równowagowej polaryzacji dipolowej związanej z „rewersalem prądowym” w widmie TSP $P_e(T) = \frac{1}{s\beta} \int_{T_0}^T j(T) dT$

Należy zaznaczyć, że w celu potwierdzenia przyjętej hipotezy pochodzenia rewersalu prądowego w widmie TSP, trzeba by było wykonać dodatkowe pomiary w zakresie niższych temperatur.

Dla temperatur wyższych od temperatury inwersji /tzn. temperatury w której prąd TSD zmienia znak/ w widmie TSD zaczyna dominować gwałtowny narost prądu związany z temperaturową zmianą przewodności próbki.

Zależność tę można aproksymować funkcją eksponencjalną typu

$$\delta(T) \sim \exp \frac{W}{kT} \quad \text{gdzie} \quad W = \begin{cases} 2.0 \text{ eV} & \text{dla } T < 360 \text{ K} \\ 1.0 \text{ eV} & \text{dla } T > 360 \text{ K} \end{cases}$$

Dla temperatur większych od 360 K następuje obniżenie energii aktywacji w wyniku rozpoczęcia się procesu wstrzykiwania nośników z elektrody.

Reasumując należy stwierdzić, że w bogatym widmie TSD badanej folii polipropylenowej

- 1/ pik A_1 związany jest z polaryzacją dipolową, pomimo, że polipropylen jest materiałem niepolarnym,
- 2/ pik A_2 związany jest z polaryzacją ładunku przestrzennego

w wyniku wstrzykiwania elektronów z elektrody.

3/ pik B związany jest z polaryzacją ładunku przestrzennego w wyniku wstrzykiwania elektronów z elektrody.

4/ pik A_3 jest wynikiem nakładania się na siebie pików A_2 i B.

8. WYNIKI BADAŃ STARZENIOWYCH DLA FOLII POLIPROPYLENOWEJ

8.1 Wstęp

Program badań starzonej folii polipropylenowej obejmował:

- a/ poddanie badanych próbek określonym narażeniom starzeniowym
 - 1/ starzeniu termicznemu $T_s = 330K$, $E_s = 0$
 - 2/ starzeniu elektrycznemu $T_s = T_R = 290K$, $E_s = 3 \cdot 10^7 V/cm$
 - 3/ starzeniu elektrotermicznemu $T_s = 330K$, $E_s = 3 \cdot 10^7 V/cm$
- b/ badanie kinetyki rozwoju procesu starzeniowego poprzez określenie wpływu czasu starzenia na widmo TSD,
- c/ badanie wpływu parametrów pobudzania termoelektrotowego na widmo TSD folii PP zestarzonej $/t_s = 3,6 \times 10^6/$.

Chodziło tu o stwierdzenie czy podczas procesu starzenia nie uległy zmianie własności relaksacyjne badanego materiału.

Metodyka badań folii starzonej została opisana w rozdz. 6.2.

Miary rozwijającego się procesu starzeniowego były zmiany następujących wielkości, wyznaczonych na podstawie analizy widma TSD:

- 1/ położenie maksimum T_M poszczególnych pików,
- 2/ wielkość amplitudy I_M poszczególnych pików,
- 3/ ładunek wyzwolony podczas TSD dla badanego procesu relaksacyjnego w widmie TSD,
- 4/ energia aktywacji W liczona metodą początkowego narostu prądu.

8.2 Wpływ czasu starzenia

Dla stosowanych narażeń starzeniowych badanej folii zbadano wpływ czasu starzenia t_s na widmo TSD. Badania wykonano dla dwóch następującego doboru parametrów pobudzenia termoelektrotowego:

1/ $U_p = 500V$, $T_p = 373K$, $t_p = 30 \text{ min}$, gdy w widmie TSD dominują piki dodatnie A_1 i A_2

2/ $U_p = 2000V$, $T_p = 373K$, $t_p = 30 \text{ min}$, gdy w widmie TSD dominuje ujemny pik B

Na rys.8.1 przedstawiono typowe przebiegi prądowe TSD próbek zestarzonych.

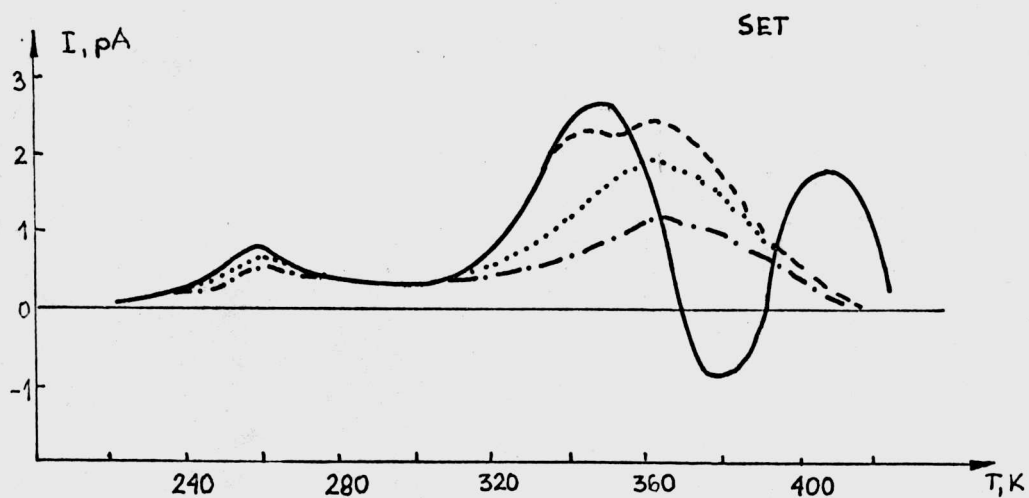
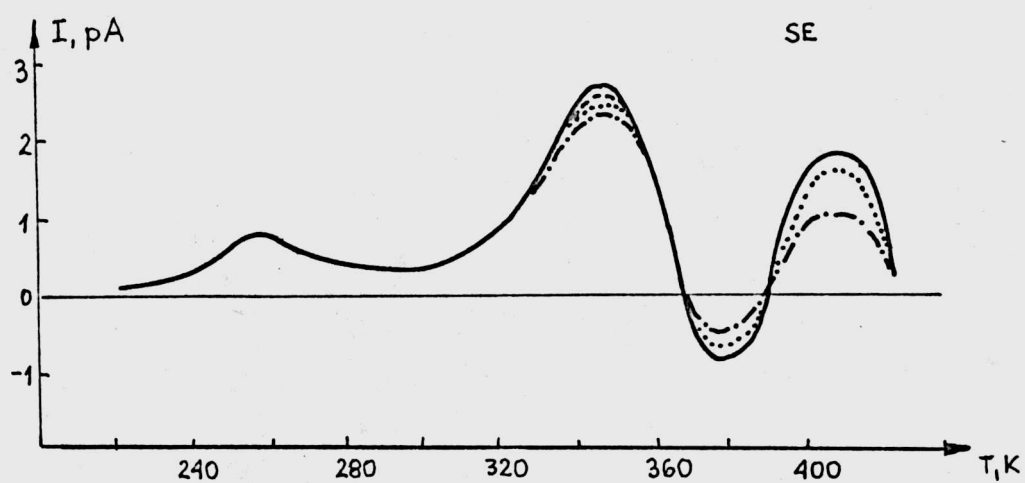
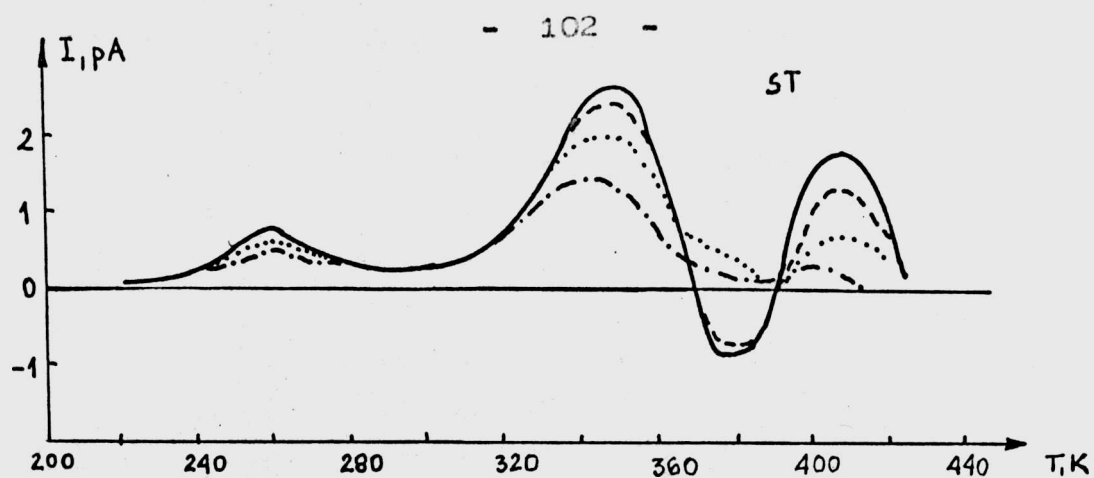
W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że starzenie wpływa na przebiegi TSD oraz, że przy różnych narażeniach starzeniowych /ST, SE, SET/ widmo TSD zmienia się w różny sposób.

Stwierdzono również, że głównie starzenie cieplne /ST/ i SET/ wywołuje zauważalne zmiany w wielkości i kształcie charakterystyk TSD. Zmiany wywołane starzeniem elektrycznym w sensie ilościowym i jakościowym są niewielkie.

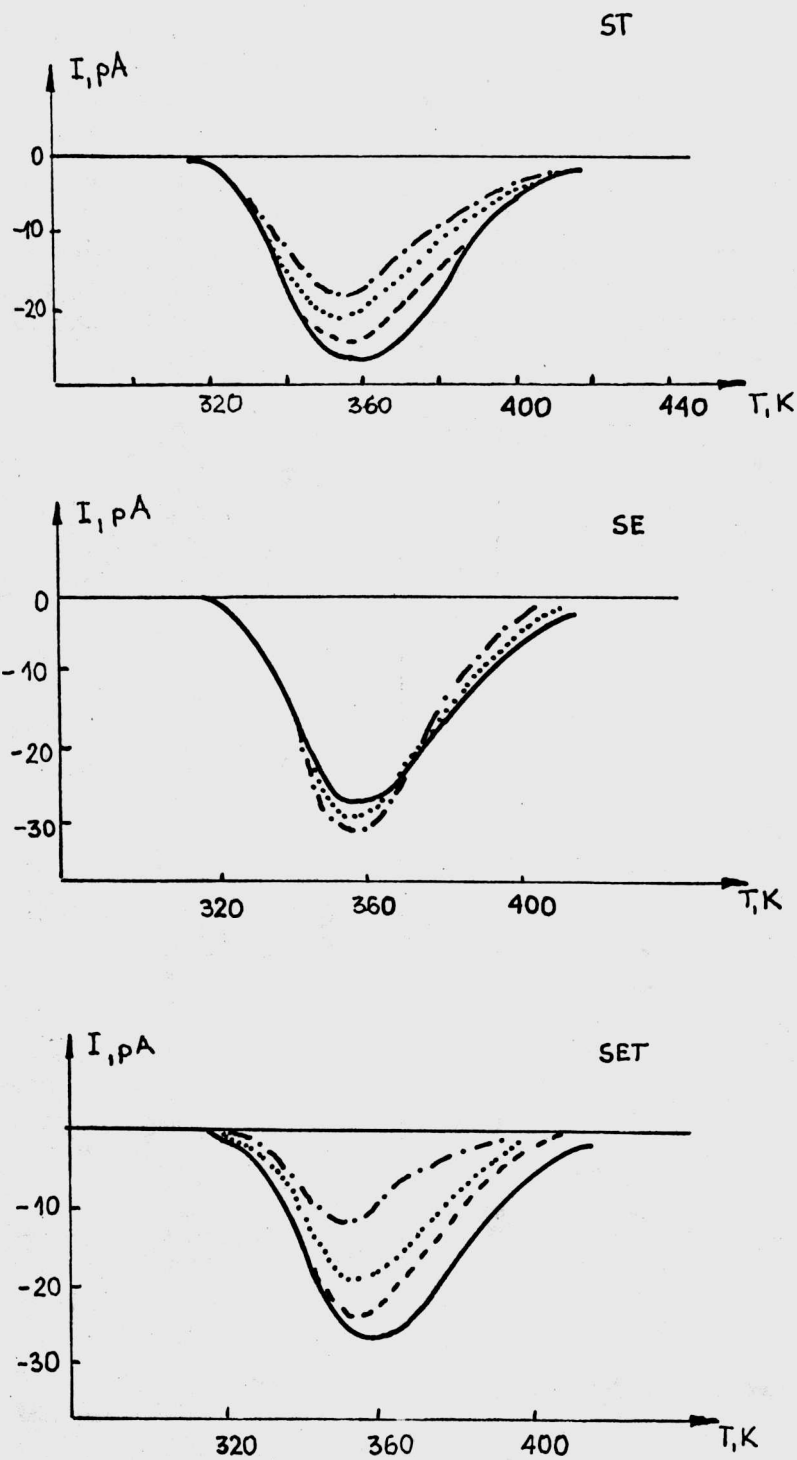
Analiza widma TSD folii PP świeżej i starzonej wykazała, że

1/ narażenie starzeniowe słabo wpływa na położenie maksimum i amplitudę piku A_1 /rys.8.2/ związanego z polaryzacją dipolową. W przypadku starzenia cieplnego /ST, SET/ następuje ze wzrostem czasu starzenia powolne przesuwanie się położenia tego piku w kierunku wyższych temperatur oraz malenie amplitud ($\Delta j_n \sim 0.2 \text{ pA}$)

Nie stwierdzono zmiany energii aktywacji tego piku, nawet dla długich czasów starzenia /tab.8.1/.

