

УДК 621.317.321:678.7

Анализ распределения электрофизических и фотоэлектрических свойств нанокompозитных полимеров модифицированным зондом Кельвина

Пантелеев К.В.¹, Кравцевич А.В.², Ровба И.А.², Лысенко В.И.³, Воробей Р.И.¹, Гусев О.К.¹, Жарин А.Л.¹

¹Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, Минск 220013, Беларусь

²Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения
Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
пл. А. Тизенгауза, 7, г. Гродно 220013, Беларусь

³Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск 630090, Россия

Поступила 05.10.2017

Принята к печати 16.11.2017

В настоящее время для анализа однородности свойств материалов широкое распространение получают различные модификации сканирующего зонда Кельвина, позволяющие картировать пространственное распределение электростатического потенциала поверхности. В случае диэлектриков анализ однородности электропотенциального профиля не является достаточным для описания каких-либо конкретных физических параметров. Поэтому используется внешнее энергетическое воздействие, в частности оптическое излучение. Целью данной работы являлись модификация сканирующего зонда Кельвина и проведение экспериментальных исследований пространственного распределения электростатического потенциала актуальных композитных полимеров и его отклика на зондирующее воздействие оптическим излучением.

Исследования выполнены на опытных образцах композитов на основе полиэтилена высокого давления, наполненных углеродным наноматериалом и наночастицами диоксида кремния или алюминия. В результате исследования получены карты пространственного распределения относительных значений электростатического потенциала и поверхностной фото-ЭДС. Проведен статистический анализ однородности электрофизических и фотоэлектрических свойств композитов в зависимости от их компонентного состава. Также применительно к матричным полимерам сканирующий зонд Кельвина в совокупности с оптическим зондированием позволил обнаружить пьезоэлектрический эффект. Последнее может быть использовано в качестве основы для разработки новых методов исследования механических свойств матричных полимеров.

Ключевые слова: сканирующий зонд Кельвина, контактная разность потенциалов, электростатический потенциал, фото-ЭДС, полимерные нанокompозиты.

DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-4-386-397

Адрес для переписки:

Пантелеев К.В.
Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: nil_pt@bntu.by

Address for correspondence:

Pantsialeveu K.U.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: nil_pt@bntu.by

Для цитирования:

Пантелеев К.В., Кравцевич А.В., Ровба И.А., Лысенко В.И.,
Воробей Р.И., Гусев О.К., Жарин А.Л.
Анализ распределения электрофизических и фотоэлектрических
свойств нанокompозитных полимеров модифицированным
зондом Кельвина.
Приборы и методы измерений.
2017. – Т. 8, № 4. С. 386–397
DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-4-386-397

For citation:

Pantsialeveu K.U., Krautsevich A.U., Rovba I.A., Lysenko V.I.,
Vorobey R.I., Gusev O.K., Zharin A.L.
[Analysis of the electrophysical and photoelectric properties of
nanocomposite polymers by the modified Kelvin probe].
Devices and Methods of Measurements.
2017, vol. 8, no. 4, pp. 386–397 (in Russian)
DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-4-386-397

Analysis of the electrophysical and photoelectric properties of nanocomposite polymers by the modified Kelvin probe

Pantsialeu K.U.¹, Krautsevich A.U.², Rovba I.A.², Lysenko V.I.³, Vorobey R.I.¹, Gusev O.K.¹, Zharin A.L.¹

¹Belarusian National Technical University,
Nezavisimisty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus

²Scientific and Research Center for Resource Saving,

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
A. Tizengauz sq., 7, Grodno 230023, Belarus

³Khrstianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Institutskaya str., 4/1, Novosibirsk 630090, Russia

Received 05.10.2017

Accepted for publication 16.11.2017

Abstract

At present for analysis of the homogeneity of materials properties are becoming widely used various modifications of a scanning Kelvin probe. These methods allow mapping the spatial distribution of the electrostatic potential. Analysis of the electropotential profile is not sufficient to describe any specific physical parameters of the polymer nanocomposites. Therefore, we use an external energy impact, such as light. Purpose of paper is the modification of the Kelvin scanning probe and the conduct of experimental studies of the spatial distribution and response of the electrostatic potential of the actual polymer nanocomposites to the optical probing.

Carried out the investigations on experimental Low density polyethylene composites. Carbon nanomaterials and nanoparticles of silicon dioxide or aluminum as fillers are used. As a result, maps of the spatial distribution of the electrostatic potential relative values and the surface photovoltage. Statistical analysis of the electrophysical and photoelectric properties homogeneity, depending on the component composition of the composites carried out. In addition, with reference to matrix polymers, the Kelvin scanning probe, in combination with the optical probing, made it possible to detect a piezoelectric effect. The latter, can used as a basis for the development of new methods for studying the mechanical properties of matrix polymers.

Keywords: scanning Kelvin probe, contact potential difference, electrostatic potential, surface photovoltage, nanocomposite polymers.

DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-4-386-397

Адрес для переписки:

Пантелеев К.В.
Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: nil_pt@bntu.by

Address for correspondence:

Pantsialeu K.U.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: nil_pt@bntu.by

Для цитирования:

Пантелеев К.В., Крауцевич А.В., Ровба И.А., Лысенко В.И.,
Воробей Р.И., Гусев О.К., Жарин А.Л.
Анализ распределения электрофизических и фотоэлектрических
свойств нанокомпозитных полимеров модифицированным
зондом Кельвина.

Приборы и методы измерений.
2017. – Т. 8, № 4. С. 386–397.

DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-4-386-397

For citation:

Pantsialeu K.U., Krautsevich A.U., Rovba I.A., Lysenko V.I.,
Vorobey R.I., Gusev O.K., Zharin A.L.
[Analysis of the electrophysical and photoelectric properties of
nanocomposite polymers by the modified Kelvin probe].

Devices and Methods of Measurements.
2017, vol. 8, no. 4, pp. 386–397 (in Russian)

DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-4-386-397

Введение

В настоящее время широкое распространение получают различные модификации сканирующего зонда Кельвина, позволяющие получать карты пространственного распределения электростатического потенциала поверхностей материалов с микрометровым пространственным разрешением [1, 2]. Высокая чувствительность электростатического потенциала к каким-либо изменениям состояния поверхности позволяет использовать данный параметр для выявления неоднородностей свойств материалов, часто не разрешаемых прочими методами физического материаловедения.

