

УДК 537.226

ПОДВИЖНОСТЬ И РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРНЫХ И СЛЮДЯНЫХ ЭЛЕКТРЕТАХ

Г.К. Новиков, А.И. Смирнов, В.В. Федчишин

Аннотация

Методом формирования радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации носителей заряда $N_p(h)$ в диэлектриках, облученных ионизирующими излучениями электрического газового коронного и электрического газового барьерного разрядов, впервые измерены значения подвижности электронов μ_e и дырок μ_p .

Ключевые слова: подвижность, центры рекомбинации, рентгеновское излучение, электрический газовый разряд, полимеры, слюда, термостимулированные токи, электреты, радиационный толщинный градиент концентрации центров рекомбинации.

При анализе моделей изотермической и термостимулированной релаксации электретного эффекта в полимерных и слюдяных диэлектриках бывает важно оценить вклад подвижности носителей заряда ($\mu_{e,p}$) в процесс деполяризации [1–11]. Для высокоомных полимерных диэлектриков (полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), политетрафторэтилен (ПТФЭ)) и кристаллов слюды характерным является очень малое значение подвижности носителей заряда, которое не определяется с использованием традиционных методов физики полупроводников [1, 2]. В настоящей работе показано, что величину подвижности носителей заряда в полимерных диэлектриках (кроме ПТФЭ) и кристаллах слюды можно определить по результатам исследования электретного эффекта в тонких полимерных пленках и пластинках конденсаторной слюды, облученных рентгеновским излучением электрического газового разряда (ЭГР).

ЭГР является источником мягкого рентгеновского излучения, которое используется в электротехнологиях модификации полиолефиновых кабельных диэлектриков, для контроля дефектности полимерной кабельной изоляции и т. д. [3–7]. Вследствие фотоэлектрического поглощения полимерные и слюдяные диэлектрики имеют чрезвычайно низкую прозрачность в мягком рентгеновском диапазоне излучений. Глубина полупоглощения мягкого рентгеновского излучения $\delta_{1/2\text{ЭГР}}$ в полимерных диэлектриках в зависимости от напряжения короны составляет 0.1–1 мкм [8]. Рентгеновское излучение электрического газового коронного разряда (ЭГКР) вызывает обратимое увеличение электропроводности полимерных и слюдяных диэлектриков [7, 8], что удобно использовать для создания толщинного градиента радиационной концентрации центров рекомбинации $N_p = f(h)$ в тонких полимерных и слюдяных электретах ($h = 1\text{--}10$ мкм). Жесткое ионизирующее излучение (например, излучение γCo^{60} с энергией фотонов 1.25 МэВ) вследствие высокой проникающей способности вызывает в тонких пластинках слюды и полимерных пленках только общее безградиентное увеличение концентрации центров

рекомбинации и не может быть использовано в целях экспериментального измерения $\mu_{e,p}$.

Для определения подвижности носителей заряда в ПЭ, ПП, ПЭТФ, ПК полимерных пленках и кристаллах слюды в настоящей работе использовались методы измерения изотермических зависимостей электретной разности потенциалов от времени $U_s(t)$ и спектров токов термостимулированной деполяризации (ТСД) короно- и электроэлектретов. Подвижность ($\mu_{e,p}$) электрического газового коронного определяется в условиях, когда деполяризация электретов происходит за счет дрейфа носителей заряда в слоях диэлектрика, имеющих разные значения концентрации центров рекомбинации.