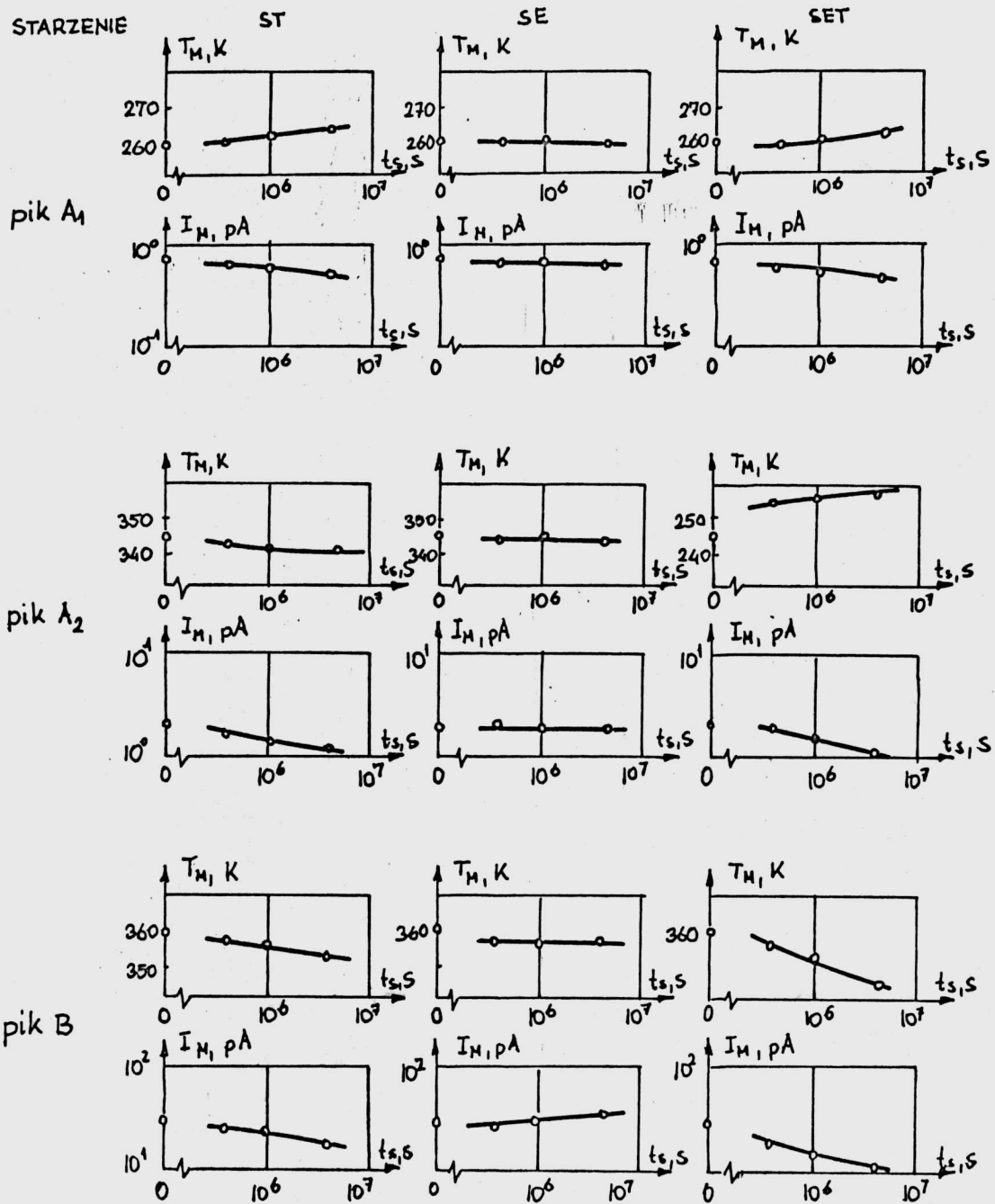


Rys. 8.1.a Wpływ czasu i rodzaju starzenia na piki A_1 i A_2 w widmie TSD folii PP / $U_p = 500V$, $T_p = 373K$, $t_p = 30 \text{ min}$ /
 — próbka świeża, - - - $t_s = 3,6 \cdot 10^6 \text{ s}$,
 $t_s = 1 \cdot 10^6 \text{ s}$, - . - . $t_s = 3,6 \cdot 10^6 \text{ s}$



Rys.8.1.6 Wpływ czasu i rodzaju starzenia na pik B w widmie TSD folii PP / $U_p=2000\text{V}$, $T_p=373\text{K}$, $t_p=30\text{min}$ /

— próbka świeża, - - - $t_s = 3,6 \cdot 10^5 \text{s}$
 $t_s = 1 \cdot 10^6 \text{s}$, -.-.-.- $t_s = 3,6 \cdot 10^6 \text{s}$



Rys 8.2 Wpływ czasu starzenia na amplitudę i położenie pików A_1 , A_2 i B dla stosowanych narażeń starzeniowych

Tabela 8.1

Wpływ rodzaju starzenia na energię aktywacji pików A_1 w folii PP

$t_s = 3.6 \times 10^6$ s				
Rodzaj folii	świeża	ST	SE	SET
W , eV	0,2	0,2	0,2	0,2

Ze względu na małe zmiany wysokości pików A_1 ładunek wyzwolony w procesie TSD dla depolaryzacji dipolowej związanej z pikiem A_1 zmieniał się nieznacznie /tab.8.2/.

Tabela 8.2

Wpływ rodzaju starzenia na ładunek wyzwolony w procesie TSD związany z pikiem A_1

$t_s = 3.6 \times 10^6$ s				
Rodzaj folii	świeża	ST	SE	SET
Q_{TSD} , $\frac{nC}{cm^2}$	0,19	0,16	0,2	0,15

2/ duża czułość na różnicowanie rodzaju starzeniowych narażeń, w przypadku pików A_2 , związanego z polaryzacją wewnętrznego ładunku przestrzennego /rys.8.2/.

Wyraźne zmiany widma TSD wystąpiły w przypadku starzenia cieplnego /ST, SET/.

Widmo TSD folii PP starzonej elektrotermicznie zmienia swój charakter. Zamiast typowych dla tych warunków pobudzania pików A_2 i A_3 uzyskano jeden szeroki pik A_2 , którego temperatura maksimum przesunęła się w kierunku wyższych temperatur.

Ze wzrostem czasu starzenia wysokość tego piku wyraźnie maleje. W przypadku starzenia termicznego maksimum piku A_2 przesuwa się w kierunku niższych temperatur a jego wysokość maleje.

Dla starzenia elektrycznego, podobnie jak w przypadku piku A_1 , nie stwierdzono wyraźnych zmian położenia i amplitudy piku A_2 w funkcji czasu starzenia.

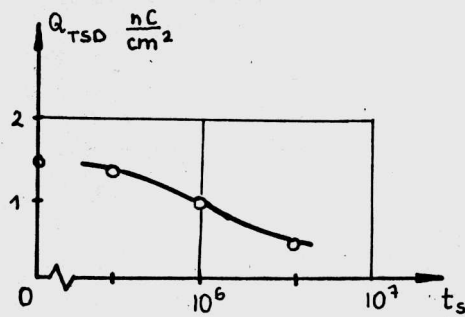
Obliczenia ładunku wyzwolonego podczas procesu TSD związanego z pikiem A_2 , są utrudnione ze względu na oddziaływanie piku B. Wartości podane w tabeli 8.3, są wartościami przybliżonymi, które oszacowano uwzględniając to oddziaływanie.

Tabela 8.3

Wpływ rodzaju starzenia na ładunek wyzwolony w procesie TSD, związany z pikiem A_2

$t_s = 3.6 \times 10^6 \text{ s}$				
Rodzaj folii	świeża	ST	SE	SET
$Q_{TSD}, \frac{nC}{cm^2}$	1.2	0.6	1.0	0.3

W przypadku starzenia elektrotermicznego folii PP nie stwierdzono oddziaływania pików B na pik A_2 . Pozwalało to określić wpływ czasu starzenia na ładunek wyzwolony podczas procesu TSD /rys.8.3/



Rys.8.3 Wpływ czasu starzenia SET na ładunek wyzwolony podczas depolaryzacji wewnętrznego ładunku nadmiarowego związanego z pikiem A_2 .

Energia aktywacji pików A_2 liczona metodą początkowego narostu prądu zależy od temperatury schładzania T_0 /rozdz.7/ i dlatego energię aktywacji tego pików określano gdy temperatura T_0 próbki wynosiła 290K /tab.8.4/.

Tabela 8.4

Wpływ rodzaju starzenia na energię aktywacji pików A_2

		$t_s = 3.6 \times 10^6$ s		
Rodzaj folii	świeża	ST	SE	SET
W , eV	1.0	0.8	1.0	0.7

3/ dużą czułość na różnicowanie rodzaju narażeń starzeniowych w przypadku piku B, związanego z polaryzacją typu ładunku przestrzennego /rys.8.2/.

Stwierdzono, że pod wpływem stosowanych narażeń starzeniowych, pik ładunkowy B przesuwa się w kierunku niższych temperatur z tym, że w zależności od rodzaju starzenia przesuwanie się piku jest mniejsze lub większe. W przypadku starzenia cieplnego /ST, SET/ wysokość piku maleje natomiast dla starzenia elektrycznego lekko wzrasta.

Ładunek wyzwolony w procesie TSD związanym z depolaryzacją wstrzykniętego ładunku z elektrod, dla tarzenia cieplnego maleje, a starzenia elektrycznego rośnie w funkcji czasu /tab.8.5/ starzenia.

Tabela 8.5

Wpływ rodzaju starzenia na ładunek wyzwolony w procesie TSD, związany z pikiem B

		$t_s = 3,6 \times 10^6 \text{ s}$		
Rodzaj folii	świeża	ST	SE	SET
$Q_{TSD} \frac{\text{nc}}{\text{cm}^2}$	- 10	- 8.5	- 12	- 3.5

Stwierdzono, że energia aktywacji piku B dla stosowanych narażeń starzeniowych maleje /tab.8.6/

Tabela 8.6

Wpływ rodzaju starzenia na energię aktywacji piku B

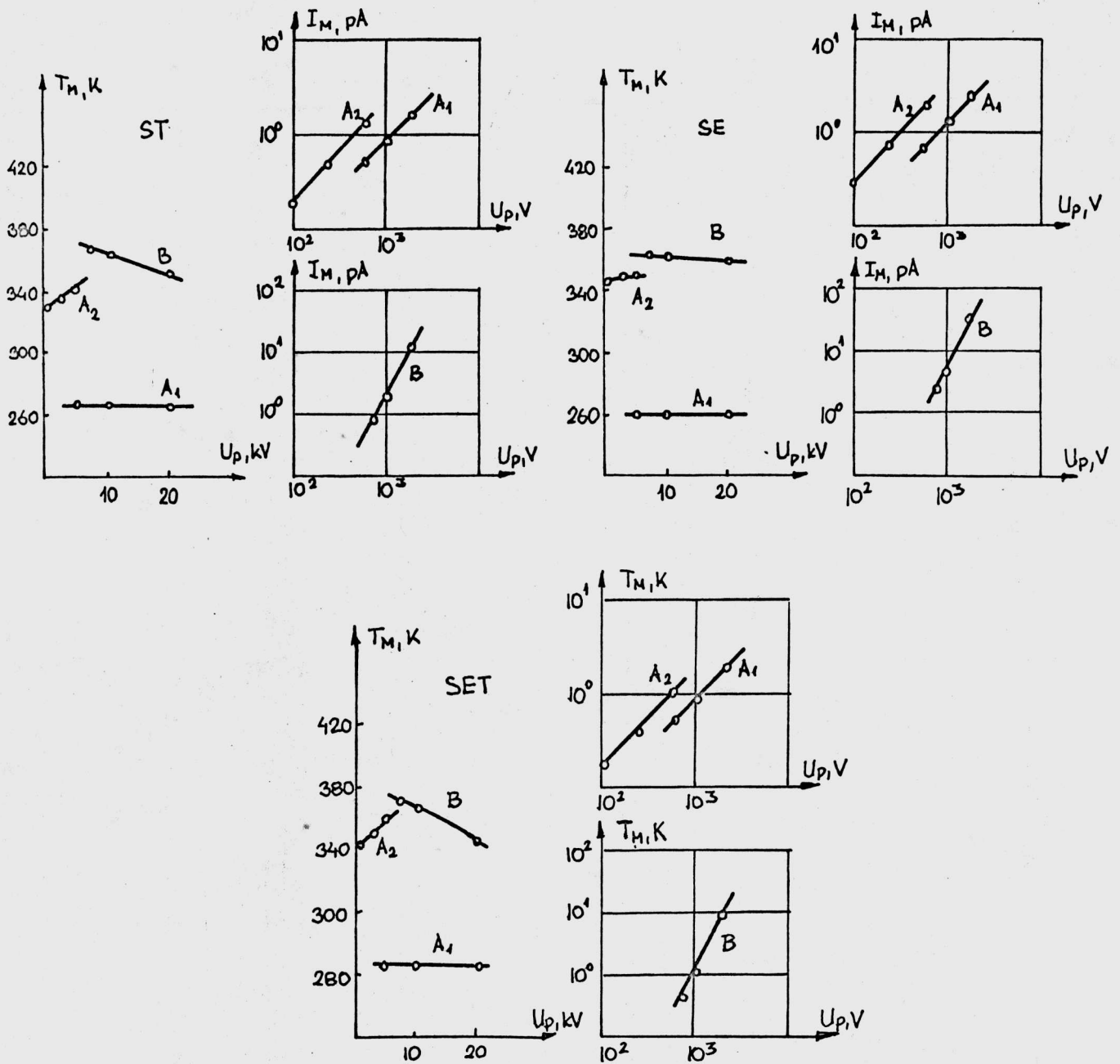
		$t_s = 3.6 \times 10^6 s$		
Rodzaj folii	świeża	ST	SE	SET
W, eV	1.9	1.7	1.9	1.5