Традиционно зонд Кельвина используют для контроля состояния прецизионных поверхностей металлов, сплавов, полупроводниковых материалов и объектов по параметрам пространственного распределения работы выхода электрона [3], измеряемой по контактной разности потенциалов (КРП) относительно зондового образца. В то же время анализ литературных данных [4–6], а также проведенные ранее исследования [7] показывают, что методы КРП, в частности такие модификации, как сканирующий Кельвин-зондовый силовой микроскоп и сканирующий зонд Кельвина, применимы и к твердым диэлектрикам. В отличие от металлов и сплавов электростатический потенциал диэлектрика будет обусловлен собственными и/или приобретенными в результате внешних воздействий зарядами. На практике прямой анализ однородности электропотенциального профиля не является достаточно информативным для описания каких-либо конкретных физических параметров [7, 8]. Во-первых, в измерениях участвует весь объем диэлектрика, а не его поверхность, как в случае металлов. Во-вторых, неоднозначны факторы, приводящие к изменению электронной подсистемы диэлектрика. Поэтому в случае полимеров наиболее информативно использование методов КРП в совокупности с каким-либо внешним энергетическим воздействием, например, при осаждении зарядов в коронном разряде или оптическом зондировании поверхности [9]. Для анализа электронных явлений и процессов, имеющих место в полимерных композиционных материалах (ПКМ), особый интерес представляет световое воздействие, позволяющее зондировать строго определенные энергетические состояния электронов [10, 11]. Несмотря на высокую актуальность, исследова-

ния в данном направлении практически не проводятся.

Целью данной работы являлись модификация сканирующего зонда Кельвина и проведение экспериментальных исследований пространственного распределения электростатического потенциала актуальных композитных полимеров и его отклика на зондирующее воздействие оптическим излучением.

Приборы и методы измерения

Исследование закономерностей формирования электропотенциального профиля и фотостимулированного изменения электронной подсистемы ПКМ проводили на разработанной специализированной сканирующей установке. Установка оснащена датчиком определения электростатического потенциала и источником оптического зондирования. Основные технические характеристики установки представлены в таблице 1.

Сканирующая система построена на основе трех приводов линейного перемещения, ориентированных по взаимно ортогональным направлениям (x , y , z). Два привода обеспечивают горизонтальное перемещение по меандру заземленного держателя с закрепленным на нем образцом. Образец фиксируется на держателе с помощью вакуумного прижима. Третий привод обеспечивает вертикальное перемещение системы из измерителя КРП и источника видимого оптического излучения.

Измеритель КРП (рисунок 1) реализован по традиционному методу Кельвина–Зисмана [12, 13]. Поверхности эталонного (зондового) M_1 и измеряемого M_2 (закреплен на заземленном предметном столике) образцов формируют обкладки плоскопараллельного конденсатора. Зондовый образец приводится в возвратно-поступательное движение с помощью электромеханического вибратора 1 (частота модуляции 300 Гц). Вследствие периодического изменения расстояния между обкладками емкость динамического конденсатора периодически изменяется, что вызывает появление в измерительной цепи переменного сигнала. Предварительный усилитель (блок-схема В) выполнен на базе инструментального усилителя по схеме преобразователя ток–напряжение. Усиленный сигнал с предварительного усилителя поступает на вход фазового детектора (блок-схема С). Далее выпрямленное напряжение

Таблица 1 / Table 1

Основные технические характеристики сканирующей установки
Main technical characteristics of the scanning device

Параметр / Parameters	Показатель / Characteristics
Датчик определения электростатического потенциала Electrostatic potential probe	Измеритель контактной разности потенциалов по методу Кельвина–Зисмана Kelvin–Zisman contact potential difference probe
Диаметр датчика определения электростатического потенциала, мм Diameter of the electrostatic potential probe, mm	1
Погрешность определения потенциала поверхности, мВ Error of surface potential measurement, mV	± 2
Система позиционирования Positioning system	3-координатная на базе шаговых двигателей 3 axis on the stepper motor driver
Точность позиционирования, мкм Positioning accuracy, μm	± 5
Пространственная разрешающая способность, мкм Spatial resolution, μm	10
Область сканирования, мм Scanning area, mm	180 × 180
Диапазон длин волн оптического излучения, нм Wavelength range of the optical radiation, nm	400–900
Диапазон измерения поверхностной фото-ЭДС, мВ Range of surface photovoltage measurement, mV	± 2

через интегратор 5 подается на не инвертирующий вход предусилителя для компенсации КРП U_{CPD} , тем самым обеспечивается замкнутая цепь автоматической автокомпенсации измеряемой величины. Таким образом, измеритель непрерывно отслеживает изменение КРП между эталонным и измеряемым образцами по фазе сигнала. Типовое использование измерителей включает подачу выходного напряжения, равного КРП, на вход аналогового или цифрового регистратора и дальнейшего сбора, и обработки измерительных данных. Как правило, в качестве регистрирующего устройства используется персональный компьютер, оснащенный платами управления процессами сканирования, сбора и обработки измерительных данных, однако могут использоваться и простейшие аналоговые (самописец) или цифровые (*DataLogger*) регистраторы.

Работа измерителя КРП в режиме сканирования поверхности (сканирующий зонд Кельвина) позволяет визуализировать пространственное

распределение электростатического потенциала, определяемого по КРП относительно зондового образца. Разрешающая способность сканирующего зонда Кельвина в общем случае определяется геометрическими размерами чувствительного элемента измерительного преобразователя и может достигать уровня атомно-силовой микроскопии [14, 15].

