ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ КОРОТКОГО ЗАМЫКАНИЯ В ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

[Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-02-81034-Бел а)]

Анализируются особенности и общие закономерности термостимулированной релаксации заряда в диэлектрике в режимах разомкнутой цепи и короткого замыкания. Проводится сопоставление теоретических и экспериментальных зависимостей. Показано, что методы термостимулированной релаксации потенциала и термостимулированных токов короткого замыкания по своей информативности в полном объеме не сводятся друг к другу, а в некоторых случаях дают взаимно дополняющую информацию.

Yu. Gorokhovatski, D. Temnov

THERMALLY STIMULATED RELAXATION OF SURFACE POTENTIAL AND THERMALLY STIMULATED SHORT CIRCUIT CURRENTS IN THE CHARGED DIELECTRIC

Peculiar properties and general regularities of thermally stimulated charge relaxation in dielectrics in open-circuit and short-circuit modes have been analyzed. Theoretical and experimental relations have been compared. It has been shown that methods of thermally stimulated relaxation of the potential and thermally stimulated short-circuit currents are not fully equivalent with regard to their self-descriptiveness however in some cases they allow to get complementary data.

Термоактивационная токовая спектроскопия, в частности термостимулированные токи короткого замыкания (ТСТ КЗ), широко применяются для определения параметров — энергии активации и эффективного частотного фактора — электрически активных дефектов в диэлектриках [1]. Вместе с тем существует ряд объектов (например, тонкие диэлектрические пленки, используемые в качестве элементов конструкций электретных микрофонов, или волокнистые полимеры, являющиеся рабочей средой воздушных фильтров), которые либо в принципе не могут быть исследованы в режиме короткозамкнутой электрической цепи в силу невозможности нанесения металлических контактов на поверхность, либо такое исследование нецелесообразно из-за технологических режимов дальнейшего использования этих объектов. Такие объекты обычно исследуются с помощью метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП), т. е. измерения осуществляются в режиме разомкнутой цепи [2–4]. Существует расхожее мнение о том, что производная температурной зависимости термостимулированной релаксации поверхностного потенциала с точностью до множителя повторяет ход температурной зависимости термостимулированного тока короткого замыкания [5, 6]. Более внимательное изучение этого вопроса показывает, однако, что кривые $\frac{dV}{dt}(T)$ и j(T) могут

существенно отличаться друг от друга.

Общие формулы и соотношения

Плотность тока в однородном заряженном диэлектрике для одномерного случая описывается выражением [1]:

$$j(t) = \lambda(t)E(x,t) + q\mu n(x,t)E(x,t) - qD(t)\frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon \varepsilon_0 E(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t}, \quad (1)$$

где λ — равновесная проводимость диэлектрика; q, μ, D и n — соответственно заряд, подвижность, коэффициент диффузии и концентрация свободных носителей избыточного заряда; ε — диэлектрическая проницаемость диэлектрика, не учитывающая вклад дипольной поляризации (т. е. высокочастотная диэлектрическая проницаемость); ε_0 — электрическая постоянная; E — напряженность внутреннего электрического поля; P — поляризация, обусловленная ориентацией диполей.

В выражении (1) первый член правой части описывает ток, обусловленный равновесной проводимостью диэлектрика; второй и третий — дрейфовую и диффузионную составляющие неравновесного тока проводимости; четвертый — ток смещения, обусловленный объемно-зарядовой поляризацией диэлектрика за счет избыточного заряда; пятый — ток смещения, обусловленный дипольной поляризацией.

