

# Влияние формы, размеров и механических дефектов анодных окисных плёнок тантала и алюминия на релаксацию их электретного состояния

Д. Е. Булычев<sup>1</sup>, М. С. Моргунов<sup>2</sup>, Н. С. Пщелко<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>ООО «Медэл», Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

<sup>1</sup>daniilbulichev@yandex.ru, <sup>2</sup>morgunov.medel@gmail.com, <sup>3</sup>nikolsp@mail.ru

**Аннотация.** Практическое применение электретов на основе анодных окисных плёнок (АОП) требует понимания влияния размеров, формы и механических дефектов на характер релаксации электретного состояния. В работе исследовано влияние указанных факторов на равномерность распределения электретной разности потенциалов  $U_z$  (величины, пропорциональной плотности заряда поверхности) при длительной изотермической релаксации электретного состояния АОП тантала и алюминия. Показано, что скорость спада  $U_z$  АОП Ta и Al не зависит от формы и размеров АОП, не зависит от расстояния до механических дефектов и везде одинакова, с точностью разрешающей способности установки измерения  $U_z$  методом динамического конденсатора с компенсацией по расстоянию и величине  $U_z$ .

**Ключевые слова:** электрет; анодные окисные плёнки; электретная разность потенциалов; изотермическая релаксация; дефекты

## I. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### A. Получение АОП

Образцы изготавливались из алюминия марки А99 и тантала марки ТВЧ толщиной 0,5 мм (рис. 1,б; 2; 5; 6).

Подготовка образцов: алюминий протравливался в водном растворе NaOH -концентрации 300 г/л, в течение 2 мин, при температуре 60–70°C, для снятия загрязнений и верхнего, наиболее деформированного при прокатке слоя алюминия. Затем образцы промывались в проточной деионизованной воде 15÷20 мин. После сушки на воздухе образцы электрохимически полировались, что улучшает качество АОП [1], в электролите следующего состава: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентр. – 125 мл, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> концентр. – 526 мл, CrO<sub>3</sub> – 144 г, остальное, до 1 литра, вода. Электрополировка проводилась при температуре 80–90°C, напряжении 15÷17 В (+ подавался на полируемый металл), в течение трех минут, после чего образцы промывались в проточной деионизованной воде в течение одного часа, сушились на воздухе, а затем формовались.

Тантал отжигался в вакуумной электропечи при температуре 1950÷2000 С и вакууме не хуже 10<sup>-5</sup> мм рт.ст. в течение 30 мин, затем шлифовался наждачной бумагой М-20, кипятился в воде в течение 10÷15 мин. После этого сушился на воздухе и электрохимически полировался в электролите, состоящем из 9 частей конц.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 части конц. HF, при температуре 30÷60°C, напряжении 30÷32 В в течение 30 с, промывался 10-15 мин в проточной деионизованной воде с последующим кипячением в ней 10÷15 мин и сушился на воздухе. Далее образцы вновь отжигались как описывалось выше.

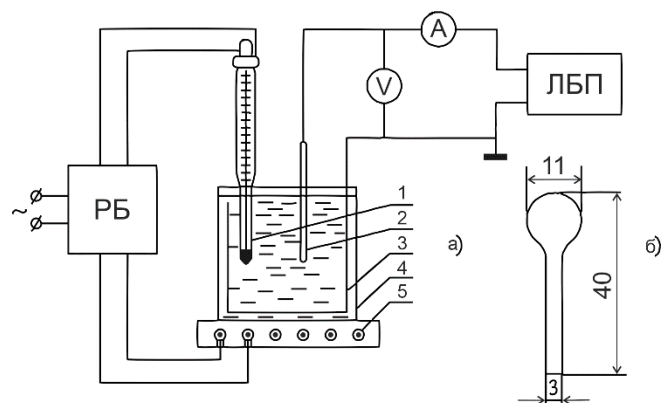


Рис. 1. а) Схема формовки тантала и алюминия. 1 – контактный термометр, 2 – образец, 3 – катод из тантала, 4 – ванна из стекла, 5 – нагреватель, ЛБП – лабораторный блок питания GW Instek GPR-730N10D, РБ – блок регулирования температуры, А – цифровой амперметр GW Instek GDM-8145, V – цифровой вольтметр GW Instek GDM-8145; б) Образец.