Материалы

Исследования выполнены на опытных образцах ПКМ на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 12203-250, промышленно выпускаемом заводом «Полимир» ОАО «Нафтан». Данная марка ПЭВД характеризуется наиболее высоким индексом текучести расплава (25 г/10 мин), поэтому главным образом применяется для получения концентратов красителей, т.е. высоконаполненных полимерных систем. Для получения композитов в качестве наполнителей

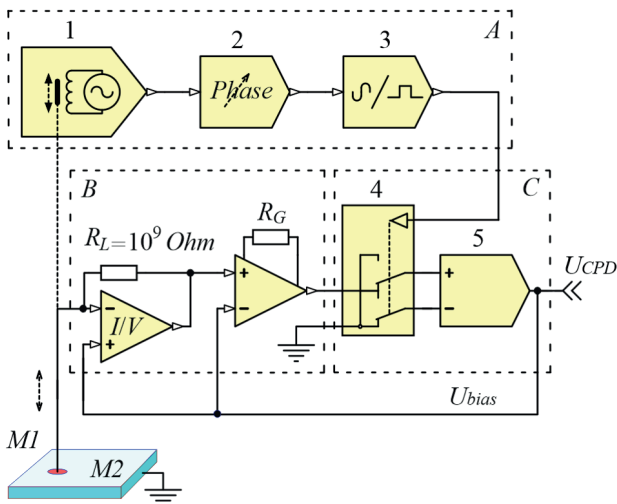


Рисунок 1 – Структурная схема измерителя контактной разности потенциалов: M_1 , M_2 – поверхности зонда и контролируемого образца соответственно; A – блок-схема модулятора (1 – вибратор, 2 – фазосдвигатель, 3 – формирователь сигнала); B – блок-схема предусилителя (преобразователь ток-напряжение, образованный операционным усилителем с высокоомным резистором R_L); C – блок-схема фазового детектора-интегратора (4 – электронный ключ, 5 – интегратор); U_{CPD} – сигнал контактной разности потенциалов; U_{bias} – напряжение компенсации [13]

Figure 1 – Structure diagram of contact potential difference probes: M_1 , M_2 – surfaces of the probe and sample respectively; A – flowchart of the modulator (1 – vibrator, 2 – phase shifter, 3 – convertor); B – flowchart of the preamplifier (current-voltage converter are formed by an operational amplifier with a high value resistor R_L); C – flowchart of the phase detector-integrator (Lock-In, 4 – analog switch, 5 – integrator); U_{CPD} – contact potential difference; U_{bias} – compensating voltage [13]

использованы углеродный наноматериал (УНМ), наночастицы диоксида кремния или алюминия. УНМ представляет собой продукт пиролиза углеродсодержащих газов в каталитическом кипящем слое, получаемый в лаборатории дисперсных систем Института тепло- и массообмена НАН Беларуси. Синтезируемый материал представляет сильно переплетенные между собой многостенные углеродные нанотрубки диаметром 10–20 нм (95 %) и примеси металлических частиц катализатора (до 5 %). Удельная поверхность УНМ, измеренная по методу BET составляет 113,5 м²/г. УНМ характеризуется высокой электропроводностью, поэтому может использоваться в качестве внутреннего антистатика высокоомных материалов. Наночастицы диоксида кремния и алюминия получены методом испарения с помощью

промышленного ускорителя электронов непрерывного действия в Институте теоретической и прикладной механики им. С.С. Христиановича СО РАН (г. Новосибирск). Диаметр наночастиц диоксида кремния 25 нм, удельная поверхность по методу BET – 100–120 м²/г; диаметр наночастиц алюминия – 90–110 нм.

Композиционные полимеры изготавливали методом смешения в растворе с воздействием ультразвукового поля. Данный метод в отличие от наиболее распространенного метода смешения в расплаве позволяет получать композиты с более равномерным распределением дисперсной фазы. Для этого в колбу со шлифом помещали навески гранулята ПЭВД и наполнителя, в качестве растворителя использовали толуол. Колбу помещали в ультразвуковую ванну *BANDELIN Sonorex super RK 100 Н* (мощность 80 Вт, рабочая частота 35 кГц), оснащенную нагревателем. С целью устранения газообразных потерь растворителя в шлиф колбы вставляли обратный холодильник. Растворение полимера проводили при температуре 70–80 °С в течение 1 ч, после чего раствор полимера с суспендированными в нем частицами наполнителя подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 мин. Удаление растворителя из образцов происходило при сушке в термостате при 40 °С в течение суток. В результате были получены композиционные образцы, содержащие одновременно несколько видов наномодификаторов – гибридный наполнитель (таблица 2).

Результаты и их обсуждение

Учитывая, что в процессе производства, транспортирования и хранения полимерных образцов возможна неконтролируемая статическая электризация, перед измерением проводилась предварительная подготовка образцов, включающая кондиционирование образцов в изопропиловом спирте в течении 14 ч и последующую нормализацию в лабораторных условиях в течение 6 ч.

Методика измерения включает следующее. После установки зонда над поверхностью измеряемого образца, закрепленного на заземленном предметном столике, производится отсчет и запоминание значения КРП U_{CPD} . Затем на участок поверхности под зондом воздействуют оптическим излучением. По достижении установившегося значения КРП источник оптического излучения отключается. Результат измерения сохраняется

Таблица 2 / Table 2

Условные обозначения и компонентный состав опытных образцов
Accepted designation and component composition of experimental samples

№ образца No. of sample	Компонентный состав Component composition
1	97 мас. % полиэтилена высокого давления (ПЭВД), 2 мас. % углеродного наноматериала (УНМ), 1 мас. % наноразмерный диоксид кремния (SiO ₂) 97 wt. % Low Density Polyethylene (PELD), 2 wt. % Carbon Nanomaterial (CNM), 1 wt. % Nano-sized Silica (SiO ₂)
2	94 мас. % ПЭВД, 4 мас. % УНМ, 2 мас. % SiO ₂ 94 wt. % PELD, 4 wt. % CNM, 2 wt. % SiO ₂
3	91 мас. % ПЭВД, 6 мас. % УНМ, 3 мас. % SiO ₂ 91 wt. % PELD, 6 wt. % CNM, 3 wt. % SiO ₂
4	97 мас. % ПЭВД, 2 мас. % УНМ, 1 мас. % наноразмерный алюминий (Al) 97 wt. % PELD, 2 wt. % CNM, 1 wt. % Nano-sized Aluminum (Al)
5	94 мас. % ПЭВД, 4 мас. % УНМ, 2 мас. % Al 94 wt. % PELD, 4 wt. % CNM, 2 wt. % Al
6	91 мас. % ПЭВД, 6 мас. % УНМ, 3 мас. % Al 91 wt. % PELD, 6 wt. % CNM, 3 wt. % Al
7 (контрольный / control)	100 мас. % ПЭВД 100 wt. % PELD
8 (дополнительный / additional)	Вторичный ПЭВД / Recycled PELD

в памяти управляющего контроллера сканирующей установки. Далее осуществляется вычисление поверхностной фото-ЭДС (U_{SPV}) как разности значений КРП до и после оптического воздействия. При этом регистрируемый сигнал позволяет получить информацию не только о значении, но и о знаке потенциала.