1. Экспериментальные и теоретические результаты

Экспериментально установлено, что зависимости $U_s(t)$ и спектры токов термостимулированной деполяризации ТСД для электретов из полимерных пленок ПК, ПЭТФ, ПЭ, ПП, толщиной $h = 1$ мкм, заряженных не газоразрядными способами, такими как термоэлектретирование, электроэлектретирование или трибоэлектризация, когда отсутствует мягкое рентгеновское излучение ЭГР, совпадают независимо от толщины и способа поляризации. Однако толщина диэлектрика h оказывает сильное влияние на зависимости $U_s(t)$ и спектры токов ТСД электретов, поляризованных в ЭГР, когда процесс поляризации электретов сопровождается облучением мягким рентгеновским излучением. Для случая поляризации электретов в ЭГКР установлено (рис. 1, 2), что при $T = 20^\circ\text{C}$ зависимость для электретной разности потенциалов $U_s(t)$ электретов из сравнительно толстой пленки ПЭ, ПЭТФ ($h = 10$ мкм) состоит из двух прямолинейных участков (рис. 1) и вершина основного пика тока ТСД находится при 100°C и 120°C соответственно (рис. 2). Отличающийся вид зависимости $U_s(t)$ и формы спектров токов ТСД наблюдается для короноэлектретов и электроэлектретов из более тонких пленок ПЭ, ПЭТФ ($h = 1$ мкм) (рис. 1, 2). На рис. 2 сопоставлены спектры токов ТСД короноэлектретов из пленок ПЭ, ПЭТФ, ПТФЭ толщиной 1, 10 мкм, поляризованных с облучением мягким рентгеновским излучением ЭГКР и без облучения. Видно, что рентгеновское излучение ЭГКР вызывает радиационные изменения спектров токов ТСД в наиболее тонких пленках толщиной 1 мкм и не оказывает влияния на спектр ТСД в пленках ПЭ, ПЭТФ толщиной 10 мкм. Это обусловлено малой проникающей способностью рентгеновского излучения ЭГКР в ПЭ, ПК полимерные пленки. Из рис. 1, 2 следует, что рентгеновское излучение ЭГКР не оказывает влияния на свойства ПТФЭ короноэлектретов, что обусловлено экранирующим эффектом действия атомов фтора F в молекуле ПТФЭ. На рис. 3 представлены результаты экспериментального измерения глубины полупоглощения рентгеновского излучения ЭГКР в пленках ПЭ и ПТФЭ с использованием тонкопленочных электретных дозиметров. Здесь P – интенсивность рентгеновского излучения ЭГКР.

Из рис. 3 видно, что глубина полупоглощения $\delta_{1/2\text{ЭГКР}}$ рентгеновского излучения ЭГКР находится в пределах от 0.1 до 1 мкм и увеличивается с увеличением напряжения коронирования.

Мягкое рентгеновское излучение ЭГКР не оказывает заметного влияния на электретные свойства кристаллов слюды из-за чрезвычайно малой его глубины полупоглощения (плотность слюды примерно втрое выше плотности полимеров). Однако более жесткое рентгеновское излучение высоковольтного электрического газового барьерного разряда (ЭГБР) вызывает заметное обратимое увеличение радиационной электропроводности кристаллов слюды, что оказывает влияние на ход зависимости $\lg U_s = f(t)$ (рис. 4).

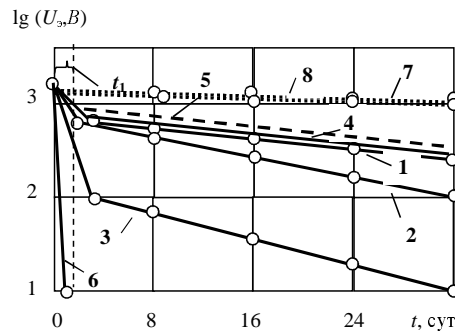


Рис. 1. Зависимости $\delta_{1/2\text{ЭГКР}}$ электроэлектретов из пленок ПЭ (1–6), ПТФЭ (7, 8) $h = 1$ мкм (1, 2, 3, 4, 6) и $h = 10$ мкм (5, 7, 8), облученной в коронном разряде в течение разного времени: 1 – $t_s = 0.5$ ч; 2 – $t_s = 1$ ч; 3 – $t_s = 4$ ч; 4 – ПЭ через 30 сут после облучения; 5 – $t_s = 4$ ч; 6, 8 – $t_s = 8$ ч