Деионизованная вода во всех экспериментах имела удельное сопротивление  $\rho_v > 10^6$  Ом·см. Все химреактивы имели марку ЧДА или ХЧ, кроме борной кислоты, использовавшейся для формовки алюминия и имевшей марку ОСЧ. АОП создавались путём формовки анодного окисления Ta или Al в электролитической ячейке (рис. 1).

Алюминий формовался в водном растворе H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> концентрации C = 5 г/л ( $U_\phi = 1000$  В) или C = 40 г/л ( $U_\phi \leq 600$  В), при температуре формовки T<sub>ф</sub> не более 40°C. Режим формовки при C = 5 г/л – вольстатический, при C = 40 г/л – смешанный, с плотностью тока формовки j<sub>ф</sub> в гальваностатической стадии 10 мА/см<sup>2</sup>. Время формовки t<sub>ф</sub> = 3 час. После формовки образцы промывались проточной деионизованной водой в течение 20 мин, сушились на воздухе и отжигались при температуре 200°C в течение 1 часа, затем электризовались.

Тантал формовался в водном растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и при C = 0,01%, в смешанном режиме j<sub>ф</sub> = 10 мА/см<sup>2</sup>. T<sub>ф</sub> –

комнатная,  $t_{\phi} = 2$  часа. После формовки образцы промывались в проточной деионизованной воде в течение 20 мин, сушились на воздухе и отжигались при  $220^{\circ}\text{C}$  1 час, а затем электризовались.

Формовка осуществлялась в стеклянной ванне с танталовым катодом (рис. 1а). Нагрев электролита и поддержание его температуры осуществлялось с помощью электронагревателя и терморегулятора с контактным термометром, имевшим цену деления  $1^{\circ}$ .

### В. Электризация АОП

Оптимальными способами создания электрета являются электризация в коронном разряде [2-3] и с применением жидкостного контакта (ЖК) [4-6]. Эти способы позволяют получать  $U_3$  необходимой величины с хорошей равномерностью распределения заряда по поверхности, в том числе и по поверхности сложной конфигурации.

В качестве ЖК в основном использовалась деионизованная вода. Электризация осуществлялась аналогично формовке и в той же ячейке. Образцы извлекались из воды под напряжением  $U$ , причем в случае АОП тантала  $U_3 = U$  (при  $U < 0,9U_{\phi}$ ), а плотность заряда поверхности  $\sigma$  была практически одинаковой по всей заряжаемой площади. В случае АОП алюминия, заряд был распределен по поверхности неравномерно (рис. 2). Если предварительно гидрофобизировать, например, полиэтиленгидросилоксаном поверхность оксида, то при хорошем его качестве (малом содержании кристаллитов)  $\sigma$  становилась равномерной (рис. 2).