Обработка измерительных данных включает построение визуализированных двух- или трехмерных карт пространственного распределения КРП (электростатического потенциала) и поверхностной фото-ЭДС и последующую статистическую обработку, включающую построения гистограмм распределения, определения центра (математическое ожидание) и полуширины гистограммы распределения.

Из результатов картирования пространственного распределения электростатического потенциала композиционных полимеров (рисунок 2) и статистической обработки гистограмм распре-

деления (таблица 3) видно, что композиты № 1–3 (рисунок 2а–с), содержащие УНМ и наночастицы диоксида кремния, имеют более сглаженный градиент распределения от экстремумов относительных значений электростатического потенциала по сравнению с группой композитов № 4–6, содержащих УНМ и наночастицы алюминия (рисунок 2д–ф). Наиболее однородное распределение в диапазоне относительных значений от –50 до –20 мВ (рисунок 2б) и от –80 до –56 мВ (рисунок 2д), а также минимальные значения центров распределения –22 и –56 мВ имеют образцы № 2 и 4 соответственно. Максимальные значения электростатического потенциала 70 и 180 мВ зарегистрированы у образцов № 3 и 6 соответственно. Последние характеризуются максимальным введением в полимерную матрицу наночастиц диоксида кремния или алюминия. В случае образца № 3 центры распределения по основной площади и области с максимумом

составили 24 и 50 мВ соответственно, а для образца № 6 – 158 и 60 мВ. Локальные экстремумы могут характеризовать области скопления дефектов, причем с характерными размерами последних вплоть до единиц нанометров. Однако, как отмечалось ранее, в измерениях

электростатического потенциала диэлектрика участвует как поверхность, так и его объем. Поэтому определение типа и глубины залегания дефекта является крайне затруднительным при отсутствии априорной информации о природе заряда.

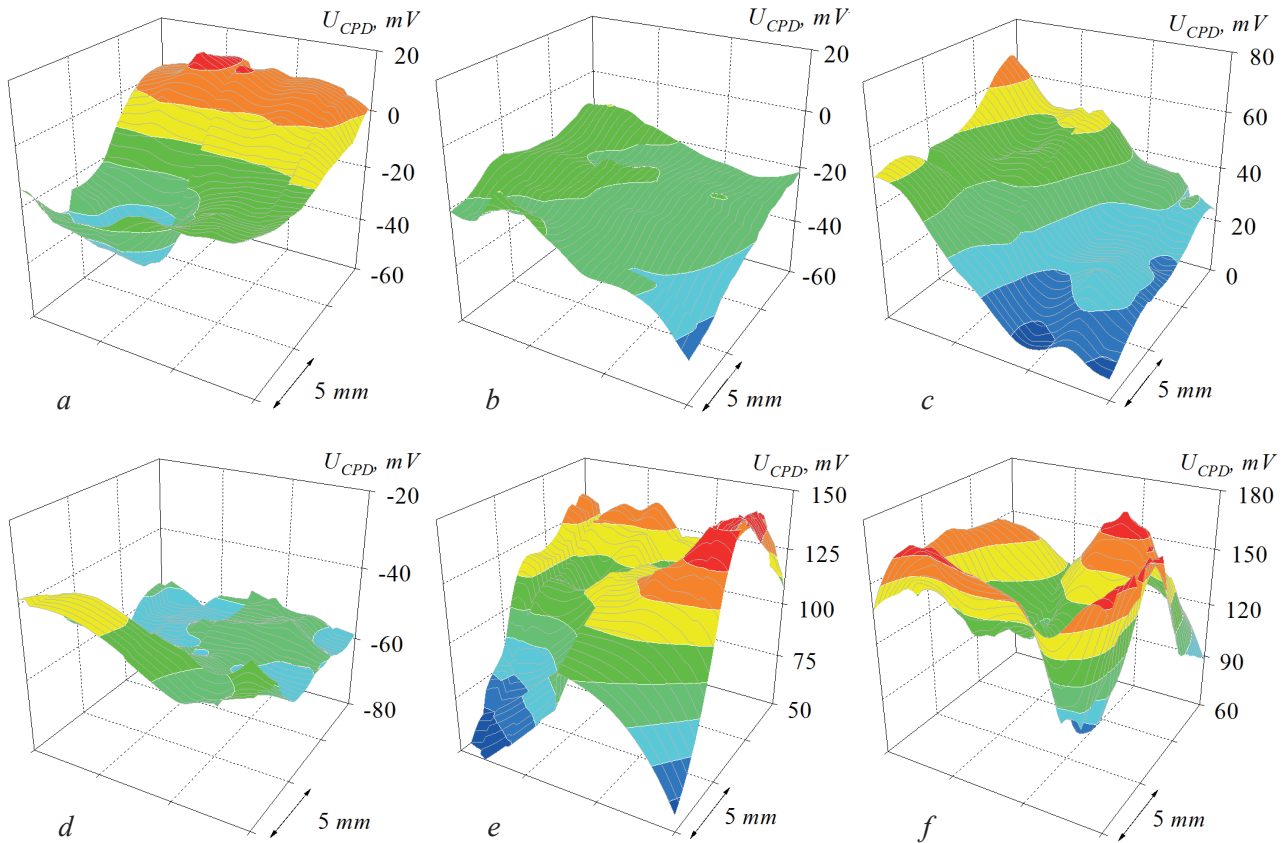


Рисунок 2 – Электропотенциальные изображения экспериментальных образцов: *a–f* соответствует образцам № 1–6
Figure 2 – Electric potential images of the experimental samples: *a–f* are samples No. 1–6 respectively

Таблица 3 / Table 3

Статистическая обработка результатов измерения электростатического потенциала
Statistics of measurement results of electrostatic potential

№ образца No. of sample	Математическое ожидание электростатического потенциала U_{CPD} , мВ Mathematical expectation of the electrostatic potential U_{CPD} , mV		Полуширина гистограммы распределения электростатического потенциала ΔU_{CPD} , мВ Half-width histogram of the electrostatic potential distribution ΔU_{CPD} , mV	
	Основная площадь Main area	Локальный экстремум Local extremum	Основная площадь Main area	Локальный экстремум Local extremum
	1	8	-40	14
2	-22	-50	6	1
3	24	50	15	12
4	-56	-39	7	1
5	125	150	11	5
6	158	60	30	6
7	0	-240	10	2
8	48	348	10	12

Основным наблюдаемым эффектом при картировании поверхностной фото-ЭДС (рисунок 3) является мозаичный характер распределения положительных и отрицательных потенциалов. При этом, как следует из результатов статистической обработки (таблица 4), образцы № 4 и 5 (рисунок 3*d, e*), содержащие в относительно умеренной концентрации наночастицы алюминия, имеют нейтральный суммарный потенциал.

