

Фундаментальный эффект «тушения» электретной разности потенциалов в диоксиде кремния SiO₂ и токовая модель поляризации электретов

НОВИКОВ Г.К., ФЕДЧИШИН В.В., КАКОРИН А.А.

Исследование электрически активных центров захвата (ЭАЦЗ) в диоксиде кремния SiO₂ в слюде, слюдосодержащих материалах и полимерах проводилось методом электретной поляриметрии в электрическом газовом коронном разряде (ЭГКР) и с помощью измерения спектров токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Представлены экспериментальные результаты исследования влияния радиационной и термической модификации на электретные свойства полимеров, слюд и диоксида кремния SiO₂. Экспериментально доказан фундаментальный эффект «тушения» электретной поляризации в слоях диоксида кремния, полученных в результате термоокисления кремния и высокотемпературного отжига монокристаллов слюды мусковит. Показано, что фундаментальный эффект «тушения» электретной разности потенциалов в диоксиде кремния SiO₂ является важнейшим подтверждением справедливости разработанной в [1] токовой модели поляризации электретов.

Ключевые слова: диоксид кремния SiO₂, слюда, электрически активные центры захвата, электреты, эффект «тушения» электретной поляризации, токовая модель электретной поляризации

Методы измерения спектров токов термостимулированной деполяризации (ТСД) и высоковольтной электретной поляриметрии U_3 ($j_{ЭГКР}$) могут использоваться для изучения физической природы электрически активных центров захвата (ЭАЦЗ) электронов и дырок в SiO₂, слюдосодержащих диэлектриках, кристаллах слюды и полимерах, для измерения подвижности электронов и дырок в кристаллах слюды [1].

В статье представлены результаты исследования механизмов накопления и электрической рекомбинации заряда в слюде (мусковит, флогопит), тонких слоях диоксида кремния SiO₂ и кабельных полимерах. Экспериментальные результаты исследования электретных свойств SiO₂ и слюд сравнивались с результатами исследования полимерных электретов. Для сравнения использовались неполярные и полярные электроизоляционные пленки полиэтилена высокой (ПЭВП) и низкой (ПЭНП) плотности, политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК) разной толщины h .

В [1] экспериментально проверялось выполнение закона Ома для электретной поляризации слюдяных и полимерных диэлектриков в ЭГКР:

$$U_3 = j_{ЭГКР} N_{ЭАЦЗ} \sigma_{ЭАЦЗ} h, \quad (1)$$

где U_3 — электретная разность потенциалов; $j_{ЭГКР}$ — плотность тока ЭГКР; $N_{ЭАЦЗ}$ и $\sigma_{ЭАЦЗ}$ — концентрация и сечение электрически активных цен-

тров захвата электронов и дырок; h — толщина поляризуемого диэлектрика.

Впервые полученное в [1] уравнение (1) удобно использовать для объяснения экспериментальных результатов исследования электретной поляризации органических и неорганических диэлектриков с использованием специального высоковольтного прибора — электретного поляриметра [1]. Образцы модифицировали действием излучения γCo^{60} , рентгеновского излучения барьерного разряда ЭГБР, термоокисления пластинок кремния Si в озоне O₃ и термоотжига слюд в воздухе при $T = 700^\circ\text{C}$.

Результаты исследования ЭАЦЗ модифицированных органических и неорганических диэлектриков (рис. 1 и 2) используются в электретной дозиметрии мягких ионизирующих излучений электрического газового разряда и для определения степе-