### С. Измерение поверхностного потенциала электретов

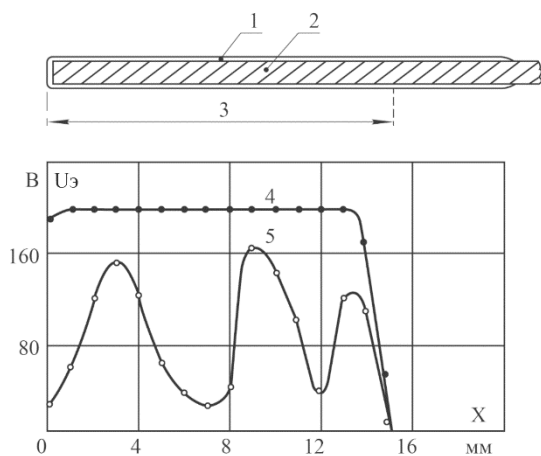


Рис. 2. Распределение  $U_3$  на поверхности АОП алюминия, электризованного с использованием водного противоэлектрода. Диаметр вибрирующего электрода 1 мм. 1 – АОП алюминия, 2 – алюминий, 3 – электризуемая часть пленки, 4 – электризация с предварительной гидрофобизацией АОП, 5 – электризация негидрофобизированной АОП.  $U_{\phi} = 600$  В.  $U = 180$  В.

Для измерений электретного потенциала  $U_3$  использовался метод динамического конденсатора с компенсацией [7]. Одной обкладкой конденсатора являлся металл, на котором была выращена АОП, а вторая обкладка помещалась на расстоянии 1 мм от поверхности АОП в электретном состоянии. Предполагается, что заряд электрета плотностью  $\sigma$  локализован в тонких приповерхностных слоях толщиной  $\delta$  пренебрежимо малой по сравнению с толщиной электрета  $d$ . Вследствие перераспределения потенциала между неподвижным и измерительным

электродами, на последнем индуцируется заряд с поверхностной плотностью  $\sigma_{\text{инд}} = -\epsilon_0 \cdot E_e$ . Если измерительный электрод заставить колебаться над поверхностью электрета, например по синусоидальному закону, так что  $l = l_0 + \Delta l \cdot \sin(\omega t)$  то в цепи, закорачивающей обкладки конденсатора, потечет ток смещения:  $I = \frac{d}{dt}(S \cdot \sigma_{\text{инд}}) = -\epsilon_0 \frac{d}{dt}(S \cdot E_e)$

Если в закорачивающую цепь включить источник напряжения, то выполняется условие:  $U_3 + E_e \cdot l = U_k$ , где  $S$  – площадь измерительного электрода;  $U_k$  – напряжение источника. Если  $U_k = U_3$ , то  $E_e = 0$  и  $I$  станет равен нулю. Величина напряжения компенсации  $U_k$  не зависит от зазора  $l$  (в том случае, если краевым эффектом можно пренебречь).

Для измерения  $U_3$  была собрана установка рис. 3, схема которой приведена на рис. 4.

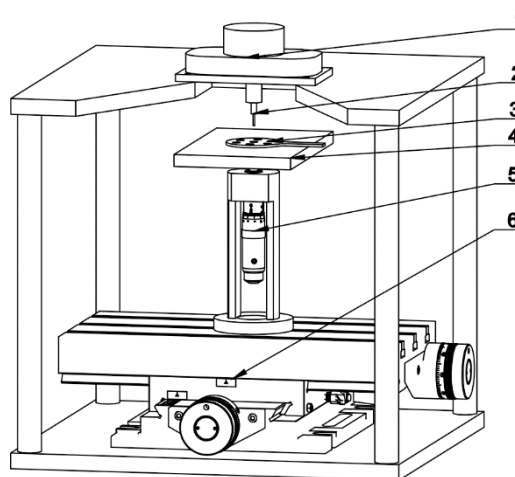


Рис. 3. Установка для измерения электретной разности потенциалов. 1 – динамик, 2 – подвижный электрод, 3 – образец, 4 – столик, 5 – микрометрический винт оси Z, 6 – координатный столик XY

