

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

Новиков Г.К.

Иркутский национальный исследовательский технический университет
г. Иркутск, Российская Федерация
otep100@mail.ru

Аннотация. Исследование электрически активных центров захвата ЭАЦЗ в диоксиде кремния SiO₂ в слюде 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, слюды 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 токовой модели поляризации электретов.

Ключевые слова: диоксид кремния SiO₂, слюда, электрически активные центры захвата носителей заряда, рентгеновское излучение, полярные и неполярные полимеры, концевые и боковые полярные связи, термостимулированные токи ТСД, электреты, эффект тушения электретной поляризации, токовая модель электретной поляризации.

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

В работе исследовались механизмы 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, полиэтилентерефалата ПЭТФ и поликарбоната ПК разной толщины h .

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

$$U_{\Sigma} = j_{\text{ЭГКР}} \cdot N_{\text{ЭАЦЗ}} \cdot \sigma_{\text{ЭАЦЗ}} \cdot h \quad (1)$$

где U_{Σ} – электретная разность потенциалов; $j_{\text{ЭГКР}}$ – плотность тока ЭГКР; $N_{\text{ЭАЦЗ}}$ и $\sigma_{\text{ЭАЦЗ}}$ – концентрация и сечение электрически активных центров захвата электронов и ды-

рок; h – толщина поляризуемого диэлектрика.

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.

Образцы модифицировали действием излучения γCo^{60} , рентгеновского излучения барьерного разряда ЭГБР, термоокисления пластинок кремния Si в озоне O₃ и термоотжига слюды в воздухе при $T = 700$ °С.

Результаты исследования ЭАЦЗ модифицированных органических и неорганических диэлектриков рис. 1, 2 используются в электретной дозиметрии мягких ионизирующих излучений электрического газового разряда и для определения степени радиационной сшивки полиолефинов [1-4].

На рис. 3-5 представлены зависимости $U_{\Sigma}(U_{\text{ЭГКР}})$ и $U_{\Sigma}(I_{\text{ЭГКР}})$ для коронэлектретов 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 что зависимости $U_{\Sigma}(I_{\text{ЭГКР}})$ и $U_{\Sigma}(h)$ носят линейный характер. Экспериментальные результаты являются хорошим подтверждением выполнения формулы (1) при поляризации коронэлектретов. Из 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.

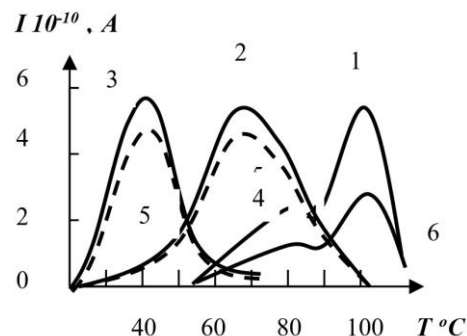


Рис. 1. Влияние дозы излучения ЭГБР (1, 2, 3) и γ излучения Со60 (4, 5) на спектры токов ТСД электретов из пленки ПЭТФ, $h = 10$ мкм: 1 – до облучения; 2 – $t_{\text{ЭГБР}} = 1$ час; 3 – $t_{\text{ЭГБР}} = 2$ часа; 4 – $D = 0,5$ Мрад; 5 – $D = 1$ Мрад; 6 – отжиг 1 час при $T = 80$ °С ПЭТФ, облученного 2 час в ЭГБР

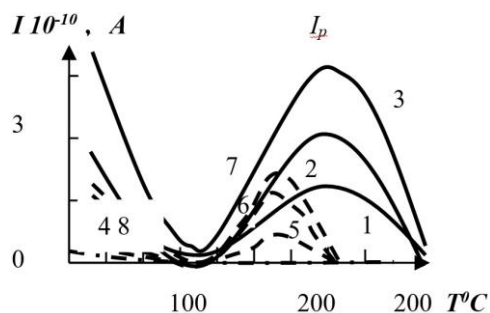


Рис. 2. Влияние дозы γ излучения Co^{60} на спектры токов ТСД электретов из слюды мусковит (1, 2, 3, 4), $h = 40$ мкм и флогопит (5, 6, 7, 8), $h = 40$ мкм:
1, 5 – $D = 0,3$ Мрад; 2, 5 – $D = 0,6$ Мрад; 3, 6 – $D = 0,9$ Мрад; 4, 8 – до облучения отжиг 1 час при $T = 400$ °C

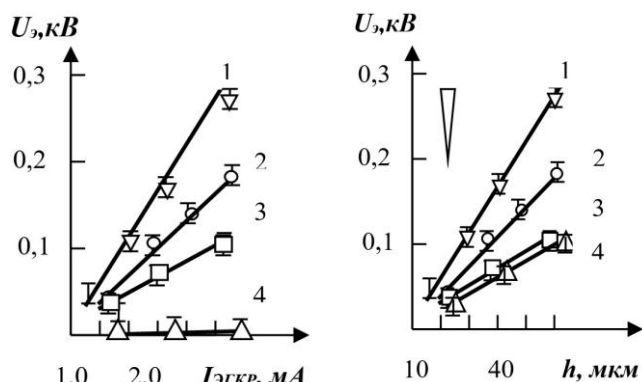


Рис. 3. Влияние длительности отжига (t при $T = 400$ °C) на зависимость $U_3(I_{ЭГКР})$ мусковитовых коронозлектретов, $h = 10$ мкм:
1 – до отжига; 2 – $t = 5$ мин; 3 – $t = 30$ мин; 4 – $t = 60$ мин

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

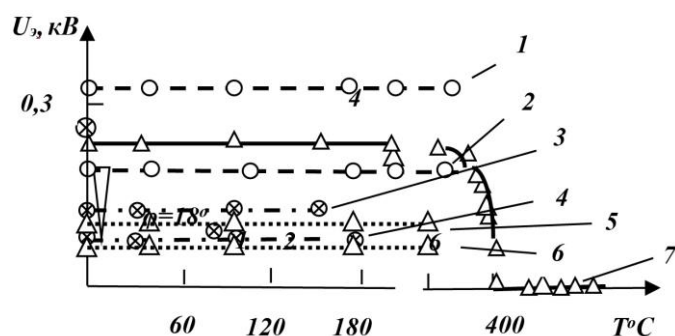


Рис. 5. Зависимости $U_3 = f(T)$ ($I_{ЭГКР} = 1$ мА) коронозлектретов из пленки:
1 – несшитого и 2 – сшитого 2 ПЭТФ-1; 3 – несшитого и 4 – сшитого ПЭНП; 5 – несшитого и 6 – сшитого ПЭВП; 7 – кристалла слюды мусковит

Из экспериментов следует, что после радиационной сшивки полимеров и после высокотемпературного отжига слюды в них существенным образом уменьшается концентрация электрически активных центров захвата носителей заряда $N_{ЭАЦЗ}$ рис. 6-7. Представленные экспериментальные результаты являются убедительным доказательством выполнения закона Ома (1) при поляризации органических и неорганических коронозлектретов.