8.3 Wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego

Dla ustalonych parametrów starzenia tzn. rodzaju narażeń starzeniowych i czasu starzenia $/t_s = 3.6 \times 10^6 s/$, zbadano wpływ parametrów pobudzania termoelektretowego na widmo TSD folii PP starzonej. Tak jak w przypadku folii PP świeżej, zbadano wpływ napięcia pobudzania U_p , temperatury pobudzania T_p czasu pobudzania t_p

8.3.1 Wpływ napięcia pobudzania U_p

Stwierdzono, że w przypadku piku A_1 folii PP starzonej, napięcie pobudzania słabo wpływa na położenie tego piku a jego amplituda zmienia się liniowo tak jak dla folii świeżej. W przypadku piku A_2 stwierdzono wyraźny wpływ napięcia pobudzania na położenie tego piku. Amplituda piku A_2 , tak samo jak w



Rys 8.4 Wpływ napięcia pobudzenia U_p na położenie i amplitudę pików A_1 , A_2 , i B próbek z folii PP starzonej / $T_p = 373K$, $t_p = 3,6 \times 10^6 s$

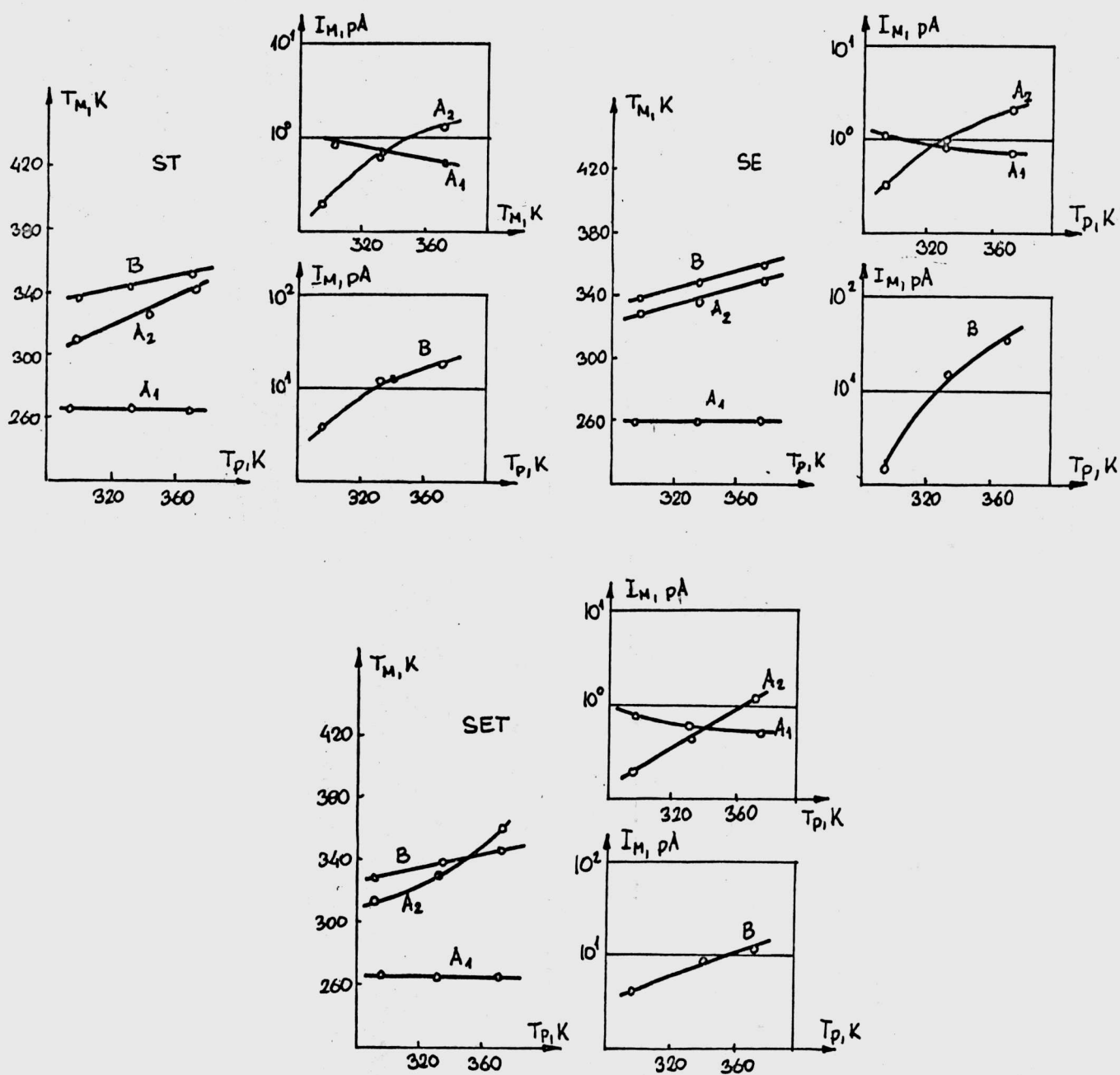
przypadku folii niestarzonej, zmienia się liniowo w funkcji napięcia pobudzania. Stwierdzono, że w wyniku starzenia cieplnego następuje wyraźne osłabienie wytrzymałości folii PP na przebicie elektryczne, co w przypadku badania dynamiki zmian piku B znacznie utrudniało pomiary. Stwierdzono, że pod wpływem starzenia pik B zaczyna już dominować przy niższych napięciach pobudzania /rys.7.29/.

W przypadku starzenia cieplnego /ST,SET/ stwierdzono dość silny wpływ napięcia pobudzania na położenie maksimum piku B /przesuwa się ku niższym temperaturom niż w przypadku folii świeżej i starzonej elektrycznie/. Wysokość piku B folii PP starzonej podobnie jak w przypadku folii PP świeżej, rośnie proporcjonalnie do kwadratu napięcia pobudzania.

8.3.2 Wpływ temperatury pobudzania /rys.8.5/

Podobnie jak w badaniach folii PP świeżej nie stwierdzono wpływu temperatury pobudzania na położenie i amplitudę piku A_1 . Amplituda piku A_1 jest malejącą funkcją temperatury pobudzania. Stwierdzono wpływ temperatury pobudzania na położenie piku A_2 folii PP starzonej. W przypadku starzenia cieplnego /ST,SET/ wpływ ten jest większy niż dla folii PP starzonej elektrycznie. Wysokość piku A_2 jest rosnącą funkcją temperatury pobudzania podczas gdy dla folii PP świeżej zależność ta była niemonotoniczna /rys.7.3 /.

Zwiększenie temperatury pobudzania folii PP starzonej przesunęło pik B w kierunku wyższych temperatur, podczas gdy w przypadku



Rys 8.5 Wpływ temperatury pobudzenia T_p na położenie i amplitudę pików A_1 , A_2 i B próbek z folii PP starzonej $/U_p = 500V$ i $2000V$, $t_p = 30$ min, $t_s = 3,6 \times 10^6$ s/

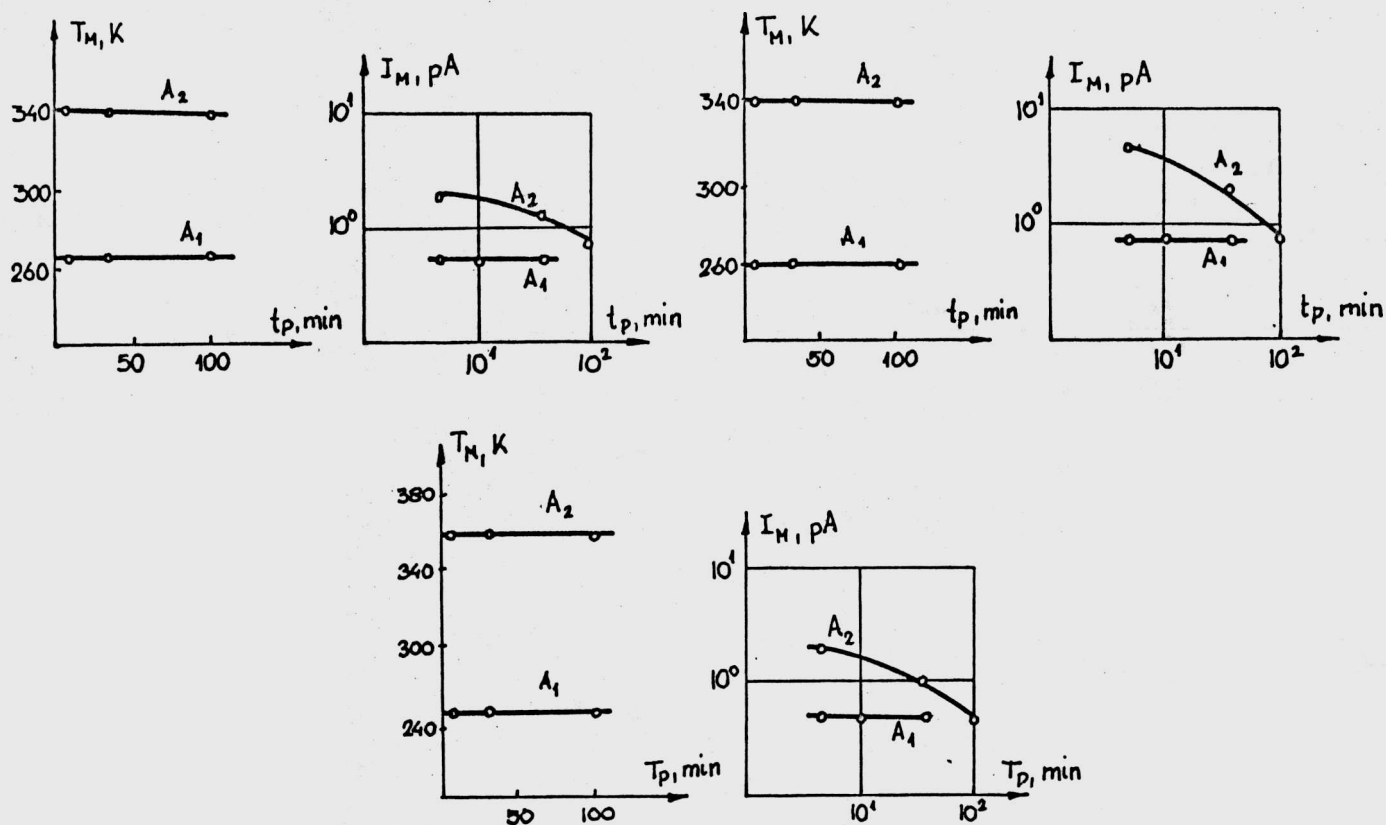
folii PP świeżej występowało przesuwanie się pików w kierunku niższych temperatur. Wysokość pików B folii PP starzonej podobnie jak dla folii świeżej jest rosnącą funkcją temperatury pobudzenia, z tą różnicą że dynamika tych zmian jest słabsza.