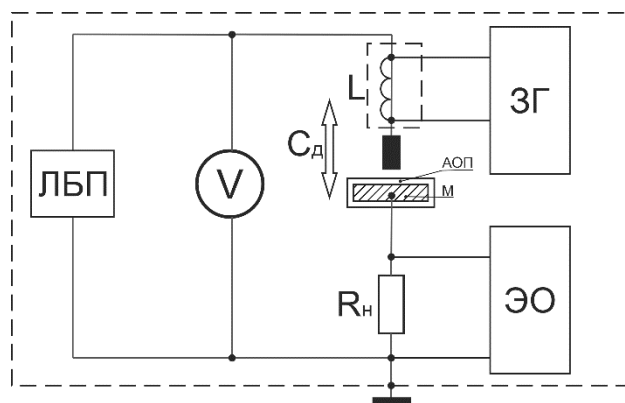


Рис. 4. Схема для измерения  $U_3$ . L – динамик 1ГД-36, ЛБП – лабораторный блок питания GW Instek GPR-730H10D, V – цифровой вольтметр GW Instek GDM-8145,  $C_d$  – динамический конденсатор с образцом,  $R_n$  – входное сопротивление осциллографа, ЭО – осциллограф GW Instek GRS-6032A, ЗГ – генератор сигналов GW Instek SFG-71003.

В качестве источника компенсирующего напряжения выступал лабораторный блок питания. Величина  $U_k$  дополнительно контролировалась с помощью цифрового вольтметра. Роль сопротивления нагрузки играло входное сопротивление осциллографа. Колебания подвижного электрода осуществлялась с помощью

динамика, на который подавалось напряжение от звукового генератора, частотой 63 Гц (близкая к резонансной), соответствующей максимальной амплитуде колебаний измерительного электрода. Измерительная схема была тщательно за экранирована, что позволяло измерять  $U_3$  в интервале от 0 до 100 В с погрешностью  $\pm 0,02$  В. В интервале от 100 до 1000 В точность измерения  $U_3$  была не хуже  $\pm 0,1$  В. Образцы крепились к столику, который мог перемещаться под вибрирующим измерительным электродом в трех измерениях, с помощью микрометрических винтов, имевших цену деления 0,01 мм. Установка была снабжена набором съемных измерительных электродов диаметром 0,5; 1; 3; 10; 30 мм, позволяющих проводить как интегральные, так и локальные измерения  $U_3$ , а также снимать распределение  $U_3$  по поверхности АОП. Величина воздушного зазора между измерительным электродом и поверхностью электрета составляла примерно 1 мм.

## II. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались круглые образцы диаметром 20, 10, 5 мм и образцы прямоугольной формы 40x40, 20x20, 5x9 мм с отверстиями и без них. Пример круглого образца с отверстиями – (рис. 5в), а прямоугольного без отверстий – (рис. 6б).

Снималось распределение  $U_3$  по поверхности этих образцов. На рис. 5 и рис. 6, для примера, приведены зависимости  $U_3(x, t)$  образцов АОП тантала ( $U_\phi = 250$  В, электризация с ЖК) и алюминия ( $U_\phi = 500$  В, электризация с ЖК).

Для изучения изменения распределения  $U_3$  во времени для образцов с неравномерным  $U_3(x)$ , гидрофобизирующее покрытие на АОП алюминия не наносилось.

Большая скорость спада  $U_3$  в областях с большей величиной  $U_3$  обусловлена эффектом сильного поля. Скорость спада  $U_3$  АОП тантала и алюминия, электризованных как в КР, так и с использованием ЖК, практически не зависит от размеров и формы образцов.

Как видно из рис. 5, 6 – характер распределения  $U_3$  в процессе релаксации ЭЭ сохраняется. Скорость спада  $U_3$  вблизи искусственно созданных макродефектов (царапин) и в областях, удаленных от них, практически одинакова.

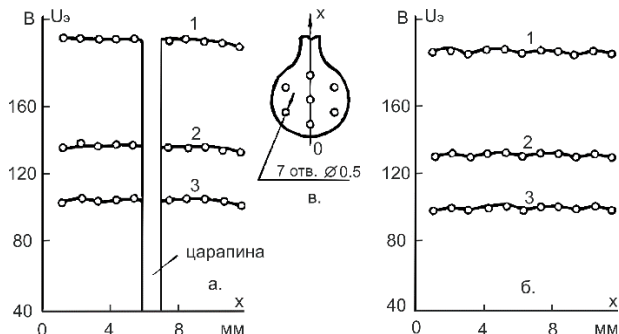


Рис. 5. Зависимость  $U_3(x, t)$  АОП тантала ( $U_\phi = 250$  В), электризованного с использованием ЖК ( $U = 200$  В,  $t_s = 10$  мин); а). образцы с отверстиями, б). образцы без отверстий, в). вид образца с отверстиями; 1 – сразу после электризации, 2 – через 10 суток, 3 – через 120 суток. Хранение в комнатных условиях. Диаметр вибрирующего электрода 1 мм.

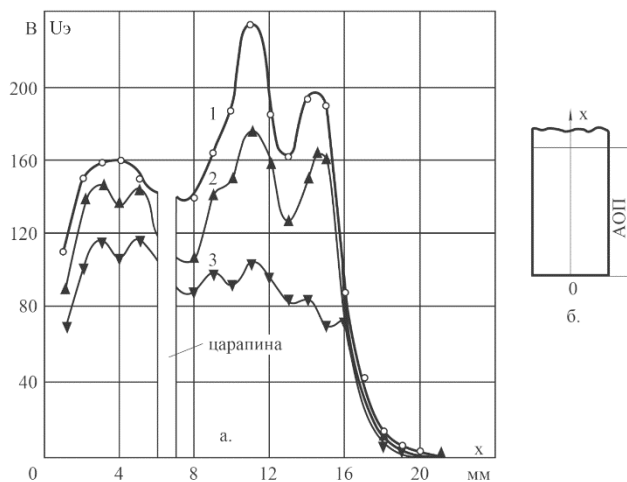


Рис. 6. а). Зависимость  $U_3(x, t)$  АОП алюминия ( $U_\phi = 600$  В, электризованного в ЖК,  $U = 500$  В,  $t_s = 30$  мин); б). вид образца; 1 – через 1 сутки после электризации, 2 – через 78 суток, 3 – через 300 суток. Хранение в комнатных условиях. Диаметр вибрирующего электрода 1 мм.

## III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние формы, размеров и механических дефектов анодных окисных пленок тантала и алюминия на релаксацию их электретного состояния.

Показано, что вблизи искусственно созданных макродефектов (царапин) и в областях, удаленных от них, скорость спада  $U_3$  практически одинакова, а характер распределения  $U_3$  в процессе релаксации ЭЭ сохраняется.

Форма и размеры анодных окисных пленок тантала и алюминия (в исследованном диапазоне) не оказывают влияние на скорость и характер релаксации электретного состояния.

Таким образом, из АОП можно изготавливать электреты любой конфигурации и размеров, с применением механической обработки после создания ЭС в АОП (без загрязнения рабочей поверхности).

Для постановки эксперимента была разработана и собрана установка для измерения электретной разности потенциала на основе метода динамического конденсатора с компенсацией, имеющая высокую разрешающую способность и чувствительность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Юнг Л. Анодные окисные пленки. Л., Энергия, 1967, 232 с
- [2] Yovcheva T. Corona Charging of Synthetic Polymer Films. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
- [3] Moreno R.A., Cross B. Measurement of potential build up and decay, surface charge density and charging currents of corona-charged polymer foil electrets // J. Appl. Phys., 1976, v. 47, No.8, p. 3397.
- [4] Патент РФ № 2521598 С2 / М.С. Моргунов. Способ изготовления электретов: опубл. 10.07.2014. EDN ZTLQGL.
- [5] Chudleigh P.W. Charging of polymer foil using Uquid contacts // Appl. Phys. Lett., 1972, v. 21, No.II, p. 547-548.
- [6] Беляков В.И., Видущая Л.С. Исследование свойств электретов, полученных жидкостным контактом // Киноаппаратура, 1978, вып.10, с.104-109.
- [7] Сесслер Г.М. Электреты. М: Мир, 1983. 487 с.