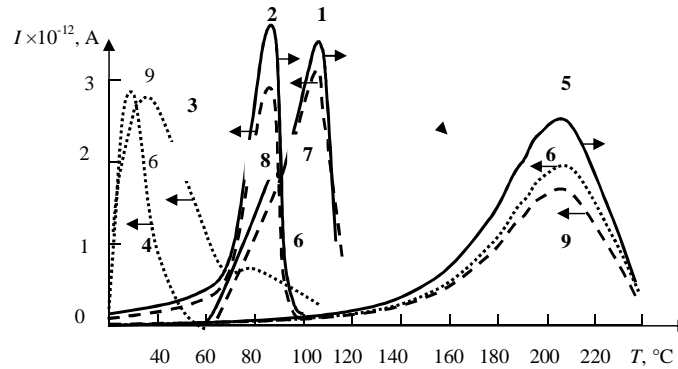


Рис. 2. Спектры токов ТСД короноэлектретов из пленок ПЭТФ (1, 3), ПЭ (2, 4), ПТФЭ (5, 6) толщиной 1 и 10 мкм, соответственно и электроэлектретов из пленок ПЭТФ (7), ПЭ (8), ПТФЭ (9) толщиной 1 мкм

Рентгеновское излучение ЭГКР, ЭГБР поглощается в тонком приповерхностном слое полимерного или слюдяного диэлектрика и формирует градиент электропроводности по его толщине. На рис. 5 представлена принципиальная схема движения носителей заряда в электрете, имеющем неравномерное распределение электропроводности по толщине соответствующая, развитой в [8–12] теории дрейфа электретного заряда в собственном электрическом поле с перезахватом на ловушки.

Величина $\mu_{e,p}$ определялась из следующих уравнений, описывающих процесс дрейфа зарядового облака в собственном поле электрета [8–11]:

$$\nu = \mu_{e,p} E = \mu_{e,p} \frac{U_s}{h},$$

$$\nu = \frac{\delta_{1/2}}{t_1},$$

$$\frac{dU_s}{dt} = -\frac{1}{2} \mu_{e,p} \left(\frac{U_{s0}}{h} \right)^2,$$

где t_1 – время до точки излома зависимости $\lg U_s = f(t)$ (рис. 1).

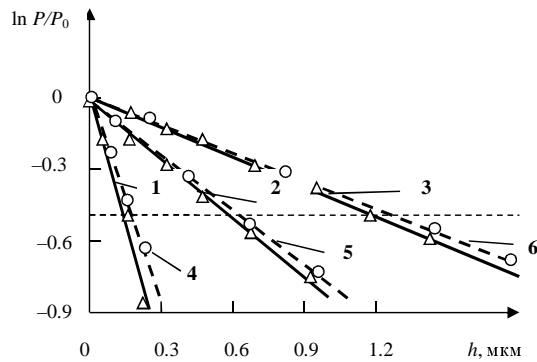


Рис. 3. Определение глубины полупоглощения $\delta_{1/2\text{ЭГКР}}$ рентгеновского излучения ЭГКР в ПЭ (1-3) и ПЭТФ (4-) при разных значениях напряжения ЭГКР: 1, 4 - $U = 10$ кВ; 2, 5 - $U = 12$ кВ; 3, 6 - $U = 15$ кВ

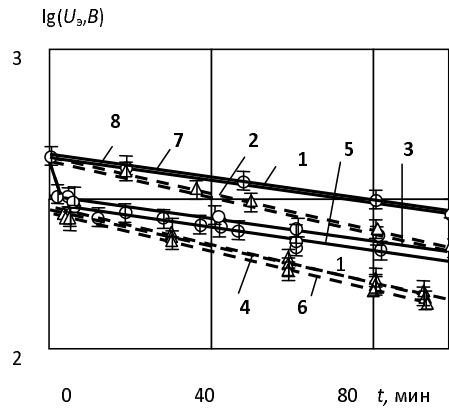


Рис. 4. Зависимости $\lg U_3 = f(t)$ короноэлектретов из кристаллов слюды мусковит (1, 3, 5) и флогопит (2, 4, 6) до (1, 2) и после облучения в ЭГБР в течение разного времени: 3, 4 - $t_s = 0.5$ ч; 5, 6 - $t_s = 1$ ч; (7, 8) отжиг облученных кристаллов 5 и 6 ($t = 5$ мин, $T = 100^\circ\text{C}$)