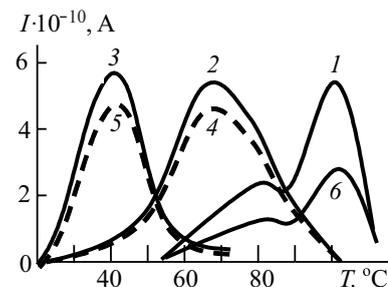


Рис. 1. Влияние дозы излучения ЭГБР (кривые 1, 2, 3) и γ -излучения Co^{60} (4, 5) на спектры токов ТСД электретов из пленки ПЭТФ, $h = 10$ мкм: 1 — до облучения; 2 — $t_{ЭГБР} = 1$ ч; 3 — $t_{ЭГБР} = 2$ ч; 4 — $D = 0,5$ Мрад; 5 — $D = 1$ Мрад; 6 — отжиг 1 ч при $T = 80^\circ\text{C}$ ПЭТФ, облученного 2 ч в ЭГБР

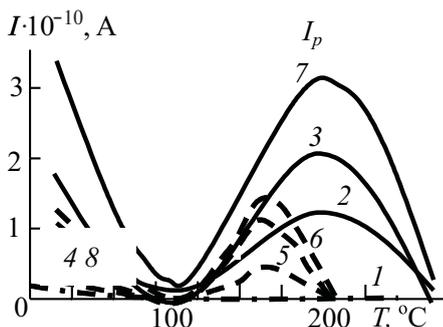


Рис. 2. Влияние дозы γ излучения Co^{60} на спектры токов ТСД электретов из слюды мусковит (1, 2, 3, 4), $h=40$ мкм и флогопит (5, 6, 7, 8), $h=40$ мкм: 1, 5 – $D=0,3$ Мрад; 2, 5 – $D=0,6$ Мрад; 3, 6 – $D=0,9$ Мрад; 4, 8 – до облучения отжиг 1 ч при $T=400^\circ C$

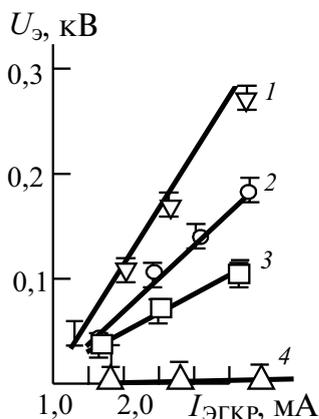


Рис. 3. Влияние длительности отжига (t при $T=400^\circ C$) на зависимость $U_3(I_{ЭГКР})$ мусковитовых коронозлектретов, $h=10$ мкм: 1 – до отжига; 2 – $t=5$ мин; 3 – $t=30$ мин; 4 – $t=60$ мин

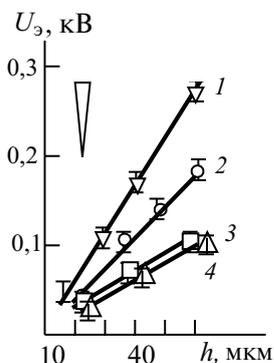


Рис. 4. Зависимость $U_3(h)$ ПЭТФ (1), ПК (2), ПЭНП (3), ПТФЭ (4) коронозлектретов, $E_{ЭГКР}=0,11$ кВ/мм (игла-плоскость, $\varphi=18^\circ$)

ни радиационной сшивки полиолефинов [1–4]. На рис. 3–5 представлены зависимости $U_3(U_{ЭГКР})$ и $U_3(I_{ЭГКР})$ для коронозлектретов из кристаллов слюды и пленок ПЭНП, ПТФЭ, ПЭТФ и ПК толщиной 10 мкм, поляризованных в системе электродов «игла–плоскость». Видно, что при отсутствии тока коронного разряда электретная поляризация отсутствует и зависимости $U_3(I_{ЭГКР})$ и $U_3(h)$ носят линейный характер. Экспериментальные результаты являются хорошим подтверждением формулы (1) при поляризации коронозлектретов. Из