8.3.3 Wpływ czasu pobudzenia /rys.8.7/

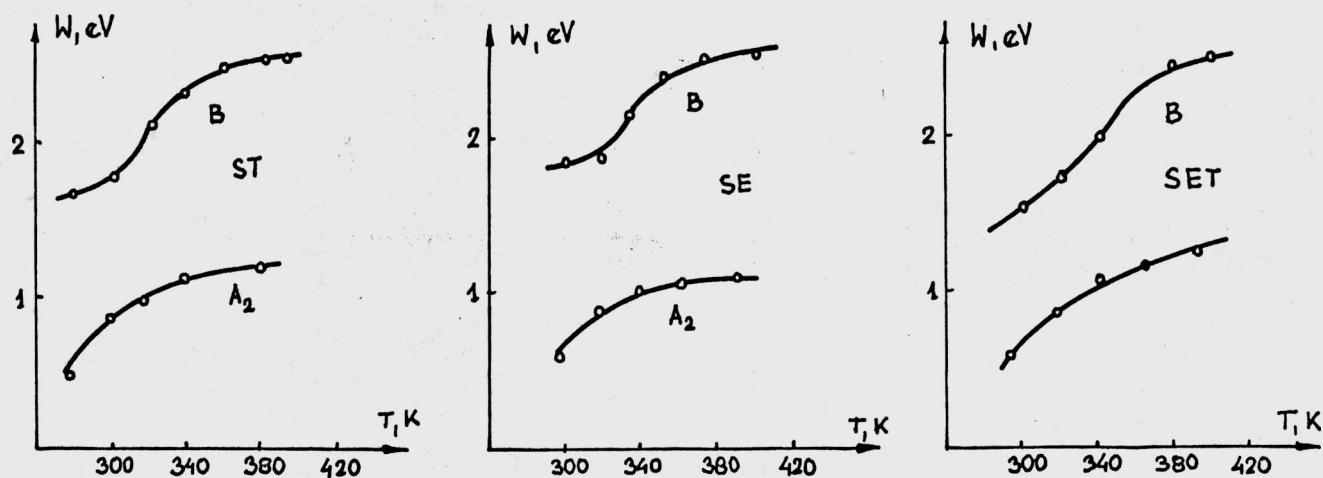
Zbadano wpływ czasu pobudzenia t_p na położenie i wysokość pików A_1 i A_2 . Stwierdzono, że czas pobudzenia t_p , przy temperaturze pobudzenia $T_p = 373K$ i napięciu pobudzenia $U_p = 500V$, nie wpływa na położenie i amplitudę pików A_1 folii PP starzonej. W przypadku pików A_2 folii PP starzonej położenie jego maksimum słabo zależy od czasu pobudzenia. Amplituda pików A_2 jest malejącą funkcją czasu pobudzenia. Nie zbadano wpływu czasu pobudzenia na położenie i amplitudę pików B, ze względu na obniżoną wytrzymałość elektryczną folii PP starzonej.

8.3.4 Badania dodatkowe

Zbadano techniką porcjonalnego wygrzewania wpływ rodzaju narażeń starzeniowych na rozkład energii aktywacji pików A_2 i B /rys.8.8/. Okazało się, że głównie starzenie cieplne /ST, SET/ powoduje zmianę rozkładu energii aktywacji procesów związanych z polaryzacją typu ładunku przestrzennego. W celu sprawdzenia czy starzenie głównie wpływa na zmianę struktury macierzystego polimeru, czy też na wprowadzone do

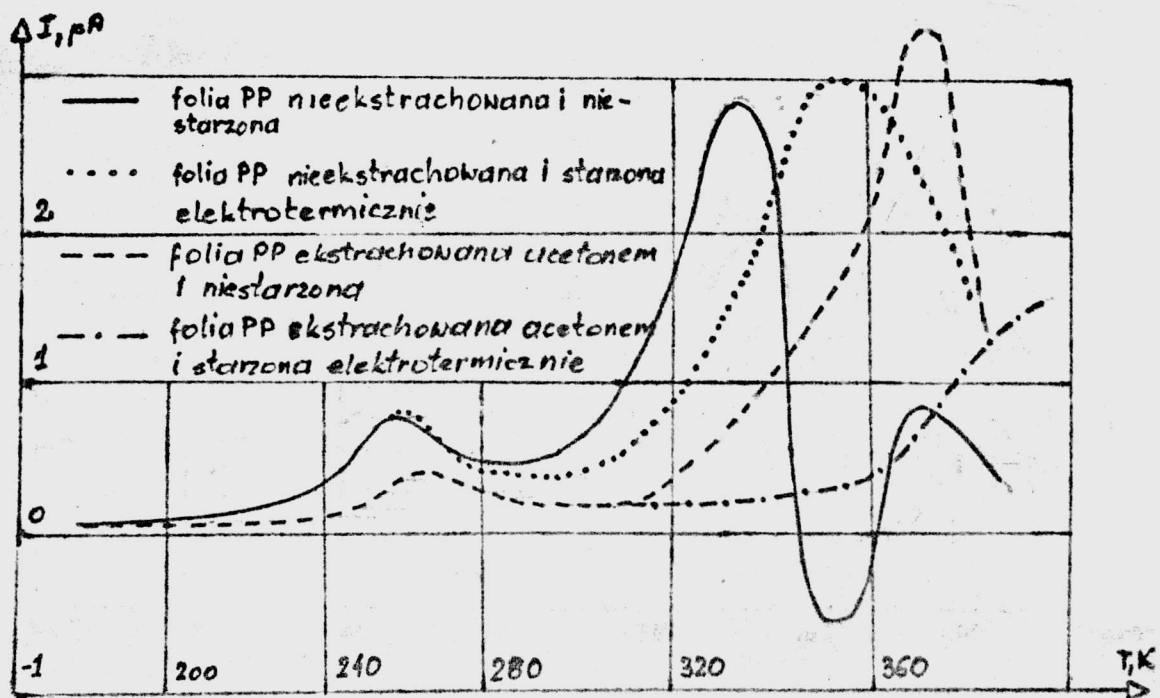


Rys. 8.7. Wpływ czasu pobudzenia t_p na amplitudę i położenie pików A_1 i A_2 próbek z folii PP starzonej
 $/V_p = 500V$, $T_p = 373K$, $t_s = 3,6 \times 10^6 s/$



Rys. 8.8. Rozkład energii aktywacji pików A_2 i B określony techniką parcjalnego wygrzewania dla próbek z folii starzonej

niego środki pomocnicze, przeprowadzono dodatkowe badanie na folii PP ekstrahowanej heksanem i następnie starzonej elektrotermicznie /rys.8.9/.



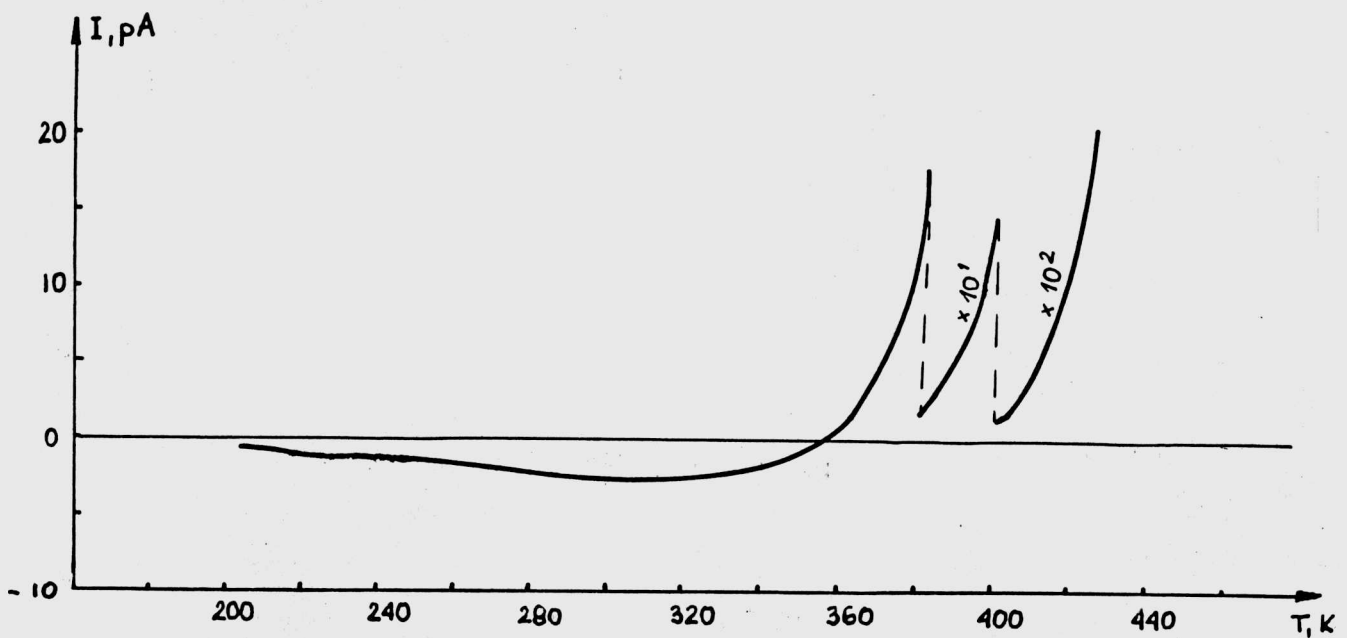
Rys.8.9 Wpływ procesu starzenia i ekstrahowania na widmo TSD folii PP

$$/U_p = 500V, T_p = 373K, t_p = 30 \text{ min}/$$

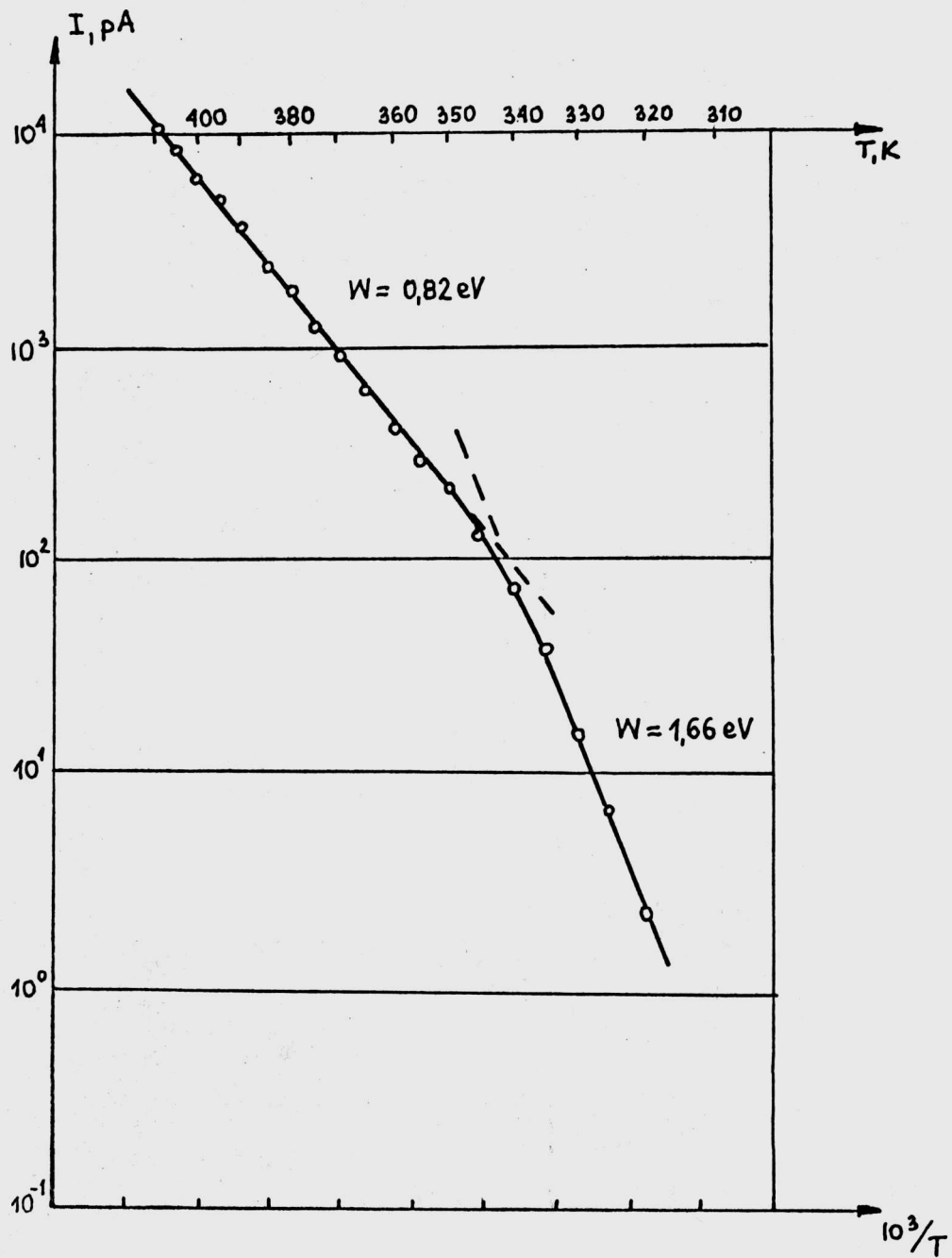
Stwierdzono, że folia PP ekstrahowana jest bardzo czuła na starzenie elektrotermiczne. Ze względu na nietypowy przebieg widma TSP oraz trudności interpretacyjne, nie wykonano badań metodą TSP dla folii PP starzonej. Stwierdzono, że również

dla folii PP starzonej elektrotermicznie w widmie TSP występuje niskotemperaturowy „reversal prądowy” oraz wysokotemperaturowy narost prądu, związany z temperaturową zmianą przewodności próbki /rys.8.10/.

Badania te wykazały, że temperatura inwersji prądu TSP przesuwają się w kierunku niższych temperatur oraz maleje energia aktywacji przewodnictwa aktywowanego termicznie /rys.8.11/.



Rys.8.10 Widmo TSP folii PP starzonej elektrotermicznie
/ $t_s = 3,6 \cdot 10^6$ s, $U_p = 500$ V/



Rys.8.11 Zależność $\ln j_{tsp}$ w funkcji odwrotności temperatury T dla temperatur większych od temperatury inwersji PP starzonej elektrotermicznie $/t_s = 3.6 \cdot 10^6 \text{ s}/$.

8.4 Dyskusja wyników

Analiza wyników TSD dla folii świeżej i starzonej wykazała, że wyraźne zmiany własności wywołuje starzenie cieplne /ST,SET/. Zmiany wywołane starzeniem elektrycznym, w sensie ilościowym i jakościowym, są niewielkie. Pole elektryczne jako czynnik starzący dopiero w podwyższonej temperaturze zaczyna odgrywać zasadniczą rolę.