Учитывая, что диэлектрик является однородным (т. е. $\lambda \neq f(x)$, $\varepsilon \neq f(x)$, $P \neq f(x)$, $D \neq f(x)$, $\mu \neq f(x)$), проинтегрируем соотношение (1) по координате по всей толщине диэлектрика (от 0 до L) и разделим полученный результат на величину L:

$$j(t) = \frac{\lambda(t)}{L} \int_{0}^{L} E(x,t) dx + \frac{q\mu}{L} \int_{0}^{L} n(x,t) E(x,t) dx - \frac{qD(t)}{L} \int_{0}^{L} dn + \frac{\varepsilon_{0}}{L} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \int_{0}^{L} E dx + \frac{\partial P}{\partial t}.$$
 (2)

Если при измерении термостимулированной релаксации заряда обеспечивается условие короткого замыкания

$$\int_{0}^{L} E(x,t)dx \equiv 0, \qquad (3)$$

то выражение (2) приобретает вид

$$j(t) = \langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle + \frac{dP}{dt}, \qquad (4)$$

где $\langle j_{dr} \rangle = \frac{q\mu}{L} \int_{0}^{L} n(x,t) dx$ — усредненная плотность дрейфовой компоненты не-

равновесного тока проводимости, $< j_{dif} >= -\frac{qD}{L} \int_{0}^{L} dn = \frac{\mu kT}{L} [n(0,t) - n(L,t)]$ —

усредненная плотность диффузионной компоненты неравновесного тока проводимости, $\frac{dP}{dt}$ — плотность тока смещения, обусловленного дипольной поляри-

зацией диэлектрика.

Из равенства (4) следует, что при коротком замыкании однородного диэлектрика равновесная проводимость диэлектрика, а также изменение высокочастотной диэлектрической проницаемости (емкости исследуемого образца) влияния на ТСТ КЗ не оказывают. Аддитивный вклад в ТСТ КЗ дают неравновесный ток проводимости, обусловленный опустошением заряда из центров захвата, и ток смещения, обусловленный разориентацией диполей.

Согласно работе [1], температурные зависимости ТСТ КЗ в обоих указанных случаях (безусловно, при условии, что реализуется кинетика релаксации первого порядка) имеют одинаковый вид:

$$j(T) = j_0 \exp\left[-\frac{W}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega}{\beta} \exp\left(-\frac{W}{kT'}\right) dT'\right],$$
(5)

где W — энергия активации опустошения ловушек или реориентации диполей $(W_t$ или W_d); ω — эффективный частотный фактор этих процессов¹; β — скорость нагревания образца.

Рассмотрим теперь термостимулированную релаксацию заряда в режиме разомкнутой цепи (j = 0). Учитывая известное соотношение между разностью потенциалов и напряженностью электрического поля ($\Delta V = -\int_{-\infty}^{L} E dx$), а также

принимая потенциал одной из поверхностей диэлектрика равным нулю (V(0)=0), из (2) получим следующее уравнение, описывающее релаксацию поверхностного потенциала (V = V(L)).

$$0 = -\frac{\lambda(t)V}{L} + \langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{L} V \right) + \frac{dP}{dt}.$$
 (6)

Домножим уравнение (6) на *S* — площадь образца — и преобразуем его к виду [7]:

¹ Если опустошение ловушек осуществляется в условиях сильного перезахвата, эффективный частотный фактор может на несколько порядков отличаться (быть меньше) частоты попыток носителя заряда покинуть эту ловушку.

$$\frac{d(CV)}{dt} + \frac{V}{R} = \langle j \rangle S + \frac{dP}{dt}S, \qquad (7)$$

где $C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{L}$ — емкость образца (без учета вклада дипольной поляризации); $R = \frac{L}{\lambda S}$ — сопротивление образца, обусловленное равновесной проводимостью; $\langle j \rangle = \langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle$ — усредненная плотность неравновесного тока проводимости, обусловленного опустошением ловушек.

Уравнение (7) описывает релаксацию поверхностного потенциала в общем случае.