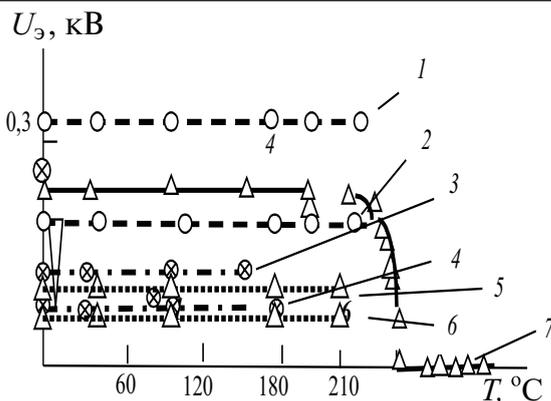


Рис. 5. Зависимости $U_3 = f(T)$ ($I_{ЭГКР}=1$ мА) коронозлектретов из пленки несшитого (1) и сшитого (2) ПЭТФ-1; несшитого (3) и сшитого (4) ПЭНП; несшитого (5) и сшитого (6) ПЭВП; кристалла слюды мусковит (7)

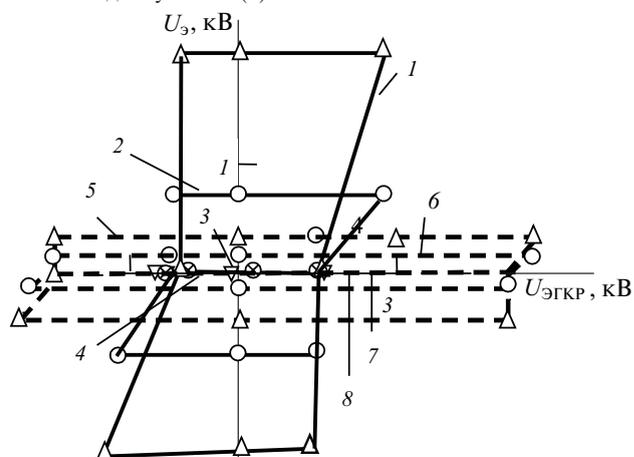


Рис. 6. Влияние длительности отжига (t при $T=400^\circ C$ и $T=700^\circ C$) на зависимость $U_3(U_{ЭГКР})$ облученных (γCo^{60} , $D=1$ Мрад) мусковитовых коронозлектретов, $h=10$ мкм: 1 – до отжига; 2 – $t=5$ мин; 3 – $t=60$ мин; 4 – $t=1$ ч, $T=700^\circ C$ – воздух, $P=0$ кгс/см²; 5 – до отжига; 6 – $t=5$ мин; 7 – $t=60$ мин; 8 – $t=1$ ч, $T=700^\circ C$ – трансформаторное масло

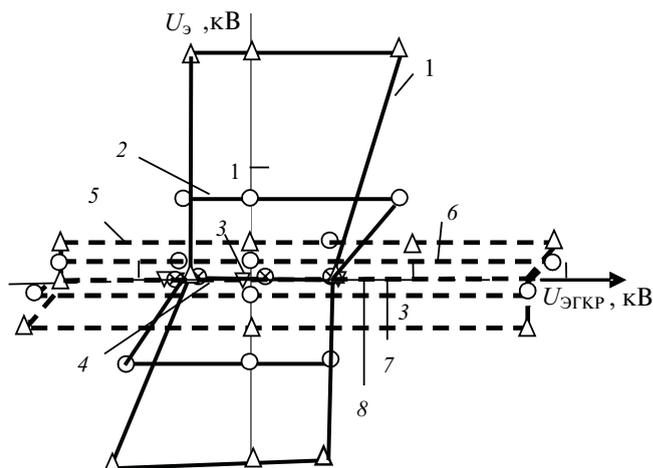


Рис. 7. Влияние длительного окисления Si (t при $T=700^\circ C$) в озоне на зависимость $U_3(U_{ЭГКР})$ коронозлектретов, $h=1$ мм

рис. 4 также следует, что соотношение между электретной поляризуемостью однослойных неполярных ПЭНП, ПТФЭ и полярных ПЭТФ и ПК соответствует пропорции 1:1:3:2, что подтверждает

предложенную ранее [1] схему электретной поляризации полярных и неполярных полимеров.