У образцов № 1 и 2 (рисунок 3*a, b*), содержащих наночастицы диоксида кремния, оптическое воздействие вызывает сдвиг потенциала в сторону положительных значений, а у образцов № 3 и 6 (рисунок 3*c, f*), характеризующихся максимальной концентрацией наполнителей, – в сторону отрицательных. В общем случае интегральное значение фото-ЭДС тем выше, чем выше концентрация наполнителя.

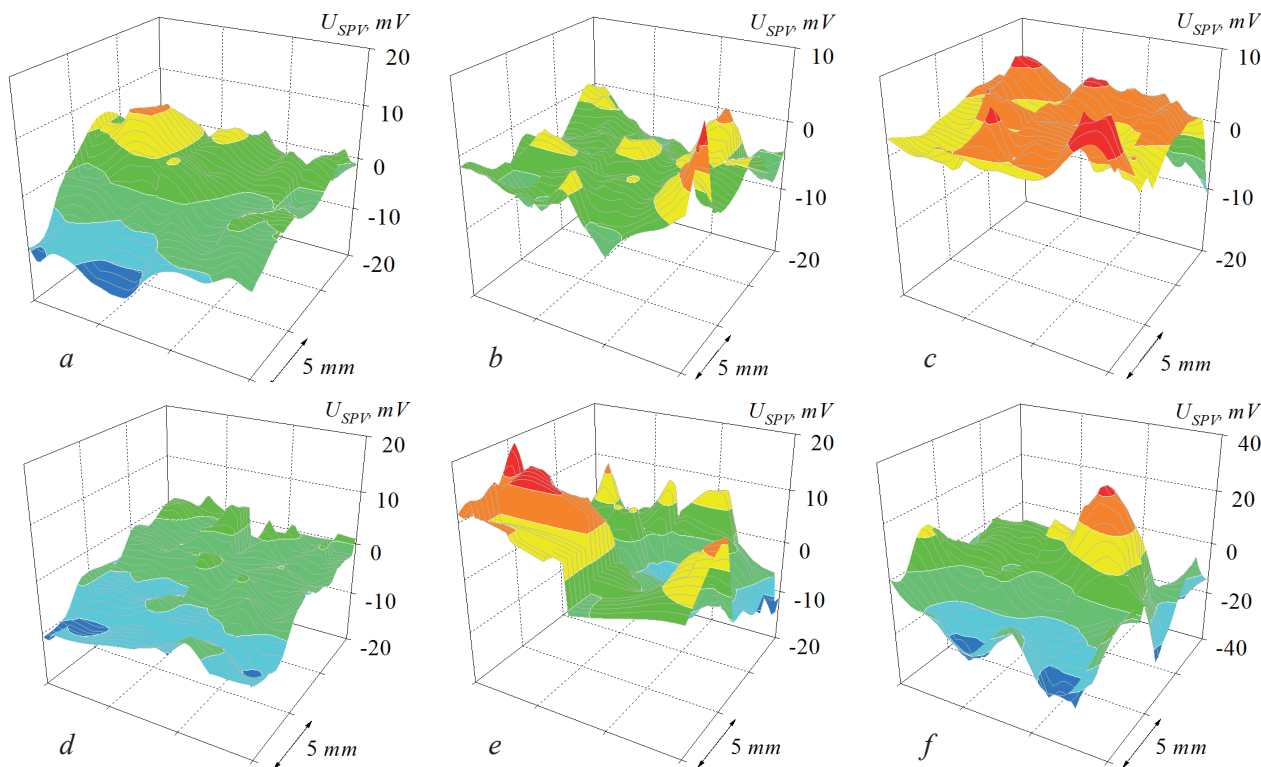


Рисунок 3 – Карты распределения поверхностной фото-ЭДС экспериментальных образцов: *a–f* соответствует образцам № 1–6

Figure 3 – Maps of the surface photovoltage of experimental samples: *a–f* are samples No. 1–6 respectively

Таблица 4 / Table 4

Статистическая обработка результатов измерения поверхностной фото-ЭДС
Statistics of measurement results of surface photovoltage

№ образца No. of sample	Математическое ожидание поверхностной фото-ЭДС U_{SPV} , мВ Mathematical expectation of the surface photovoltage U_{SPV} , mV		Полуширина гистограммы распределения поверхностной фото-ЭДС ΔU_{SPV} , мВ Half-width histogram of the surface photovoltage distribution ΔU_{SPV} , mV	
	Основная площадь Main area	Локальный экстремум Local extremum	Основная площадь Main area	Локальный экстремум Local extremum
	1	-1	-15	9
2	-3	8	4	4
3	3	-10	6	6
4	0	-8	1	5
5	0	20	13	2
6	9	25	36	13
7	-1	-60; 80	8	5; 2
8	0	-70; 104	12	8; 2

Фотоэлектрическую однородность характеризует не только численное значение поверхностной фото-ЭДС, но в значительной степени ее относительные изменения по поверхности. Идентично анализу электропотенциального профиля наиболее однородное распределение фото-ЭДС имеют образцы композитов № 1–3, наполненные наночастицами диоксида кремния (рисунок 3а–с). Из группы композитов, содержащих в качестве наполнителя алюминий, наиболее однородное распределение поверхностной фото-ЭДС имеет образец № 4 (рисунок 3d). Увеличение значений поверхностной фото-ЭДС в отдельных областях свидетельствует о большой плотности заполнения поверхностных состояний, связанными, по всей видимости, с дефектами поверхностного слоя, непосредственно участвующего в оптическом зондировании. Учитывая последнее, обращает на себя внимание то, что в ряде случаев экстремумы поверхностной фото-ЭДС и электростатического потенциала расположены в одной

локальной области и имеют одну полярность, как, например, в случае образцов № 1 и 6 (рисунки 2 и 3), в других случаях полярность противоположна, например в случае образца № 4. Учитывая, что при оптическом зондировании стимулируются непосредственно электроны поверхностного слоя, данные характеристики могут быть использованы для разделения дефектов в объеме материала и поверхностном слое.