Stwierdzono, że stosowane narażenia starzeniowe słabo wpływają na pik A_1 związany z polaryzacją dipolową, natomiast istnieje wyraźny ich wpływ na piki A_2 i B, związane z polaryzacją typu ładunku przestrzennego. Wskazuje to, że stosowane narażenia starzeniowe mają głównie wpływ na przegrupowanie się centrów pułapkowych badanej folii.

Powolne przesuwanie się pików A_1 w kierunku wyższych temperatur oraz malenie amplitudy tego pików /rys. 8.2 / pod wpływem starzenia cieplnego wskazuje, że następuje stopniowe "usztynwienie" łańcuchów elastycznie aktywnych. [86] Efekt ten może być wywołany bądź poprzez sieciowanie tych łańcuchów [100] /np. poprzez utlenianie/ bądź poprzez rekryształizację [101] fazy amorficznej.

Uzyskany wynik, świadczy o dużej czułości metody TSD, ponieważ badanie rentgenowskie i spektroskopia w podczerwieni nie wykazały tu zmian w strukturze folii starzonej [76].

W przypadku pików związanych z polaryzacją typu ładunku przestrzennego / A_2 i B/ /zarówno homo jak i hetero/ stosowane narażenia starzeniowe wywołują nie tylko zmiany ilościowe ale także jakościowe. Największe zmiany występują w przypadku starzenia elektrotermicznego.

Wynika to z wyraźnego obniżenia się wydajności procesu wstrzykiwania nośników ładunku z elektrody pod wpływem tego rodzaju starzenia. Potwierdza to hipotezę Willinga [96] , że podczas procesu wstrzykiwania /który występuje w przypadku starzenia elektrotermicznego/ tworzy się warstwa przypowierzchniowa, która powoduje, że kontakt elektroda-dielektryk staje się blokujący lub częściowo blokujący. Hipotezę tę potwierdzają następujące wyniki doświadczalne:

- 1/ niewystępowanie wysokotemperaturowego pików A_3 dla próbek starzonych elektrotermicznie /rys.8.1/,
- 2/ malenie amplitudy pików B ze wzrostem czasu starzenia elektrotermicznego ,
- 3/ obniżenie się progu napięcia pobudzania, przy którym dominuje pik B w widmie TSD folii PP starzonej termicznie i elektrycznie.

Malenie amplitudy pików A_2 i B oraz przesuwanie się położenia maksimów w kierunku niższych temperatur w funkcji czasu starzenia /ST i SET/ związane jest z procesem neutralizacji ładunku przestrzennego przez przewodnictwo omowe [1] .

Pomiary dyspersyjne [78] wykazały, że starzenie cieplne /SET, ST/ folii PP prowadzi do znacznego wzrostu konduktywności i wzrostu strat przewodnościowych.

Wyniki badań TSP również wykazały obniżenie się energii aktywacji konduktywności aktywowanej termicznie pod wpływem starzenia cieplnego /rys.8.11/. Pomiary wykonane techniką porcjonalnego wygrzewania pokazały, że pod wpływem starzenia cieplnego zmienia się zależność temperaturowa energii aktywacji procesów

związanych z pikiem A_2 i B /rys.8.8/. Wskazuje to na to, że starzenie cieplne zmienia rozkład energetyczny centrów pułapkujących, wpływając głównie na przegrupowanie się płytkich stanów pułapek.

Badania wpływu parametrów pobudzania termoelektretowego na położenie maksimum i amplitudę pików A_2 i B pokazały, że nie zmienia się mechanizm depolaryzacji ładunku przestrzennego /zarówno hetero jak i homo /. Występuje taka sama zależność wysokości tych pików od parametrów pobudzania termoelektretowego. Zaczyna jednak odgrywać większą rolę występujący w próbkach starzonych szerszy rozkład energetyczny pułapek.

Złożoność procesu depolaryzacji ładunku przestrzennego /niemożność energetyczności tych procesów, bipolarność ładunku, wpływ przestrzennego rozkładu tego ładunku i przewodnictwa omowego/ nie pozwala na prostą fizyczną interpretację zachodzących zmian. Można jednak stwierdzić, że starzenie cieplne wpływa głównie na:

- 1/ przegrupowanie się centrów pułapkujących,
- 2/ wzrost konduktywności badanego polimeru.

Porównanie wyników TSD folii PP starzonej termicznie i elektrotermicznie wskazuje na to, że w podwyższonej temperaturze pole elektryczne przyspiesza proces starzenia. Badanie kinetyki procesu starzenia elektrycznego /prowadzonego w temperaturze pokojowej/ nie wykazało istotnych zmian w widmie TSD badanej folii. Należy jednak zaznaczyć, że zmiany własności badanej folii, wywołane starzeniem elektrycznym, widoczne są przy badaniu wpływu parametrów pobudzania termoelektretowego.

Starzenie elektryczne głównie wpływa na procesy związane z polaryzacją typu ładunku przestrzennego.

Badania TSD folii PP niestarzanej, wykazały, że ładunek przestrzenny głównie zgromadzony jest w obszarze przyelektrodowym.

Świadczy to o tym, że proces starzeniowy folii głównie rozwija się w tym obszarze. Zmiany struktury badanego polimeru są powolne i występują tylko pod wpływem starzenia cieplnego.

Badania TSD folii PP starzonej i ekstrahowanej potwierdziły istotną rolę dodatków technologicznych na stabilizację własności polimeru.

9. PODSUMOWANIE PRACY I WNIOSKI

Celem niniejszej pracy była ocena zjawisk starzeniowych w kondensatorowej folii polipropylenowej przy pomocy metody TSD. Zakres pracy obejmował:

- 1/ Zastosowanie metody TSD do oceny własności relaksacyjnej folii polipropylenowej niestarzanej,
- 2/ badania starzeniowe, które miały stwierdzić, czy widmo TSD jest czułym wskaźnikiem zachodzących zmian starzeniowych,
- 3/ interpretacja zjawisk starzeniowych na podstawie zmian własności relaksacyjnych badanego polimeru.

W części pracy obejmującej badania świeżej folii PP stwierdzono, że metoda TSD jest czułym i bogatym w sensie informatycznym, narzędziem do oceny własności relaksacyjnych polimerów. Określenie wpływu parametrów pobudzania termoelektretowego: napięcia pobudzania U_p , temperatury pobudzania T_p , czasu pobudzania t_p , materiału elektrod na widmo TSD, pozwala określić mechanizm powstawania poszczególnych pików /czy jest on związany z polaryzacją typu dipolowego czy też ładunku przestrzennego/. Szczególnie jest to ważne w przypadku badania dielektryków niepolarnych, w których trudno oczekiwać wyraźnych efektów relaksacyjnych.

Z badań folii PP niestarzanej wynikają następujące wnioski:

- 1/ Badania potwierdziły występowanie w komercyjnych niepolarnych foliach polimerowych /jako jest badana folia polipropylenowa/ efektów relaksacyjnych typu dipolowego.
- 2/ Występowanie w badanej folii PP przyelektrodowej polaryzacji typu ładunku przestrzennego, zarówno hetero jak i

i homo. Wskazuje to na to, że przy projektowaniu kondensatorów należy zwrócić baczna uwagę na dobór materiału elektrod

- 3/ Stwierdzono, że dodatki technologiczne wprowadzane do folii /np. katalizatory, antyutleniacze, stabilizatory itp/ w istotny sposób wpływają na własności relaksacyjne badanej folii.
- 4/ Konieczność rozszerzenia zakresu temperaturowego badań w kierunku niskich temperatur. Procesy relaksacyjne występujące w tym zakresie temperatur, mogą dać dużo informacji o strukturze badanego polimeru.
- 5/ Złożoność procesów relaksacyjnych, występujących w materiałach ważnych pod względem technicznym, preferuje do obliczania energii aktywacji tych procesów metodę początkowego narostu prądu oraz stosowanie pewnych odmian eksperymentu TSD takich jak technika porcjonalnego wygrzewania lub inne /rozd.10/. Pozwala to na eksperymentalną ocenę złożoności procesów relaksacyjnych.
- 6/ Czułość metody TSD na przejścia fazowe badanego dielektryka. Z badań wykonanych na próbkach starzonych wynika duża przydatność metody TSD do oceny zjawisk starzonych w niepolarnych dielektrykach organicznych. Badania te wykazały, że głównie starzenie cieplne /ST, SET/ wywołuje zauważalne zmiany w własnościach badanej folii. Pole elektryczne jako czynnik starzącym dopiero w podwyższonej temperaturze zaczyna odgrywać zasadniczą rolę. Stosowane narażenia starzeniowe wywołują następujące zmiany w badanym dielektryku:
 - 1/ zmianę konduktywności dielektryka

- 2/ przegrupowanie się centrów pułapkowych w badanym dielektryku,
- 3/ zmianę warunków wstrzykiwania nośników w układzie elektroda-dielektryk. Prowadzi to do zmian w rozkładzie przestrzennym ładunku w próbce,
- 4/ powolne zmiany struktury badanego dielektryka, które w efekcie prowadzą do zmian parametrów polaryzacji typu dipolowego.

Zę względu na złożoność procesu termostymulowanej depolaryzacji komercyjnych folii organicznych /niemonoenergetyczność procesów, bipolarność ładunku, wpływ przestrzennego rozkładu tego ładunku i przewodnictwa omowego, nieznajomość rodzaju dodatków technologicznych wprowadzanych do folii /dalszy rozwój badań TSD powinien prowadzić do korelacji jej wyników z innymi badaniami fizykochemicznymi oraz wykorzystanie metod numerycznych w analizie wyników badań. Biorąc pod uwagę całokształt wykonanych badań i otrzymanych wyników należałoby uznać, że wysunięta na wstępie pracy teza rozprawy o celowości wykorzystania metody TSD do oceny zjawisk starzeniowych w foliach organicznych na przykładzie folii PP została potwierdzona.

10. METODYKA OBRÓBKII EKSPERYMENTALNYCH DANYCH TSD

Rozpatrzmy teraz sposoby określenia parametrów procesów polaryzacji dipolowej i polaryzacji ładunku przestrzennego z krzywych TSD. We wszystkich rozpatrywanych uprzednio modelach występował czynnik, którego zależność temperaturowa była aproksymowana wyrażeniem Arrhenius'a [85]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad 10.1$$

a którego parametry τ_0 i W w zależności od modelu mają różne znaczenie fizyczne.

W przypadku polaryzacji dipolowej był to czas relaksacji $\tau(T)$ podczas gdy dla polaryzacji ładunku przestrzennego bądź ruchliwość μ/T /w modelu ładunku ruchomego/ bądź czas życia w pułapce τ_t/T /w modelu pułapkowym/. Podstawowymi parametrami, które można określić z krzywej TSD jest energia aktywacji W i czynnik przedeksponencjalny τ_0 .

Energia aktywacji procesów monorelaksacyjnych może być określana z pojedynczej krzywej TSD poprzez wykorzystanie charakterystycznych elementów piku, takich jak położenie maksimum, szerokość połówkowa, początkowy narost prądu lub metodami bardziej złożonymi, stosując różne prędkości grzania, dopasowanie numeryczne do krzywej teoretycznej lub przez szereg cząstkowych całkowań.

1/ Określanie parametrów z położenia piku

Różniczkując równania /3.10, 3.42, 3.43/ oraz uwzględniając słaby wpływ zależności logarytmicznej w porównaniu z zależnością

potęgowa można otrzymać następujące wyrażenie na energię aktywacji [102]:

$$W \cong A k T_m \quad 10.2$$

Wielkość współczynnika A [10.2] może przyjmować wartości 15 ÷ 30, w zależności od wielkości czynnika przedeksponencjalnego τ_0 /w zakresie $10^{-8} - 10^{-14}$ / i kinetyki procesu relaksacyjnego. Metoda ta może być wykorzystana tylko do zgrubnej oceny wartości energii aktywacji. Metodą tą można również wyznaczyć czynnik przedeksponencjalny τ_0 [35]:

$$\tau_0^{-1} = \frac{\beta W}{k T_m^2} \exp\left(\frac{W}{k T_m}\right) \left[1 + (l-1) \frac{2k T_m}{W}\right] \quad 10.3$$

W przypadku gdy wyznaczymy inną metodę energii aktywacji W , oraz będziemy znali rząd kinetyki procesu relaksacyjnego l :

2/ Metoda połówkowej szerokości pików

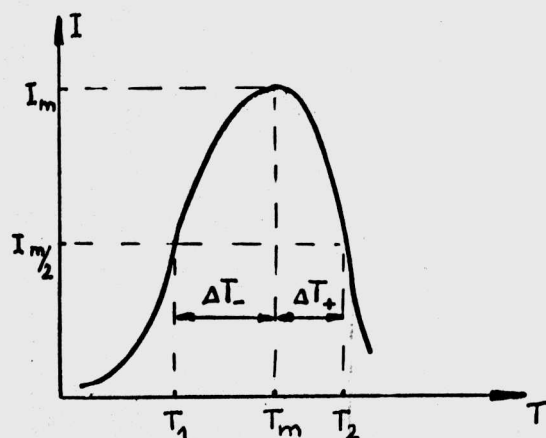
Wielkość energii aktywacji ma wpływ nie tylko na położenie pików, ale także na jego szerokość w skali temperaturowej.