Эксперименты показывают, что после радиационной сшивки полимеров и высокотемпературного отжига слюды в них существенным образом уменьшается концентрация электрически активных центров захвата носителей заряда $N_{ЭАЦЗ}$ (рис. 5–7). Представленные экспериментальные результаты являются убедительным доказательством выполнения закона Ома (1) при поляризации органических и неорганических короноэлектретов.

Ранее в [1] экспериментально было показано, что процесс радиационного сшивания полимеров и термического отжига слюды всегда сопровождается значительным выделением воды. Вода выделяется за счет выхода радиационного водорода при радиационной сшивке полимеров и выделения кристаллического гидроксила при термическом разрушении K^+OH^- ионной кристаллической подрешетки слюд.

Экспериментами по исследованию влияния симметричной механической вытяжки на электретную поляризацию полярных и неполярных полимеров [1] показано, что ЭАЦЗ в полярных и неполярных полимерных диэлектриках имеют дипольную физическую природу.

При симметричной механической вытяжке полимера ЭАЦЗ уменьшает составляющую своего дипольного момента $\bar{\mu}_n$ в направлении нормали к поверхности диэлектрика, что определяет вероятность его возбуждения и сопровождается уменьшением вероятности захвата заряженной частицы в веществе электрета. Энергия возбуждения W полярного ЭАЦЗ пропорциональна квадрату скалярного произведения производной $\bar{\mu}$ по нормальной координате на электрический вектор \bar{E} :

$$W = K \int \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q} \bar{E} \right)^2 dn. \quad (2)$$

На рис. 8–10 приведены схематические представления электретной поляризации элементарных звеньев полимерных молекул ПТФЭ, ПЭТФ и ПК при облучении ионами униполярного положительного ЭГКР. При облучении траектория движения иона всегда направлена в сторону источника электрического поля (притягивающего диполя в структуре полимера). Согласно схеме рис. 7 при поляризации неполярных ПЭ и ПТФЭ положительные ионы ЭГКР вызывают электретную поляризацию за счет отрыва двух электронов только в двух некомпенсированных полярных связях, расположенных в позициях 1 и 2 на концах полимерного звена. При поляризации полярного ПЭТФ согласно схеме рис. 9,а молекулярное звено ПЭТФ в поло-

жительном ЭГКР теряет 6 электронов в позициях 1, 2, 3, 4, 5 и 6. При поляризации полярного ПК (рис. 9,б) в тех же условиях молекулярное звено ПК теряет 4 электрона в позициях 1, 2, 3, 4.

Согласно схемам на рис. 8 и 9 при одновременном измерении электретной поляризации в униполярном положительном ЭГКР ПЭ, ПЭТФ, ПК и ПЭТФ с использованием высоковольтного электретного поляриметра [1] следует получить для образцов одной толщины соотношение поляризуемостей $U_{ЭПЭ}:U_{ЭПТФЭ}:U_{ЭПЭТФ}:U_{ЭПЭТФ}=1:1:2:3$, что точно соответствует полученным экспериментальным результатам (рис. 4) и подтверждает вывод о полярной физической природе ЭАЦЗ.

Экспериментально показано, что в результате термического отжига слюд [1] имеет место обратимое и необратимое «тушение» их электретной поляризации. При нагревании образцов мусковитовых и флогопитовых слюд до температуры $T=400^\circ\text{C}$ (в течение 1 ч) электретная поляризация U_3 и радиационно-чувствительный максимум тока I_p в спектре ТСД обратимо уменьшаются до нулевого значения.