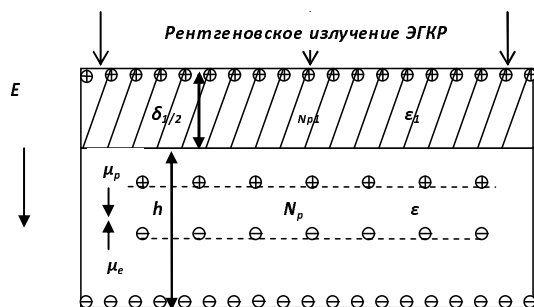


Рис. 5. Схема движения носителей заряда электрета с неравномерным распределением концентрации центров рекомбинации по толщине в собственном электрическом поле

В табл. 1 представлены результаты измерения подвижности $\mu_{e,p}$, полученные с использованием техники облучения приповерхностного слоя диэлектрика рент-

Табл. 1

Подвижность носителей заряда в полимерных (слодяных) электретах

Диэлектрик	Знак заряда поверхности	Толщина h , мкм	$U_э$, В	Подвижность $\mu_{e,p}$, $\text{м}^2 \cdot (\text{Вс})^{-1} \times 10^{19}$
ПЭТФ	+ (-)	10	3000	1.4 (1.6)
ПК	+ (-)	10	3000	1.2 (1.3)
ПЭ	+ (-)	100	3000	1.7 (1.8)
ПП	+ (-)	10	3000	1.5 (1.6)
Слюда мусковит	+ (-)	200	1500	200 (220)
Слюда флогопит	+ (-)	200	1500	150 (180)
ПТФЭ	+ (-)	10	3000	Излучение ЭГР не влияет на N_p в ПТФЭ

Табл. 2

Сопоставление результатов измерения и расчета проводимости γ и времени релаксации τ полимерных и слюдяных электроэлектретов при $T = 300$ К

Параметр	Электретный материал			
	ПЭ	ПП	ПЭТФ	ПК
$\gamma_{\text{изм}}, (\text{Омм})^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-16}$	$0.71 \cdot 10^{-16}$	$0.87 \cdot 10^{-16}$	$0.90 \cdot 10^{-16}$
$\tau_{\text{изм}}, \text{сУТ}$	1.9	3.2	2.71	3.53
$\gamma_{\text{рас}}, (\text{Омм})^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-16}$	$0.78 \cdot 10^{-16}$	$0.95 \cdot 10^{-16}$	$0.99 \cdot 10^{-16}$
$\tau_{\text{рас}}, \text{сУТ}$	1.71	2.88	2.71	2.44
$N_p, \text{м}^{-3}$	$0.66 \cdot 10^3$	$0.48 \cdot 10^3$	$0.59 \cdot 10^3$	$0.61 \cdot 10^3$
	ПВХ	ПТФЭ	Мусковит	Флогопит
$\gamma_{\text{изм}}, (\text{Омм})^{-1}$	$1.20 \cdot 10^{-15}$	$1.0 \cdot 10^{-18}$	$1.20 \cdot 10^{-13}$	$5.10 \cdot 10^{-13}$
$\tau_{\text{изм}}, \text{сУТ}$	0.3	$2.2 \cdot 10^2$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$
$\gamma_{\text{рас}}, (\text{Омм})^{-1}$	$1.32 \cdot 10^{-15}$	$1.1 \cdot 10^{-18}$	$1.32 \cdot 10^{-13}$	$5.60 \cdot 10^{-13}$
$\tau_{\text{рас}}, \text{сУТ}$	0.27	$1.98 \cdot 10^2$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$
$N_p, \text{м}^{-3}$	$0.66 \cdot 10^4$	—	$0.66 \cdot 10^6$	$2.6 \cdot 10^6$

геновским излучением ЭГКР, ЭГБР для создания толщинного градиента концентрации центров рекомбинации $N_p(h)$

Результаты измерения подвижности носителей заряда полимерных электретов с использованием техники облучения приповерхностного слоя диэлектрика рентгеновским излучением ЭГР также представлены в табл. 1. По порядку величины они хорошо соответствуют результатам измерения $\mu_{e,p}$, полученным при исследовании статической электризации и при измерении вязкости полимерных диэлектриков в работах [9–12].