Interesuje nas teraz, obok temperatury maksimum, nisko i wysokotemperaturowa półszerokość pików ΔT_- i ΔT_+ /rys.3/

Z warunku na prąd:

$$j(T_m - \Delta T_-) = j(T_m + \Delta T_+) = \frac{1}{2} j(T_m) \quad 10.4$$

można otrzymać wyrażenie na energię aktywacji [103,104,106]:



Rys.10.1 Charakterystyczne punkty krzywej TSD

$$W = G_- \frac{kT_m(T_m - \Delta T_-)}{\Delta T_-} = G_+ \frac{kT_m(T_m + \Delta T_+)}{\Delta T_+} \quad 10.5$$

gdzie wielkość współczynników G_- i G_+ zależy od rzędu kinetyki procesu relaksacyjnego i wielkości czynnika przedeksponencjalnego. Jeżeli pik TSD jest opisany równaniami 3.10 lub 3.43 to współczynniki te przyjmują wartość [107]:

$$G_- = /1.42 \div 1.5/ , \quad G_+ = /0.98 \div 1.1/$$

w zależności od wielkości czynnika przedeksponencjalnego.

W pracach [14,107] przedstawiono dokładniejsze formuły na określenie energii aktywacji W . Wszystkie jednak one bazują na dokładnie znanym rzędzie kinetyki procesu relaksacyjnego.

Metoda określania rzędu kinetyki procesu relaksacyjnego z wiel-

kości stosunku $\frac{\Delta T_+}{\Delta T_m + \Delta T_+}$ [107] jest mało przydatna ze względu na to, że :

- wskazująca różnica stosunków $\frac{\Delta T_+}{\Delta T_- + \Delta T_+}$ dla kinetyki 1-szego i 2-giego rzędu nie jest większa niż 10% [109]

- bardzo często piki nakładają się, co powoduje błąd w odczycie wielkości ΔT_- lub ΔT_+ ,
- piki mogą być wywołane procesami niemonocenergetycznymi, wobec czego kryterium oceny rzędu kinetyki jak i sama metoda określania energii aktywacji przestaje obowiązywać.

3/ Metoda zmiany prędkości grzania

Położenie i amplituda piku TSD zależą od prędkości grzania próbki. Zmiana prędkości grzania prowadzi do określonej zmiany temperatury maksimum piku $/T_m/$, która z kolei zależy od parametrów termicznie aktywowanych defektów. Energię aktywacji można obliczyć z nachylenia prostoliniowej zależności [108];

$$\ln \frac{T_m^d}{\beta} \sim \frac{1}{kT_m}$$

lub gdy ograniczymy się do dwóch prędkości grzania z wyrażenia [109,110]:

$$W = \frac{kT_{m_1}T_{m_2}}{T_{m_1}-T_{m_2}} \ln \left(\frac{\beta_1 T_{m_2}^d}{\beta_2 T_{m_1}^d} \right) \quad 10.6$$

gdzie:

$$d = \begin{cases} 2 & \text{kinetyka 1-szego rzędu} \\ 3 & \text{" 2-giego rzędu} \end{cases}$$

Modyfikację tej metody [43] jest wykorzystanie zależności

$$\ln j_m \sim \frac{1}{kT_m} \quad \text{do wyznaczenia energii aktywacji,}$$

Również w tym przypadku do prawidłowego oszacowania energii aktywacji potrzebna jest znajomość rzędu kinetyki procesu relaksacyjnego. Niepowtarzalność warunków polaryzacji próbki jak i błąd pomiaru temperatury są dodatkowymi czynnikami, które zwiększają niepewność oszacowania energii aktywacji tą metodą.

4/ Metoda dopasowania do krzywej teoretycznej

W rozpatrywanych dotychczas metodach określenia parametrów defektów aktywowanych termicznie z krzywych TSD, wykorzystywano jedynie izolowane punkty krzywej eksperymentalnej. W ten sposób tracimy dużą część informacji, zwiększając jednocześnie błąd oszacowania parametrów. Znacznie dokładniejszą, ale zarazem trudniejszą i bardziej czasochłonną, jest metoda dopasowania krzywej eksperymentalnej do krzywej teoretycznej metodami numerycznymi. Cowell i Wood's [111] pokazali, że wyrażenie na prąd TSD można aproksymować zależnością:

$$j(T) \cong j_0 \exp[-\xi - B \exp(-\xi) \xi^{-2}] \quad 10.7$$

w przypadku słabego repulapkowania, lub :

$$j(T) \cong j_0 \exp[-\xi - H \exp(-\xi) \xi^{-3/2}] \quad 10.8$$

w przypadku silnego repulapkowania, przy założeniu że

$$\frac{E}{kT_m} \gg 1 \quad i \quad \frac{T_0}{T} \ll 0,6$$

gdzie:

$$\xi = \frac{W}{kT}, \quad B = \frac{W}{\tau_0 \beta k}, \quad H = \frac{N_c(T_m) W^{5/2}}{N_t \beta k^{5/2} \tau_{f0} T_m^{3/2}}$$

W oparciu o te wyrażenia można wyznaczyć metodą kolejnych przybliżeń taką wartość energii aktywacji W i czynnika przedeksponencjalnego τ_0 , dla których uzyskuje się najmniejsze różnice wartości prądów krzywej eksperymentalnej i krzywej wyznaczonej numerycznie. Należy zaznaczyć, że przyjęty charakter procesu relaksacji /stopień repulapkowania, rząd kinetyki/ w istotny sposób wpływa na wielkość określanych parametrów jak i na ich interpretację.

5/ Metoda Bucci'ego /całkowania graficznego/

W przypadku polaryzacji dipolowej, korzystając z równań 3.7 i 3.9 można wyznaczyć następujący związek między czasem relaksacji

/T/ a krzywą prądową TSD [18]

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty \frac{j(T')}{\beta} dT'}{j(T)}$$

który po zlogarytmowaniu przyjmuje postać

$$\ln \tau(T) = \ln \left[\int_T^\infty \frac{j(T')}{\beta} dT' \right] - \ln j(T) = \ln \tau_0 + \frac{W}{kT} \quad 10.9$$

Wykorzystując fakt, że temperaturowa zależność czasu relaksacji we współrzędnych $\ln \tau \sim \frac{1}{T}$ jest linią prostą, można wyznaczyć energię aktywacji z nachylenia tej prostej a przedłużenie jej do przecięcia z osią rzędnych pozwala określić czynnik przedeksponencjalny τ_0 . Wykorzystanie tej metody do określania energii aktywacji ładunku przestrzennego [112] jest słuszne tylko dla procesów depolaryzacji opisanych kinetyką 1-szego rzędu. Metoda ta jest często stosowana do określenia czasu życia elektretów [113] .

6/ Metoda początkowego narostu prądu

Metoda ta wykorzystuje możliwość zaniedbania całki w wyrażeniu na prąd TSD, dla temperatur dużo mniejszych od T_m . W tym zakresie dominuje pierwsza eksponenta i wówczas prąd TSD można aproksymować następującym wyrażeniem:

$$j(T) = j_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad 10.10$$

Energia aktywacji może być określona przez aproksymowanie linią prostą zależności $\ln j(T) \sim \frac{1}{T}$.

Metoda ta jest szczególnie polecana i szeroko stosowana,

Wynika to z kilku przesłanek :

- niezależności jej rezultatów od kinetyki procesu relaksacyjnego,
- nie jest tak konieczna dokładna znajomość temperatury próbki
- liniowość narostu temperatury nie jest sprawą krytyczną
- mały wpływ głębokości penetracji ładunku przestrzennego [1,8]

Występują jednak także pewne ograniczenia tej metody, ponieważ

- wykorzystuje ona najmniejszy zakres prądowy, w którym niepewność pomiaru jest największa,
- może być stosowana tylko dla procesów, które dają lub pozwalają uzyskać dobrze separowane widmo pików TSD,
- w przypadku występowania rozkładu czasu relaksacji metoda ta daje zaniżoną wartość.

Znając energię aktywacji, można korzystając z warunku na położenie pików/równanie 3.13/, określić czynnik przedeksponencjalny

Oprócz tych dwóch podstawowych parametrów, z pików TSD można

wyznaczyć jeszcze inne parametry procesów relaksacyjnych.

W przypadku polaryzacji dipolowej, zakładając, że pik TSD odpowiada stanowi nasycenia oraz, że podczas chłodzenia i magazynowania próbki jest stan polaryzacji nie ulega zmianie, można wyznaczyć wielkość polaryzacji równowagowej ze wzoru [1,18]:

$$P_e(T_p) = \int_{T_0}^{\infty} \frac{j_d(T)}{\beta} dT \quad 10.11$$

a stąd korzystając z dobrze znanej formuły w teorii dielektryków

[24] różnicę między przenikalnością statyczną a wysokoczęstotliwościową:

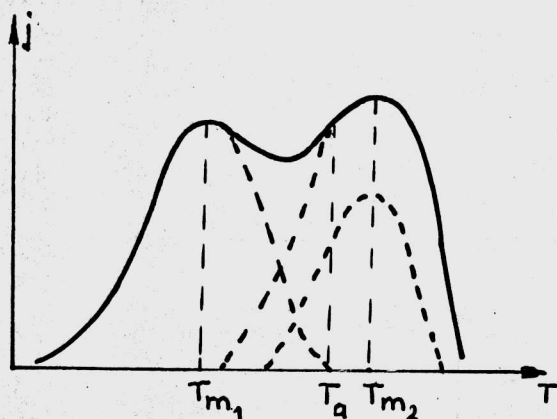
$$(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})_{T_p} = \frac{\int_{T_0}^{\infty} j_d(T) dT}{\beta \epsilon_0 E_p} \quad 10.12$$

Korzystając z równania 3.12, można wyznaczyć bądź koncentrację dipoli bądź moment dipolowy, gdy jedna z tych wielkości zostanie określona za pomocą innej metody.

Wszystkie rozpatrzone do tej pory metody obróbki danych eksperymentalnych dotyczyły obiektów zawierających tylko jeden rodzaj monoenergetycznych dipoli lub centrów pułapkujących nośniki ładunku. W rzeczywistych obiektach może wystąpić zarówno kilka procesów relaksacyjnych jak i dyskretny rozkład energetyczny tych procesów. Wówczas w widmie TSD może wystąpić nakładanie się pików TSD na siebie. W przypadku gdy nakładanie się pików w termogramie TSD można zaniedbać, wówczas można dalej stosować wyżej opisane metody obróbki danych eksperymentalnych. W przypadku przeciwnym należy stosować różne techniki separacji pików. W praktyce najczęściej stosuje się dwie techniki:

1/ Technika Creswell'a-Perlmana [5]

Zasada tej techniki pokazana jest na rys.10.2 dla przypadku nakładania się dwóch pików.



Rys.10.2 Zasada separacji pików metodą Creswell'a-Perlmana [115]

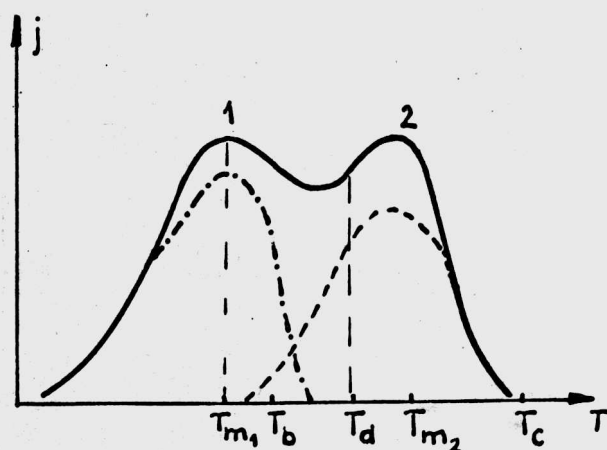
W przypadku gdy występuje np. nakładanie się dwóch pików, których maksima są wystarczająco odseparowane ($T_{m1} < T_{m2}$).

W pierwszym cyklu zdejmujemy całą krzywą TSD. W drugim cyklu zachowuje się takie same warunki polaryzacji.

Mierzymy tylko pik niskotemperaturowy T_{m1} , podgrzewając próbkę do temperatury T_a , $/T_{m1} < T_a < T_{m2}/$. Chłodząc i znów podgrzewając próbkę otrzymamy czysty lub prawie czysty drugi pik wysokotemperaturowy.

2/ Technika Bucci'ego

Zasada tej techniki została pokazana na rys.10.3



Rys.10.3 Zasada separacji pików metodą Bucci'ego [18]

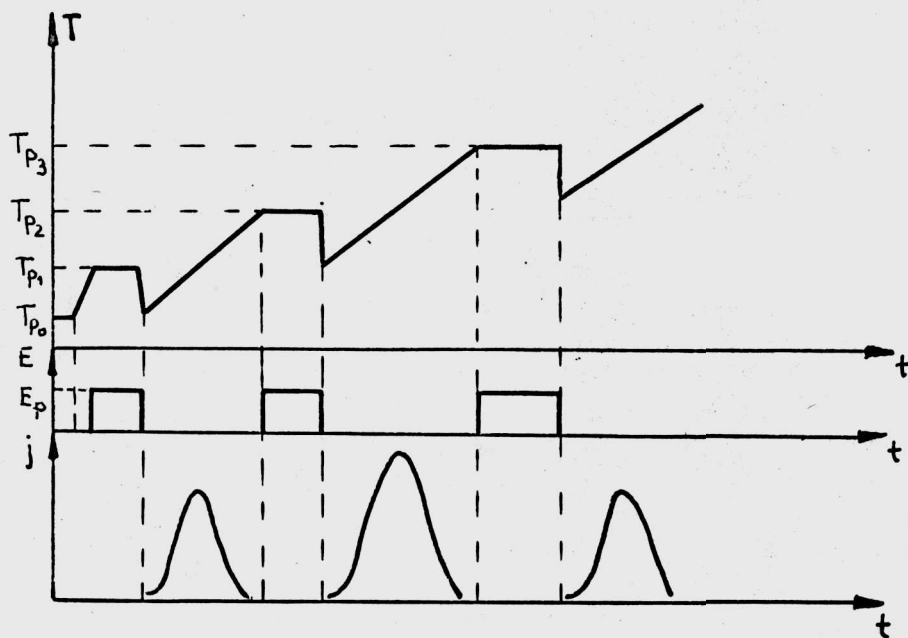
W przypadku tej metody zmienia się parametry pobudzania próbki /temperatury i czas/ w celu uzyskania pojedynczych pików. W celu odseparowania piku niskotemperaturowego próbkę pobudzamy w takiej temperaturze T_a $/T_{m1} < T_b < T_{m2}/$ i przez czas $t_p = \tau_1/T_b \ll \tau_2/T_b$, żeby defekty aktywowane termicznie typu „1” spolaryzowały się do nasycenia a defekty aktywowane termicznie typu „2” były praktycznie niespolaryzowane. W efekcie takiego pobudzania, w widmie TSD otrzymamy tylko jeden pik niskotemperaturowy. Pik wysokotemperaturowy można odseparować poprzez pobudzenie próbki w temperaturze $T_c > T_{m2}$

a następnie schładzanie jej z polem do temperatury T_d takiej, że $T_{m1} < T_d < T_{m2}$.

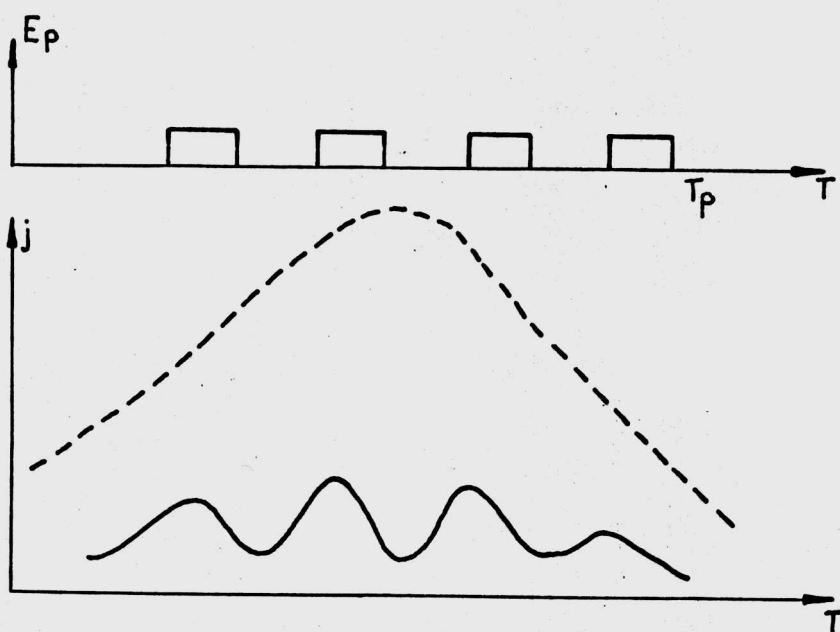
Należy zaznaczyć, że techniki te można stosować do obiektów w których występuje dyskretny rozkład procesów relaksacyjnych a piki prądowe TSD nie zlewają się w jeden szeroki pik /piki powinny być oddalone co najmniej o 10 - 20%/.

W wielu dielektrykach, szczególnie polimerach, występuje kwazi-ciągły rozkład defektów aktywowanych termicznie. W tym przypadku stosowanie tych metod nie daje oczekiwanych rezultatów, gdyż otrzymane w taki sposób piki TSD nie charakteryzują własności materiału /rozkładu/ lecz stosowane warunki polaryzacji i depolaryzacji. W celu określenia parametrów takich obiektów należy w pierwszym rzędzie stwierdzić, który z parametrów defektu aktywowanego termicznie energia aktywacji W czy czynnik przed-eksponencjalny jest odpowiedzialny za ten rozkład. W tym celu należy zastosować jedną z modyfikacji metody TSD:

- Technika termicznego próbkowania [32] polega na próbkowaniu rozkładu czasu relaksacji poprzez zmianę parametrów pobudzenia /temperatury pobudzenia i temperatury początkowej T_0 / /rys.10.4/
- Technika cząstkowej polaryzacji [34] , tak samo jak w poprzednim przypadku, polega na próbkowaniu rozkładu czasu relaksacji przez zmianę parametrów pobudzenia z tym, że w tym przypadku czynnikiem wybierającym jest zewnętrzne pole elektryczne, które w procesie chłodzenia włączony lub wyłączony w odpowiednich przedziałach temperatury /rys.10.5/.

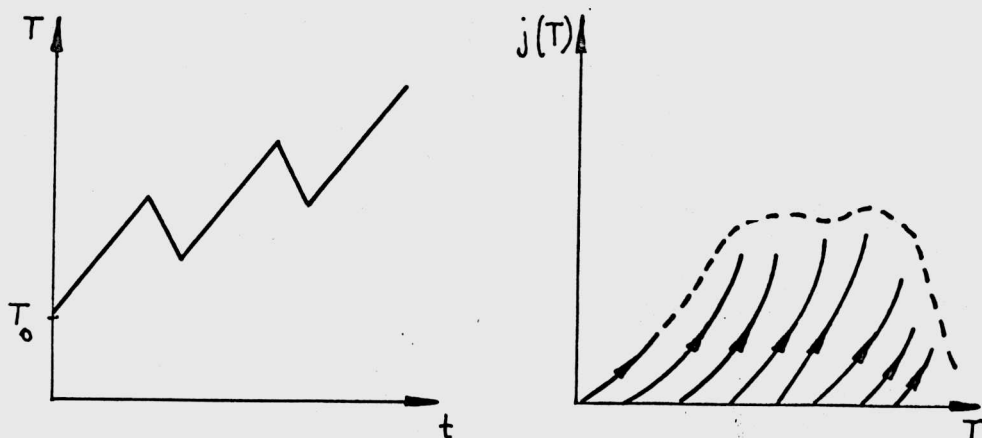


Rys.10.4 Schemat techniki próbkowania termicznego [32]



Rys.10.5 Schemat techniki cząstkowej polaryzacji [34]

- Technika parcjalnego wygrzewania [5,33] polega na próbkowaniu próbki już spolaryzowanej, poprzez pomiar prądu rozładowania przy krokowym narosie temperatury /rys.10.6/



Rys.10.6 Zasada techniki parcjalnego wygrzewania [33]

Określając energię aktywacji W i czynnik przedeksponencjalny γ_0 z krzywych otrzymanych tymi technikami możemy określić, który z tych parametrów ulega zmianie. Znając typ parametru, który jest odpowiedzialny za rozkład czasu relaksacji, możemy

1/ zakładając postać funkcji rozkładu $f(\tau_0)$ lub $g(W)$

/tab.31/ określić jej szerokość i wartości parametrów $(\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma})$ poprzez numeryczne dopasowanie do krzywych TSD [1,116]

lub

2/ oszacować postać funkcji rozkładu na podstawie krzywej TSD.

W obu przypadkach należy przyjąć pewne aproksymacje, żeby móc wykonać obliczenia /np. że dipole nie oddziałują ze sobą, stan polaryzacji równowagowej i szerokość funkcji rozkładu są

niezależna od temperatury/. W wielu przypadkach warunki te nie są spełnione, co powoduje, że obliczony w ten sposób rozkład nie charakteryzuje rozkładu czasu relaksacji materiału w danej temperaturze, ale uzależniony jest on wówczas mocno od warunków eksperymentu.

Van Turnhout [1] wykorzystując odwrotną transformatę Laplace'a równania 3.16 oraz zakładając, że czas relaksacji jest opisany zależnością Arrhenius'a zaproponował dla rozkładu logarytmicznego następujące aproksymacje na określenie funkcji rozkładu γ_0 z krzywej TSD.

$$f_1' \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_{om}} \right) \cong \frac{1}{P_e(T_p)} \left[\frac{kT^2}{\beta W} J_d(T) \right] \quad 10.13$$

/aproksymacja 1-zego rzędu/

$$f_2' \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_{om}} \right) \cong \left[f_1' \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_{om}} \right) - \frac{1}{\beta P_e(T_p)} \left(\frac{kT'}{W} \right)^2 \frac{d J_d(T)}{dT} \right] \quad 10.14$$

/aproksymacja 2-giego rzędu/

W celu określenia postaci funkcji rozkładu energii aktywacji g/W /który to rozkład w rzeczywistości występuje częściej/ van Turnhout [1,8] zaproponował następujące wyrażenie:

$$g[W(T)] \cong \frac{T J_d(T)}{P_e(T_p) \beta W(T)} \quad 10.15$$

gdzie W/T jest związane z temperaturą następującym równaniem:

$$W(T) \exp \left\{ \frac{W(T)}{kT} \right\} = \frac{kT^2}{\tau_0 \beta} \quad 10.16$$

Fischer i Rohl [117] zakładając, że relacja między energią aktywacji W i temperaturą jest liniowa, otrzymali następujące równanie na postać funkcji rozkładu energii aktywacji n/W zdefiniowanej jako:

$$N_d = \int_0^{\infty} n(W) dW$$

$$\bar{n}(W) = \alpha W j_d(W) \quad 10.17$$

gdzie: $W \approx 2.91 \times 10^{-3} T$

Hino [118] funkcję rozkładu n/W zdefiniowaną jak wyżej określił, rozwiązując „m” równań opisujących relację między j_d / T_1 i n/W_i a otrzymanych przez odpowiednie podstawienie „m” wartości T_1 do równania:

$$j_d(T_i) = \sum_j^m n(W_j) \frac{P \mu^2 E_p}{3 k T_p} \tau_0^{-1} \exp \left[-\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^{T_i} \exp \left(-\frac{W_j}{kT} \right) dT \right] \exp \left(-\frac{W_j}{kT} \right) \Delta W_j \quad 10.18$$

Równania te tworzą równanie macierzowe gdy do równania /10.18/ podstawimy wartości W_j otrzymane np metodą termicznego próbkowania, przeprowadzonego w całym zakresie występowania piku. W celu określenia innych parametrów takich jak polaryzacja równowagowa, różnica między częstotliwością statyczną a wysokoczęstotliwością, całkowita koncentracja dipoli, moment dipolowy można stosować metody przedstawione wcześniej, gdyż wielkości te są

mało zdefektowane przez istniejący rozkład czasu relaksacji. W przypadku polaryzacji typu ładunku przestrzennego, dodatkowym czynnikiem, który ma wpływ na krzywą TSD, jest przestrzenny rozkład tego ładunku.

Von Turnhont [1,8] wyprowadził dla próbki monoładunkowej o prostokątnym przelektrodowym rozkładzie ładunku na powierzchni w przybliżeniu dryftowym ładunku ruchomego następującą zależność (gdy $r_0 \ll d$):

$$\frac{q_r(\lambda)}{q_r(\lambda) + q(0)} \cong \frac{r_0}{2d} \quad 10.19$$

gdzie: $q_r(\lambda) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{\infty} j_d(T) dT$ - ładunek wyzwolony w procesie TSD

$q(0)$ - efektywna gęstość ładunku zgromadzonego w próbce przed pomiarem TSD

r_0 - głębokość penetracji

d - grubość próbki

Sessler [92] pokazał, że równanie 10.19 można uogólnić na dowolną postać rozkładu przelektrodowego monoładunku, z tym, że wówczas określany średnią głębokość penetracji $\bar{r}$ zdefiniowaną jako:

$$\bar{r} = \frac{\int_0^d x q_r(x,0) dx}{\int_0^d q_r(x,0) dx} \quad 10.20$$

Równania 10.19 i 10.20 są słuszne tylko dla małych głębokości penetracji i zaniedbywalnej przewodności równowagowej.

Znając głębokość penetracji r_0 możemy oszacować wysokość rozkładu /dla rozkładu prostokątnego/ z równania:

$$q(0) = q_r(0) r_0 \left(1 - \frac{r_0}{2d}\right) \quad 10.21$$

11. LITERATURA

1. Van Turnhout J. : Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Elsevier, Amsterdam 1975;
2. Vanderschueren J., Gasiot J. : Field-Induced Thermally Stimulated Currents w Thermally Stimulated Relaxation in Solids Ed. Braunlich P., Springer-Verlag, Berlin 1979
3. Perlman M.M. /ed/ : Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics, Electrochemical Society, Princeton 1973;
4. Bucci C., Fieschi R.; Phys. Rev. Lett. 12, 16 /1964/;
5. Creswell R.A., Perlman M.M.: J. Appl. Phys. 41, 2365 /1970/;
6. Gubkin A.N. : Elektrety, Nauka, Moskva 1978;
7. Luščejkin G.A. : Polimernyje Elektrety, Chimia, Moskva 1977;
8. Van Turnhout J. : Thermally Stimulated Discharge of Electrets, Ed. Sessler G.M., Springer-Verlag, Berlin 1979;
9. Perlman M.M., : J. Appl. Phys. 42, 2645 /1971/
10. Wendlandt W.M. : Thermal Methods of Analysis, Wiley and Sons, New York 1974;
11. Viertoprahov V.N., Salman E.G. : Termostimulirovannyje toki v nieorganičeskich vieščestvach, Nauka, Novosibirsk 1979;
12. Müller P., Teltow J.; Phys. Stat. Sol. /A/ 12, 471, /1972/;
13. Müller P.; Phys. Stat. Sol. /A/ 23, 165, /1974/;
14. Dussel G.H., Bube R.H.: Phys. Rev. 155, 764 /1967/;
15. Braunlich P., Kelly P.: Phys. Rev. B 1, 1596 /1970/;
16. Adamec V., Mateova E.; Polymer 16, 166 /1975/;
17. Avieranov V.L., Lubin V.M., Fieborova G.A.: Fiz. i Techn. Polupraved. 4, 394 /1970/;

18. Ducci C., Fieschi R., Guidi G.: Phys.Rev. 148 , 816 /1966/;
19. Simmons J.G., Nadkarni G.S.: Phys.Rev.B 6 , 4815 /1972/;
20. Moran P.R., Podgorsak E.B.: Phys.Lett. 44A , 237 /1973/;
21. Badian L. : Investigations of space charge phenomena in dielectrics w Colloquium on space charges in Dielectrics, Techn.Univ. of Wrocław, Sept /1977/;
22. Böttcher C.J.F., : Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam 1952;
23. Fröhlich H. : Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford 1958;
24. Daniel V.V. : Dielectric Relaxation, Academic Press, London, New York 1967;
25. Mc Crum W.G., Read B.E., Williams G.: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley, London 1967;
26. Gorohovatski J.M.A. Margulev A.T., Ponomarev A.P.: Fiz. Polupraved. i Mikroelektronika 6, 39 /1979/;
27. Gevers M.: Philips Res.Rep. 1 , 447 /1946/;
28. Wagner K.W.: Ann. Phys. 40, 817 /1913/;
29. Cole K.S., Cole R.H.: J.Chem. Phys. 9 , 341 /1941/;
30. Fuoss R.M. Kirkwood J.G.: J.Am.Chem.Soc. 63, 385 /1941/;
31. Kauzmann W.: Rev.Mod. Phys. 14, 12 /1942/;
32. Zieliński M. Kryszewski M.: Phys.Stat. Sol. A 42 , 305 /1977/;
33. Gorohovatski Ju., Graveris V., Valbis, J. : Abstr. Second. Conf. on Condensed Matter Division EPS, Budapest 1974;
34. Vanderschueven J.: J.Polym. Sci.Polym. Phys. Ed. 15, 873 /1977/;
35. Gorokovatski Ju.: Osnovy termodepolaryzacionnaya analiza, Nauka, Moskva 1981;
36. Jaffe G., Le May C.Z.: J.Chem. Phys. 21 , 920 /1953/;
37. Sessler G.M., West J.E.: Appl.Phys. Lett 17 , 507 /1970/;

38. Creswell R.A., Perlman M.M. : The Electret Properties of series of Corona Charged Substituted Polyolefins, in Dielectric Properties of Polymer, Ed. Karasz F.E., Plenum Press, New York 1972;
39. Badian L., Gubański A., Motyl E., Szczygłowski J. : Badanie zjawisk relaksacyjnych i starzeniowych w wybranych dielektrykach metodami TSD, Raport I-7/S-106/82, Wrocław 1982;
40. Wintle H.J.: J.Appl.Phys. 42, 4724 /1971/;
41. Jaffe G.: Ann Phys. 16, 217, /1933/;
42. Van Turnhout J.: Polym J. 2 , 173 /1971/;
43. Haering R.R., Adams E.N.: Phys. Rev. 117 , 451 /1960/;
44. Lassabatere L., Seve J., Mendolia J.; Thin.Sol.Films 6 , 381 /1970/;
45. Adirović E.I.; Fiz. Tv. Tela, 3 , 2048 /1961/;
46. Gross B., Perlman M.M.: J.Appl. Phys. 43 , 853 /1972/;
47. Ferreira G.F., Gross B.; Currents and charges in Radioelectrets w Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics Ed. Perlman M.M., Electrochemical Society, Princeton 1973;
48. Mott N.F. Davis E.A. : Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford 1971;
49. Seanor D.A. : Electrical Properties of Polymers in Polymer Science, Ed. Jenkins A.D., Elsevier, Amsterdam 1972;
50. Gubański A.: Mat.Sc. VII , 169 /1981/;
51. Simmons J.G., Taylor G.W. Tam M.C. Direct determination of trap distributions from High Field TSC in Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectric, Ed. Perlmann M.M, Electrochemical Society, Princeton 1973;
52. Thurzo I, Doupovec J.; J.Non-Crystal.Solids 22, 205 /1976/;

53. Samoć A. : Wyznaczanie parametrów stanów pułapkowych w monokryształach ontracem na podstawie pomiarów prądów termostymulowanych i izotermicznych prądów zaniku, Praca doktorska Politechnika Wrocławska 1976;
54. Samoć M. : Badanie wpływu stanów pułapkowych na transport nośników prądu w kryształach organicznych, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska 1977;
55. Chałkowski A. : Fizyka dielektryków, PWN, Warszawa 1972;
56. Harasta V., Thurzo I. ; Fyz.Casop. /Czech./ 20, 148 /1970/;
57. Bucci C., Riva S.C., : J.Phys.Chem.Sol. 26 , 363 /1965/;
58. Mc Keever S.W.S., Hughes D.M.; J.Phys.D 8 , 1520 /1975/;
59. Vanderschueren J.; Appl. Phys. Lett. 25 , 270 /1974/;
60. Moran P.P., Fields D.E.; J.Appl.Phys. 45 , 3266 /1974/;
61. Monifacier J.C., Gasiot J., Parot P., Fillard J.P.; J.Phys. C 11 , 148 /1970/;
62. Vanderschueren J. Gasiot J. Fillard P., Parot P.; Preprints of the European Symposium on Electrical Phenomena in Polymer Science, Pisa 1978;
63. Linkens A., Parot P., Vanderschueren J.; Comput Phys. Commun. 13 , 411, /1978/;
64. Müller P.; Phys. Stat. Sol. A 23 , 165 /1974/;
65. Simmons J.G., Taylor G.W., : Phys. Rev. B 6 , 4804 /1972/;
66. Gupta H.M., Van Overstraeten R.J.; J.Phys. C 7 , 3560 /1974/;
67. Rastagu K.J., Chopra K.L., Jain K.; Phys.Stat.Sol. /A/ 21 685 /1974/;
68. Lilly A.C., Stewart L.L. Henderson R.M.; J.Appl. Phys., 41, 2007 /1970/;
69. Haskimoto T., Shiraki M., Sakai T., : J.Polym. Sci. Polym Phys. Ed., 13 ,371 /1972/;

70. Hino T.: IEEE Trans. on Electr. Insul. EI-15, 301 /1980/;
71. Seve G., Lassabatere,: Thin. Sol. Film 15 , 285 /1973/;
72. Adachi H., Shibata Y.: J.Phys D 8 , 1120 /1975/;
73. Agarwal S.C.: Phys.B 10 4340 /1974/;
74. Pillai P.K.C., Jain K., Jain V.K.: Phys. Stat.Sol A 17 , 221 /1973/;
75. Vanderschueren J. : L'effet Thermoelectret et les Phenomens de Relaxation Dans les Polymeres Al'etat Solide; These Docteur, Universite Liege, Liege 1974;
76. Praca zbiorowa: Badanie wpływu starzenia na strukturę folii polipropylenowej. Sprawozdania IT i R-u, Warszawa 1980;
77. Andrianova V.P. : Fiziko-chimia poliolefinov, Chimia, Moskva 1974;
78. Badian L., Gubański A., Motyl E. Kacprzyk R., Kozak J. : Badanie zjawisk starzeniowych w foliach organicznych stosowanych do produkcji kondensatorów. Etap I, Politechnika Wrocławska, Raport I-7/S-35/79, Wrocław 1979;
79. Badian L. Gubański A., Motyl E., Kacprzyk R., : Badanie zjawisk starzeniowych w foliach organicznych stosowanych do produkcji kondensatorów. Etap II, Politechnika Wrocławska, Raport I-7/S-69/80, Wrocław 1980;
80. Gasiot J., Vanderschueren J. Parot P., Linkens A. : Some Aspects of Thermally Stimulated Polarization w Charge storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications, Ed.Wada V., Perlman M.M., Kokado H., Elsevier, New York 1979;
81. Sacher E.: J.Makromol. Sci. Phys. B 4 , 449 /1970/;

82. Stupp S.I., Carr S.H.: J.Appl. Phys. 46 , 4120 /1975/;
83. Vijh A.K.: J.Appl. Phys. 49 3621 /1978/;
84. Drzazga W., : Zbadanie możliwości zastosowania metody termostymulowanej depolaryzacji do oceny dielektrycznych własności radioceramiki, praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1980 ;
85. von Hippel A.R. : Dielectric Materials and Applications, Wiley, New York 1954;
86. Link G.L., Parker T.G.: Dielectric Properties of Polymers in Polymer Science, Ed. Jenkins A.D., North-Holland, Amsterdam 1972 ;
87. Curtis A.J.: J.Chem. Phys. 36 , 3500 /1962/;
88. Hamon B.V.: Proc. IEE 99 , 151, /1952/;
89. Mc Donald J.R.,: J.Chem.Phys. 54 , 2026 /1971/;
90. Nedetzka T., Reichle M., Mayer A., Vogel H., : J.Phys. Chem. 74 , 2652 /1970/;
91. Timan B.L. : Fiz. i Techn. Poluprov. 7 , 225 /1973/;
92. Sessler G.M.: J.Appl. Phys. 43 , 408 /1972/;
93. Klincewicz J. : Wykorzystanie prądu resorpcji do oceny rozkładu ładunku przestrzennego oraz ruchliwości nośników w dielektrykach, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1980;
94. Adachi H., Shibata Y.: Jap.J. Appl.Phys. 13 , 1479 /1974/;
95. Chan J.K., Jayadevaian T.S. : Phys.Stat.Sol. A 11 , K141 /1972/;
96. Willing F.; Chem.Phys. Lett. 40 , 331 /1976/;
97. Borbovski. W.A., Borbowski G.A., Izvocikov W.A.: Fiz. i Techn. Poluprov 4 , 2011 /1970/;

98. Sawa G., Lee D.C., Ieda M.; Jap.J. Appl. Phys., 14 , 643 /1975/;
99. Billmeyer F.W. : Textbook of Polymer Science, Interscience, London 1962;
100. Rado R. : Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlénki, WNT Warszawa 1974;
101. Rybníkar F. : J. Polym. Sci. A 1 , 2031 /1963/;
102. Böer K.W., Oberländer S.; Ann. Phys. /Germany/ F.7 , 130 /1958/;
103. Grossweiner L.J.; J. Appl. Phys. 24 , 1306 /1953/;
104. Halperin A., Braner A.A.; Phys. Rev. 117 , 408 /1960/;
105. Chen R.; J. Appl. Phys. 40 , 570 /1969/;
106. Pickard P.S., Davis M.V.; J. Appl. Phys. 41 , 2636 /1970/;
107. Kristianpoller N., Kirsh J.; Phys. Stat. Sol. A 21 , 87 /1974/;
108. Hoogenstraaten W.; - Phillips Res. Reports 13 , 515 /1958/;
109. Bohun A.; Czech. J. Phys., 4 , 91 /1954/;
110. Both A.H.; Canad : J. Chem. 32 , 214 /1954/;
111. Cowell T.A., Woods J.; Brit J. Appl. Phys. 41 , 2365 /1967/;
112. Bhatnagar C.S.; Indian J. Pure and Appl. Phys. 2 , 331 /1964/;
113. Gubański A. : Badanie mikrofonowej folii elektretowej , Praca magisterska, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 1978;
114. Garlick G.F., Gibson A.F.; Proc. Phys. Soc. 60 , 574 /1948/;
115. Perlman M.M., Unger S.; J. Appl. Phys. 45 , 2389 /1974/;
116. Thurzo I., Mariani E., Heks H.; Czech J. Phys. B 23 , 1241 /1973/;
117. Fischer P., Röhl P.; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 14 , 543 /1976/;
118. Hino T.; Jpn. J. Appl. Phys. 12 , 611 /1973/;
119. Croitorou Z., : Rev. Gen. Electr. 68 , 489 /1959/;
120. Kacprzyk R., Motyl E., : Komora do pomiarów TSD, Politechnika Wrocławska, Raport I-7/SPR-Z/79, Wrocław 1978;

- 121. Anderson E.W., McCall D.W.; J. Polym Sci 31 , 241 /1958/;
- 122. Das Gupta D.K., Joyner K.; J. Phys. D.: Appl. Phys, 9 , 2041 /9176/;
- 123. Hosemann R., : Crit. Rev. Macromol. Sci 1 , 351 /1972/.