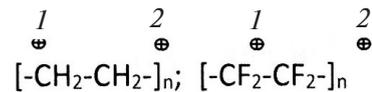


Рис. 8. Схематическое представление электретной поляризации элементарных звеньев неполярных ПЭ и ПТФЭ в униполярном ЭГКР

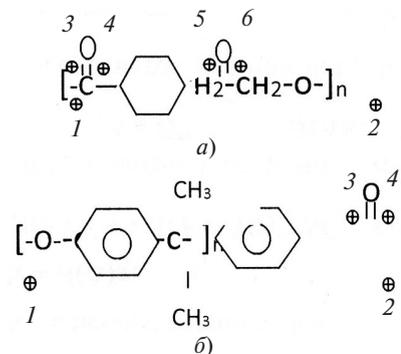


Рис. 9. Схематическое представление электретной поляризации элементарного звена полярного ПЭТФ (а) и ПК (б) в униполярном ЭГКР

При последующем облучении таких образцов определенной дозой D жесткого ионизирующего излучения γCo^{60} ($E=1,25$ МэВ) их электретная поляризация U_3 и высота максимума тока ТСД I_p обратимо увеличиваются пропорционально поглощенной дозе γ -излучения D . Этот полученный авторами впервые экспериментальный результат предложено использовать в дозиметрии жесткого ионизирующего излучения γCo^{60} и для определения геологического возраста слюдосодержащих горных пород [1].

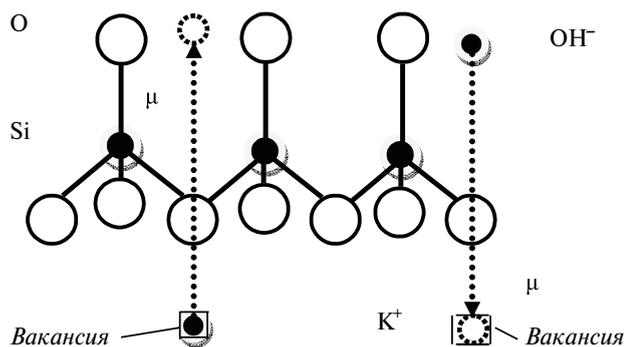


Рис. 10. Модель ЭАЦЗ в виде вакансионных дефектов K^+OH^- ионной кристаллической подрешётки слюды мусковит

При высокотемпературном вакуумном отжиге слюд – ($T > 700^\circ C$) происходит необратимое «тушение» их электретной поляризуемости. В результате высокотемпературного вакуумного отжига при $T > 700^\circ C$ ионная кристаллическая подрешетка слюды необратимо разрушается [1] (слюда необратимо преобразуется в тончайшие слои диоксида кремния SiO_2 , сформированные неполярными кремний-кислородными тетраэдрами) (рис. 10).

В большинстве научных публикаций, посвященных электретному эффекту, справедливым считается утверждение, что все без исключения диэлектрические материалы могут становиться электретами [2–11]. В [1, 9] показано, что искажающее неконтролируемое накопление объемного заряда в блокирующих диэлектрических прокладках ТСД спектрометров необходимо учитывать при интерпретации спектров токов термостимулированной деполяризации ТСД органических и неорганических диэлектриков.

Экспериментально установлено [9], что неполярные (очищенные от ЭАЦЗ, не способные к захвату электронов и дырок) тончайшие слои диоксида кремния SiO_2 , полученные в результате окисления кристаллического кремния или высокотемпературного вакуумного отжига слюды мусковит, не накапливают объемный заряд, не способны быть электретами. Слои SiO_2 могут эффективно использоваться в ТСД спектроскопии органических и неорганических электретов в качестве неполярного, неискажающего блокирующего слоя измерительных электродов ТСД спектрометра.

Таким образом, из экспериментов по радиационной и термической модификации свойств электретов можно сделать следующие выводы о процессе поляризации и физической природе ЭАЦЗ в полимерах, кристаллах слюды и диоксиде кремния SiO_2 :

для слоев диоксида кремния SiO_2 , формируемых при окислении кристаллов кремния и отжиге

кристаллов слюды, наблюдается фундаментальный эффект «тушения» электретной поляризации, выполняется закон Ома и справедлива токовая модель поляризации электретов в электрическом газовом разряде;

в кристаллах слюды (мусковит и флогопит) при электретной поляризации ЭАЦЗ являются радиационные вакансионные дефекты K^+OH^- ионной кристаллической подрешетки кристаллов слюды;

в диоксиде кремния SiO_2 , полученном в результате окисления кристаллического кремния или при вакуумном высокотемпературном отжиге ($T > 700^\circ C$) слюды мусковит, отсутствуют ЭАЦЗ, что сопровождается фундаментальным эффектом «тушения» электретной поляризации SiO_2 ;

фундаментальный эффект «тушения» электретной поляризации в диоксиде кремния SiO_2 может быть использован в ТСД спектроскопии и высоковольтной электретной поляриметрии органических и неорганических диэлектриков в целях электрического блокирования измерительных электродов ТСД спектрометра и электретного поляриметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новиков Г.К., Потапов В.В., Суслов К.В., Федчишин В.В. Основы электротехнологии (электросинтез озона, плазменная модификация полимерных кабельных диэлектриков). – Иркутск: Изд-во Иркутского национального исследовательского технического университета, 2017, 208 с.
- Электреты/Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983, 487 с.
- Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982, 320 с.
- Ушаков В.Я. Изоляция установок высокого напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1994, 496 с.
- Губкин А.Н. Электреты. М.: Наука, 1978, 192 с.
- Мяздриков О.А., Манойлов В.Е. Электреты. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1962, 100 с.
- Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976, 224 с.
- Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991, 224 с.
- Пат. 2624601 (РФ). Способ измерения степени сшивки полиэтилена низкой и высокой плотности (варианты) и устройство для его осуществления/Г.К. Новиков, В.В. Федчишин, В.В. Потапов, К.В. Суслов, А.И. Смирнов, В.В. Новиков, О.Е. Пушко. – БИ, 2017, № 19.
- Пшелко Н.С., Водокайло Е.Г., Доронин В.А. Получение электретов на основе диоксида кремния: Сб. «Диэлектрики-2017». Материалы XIV Международ. конф. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017, т. 2, с. 164–165.
- Гороховатский Ю.А., Галиханов М.Ф., Игнатьев Д.А. Корунина Е.А., Сотова Ю.И., Темнов Д.Э. Природа электретного состояния в композитных пленках полиактида с нанодисперсным наполнителем аэросил: Сб. «Диэлектрики-2017». Материалы XIV Международ. конф. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017, т. 2, с. 155–157.

Авторы: **Новиков Геннадий Кириллович** окончил физический факультет Иркутского государственного университета (ИрГУ). Кандидатскую диссертацию «Электретный эффект и электрическая релаксация в полимерах и слюде» защитил в 1995 г. Доцент кафедры «Электроснабжение и электротехника» Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ).

Федчишин Вадим Валентинович окончил в 1985 г. энергетический факультет Иркутского государст-

венного технического университета (ИрГТУ). В 1996 г. защитил кандидатскую диссертацию «Повышение взрывобезопасности пылесистем с молотковыми мельницами в результате стендовых и промышленных исследований». Директор института энергетики ИРНИТУ.

Какорин Андрей Алексеевич окончил ИРНИТУ, защитил диссертацию магистра в 2016 г. Директор технического департамента ОАО «Иркутск-кабель».

Elektrichestvo, 2018, No. 12, pp. 47–51

DOI:10.24160/0013-5380-2018-12-47-51

The Fundamental Effect of Extinguishing the Electret Difference of Potentials in Silicon Dioxide SiO₂ and the Electret Polarization Current Model

NOVIKOV Gennadii K. (*Irkutsk National Research Technical University – IrNRTU, Irkutsk, Russia*) – Associate Professor, Cand. Sci. (Eng.)

FEDCHISHIN Vadim V. (*IrNRTU, Irkutsk, Russia*) – Director of the Institute of Energy, Cand. Sci. (Eng.)

KAKORIN Andrey A. (*JSC «Irkutskkabel», Irkutsk, Russia*) – Director of the Technical Department

Electrically active trapping centers (EATC) containe dinsiclon dioxide SiO₂ inmica, in mica containing materials, and in polymers were investigated using the method of electret polarimetry in electrical gas corona discharge (EGCD) and by measuring the spectra of thermally stimulated depolarization (TSD) currents. The article presents the experimental results from studying the effect of radiation and thermal modification on the electret properties of polymers, micas, and silicon dioxide SiO₂. It is experimental lydemonstrated thatthere existsa fundamental effect of extinguishing electret polarization in silicon dioxide layers obtained as a result of silicon thermal oxidation and high-temperature annealing of muscovite mica monocrystals. It is shown that the fundamental effect of extinguishing electret difference of potentials in silicon dioxide SiO₂ is the most important fact confirming the validity of the electret polarization model developed in [1].

Key words: *silicon dioxide SiO₂, mica, electrically active trapping centers, electrets, electret polarization extinguishing effect, electret polarization current model*

REFERENCES

1. Novikov G.K., Potapov V.V., Suslov K.V., Fedchishin V.V. *Osnovy elektrotekhnologii (eektrosintez ozona, plazmennaya modifikatsiya polimernykh kabel'nykh dielektrikov)* (Fundamentals of Electrical Technology (Electrical Synthesis of Ozone, Plasma Modification of Polymeric Cable Dielectrics). Irkutsk, Publ. of the Irkutsk National Research Technical University, 2017, 208 p.
2. *Elektrety/Pod red. G. Sesslera* (Electrets/Edit. by G. Sessler). Moscow, Publ. Mir, 1983, 487 p.
3. Tareyev B.M. *Fizika dielektricheskikh materialov* (Physics of dielectric materials). Moscow, Energoizdat, 1982, 320 p.
4. Ushakov V.Ya. *Izolyatsiya ustanovok vysokogo napryazheniya* (Insulation of High-Voltage Installations). Moscow, Energoatomizdat, 1994, 496 p.
5. Gubkin A.N. *Elektrety* (Electrets). Moscow, Nauka, 1978, 192 p.
6. Myazdrikov O.A., Manoilov V.Ye. *Elektrety* (Electrets). Moscow; Leningrad, Gosenergoizdat, 1962, 100 p.
7. Lushcheikin G.A. *Pjlimernye elektrety* (Polymeric electrets). Moscow, Khimiya, 1976, 224 p.
8. Gorokhovatskii Yu.A., Bordovskii G.A. *Teramoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomnykh poluprovodnikov i dielektrikov*

(Thermoactivation Current Spectroscopy of High-Resistance Semiconductors and Dielectrics). Moscow, Nauka, 1991, 224 p.

9. **Pat. RF No. 2624601.** *Sposob izmereniya stepeni sshivki polietilena nizkoi i vysokoi plotnosti (varianty) i ustroistvo dlya yego osushchestvleniya* (A method for measuring low- and high-density polyethylene cross-linking degree (versions) and a device for embodying it.)/G.K. Novikov, V.V. Fedchishin, V.V. Potapov, K.V. Suslov, A.I. Smirnov, V.V. Novikov, O.Ye. Pushko. Bulletin of inventions, 2017, No. 19.

10. **Pshchelko N.S., Vodokailo Ye.G., Doronin V.A.** *Sb. «Dielektriki-2017». Materialy XIV Mezhdunarod. konf. – in Russ.* (Collection «Dielectrics – 2017». Proc. of XIV Intern. conf.). St. Petersburg, Publ. of the RGPU named A.I. Gertsena, 2017, vol. 2, pp. 164–165.

11. **Gorokhovatskii Yu.A., Galikhanov M.F., Ignat'yev D.A., Korunina Ye.A., Sotova Yu.I., Temnov D.E.** *Sb. «Dielektrik-2017». Materialy XIV Mezhdunarod. konf. – in Russ.* (Collection «Dielectrics – 2017. Proc. of XIV Intern. conf.). St. Petersburg, Publ. of the RGPU named A.I. Gertsena, 2017, vol. 2, pp. 155–157.

[25.04.2018]