Анализ частных случаев

Рассмотрим простейший (с точки зрения математического описания) случай, когда в исследуемом диэлектрике нет полярных групп (P=0), а заряд захвачен на такие глубокие ловушки, что в пределах рассматриваемого диапазона времен (температур) вкладом неравновесного тока в процессе релаксации заряда можно пренебречь (т.е. ловушки практически не опустошаются, < j >=0). В этом случае уравнение (7) принимает вид

$$\frac{d(CV)}{dt} + \frac{V}{R} = 0.$$
(8)

Если емкость образца в процессе измерения ТСРПП не претерпевает значительных изменений (*C*=const), то уравнение (8) можно записать в виде

$$\frac{dV}{dt} + \frac{V}{\tau_{\mu}} = 0, \qquad (9)$$

где $\tau_{\mu} = RC = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\lambda}$ — время максвелловской релаксации.

В режиме термической стимуляции, когда температура образца возрастает по линейному закону $T(t) = T_0 + \beta t$ ($dT = \beta dt$), уравнение (9) можно переписать следующим образом:

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dT}{\beta \tau_{\mu}} \,. \tag{10}$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$V(T) = V_0 \exp\left[-\int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{\beta \tau_{\mu}}\right] = V_0 \exp\left[-\int_{T_0}^{T} \frac{\omega_{\mu}}{\beta} \exp\left(-\frac{W_{\lambda}}{kT'} dT'\right)\right],$$
(11)

где $\omega_{\mu} = \frac{\lambda_0}{\varepsilon \varepsilon_0}$ — частотный фактор диффузионно-дрейфовой релаксации, W_{λ} — энергия активации равновесной проводимости диэлектрика $(\lambda(T) = \lambda_0 \exp\left(-\frac{W_{\lambda}}{kT}\right)).$ Выражение (11) описывает ТСРШП в сличае когда нейтрацизация заряда

Выражение (11) описывает ТСРПП в случае, когда нейтрализация заряда, захваченного на глубокие ловушки, осуществляется за счет равновесной проводимости диэлектрика. Характерной особенностью ТСРПП в этом случае является отсутствие влияния знака заряда, внесенного при заряжении диэлектрика, на температурную зависимость нормированного потенциала. Кривая спада потенциала позволяет рассчитывать параметры равновесной проводимости, которая, в отличие от режима короткого замыкания, играет в рассматриваемом случае первостепенную роль.

На рис.1 приведена кривая спада потенциала, рассчитанная по формуле (11). На начальном участке потенциал остается практически постоянным, и лишь при температуре, выше некоторой критической T_{κ} , наблюдается его спад. Нетрудно убедиться в том, что производная потенциала по температуре описывается выражением

$$\frac{dV}{dT}(T) = -\frac{V_0 \omega_\mu}{\beta} \exp \left| -\frac{W_\lambda}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_\mu}{\beta} \exp \left(-\frac{W_\lambda}{kT'} \right) dT' \right|, \qquad (12)$$

что по форме не отличается от температурной зависимости тока ТСТ КЗ [см. формулу (5)], однако имеет иную интерпретацию: вместо параметров ловушек или диполей в ней фигурируют параметры равновесной проводимости.



Рис. 1. Зависимость нормированного поверхностного потенциала от температуры, рассчитанная по формуле (11) ($\beta = 0.05$ K/c, $\omega = 10^8$ c⁻¹)

Если в диапазоне температур, соответствующем начальному участку ТСРПП, в исследуемом материале происходят фазовые превращения или изменения структуры, приводящие к изменению (обычно — к уменьшению) емкости образца, то, как это следует из формулы (8):

$$\beta V(T) \frac{dC}{dT} + \beta C \frac{dV}{dT} + \frac{V}{R} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{dT} = -\frac{V}{\beta \tau_{\mu}} - \frac{V}{C} \cdot \frac{dC}{dT}$$
(13)

и при достаточно больших значениях τ_{μ} и при $\frac{dC}{dT} < 0$ возможно не уменьшение, а возрастание поверхностного потенциала с ростом температуры². На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость ТСРПП в пленках политетрафторэтилена, обработанных в отрицательном коронном разряде. Наблюдаемое в области низких температур начальное нарастание потенциала связывается с изменением структуры полимерной пленки и с уменьшением емкости исследуемого образца [7].