На рисунке 4 представлены результаты исследования контрольного образца 7, выполненного из ПЭВД. Из визуализированной карты (рисунок 4а) и гистограммы (рисунок 4b) распределения электростатических потенциалов видно, что практически по всей площади образца распределение однородно в пределах относительных значений от -8 до $+2$ мВ и центром распределения -4 мВ. В центральной части образца выявлен максимум с относительным значением электростатического потенциала -300 мВ. Также локальные максимумы в центральной части об-

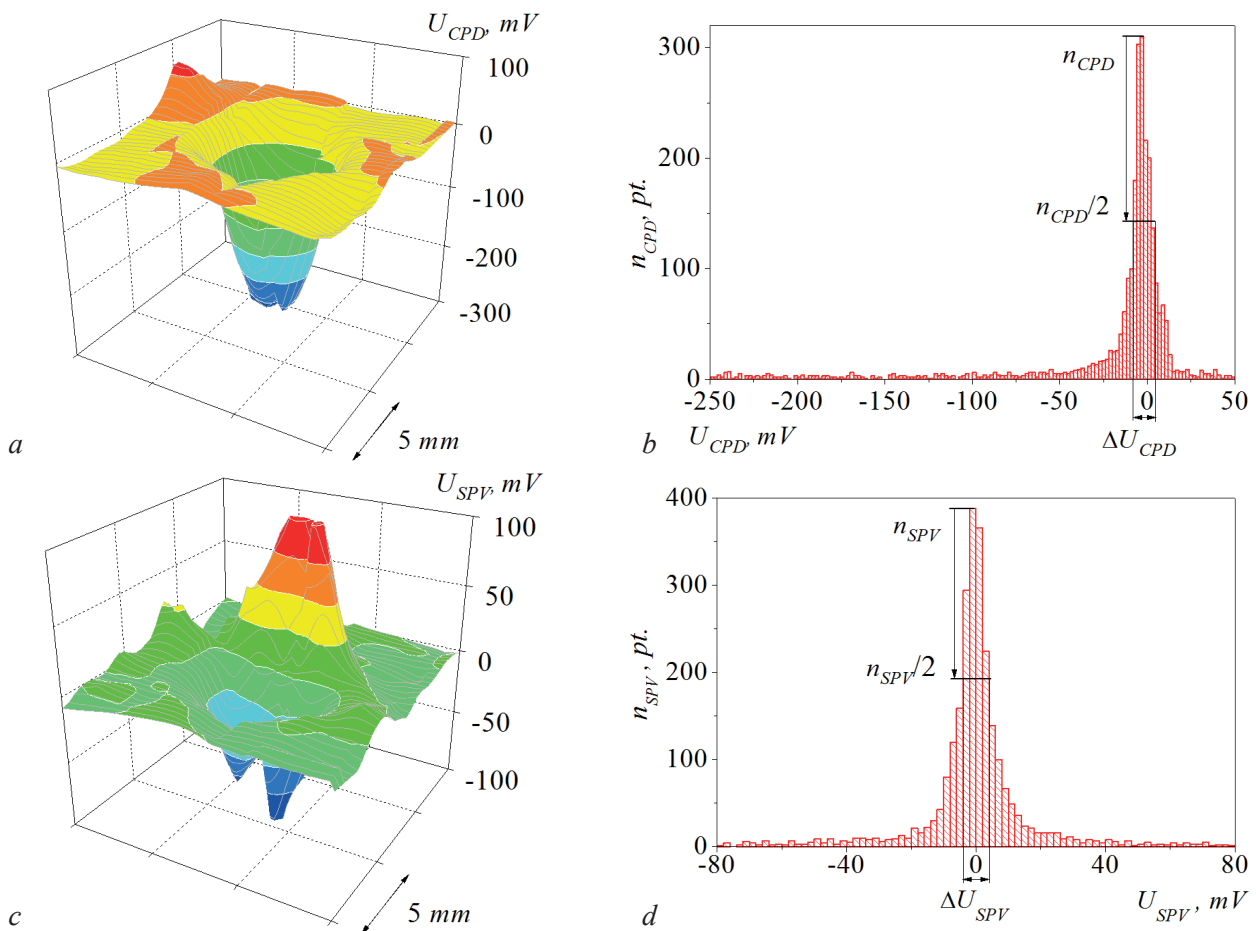


Рисунок 4 – Карты и гистограммы пространственного распределения электростатического потенциала U_{CPD} , (a, b) и поверхностной фото-ЭДС U_{SPV} (c, d) по площади образца № 7 (полиэтилен высокого давления)

Figure 4 – Maps and histograms of the electrostatic potential U_{CPD} (a, b) and surface photovoltage U_{SPV} (c, d) distribution over the area of sample No. 7 (Low-Density Polyethylene)

разца выявлены на карте распределения поверхностной фото-ЭДС (рисунок 4b), однако в этом случае максимумы имеют как отрицательное (–60 мВ), так и положительное (80 мВ) значения. Из гистограммы (рисунок 4с) видно, что фото-ЭДС распределена по основной площади образца также однородно в пределах от –3 до 3 мВ, математическое ожидание при этом составило 0. Наличие некомпенсированного объемного заряда хорошо объясняется с точки зрения пьезоэлектрического эффекта, который мог быть вызван давлением, создаваемым вакуумным прижимом, фиксирующим образец на предметном столике. Результаты сканирования контрольного образца № 7 без использо-

вания вакуумного прижима показали практически однородные распределения как электростатического потенциала, так и поверхностной фото-ЭДС, без наличия каких-либо «артефактов».

На образцах композиционных полимеров подобный эффект не наблюдался. Поэтому были проведены дополнительно измерения на матричном вторичном ПЭВД (образец № 8). Результаты измерений (рисунок 5) демонстрируют эффекты и характер распределения электростатического потенциала и поверхностной фото-ЭДС, аналогичные распределениям на образце матричного ПЭВД (№ 7, рисунок 4), за исключением численных значений и полярности экстремума (таблицы 3).