Разработанным методом формирования радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации в диэлектрике впервые измерена подвижность носителей заряда в кристаллах слюды мусковит и флогопит.

В табл. 2 сопоставлены экспериментально измеренные и расчетные (по максвелловской релаксационной модели) значения электропроводности γ и времени релаксации τ для полимерных и слюдяных электроэлектретов. Видно, что различие между результатами измерения и расчета γ и τ не превышает 10%, что свидетельствует об адекватности максвелловской релаксационной модели.

Модель максвелловской релаксации электретного эффекта является феноменологической и соответствует упрощенному случаю разрядки электрета за счет собственного объемного сопротивления электретного диэлектрика. Эта модель хорошо

описывает процесс деполяризации электретов из необлученных и облученных жестким ионизирующим излучением полимерных диэлектриков, когда не формируется толщинный градиент концентрации центров рекомбинации $N_p = f(h)$ (большая глубина полупоглощения $\delta_{1/2}$):

$$N_p = k\gamma = kN_{e,p}\mu_{e,p}, \quad j_{\text{ТСД}} = N_p\mu_{e,p}E, \quad \sigma = \varepsilon_0\varepsilon E,$$

$$\tau_{\text{рас}} = \frac{j}{\sigma} = \frac{j_{\text{ТСД}}}{\int_{T_0} j_{\text{ТСД}} dT},$$

где $N_{e,p}$, $\mu_{e,p}$ – концентрация и подвижность носителей заряда, $\gamma_{\text{изм}} = j_{\text{изм}}/E$; $\gamma_{\text{изм}}$ определяется из зависимости $\lg U_{\text{э}} = f(t)$; $\gamma_{\text{рас}} = \varepsilon_0\varepsilon/\tau_{\text{рас}}$.

Максвелловская модель не учитывает рекомбинационный механизм деполяризации и толщинный градиент электропроводности электретов. Когда освобождение объемного заряда из ловушек сопровождается его дрейфом в собственном поле в условиях перезахвата и рекомбинации при существовании в окружающем пространстве конечного значения концентрации центров рекомбинации N_p . Значение N_p может сильно изменяться в процессе поляризации, например, за счет толщинных градиентов $\gamma = f(h)$, создаваемых мягкими ионизирующими излучениями электрического газового разряда [8, 12].

Соответствие между результатами измерения и расчета значений γ и τ с использованием максвелловской модели (табл. 2) является надежным доказательством существования прямо пропорциональной зависимости между концентрацией центров рекомбинации N_p и электропроводностью полимерного электрета γ , поскольку из (4) вытекает $j_{\text{ТСД}} = \gamma E$. Это, в свою очередь, означает, что деполяризация полимерных и слюдяных электретов осуществляется по рекомбинационному механизму Р.Н. Холла, В.Б. Шокли, В.Т. Рида [7, 12] и что центрами рекомбинации в полимерных и слюдяных электретах являются мелкие заряженные ловушки, концентрация которых N_p пропорциональна электропроводности диэлектрика γ .

Заключение

Впервые разработанным в работе методом формирования радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации получены данные экспериментального измерения подвижности носителей заряда $\mu_{e,p}$ в полимерных и слюдяных электретах.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Мягкое рентгеновское излучение ЭГКР и ЭГБР вызывает формирование радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации в полимерных и слюдяных электретах $N_p = fh$.

2. Измеренная глубина полупоглощения рентгеновского излучения ЭГКР в полимерных пленках составляет 0.1–1 мкм в зависимости от напряжения ЭГКР.

3. Измеренная глубина полупоглощения рентгеновского излучения ЭГБР в кристаллах слюды составляет 1–10 мкм в зависимости от напряжения ЭГБР.

4. Рентгеновское излучение ЭГР не изменяет электретные свойства ПТФЭ и метод формирования радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации не может быть использован для измерения $\mu_{e,p}$ в ПТФЭ.

5. Деполяризация полимерных и слюдяных электретов осуществляется по механизму Р.Н. Холла, В.Б. Шокли, В.Т. Рида, при этом концентрация центров рекомбинации N_p и электропроводность полимерных и слюдяных электретов γ прямо пропорциональны.