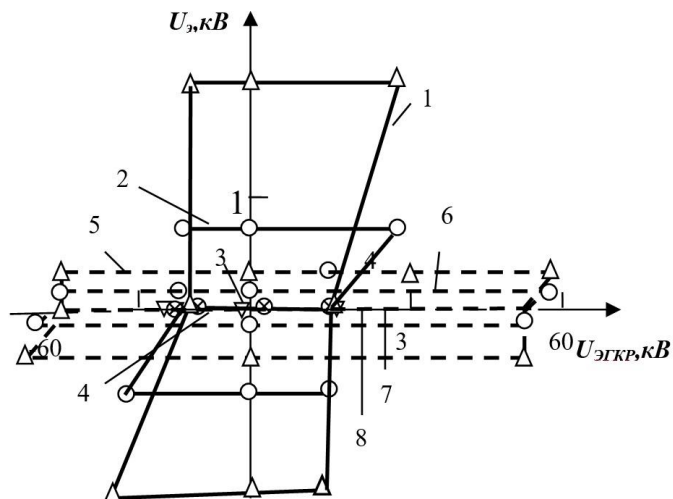


Рис. 6. Влияние длительности отжига (t при $T = 400$ °C и $T = 700$ °C) на зависимость $U_3(U_{ЭГКР})$, облученных γCo^{60} , $D = 1$ Мрад мусковитовых коронозлектретов, $h = 10$ мкм:
1 – до отжига; 2 – $t = 5$ мин; 3 – $t = 60$ мин; 4 – $t = 1$ час, $T = 700$ °C, воздух $P = 0$ кгс/см²; 5 – до отжига;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

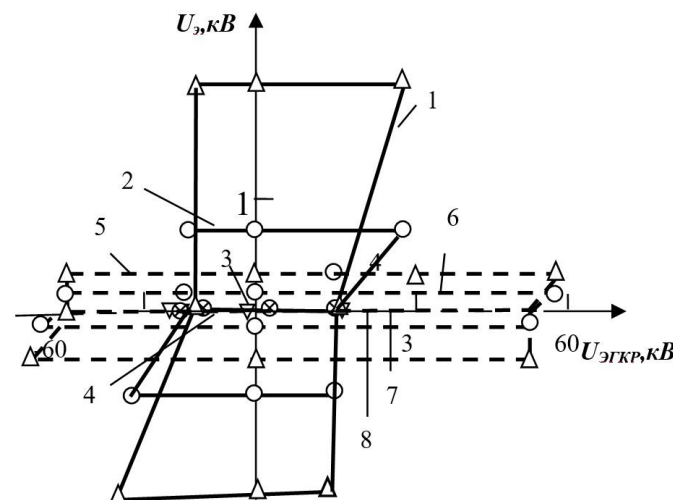


Рис. 7. Влияние длительного окисления Si (t при $T = 700$ °C) в озоне на зависимость $U_3(U_{ЭГКР})$, коронозлектретов, $h = 1$ мм

Ранее в работе [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 слюды.

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 μ_{n0} направлении нормали к поверхности диэлектрика, что определяет вероятность его возбуждения и сопро-

вождается уменьшением вероятности захвата заряженной частицы в веществе электрета. Энергия возбуждения полярного ЭАЦЗ W пропорциональна квадрату скалярного произведения производной по нормальной координате на электрический вектор

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

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 на рис. 8 при поляризации неполярных ПЭ и ПТФЭ положительные ионы ЭГКР вызывают электретную поляризацию за счет отрыва 2 электронов только в двух нескомпенсированных полярных связях, расположенных в позициях 1 и 2 на концах полимерного звена. При поляризации полярного ПЭТФ, согласно схеме на рис. 9, молекулярное звено ПЭТФ в положительном ЭГКР теряет 6 электронов - в позициях 1,2,3,4,5 и 6. При поляризации полярного ПК, в тех же условиях, молекулярное звено ПК теряет 4 электрона в позициях 1,2,3,4.

Согласно схемам на рис. 8-10 при одновременном изменении электретной поляризации в униполярном положительном ЭГКР ПЭ, ПЭТФ, ПК и ПЭТФ с использованием высоковольтного электретного поляриметра [1] мы должны получить для однослойных образцов соотношение поляризуемостей $U_{ЭПЭ}:U_{ЭПТФЭ}:U_{ЭПЭ\text{ТФ}}:U_{ЭПЭТФ} = 1:1:2:3$, что хорошо соответствует полученным экспериментальным результатам, приведенным на рис. 4 и подтверждает вывод о полярной физической природе ЭАЦЗ.

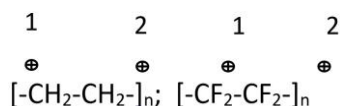


Рис. 8. Схематическое представление электретной поляризации элементарных звеньев неполярных ПЭ и ПТФЭ в униполярном ЭГКР

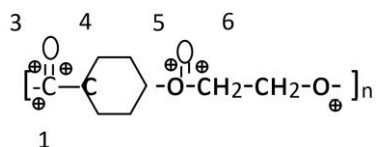


Рис. 9. Схематическое представление электретной поляризации элементарного звена полярного ПЭТФ в униполярном ЭГКР

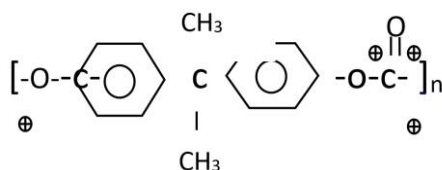


Рис. 10. Схематическое представление электретной поляризации элементарного звена полярного ПК в униполярном ЭГКР

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

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

При высокотемпературном вакуумном отжиге слюды ($T > 700 \text{ }^\circ\text{C}$) происходит необратимое тушение их электретной поляризуемости. В результате высокотемпературного вакуумного отжига при $T > 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ионная кристаллическая подрешетка слюды необратимо разрушается [1] (слюда необратимо преобразуется в тончайшие слои диоксида кремния SiO_2 , сформированные неполярными кремний-кислородными тетраэдрами), рис. 11.

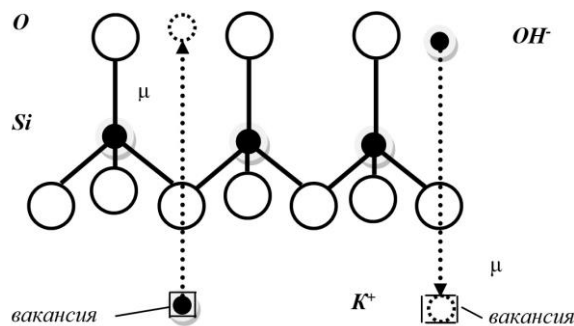


Рис. 11. Модель ЭАЦЗ в виде вакансионных дефектов K^+OH^- ионной кристаллической подрешетки слюды мусковит

В большинстве научных публикаций, посвященных электретному эффекту, справедливым считается утверждение, что все без исключения диэлектрические материалы могут становиться электретами [2-7]. В [1, 9] показано, что искажающее, неконтролируемое накопление объемного заряда в блокирующих диэлектрических прокладках ТСД спектрометров необходимо учитывать при интерпретации спектров токов термостимулированной депольризации 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. По этой причине изоляция на основе диоксида кремния SiO_2 является идеальным электроизоляционным материалом быстродействующих электронных микросхем и имеет широкие перспективы использования

в высоковольтной технике. Слои SiO_2 могут эффективно использоваться в ТСД спектроскопии органических и неорганических электретов в качестве неполярного, неискажающего блокирующего слоя измерительных электродов ТСД спектрометра [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 в 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 ($T > 700$ °С) 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 слюдосодержащей изоляции электрических машин, в ТВН, в ТСД спектроскопии и высоковольтной электрет-

ной поляриметрии органических и неорганических диэлектриков в целях электрического блокирования измерительных электродов ТСД спектрометра и электретного поляриметра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы электротехнологии (электросинтез озона, плазменная модификация полимерных кабельных диэлектриков) / Г.К. Новиков, В.В. Потапов, К.В. Суслов, В.В. Федчишин. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. – 208 с.
2. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
3. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
4. Ушаков В.Я. Изоляция установок высокого напряжения. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 496 с.
5. Губкин А.Н. Электреты. – М.: Наука, 1978. – 192 с.
6. Мяздрик О.А. Электреты. / О.А. Мяздрик, В.Е. Манойлов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962. – 100 с.
7. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. – М.: Химия, 1976. – 224 с.
8. Гороховатский Ю.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. – М.: Наука, 1991. – 224 с.
9. Новиков Г.К., Федчишин В.В., Потапов В.В., Суслов К.В., Смирнов А.И., Новиков В.В., Пушко О.Е. Способ измерения степени сшивки полиэтилена низкой и высокой плотности (варианты) и устройство для его осуществления // Патент России №2624601. 2017. Бюл. №19.

DOI: 10.24892/RIJEE/20180208

The Fundamental Quenching Effect of the Electret Potential Difference in Silicon Dioxide SiO_2 and the Current Model of the Polarization of Electrets

Novikov G.K.

Irkutsk National Research Technical University
Irkutsk, Russian Federation
otep100@mail.ru

Abstract. The study of electrically active centers of EAPC capture in silicon dioxide SiO_2 in mica and polymers was carried out by the method of electret polarimetry in the electric gas corona discharge of EGKR and by measuring the spectra of thermally stimulated depolarization of TSD. Experimental results of the investigation of the effect of radiation and thermal modification on the electret properties of polymers, mica and silicon dioxide SiO_2 are presented. The fundamental effect of quenching of electret polarization in silicon dioxide layers obtained as a result of thermal oxidation of silicon and high-temperature annealing of single crystals of mica muscovite has been proved. It is shown that the fundamental quenching effect of the electret potential difference in SiO_2 silicon dioxide is the most important confirmation of the validity of the developed current model of electret polarization.

Keywords: silicon dioxide SiO_2 , mica, electrically active centers of charge carrier capture, X-ray radiation, polar and nonpolar polymers, terminal and lateral polar bonds, thermally stimulated currents of TSD, electrets, quenching effect of electret polarization, electret polarization current model.

REFERENCES

1. Novikov G.K., Potapov V.V., Suslov K.V., Fedchishin V.V. *Osnovy elektrotekhnologii (elektrosintez ozona, plazmennaya modifikatsiya polimernykh kabel'nykh dielektrikov)* [Basics of Electrotechnology (Electron Synthesis of Ozone, Plasma Modification of Polymeric Cable Dielectrics)], Irkutsk, Publishing house INRTU, 2017, 208 p. (in Russ.)

2. G. Sessler (Ed.) *Elektrety* [Electrets], Moscow, Mir, 1983, 487 p. (in Russ.)

3. Tareev B.M. *Fizika dielektricheskikh materialov* [Physics of dielectric materials], Moscow, Energoizdat, 1982, 320 p. (in Russ.)

4. Ushakov V.Ya. *Izolyatsiya ustanovok vysokogo napryazheniya* [Insulation of high voltage installations], Moscow, Energoatomizdat, 1994, 496 p. (in Russ.)

5. Gubkin A.N. *Elektrety* [Electrets], Moscow, Science, 1978, 192 p. (in Russ.)

6. Myazdrikov O.A., Manoilov V.E. *Elektrety* [Electrets], Moscow, Leningrad, Gosenergoizdat, 1962, 100 p. (in Russ.)

7. Lushekin G.A. *Polimernye elektrety* [Polymer electrets], Moscow, Chemistry, 1976, 224 p. (in Russ.)

8. Gorokhovatsky Yu.A., Bordovsky G.A. *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomnykh poluprovodnikov i dielektrikov* [Thermal activation current spectroscopy of high-resistance semiconductors and dielectrics], Moscow, Science, 1991, 224 p. (in Russ.)

9. Novikov G.K., Fedchishin V.V., Potapov V.V., Suslov K.V., Smirnov A.I., Novikov V.V., Pushko O.E. *Sposob izmereniya stepeni sshivki polietilena nizkoy i vysokoy plotnosti (varianty) i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Method for measuring the degree of crosslinking of low and high density polyethylene (versions) and device for its implementation], Patent of Russia 2624601, 2017, Bull. No. 19. (in Russ.)

Библиографическое описание статьи

Новиков Г.К. Фундаментальный эффект тушения электретной разности потенциалов в диоксиде кремния SiO₂ и токовая модель поляризации электретов // *Электротехника: сетевой электронный научный журнал*. – 2018. – Т.5, №2. – С. 45-49. DOI: 10.24892/RIJEE/20180208

Reference to article

Novikov G.K. The fundamental quenching effect of the electret potential difference in silicon dioxide SiO₂ and the current model of the polarization of electrets, *Russian Internet Journal of Electrical Engineering*, 2018, vol.5, no.2, pp. 45-49. DOI: 10.24892/RIJEE/20180208