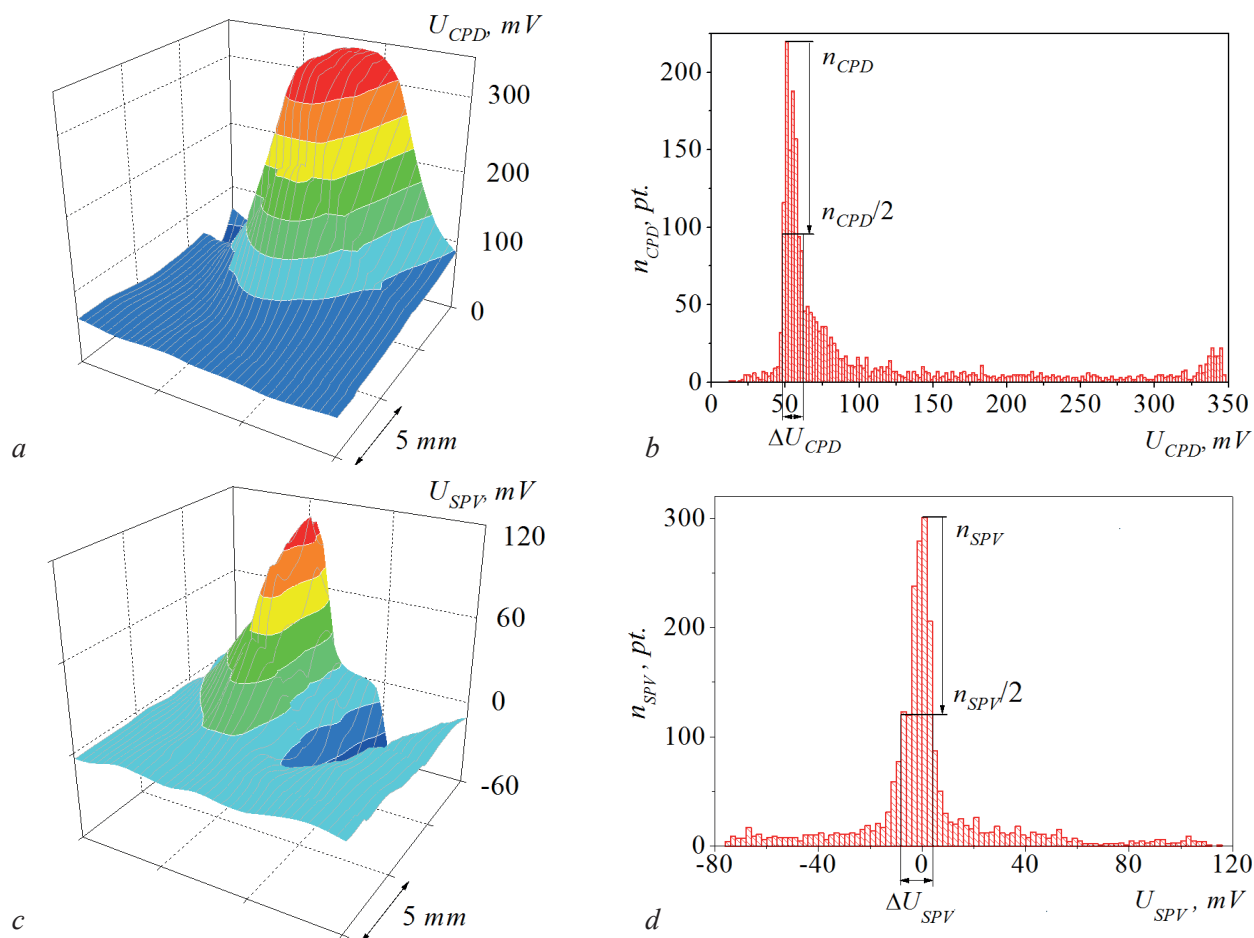


Рисунок 5 – Карты и гистограммы пространственного распределения электростатического потенциала U_{CPD} (a, b) и поверхностной фото-ЭДС U_{SPV} (c, d) по площади образца № 8 (вторичный полиэтилен высокого давления)

Figure 5 – Maps and histograms of the electrostatic potential U_{CPD} (a, b) and surface photovoltage U_{SPV} (c, d) distribution over the area of sample No. 8 (Recycled Low-Density Polyethylene)

С точки зрения контроля гомогенности свойств диэлектрических материалов и объектов наблюдаемый эффект следует рассматривать как нежелательный, поскольку приводит к перераспределению зарядов и смешиванию дефектной и бездефектной структур материала. С другой стороны,

отклик электростатического потенциала, а также фото-ЭДС на изменение внутренних напряжений может характеризовать и пьезоэлектрические свойства диэлектрических материалов, что на практике представляет высокий самостоятельный интерес.

Заключение

Применительно к матричным полимерам сканирующий зонд Кельвина в совокупности с зондирующим воздействием оптическим излучением позволяет обнаруживать пьезоэлектрический эффект, что может быть использовано в качестве основы для разработки и создания новых методов и методик исследования деформаций, внутренних напряжений и других механических свойств полимерных материалов.

Анализ карт пространственного распределения электростатического потенциала и поверхностной фото-ЭДС показал, что относительные значения и однородность распределения зависят от компонентного состава и концентрации наполнителя измеряемых образцов. Количественная характеристика однородности электрофизических и фотоэлектрических свойств полимерных композитов может быть получена на основе построения и обработки гистограмм распределения электростатического потенциала и поверхностной фото-ЭДС.

Увеличение значений поверхностной фото-ЭДС в отдельных областях свидетельствует о большой плотности заполнения поверхностных состояний, связанных, по всей видимости, с дефектами в поверхностном слое, участвующем в оптическом зондировании. Поэтому использование дополнительного оптического воздействия, по всей вероятности, позволяет не только определять и визуализировать распределение поверхностной фото-ЭДС, но и разделять неоднородности свойств объема материала и его поверхности.

Список использованных источников

1. *Subrahmanyam, A.* The Kelvin Probe for Surface Engineering: Fundamentals and Design / A. Subrahmanyam, S. Kumar. – USA : CRC Press, 2010. – 200 p.
2. *Zharkikh, Yu.S.* Mechanic-electrical transformations in the Kelvin method / Yu.S. Zharkikh, S.V. Lysochenko // Applied Surface Science. 2017. – Vol. 400. – P. 71–76.
3. Kelvin probe force microscopy and its application / W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, S. Lee // Surface Science Reports. – 2011. – Vol. 66. – P. 1–27.
doi: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001
4. *Noras, M.A.* Charge detection methods for dielectrics – Overview / M.A. Noras // Trek Application Note. – 2003. – No. 3005. – P. 1–13.
5. Scanning electric potential microscopy imaging of polymers: electrical charge distribution in dielectrics /

A. Galembeck, C.A.R. Costa, M.C.V.M. da Silva, E.F. Souza, F. Galembeck // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 4845–4851.

doi: 10.1016 / S0032-3861 (00) 00921-6

6. The mosaic of Surface Charge in Contact Electrification / H.T. Baytekin, A.Z. Patashinski, M. Branicki, B. Baytekin, S. Soh, B.A. Grzybowski // Science. – 2011. – Vol. 333. – P. 308–312.

doi: 10.1126 / science.1201512

7. Влияние высокодисперсного наполнителя на адгезионные и фрикционные свойства сополимера этилена с винилацетатом / А.И. Свириденко, А.Л. Жарин, А.В. Кравцевич, А.К. Тявловский // Трение и износ. – 2014. – Т. 35, № 4. – С. 401–410.

8. *Ebrahimi, G.* Investigation on corrosion protection mechanism of polyaniline nanoparticles doped with phosphoric acid by scanning Kelvin probe and other electrochemical methods / G. Ebrahimi, F. Rezaei, J. Neshati // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – P. 1–10.

doi: 10.1016/j.jtice.2016.11.007

9. *Schroder, D.* Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications / D. Schroder // Measurement Science & Technology. – 2001. – Vol. 3. – No. 12. – P. R16–R31.

10. *Davies, D.K.* Charge generation of dielectric surfaces / D.K. Davies // Journal of Physics. D: Applied Physics. – 1969. – No. 2. – P. 1533–1537.

doi: 10.1088/0022-3727/2/11/307

11. *Vorobey, R.I.* Controlling the characteristics of photovoltaic cell based on their own semiconductors / R.I. Vorobey, [at al.] // Przegląd Elektrotechniczny. – 2015. – No. 8. – P. 81–85.

doi: 10.15199/48.2016.08.52

12. *Zisman, W.A.* A new method of measuring contact potential differences in metals / W. A. Zisman // Review of Scientific Instruments. – 1932. – No. 3. – P. 367–370.

doi: 10.1063/1.1748947

13. *Пантелеев, К.В.* Построение измерителей контактной разности потенциалов / К.В. Пантелеев, В.А. Микитевич, А.Л. Жарин // Приборы и методы измерений. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 7–15.

doi: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-7-15

14. *Wicinski, M.* Lateral resolution in scanning Kelvin probe microscopy / M. Wicinski, W. Burgstaller, A.W. Hassel // Corrosion Science. – 2016. – Vol. 104. – P. 1–8. **doi:** 10.1016/j.corsci.2015.09.008

15. Multitip scanning bio-Kelvin probe / I.D. Baikie, P.J.S. Smith, D.M. Porterfield, P.J. Estrup // Review of Scientific Instruments. – 1999. – Iss. 70.

doi: 10.1063/1.1149678

References

1. Subrahmanyam A., Kumar S. The Kelvin Probe for Surface Engineering: Fundamentals and Design. USA, CRC Press, 2010, 200 p.

2. Zharkikh Yu.S., Lysochenko S.V. Mechanic-electrical transformations in the Kelvin method. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 400, pp. 71–76.
3. Melitz W., Shen J., Kummel A.C., Lee S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 2011, vol. 66, pp. 1–27. **doi**: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001
4. Noras M.A. Charge detection methods for dielectrics – Overview. *Trek Application Note*, 2003, no. 3005, pp. 1–13.
5. Galembeck A., Costa C.A.R., Silva M.C.V.M., Souza E.F., Galembeck F. Scanning electric potential microscopy imaging of polymers: electrical charge distribution in dielectrics. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 4845–4851. **doi**: 10.1016/S0032-3861(00)00921-6
6. Baytekin H.T., Patashinski A.Z., Branicki M., Baytekin B., Soh S., Grzybowski B.A. The mosaic of Surface Charge in Contact Electrification. *Science*, 2011, vol. 333, pp. 308–312. **doi**: 10.1126/science.1201512
7. Sviridenok A.I., Krautsevich A.U., Zharin A.L., Tyavlovsky A.K. The effect of high-dispersion fillers on adhesive and frictional properties of Ethylene-Vinyl Acetate copolymer. *Journal of Friction and Wear*, 2014, iss. 35, no. 4, pp. 255–262.
8. Ebrahimi G., Rezaei F., Neshati J. Investigation on corrosion protection mechanism of polyaniline nanoparticles doped with phosphoric acid by scanning Kelvin probe and other electrochemical methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, pp. 1–10. **doi**: 10.1016/j.jtice.2016.11.007
9. Schroder D. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. *Measurement Science & Technology*, 2001, vol. 3, no. 12, pp. R16–R31.
10. Davies D.K. Charge generation of dielectric surfaces. *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 1969, no. 2, pp. 1533–1537. **doi**: 10.1088/0022-3727/2/11/307
11. Vorobey R.I. Gusev O.K. Tyavlovsky A.K., Svistun A.I., Shadurskaja L., Yarzhembiyskaja N., Kerczynski K. Controlling the characteristics of photovoltaic cell based on their own semiconductors. *Przegląd Elektrotechniczny*, 2015, no. 8, pp. 81–85. **doi**: 10.15199/48.2016.08.52
12. Zisman W.A. A new method of measuring contact potential differences in metals. *Review of Scientific Instruments*, 1932, no. 3, pp. 367–370. **doi**: 10.1063/1.1748947
13. Pantsialeyeu K.U., Mikitsevich U.A., Zharin A.L. [Design of the contact potentials difference probes]. *Devices and Methods of Measurements*, 2016, no. 1, vol. 7, pp. 7–15 (in Russian). **doi** : 10.21122/2220-9506-2016-7-1-7-15
14. Wicinski M., Burgstaller W., Hassel A. W. Lateral resolution in scanning Kelvin probe microscopy. *Corrosion Science*, 2016, vol. 104, pp. 1–8. **doi**: 10.1016/j.corsci.2015.09.008
15. Baikie I.D., Smith P.J S., Porterfield D.M., Estrup P.J. Multitip scanning bio-Kelvin probe. *Review of Scientific Instruments*, 1999, iss. 70. **doi**: 10.1063/1.1149678