Summary

G.K. Novikov, A.I. Smirnov, V.V. Fedchishin. Mobility and Recombination of Charge Carriers in Polymer and Mica Electrets.

The mobility of electrons μ_e and holes μ_p was measured for the first time using the method of creating the radiation thickness gradient of recombination center concentration $N_p(h)$ in dielectrics exposed to ionizing radiation of the electric corona and electric barrier gas discharge.

Keywords: mobility, recombination centers, X-ray radiation, electric gas discharge, polymers, mica, thermally stimulated currents, electrets, radiation thickness gradient of recombination center concentration.

Литература

1. *Блатт Ф.Дж.* Теория подвижности электронов в твердых телах. – М.-Л.: Физматгиз, 1963. – 224 с.
2. *Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б.* Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. – М.: Наука, 1984. – 352 с.
3. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. – М.: Наука, 1992. – 536 с.
4. *Александрова И.В., Аллин А.П., Басов Н.Г., Борисенко Н.Г., Бочкарев В.Н., Быковский Н.Е., Валув А.Д., Васин Б.Л., Галичий А.А., Гетц К., Гункель Х., Данилов А.Е., Иванов В.В., Иванов Б.Ю., Исаков А.И., Калашиников М.П., Корешева Е.Р., Круглов Б.В., Куш С., М., Мазур М.Ю., Максимчук А.М., Меркульев Ю.А., Михайлов Ю.А., Никитенко А.И., Орлов В.В., Осетров В.П., Пузырев В.Н., Рикер Р., Роде А.В., Савченко С.М., Сенатский Ю.В., Солодков В.М., Субботин Л.К., Федотов С.И., Ферстер Э., Цветков М.Ю., Цыганков А.А., Чаушанский С.А., Шеннагель Х., Шликина Л.И., Юнге К.* Исследование системы лазер – плазма на установке «Дельфин-1» // Труды ФИАН им. П.Н. Лебедева. – 1985. – Т. 149. – С. 22–41.
5. *Басов Н.Г., Крохин О.Н., Склизков Г.В. и др.* Мощная лазерная установка и исследование эффективности высокотемпературного нагрева плазмы // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1972. – Т. 62. – С. 203–212.
6. *Прохоров А.М., Анисимов С.И., Пашинин П.П.* Лазерный термоядерный синтез // Усп. физ. наук. – 1976. – Т. 119, № 3. – С. 401–424.
7. *Новиков Г.К., Федчишин В.В.* Электретный эффект и подвижность носителей заряда в полимерных и слюдяных диэлектриках // Электротехника. – 2014. – № 3. – С. 53–56.
8. *Новиков Г.К.* Плазменные электротехнологии сшивания и контроля дефектности полиолефиновой кабельной изоляции. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. – 135 с.
9. *Gross B., Sessler G., West J.* TSC studies of carrier trapping in electron- and γ -irradiated Teflon // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47, No 3. – P. 968–975.
10. *Новиков Г.К., Смирнов А.И.* Электрически активные центры захвата носителей заряда и электретный эффект в полиолефиновых кабельных диэлектриках // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2011. – Т. 153, кн. 4. – С. 143–149.
11. *Reiser A., Lock M.W.B., Knight J.* Migration and trapping of extrinsic charge carriers in polymer films // Trans. Faraday Soc. – 1969. – V. 65. – P. 2168–2185.
12. *Новиков Г.К., Потапов В.В., Суслов К.В., Федчишин В.В.* Электроизоляционная, кабельная и конденсаторная техника. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. – 136 с.
13. *Hagiwara K., Goto M., Iguchi Y., Tajima T., Yasuno Y., Kodama H., Kidokoro K., Suzuki Y.* Electret charging method based on soft X-ray photoionization for MEMS

transducers // Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Trans. – 2012. – V. 19, No 4. – P. 1291–1298.

Поступила в редакцию
23.04.14

Новиков Геннадий Кириллович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроснабжения и электротехники, Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия.

E-mail: *otep100@mail.ru*

Федчишин Вадим Валентинович – кандидат технических наук, директор Института энергетики, Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия.

Смирнов Александр Ильич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия.