

УДК 621.7:671.01.537.311

І.В. Швець, Л.М. Пашинський, П.П. Савчук, М.Д. Мельничук
Луцький національний технічний університет**ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ З ІСТОРІЇ ТА СУТНОСТІ ЯВИЩ ЕЛЕКТРЕТІВ**

Стаття присвячена висвітленню історії дослідження електретів та сутності їх явищ на основі проведення теоретичного аналізу різноманітних літературних джерел

Ключові слова: *електрети, діелектрики, властивості, релаксація, стан.*

Постановка проблеми. Реформування системи вищої освіти в Україні передбачає зміни в навчальному процесі вищого навчального закладу, що стосуються створення нових та оновлення наявних форм і методів роботи із студентською молоддю. Важливу роль при цьому слід, на нашу думку, відводити лабораторним заняттям, під час яких студенти ознайомлюються із особливостями та властивостями електретів в цілому, а також створюються усі умови для того, щоб вони мали змогу спостерігати явище електризації діелектриків з метою поглиблення та систематизації знань із технічних дисциплін.

Електрети – діелектрики, що тривалий час зберігають залишкову поляризацію, широко використовуються в техніці (електроакустичні та електромеханічні перетворювачі, електретні повітряні фільтри, електрофотографія, електростатичний запис, радіаційна дозиметрія), медицині (електретні штучні судини з полімерів, контейнери для зберігання крові), і області їх застосування постійно розширюються. Це спонукає до створення нових електретів з покращеними достатньо стабільними характеристиками. Традиційні полімери як електретні матеріали в значній мірі вичерпали свої можливості, все більша увага приділяється створенню електретів на основі полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Проте, загальні закономірності зміни електретних властивостей полімерів при наповненні та пластифікації до кінця не визначені. В той же час, слід констатувати, що пошуки активних методів формування структуроутворень в таких системах за рахунок напрямленої дії зовнішнього електричного поля (ЕП) тривають. При цьому увага дослідників зосереджується на двох аспектах. По-перше, реакція ПКМ на дію зовнішніх силових полів суттєво залежить від структурних факторів та молекулярної рухливості. По-друге, в процесі формування термоелектретів структура полімеру може суттєво змінюватись, впливаючи на комплекс їх властивостей. Однак, не зважаючи на досягнуті успіхи в дослідженні цих процесів (Егуті, Б. Гросса, А. Губкіна, В. Манойлова, Е. Куліна, Х. Каваї, В. Кривцова та ін.), залишаються відкритими питання історичного розвитку досліджень електретів, розкриття сутності явищ електретів. Враховуючи це, слід виділити наступні цілі статті:

- проаналізувати історію вивчення електретів та внесок відомих дослідників у історію їх розвитку;
- охарактеризувати сутність електретів, електретного стану;
- розглянути типи електретів та навести їх класифікацію за природою електрично-нерівноважного стану.

Обговорення результатів. Діелектрики, здатні створювати постійне електричне поле, називають електретами. В давнину люди стикалися з цим явищем, спостерігаючи електризацію сірки, бурштину, воску, смол. Проте широкого застосування не отримали. Перші наукові відомості про електретні стани є в роботах англійських вчених С. Грея (1732 р.), М. Фарадея (1839 р.) [1-3].

Термін «Електрети» вперше ввів О. Хевісайд (1892 р.), а вивчати це явище почав японський фізик Егуті в 1919 р. Егуті поміщав розплавлений віск між двома електродами, до яких прикладалося висока напруга. Після витримки в електричному полі віск охолоджувався до затвердіння, після чого напруга відключалося, а електроди відділялися від зразка. На гранях воску, звернених до електродів, був виявлений електричний заряд, протилежний за знаком заряду на електродах. Його назвали гетерозарядом [4, 5].

Появу зарядів на поверхні діелектрика можна пояснити його дипольною поляризацією. У воску - полярному діелектрику – є групи атомів, які мають постійний дипольний момент. Дипольний момент – це фізична величина, що характеризує диполь як систему двох однакових за модулем і протилежних за знаком зарядів q , розташованих на відстані l один від одного, що за модулем дорівнює добутку заряду на відстань між ними: $p = ql$. Дипольний момент – векторна

величина, її модуль дорівнює p , а напрямок – від негативного до позитивного заряду. У вихідному стані дипольні моменти орієнтовані хаотично, так що їх векторна сума дорівнює нулю.

При накладанні електричного поля на твердий віск дипольні моменти групами не зможуть орієнтуватися, оскільки повороту диполів перешкоджають сусідні молекули і групи атомів (немає достатньо вільного об'єму, велика взаємодія зі сусідами) і виникає тільки індукована пружна поляризація діелектрика. Навпаки, після розплавлення дипольні групи набувають рухливості і при включенні електричного поля будуть орієнтуватися вздовж силових ліній. Якщо, не вимикаючи поля, охолодити віск до затвердіння, то диполі втратять рухливість – «заморозяться» в орієнтованому стані [6, 7].

Після виключення поля, поляризація діелектрика не може зникнути – створюється електрет. У ньому буде існувати власне електричне поле E . Як видно з рис. 1, воно спрямоване так, що прагне розорієнтувати диполі. Тому поляризований стан воску нестійкий і з часом буде зникати, прагнучи до рівноважного, вихідного. Такий перехід зразка в термодинамічно рівноважний стан називають релаксацією.

Егуті експериментально виявив і таке явище, як перехід від гетеро- до гомозаряду в процесі зберігання поляризованого електрета, що пізніше неодноразово спостерігалось різними дослідниками. (Гомозаряд – заряд поверхні діелектрика, що збігається за знаком із зарядом прилеглою до неї електрода). Явище вказує на істотну роль інжекції носіїв заряду з електродів в процесі виготовлення електрета.

У 40-і роки ХХ ст. інтерес до електретного ефекту знову збільшився у зв'язку з винаходом ксерографії - способу копіювання документів методом електрографії. Для цього використовують пластини, покриті шаром напівпровідника, який в темряві має високий питомий опір, не відрізняючись по суті від діелектрика. Поверхня рівномірно заряджають у темряві, отримуючи тим самим електрет, який досить довго утримує одержаний йому заряд. Потім на поверхню проєктують зображення документа, що копіюється. У місцях, де напівпровідник освітлений, світлові кванти генерують носіїв заряду (явище внутрішнього фотоефекту) – електрони дірки, які, рухаючись в електричному полі електрета, компенсують поверхневий заряд в освітлених місцях. У тих же місцях, куди світло не потрапляє, заряд залишається. Виходить «електричне зображення». Його виявляють, розпорошуючи над поверхнею спеціальний порошок, що прилипає до заряджених ділянок пластини. Притискаючи аркуш паперу до пластини, переносять порошок на папір. Для закріплення зображення необхідно запобігти осипанню порошку. Для цього лист нагрівають, порошок плавиться і міцно скріплюється з папером. Цей процес до цих пір є основою роботи багатьох копіювальних апаратів, лазерних принтерів.

Підйом досліджень з електретами розпочався в 60-і роки ХХ ст. У 1962 р. створений перший електретний мікрофон. Це був перший електроакустичний перетворювач – пристрій, що перетворює механічні коливання акустичних частот в електричний сигнал того ж діапазону частот (мікрофон), або електричних коливань звукової частоти в механічні коливання (телефон, гучномовець). Електретні мікрофони почали випускати серійно. Пізніше з'явилися електретні телефони і динаміки, акустичні системи для відтворення звуку. Практика випереджала теорію, так як електретний ефект в полімерних діелектриках був у той час ще недостатньо вивчений.

Потреби виробництва, інтерес провідних фірм, що випускають звукозаписну і звуковідтворювальну апаратуру стимулювали дослідження ряду зарубіжних вчених. У 60-70-х рр. з'являються основоположні роботи Б. Гросса, Г. Сесслера, І. Ван Тюрнхаута.

З'являються статті та монографії А.М. Губкіна, Г.А. Лушейкіна, О.А. Мяздрікова і В.Е. Манойлова, В.М. Фрідкіна, П.Н. Ковальського та О.Д. Шнейдера, Е.Т. Куліна та інших авторів. Зростання інтересу до електретів пов'язане з бурхливим розвитком фізики і хімії полімерів. Практично всі застосовувані на практиці електрети виготовляються з полімерних діелектриків. Найбільш вдалим виявився фторполімерів – політетрафторетилен (ПТФЕ), сополімер тетрафторетилену з гексафторпропіленом ЦТФЕ – ГФП). Вивчається можливість використання як матеріалів для виробництва електретних поліолефінів, особливо поліпропілену, що значно дешевше фторполімерів. Ведеться пошук інших полімерних діелектриків з більш високими електретними властивостями.

Тому, переважна більшість опублікованих наукових праць присвячено полімерним електретам (в т.ч. і книга Г.А. Лушейкіна «Методи дослідження електричних властивостей полімерів»).

У 1969 р. японський фізик Х. Каваї відкрив в полімерному діелектрику полівініліденфториді (ПВДФ) пьезоефект, явище, яке раніше було відомо тільки в кристалічних твердих тілах. Полімерні пьезо – і сегнетоелектрики інтенсивно вивчаються паралельно з електретними властивостями цих же матеріалів. [1, 2].

Серед сучасних дослідників даної тематики слід виділити Кривцова Валентина Валерійовича, який у 2007 році захистив кандидатську дисертацію на тему: «Композиційні електрети на основі полівінілхлориду та комплекс їх властивостей», отримавши нові термоелектретні композити та вивчивши комплекс їх властивостей у взаємозв'язку із структурою матеріалу.

Електрети – діелектрики, здатні накопичувати і довгостроково зберігати електричний заряд або поляризацію. Вони можуть створювати в навколишньому просторі електростатичне поле.

Існує електричне поле і всередині зарядженого або поляризованого електрета. Відзначимо, що наявність в діелектрику поля або поляризації при відсутності зовнішнього електричного поля ще не є ознакою електретного стану. Дійсно, вони можуть існувати в сегнетоелектриках – речовинах, що володіють спонтанною поляризацією.

Сегнетоелектрики (сегнетова сіль, титанат барію та інші кристалічні речовини) за своїми властивостями багато в чому аналогічні феромагнетикам. У тих та інших є області – домени, де магнітні або дипольні електричні моменти орієнтовані паралельно один одному без всякого впливу зовнішнього магнітного або електричного поля. При внесенні в поле ферромагнетика намагнічуються, а сегнетоелектрики набувають поляризацію, на їх гранях з'являються пов'язані заряди, що не зникають після вимкнення поля. Ті й інші мають точки Кюрі і т.п. Характерним властивостям сегнетоелектриків і феромагнетиків є те, що намагнічення або спонтанна поляризація існує в них в стані термодинамічної рівноваги і може зберігатися як завгодно довго, якщо зовнішні умови незмінні. При нагріванні до точки Кюрі спонтанна поляризація і намагнічення зникають, відбувається фазовий перехід, внаслідок якого сегнетоелектрик стає звичайним полярним діелектриком, а феромагнетик – парамагнетиком, при охолодженні нижче точки Кюрі відбувається зворотний фазовий перехід, в результаті якого відновлюються сегнето- або феромагнітні властивості [1, 3].

На відміну від сегнетоелектриків, електрети з «замороженою» поляризацією є термодинамічно нерівноважним об'єктом. Його стан хиткий, а нагрівання веде до швидкого незворотного руйнування поляризації діелектрика, нерівноважність – основна властивість електретного стану, які б не були конкретні механізми його отримання. Релаксація, перехід у рівноважний, неполяризований, незаряджений стан, – характерна для будь-якого електрета. Вона є не тільки відмінною ознакою електрета, але і причиною технічних труднощів, з якими стикаються виробники електретів, стимулом наполегливих пошуків матеріалів, з яких можна виготовити «довгоживучі», стабільні електрети, у яких процес релаксації протікає як можна повільніше.

Релаксація електретного стану супроводжується зменшенням величини надлишкового заряду, накопиченого електрета, поверхневого потенціалу, протіканням струму в об'ємі зразка та іншими явищами. Вона може відбуватися як при постійній температурі (ізотермічна релаксація – ІТП), так і при підвищенні температури з часом за певним законом (термостимульована релаксація – ТСР).

Релаксація прискорюється під впливом факторів навколишнього середовища – іонізуючих випромінювань, атмосферної вологості, пилу, механічних напруг і деформацій та ін. Вона може протікати мимовільно, безконтрольно – при зберіганні або експлуатації виробів, що містять електрети, і використовуватися як інструмент наукових досліджень електретного ефекту. В останньому випадку ведеться реєстрація тимчасової або температурної залежності заряду, потенціалу або струму, що протікає в зразку в процесі релаксації. Експериментальні методики із застосуванням термо-стимульованої релаксації дозволяють отримати важливу інформацію про природу електретного стану в даному полімері, кінетичних і структурних переходах в полімерних діелектриках та ін. [4, 6].

Електрети можуть класифікуватися за:

– типом електрично нерівноважного стану діелектрика (електрети з «істинної», орієнтаційною дипольною поляризацією; електрети з об'ємно-зарядовою поляризацією; з надмірною впровадженням зарядом; комбіновані);

– за матеріалом діелектрика (неорганічні кристалічні електрети, полімерні електрети, біоелектрети тощо);

– за методом отримання (термо-електрети, електроелектрети, короноелектрети, радіоелектрети, фотоелектрети, механоелектрети, трибоелектрети і т.д.).

Електрети з істинною, орієнтаційною дипольною поляризацією отримують з полярних діелектриків, в яких молекули, групи атомів, ланки, сегменти і т.п. структурні та кінетичні одиниці мають постійний дипольний момент. В якості таких діелектриків можуть служити смоли, окремі полімерні матеріали (ПММА – оргскло, ПВДФ, ПК та ін.) Останні застосовуються в сучасних умовах найчастіше. Наявність постійного дипольного моменту недостатньо для отримання електрета. Важливою умовою є те, щоб кінетична одиниця, що несе дипольний момент, при «нормальних», кімнатних температурах не могла здійснювати повороти на великі кути, а чинила би невеликі коливання поблизу положення рівноваги. Тільки тоді поляризоване стан діелектрика може зберігатися тривалий час.

Якщо в даному полімерному діелектрику найбільший постійна дипольний момент має сегмент, то орієнтація таких диполів в зовнішньому електричному полі буде можлива тільки при $T > T_c$ (T_c – температура склування аморфної фази полімеру). Після охолодження в полі аж до $T < T_c$ сегменти, а разом з ними і дипольні моменти «застигнуть» в орієнтованому стані, а зразок у цілому придбає поляризацію - вийде електрети. Якщо ж дипольні моменти сегментів дорівнюють нулю, а відмінні від нуля у бічних груп, електрет може бути отриманий, якщо діелектрик витримати в полі при температурі вище точки релаксаційного переходу, при якому розморожується рухливість бічних груп, а потім охолодити в полі аж до температур, що лежать нижче області переходу [2-4].

Електрети з орієнтаційною дипольною поляризацією, отримані заданого способу, називають термоелектретами.

Електрети з об'ємно-зарядовою поляризацією (ОЗП) (отримують за наступною схемою. У діелектрику шляхом зовнішнього впливу (нагрівання, освітлення, рентгенівського опромінення) викликають появу пар носіїв заряду (електрон – дірка, позитивний іон-негативний іон). Прикладають зовнішнє електричне поле, яке розводить носії в протилежні сторони. Ці носії накопичуються біля кордонів діелектрика, на фазових межах і не однорідностях. Частина з них захоплюється пастками – електрично активними дефектами матеріалу, здатними захоплювати і утримувати носій заряду [5, 6].

Висновки та перспективи розвитку. Аналіз результатів теоретичного дослідження дають змогу підтвердити думку про те, що дослідженню сутності явища електретів потрібно приділяти більш значну увагу з метою перевірки та застосування досягнутих явищ на практиці та застосування під час проведення лабораторних робіт з певних технічних дисциплін. Перспективи подальших розвідок вбачаємо в практичній перевірці властивостей електретів на основі поліетилентетрафталату з натуральними та синтетичними компонентами.

1. Губкін А. Н. Електрети / А.Н. Губкін. - М.: Наука, 1978. – С.192.
2. Електрети / Под ред. Сесслера Г. – М.: Мир. – 1983. – С. 487.
3. Луцкейкін Г. А. Полімерні Електрети. /А. Г. Луцкейкін. - М.: Хімія. - 1984. -- С. 184.
4. Пінчук Л. С., Гольдаде В. А. Електретні матеріали в машинобудуванні. / Пінчук Л. С. та ін. – Гомель: Інфотрібо. - 1998. – С. 288.
5. Гороховатський Ю. А. Електретний ефект і його застосування. / Ю. А. Гороховатський // Соросівський освітній журнал. - 1997. - № 8. – С. 92-98.
6. Ричков А. А., Бойцов В. Г. Електретний ефект в структурах полі-заходів - метал: Монографія. / А. А. Ричков та ін. – СПб.: Изд-во РГПУ ім. А. І. Герцена. – 2000. – С. 250.
7. Галіфанов М. Ф. Короноелектрети на основі поліетиленових композиційних матеріалів./ М. Ф. Галіфанов // Всі матеріали. Енциклопедичний довідник.- 2008. - № 5 (С. 20-29) - 6 (С. 40-45).