Рис. 2. Экспериментальная зависимость ТСРПП в отрицательно заряженных пленках политетрафторэтилена

Рассмотрим далее модель диэлектрика, в котором, как и прежде, имеются носители заряда, захваченные на глубокие ловушки, не опустошающиеся в рассматриваемом диапазоне температур (< j >= 0). В отличие от ранее рассмотренного случая, в диэлектрике имеются полярные группы и может развиваться дипольная поляризация. Уравнение (7) в этом случае принимает вид

$$\frac{dV}{dT} + \frac{V}{\beta\tau_{\mu}} = \frac{S}{C} \cdot \frac{dP}{dT}$$
(14)

(предполагается, что емкость исследуемого образца практически постоянна).

 $^{^2}$ Если характерное время релаксации заряда (τ_{μ}) будет сравнительно небольшим, то возрастание потенциала с ростом температуры из-за уменьшения емкости образца наблюдаться не будет.

Поскольку заряжение диэлектрика в поле коронного разряда обычно осуществляется при комнатой температуре (т. е. при достаточно низкой температуре, при которой диполи в силу их малой подвижности практически не успевают сориентироваться по полю), можно предположить, что начальная дипольная поляризация диэлектрика практически равна нулю (P(0) = 0). Следовательно, начальный поверхностный потенциал диэлектрика определяется зарядом, захваченным на ловушки: $V_0 = \frac{S\sigma_0}{C}$, где σ_0 — начальная поверхностная плотность гомозаряда.

Учитывая уравнение, описывающее релаксацию диполей [1]:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau_d} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{dP}{dT} = -\frac{P}{\beta\tau_d} \qquad \Rightarrow \qquad P(T) = P_0 \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\beta\tau_d}\right], \quad (15)$$

где $\tau_d = \frac{1}{\omega_d} \exp\left(\frac{W_d}{kT}\right)$ — время ориентации (реориентации) диполей; ω_d , W_d —

частотный фактор и энергия активации реориентации диполей соответственно, правую часть уравнения (14) с учетом (11) и (15) можно преобразовать к виду

$$\frac{dV}{dT}(T) = -\frac{V_1\omega_\lambda}{\beta} \exp\left[-\frac{W_\lambda}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_\mu}{\beta} \exp\left(-\frac{W_\lambda}{kT'}\right) dT'\right] - \frac{V_2\omega_d}{\beta} \exp\left[-\frac{W_d}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp\left(-\frac{W_d}{kT'}\right) dT'\right], \quad (16)$$

где V₁, V₂ — константы, которые определяются условиями задачи.

Если выполняется соотношение $\tau_{\mu} >> \tau_{d}$ (низкая равновесная проводимость диэлектрика), то уравнение (16) принимает вид

$$\frac{dV}{dT}(T) = -\frac{V_2\omega_d}{\beta} \exp\left[-\frac{W_d}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp\left(-\frac{W_d}{kT'}\right) dT'\right].$$
(17)

Решив уравнение (17), получим

$$V(T) = V_2 \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp\left(-\frac{W_d}{kT'}\right) dT'\right] + \text{const}.$$
 (18)

С учетом начального условия ($V_0 = \frac{S}{C} \sigma_0$) температурную зависимость поверхностного потенциала в рассматриваемом случае можно записать в виде

$$V(T) = \frac{S}{C} \left(\sigma_0 - P_0 \right) + \frac{S}{C} P_0 \exp \left[-\int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp \left(-\frac{W_d}{kT'} \right) dT' \right], \tag{19}$$

где P_0 ($P_0 \le \sigma_0$) определяет количество полярных групп (диполей), ориентирующихся в диэлектрике во внутреннем поле гомозаряда (заряда, находящегося на глубоких центрах захвата). Если концентрация диполей в диэлектрике достаточно велика, то их доориентация в поле гомозаряда может полностью экранировать последнее ($P_0 = \sigma_0$) и спад поверхностного потенциала будет идти до нуля. В противном случае ($P_0 < \sigma_0$) спад потенциала может быть неполным.

Сравнение выражений (5) и (17) свидетельствует о полном совпадении нормированных кривых ТСТ КЗ и температурной производной ТСРПП в случае дипольной поляризации в диэлектрике. Параметры релаксационных процессов, определяемые методами ТСРПП и ТСТ КЗ, будут в этом случае также совпадать. Указанное обстоятельство может использоваться как экспериментальное свидетельство в пользу дипольного механизма релаксации заряда в диэлектрике. Следует отметить, что в случае дипольной поляризации величины пиков ТСТ КЗ и производной ТСРПП не должны зависеть от знака захваченного на глубокие ловушки заряда (полярности коронного разряда при электретировании образца).

Описанная выше модель релаксации заряда (термостимулированная доориентация диполей во внутреннем поле гомозаряда) привлекается для объяснения экспериментальных закономерностей ТСРПП в пленках гомополимера поливинилиденфторида [8] и в пленках поликарбоната [9], электретированных в коронном разряде (см. рис. 3).



Рис. 3. Экспериментальные зависимости и определенные по ним функции распределения ЭАД по энергиям (при выборе частотного фактора $\omega = 10^{11} c^{-1}$): $a - TCP\Pi\Pi u \delta - TCT K3$

а

Если в диэлектрике с захваченным на глубокие ловушки гомозарядом и содержащим полярные группы (диполи) выполняется соотношение $\tau_{\mu} \ll \tau_{d}$ (время максвелловской релаксации много меньше времени ориентации диполей), то уравнение (16) принимает вид выражения (12) и нейтрализация поля гомозаряда будет осуществляться за счет равновесной проводимости (этот случай был рассмотрен ранее). Подчеркнем, что в этом случае никакой пик ТСТ КЗ (ни по температурному положению, ни по параметрам релаксационного процесса) не сопоставляется с наблюдаемым спадом потенциала (на кривой ТСРПП).

Рассмотрим, наконец, диэлектрик, в котором в процессе нагревания происходит освобождение заряда из ловушек. Чтобы не усложнять картину, предположим, что в диэлектрике отсутствует дипольная поляризация. В этом случае ТСТ КЗ описываются формулой (5), в которой фигурируют параметры центров захвата (W_t , ω_t). Уравнение, описывающее ТСРПП, получаем из выражения (7):

$$\frac{dV}{dT} + \frac{V}{\beta\tau_{\mu}} = \frac{S}{\beta C} < j >.$$
⁽²⁰⁾

Если время максвелловской релаксации достаточно велико (низкая равновесная проводимость диэлектрика), то уравнение (20) преобразуется к виду

$$\frac{dV}{dT} = \frac{S}{\beta C} < j > .$$
(21)

В этом случае температурная производная ТСРПП повторяет ход температурной зависимости усредненной плотности тока неравновесной проводимости диэлектрика. Складывается впечатление, что, как и в случае с дипольной поляризацией диэлектрика, нормированные кривые ТСТ КЗ и температурной производной ТСРПП в рассматриваемом случае также совпадают. Однако на самом деле это может быть не так, поскольку усредненные плотности тока неравновесной проводимости в условиях короткого замыкания и разомкнутой цепи в общем случае различаются. Как отмечалось в работе [1], в условиях короткого замыкания освобождающийся из ловушек заряд преимущественно дрейфует к ближайшему электроду и уходит на него, а в случае разомкнутой цепи (или блокирующих электродов) он вынужден мигрировать в глубь диэлектрика. Поэтому по кривым ТСТ КЗ определяются параметры ловушек (центров захвата) для носителей заряда, расположенных в приповерхностной области диэлектрика, а по кривым ТСРПП — параметры ловушек в объеме диэлектрика. Параметры ловушек в объеме и вблизи поверхности диэлектрика могут существенно отличаться³. Поскольку центры захвата для положительных и отрицательных носителей заряда имеют, в общем случае, разные параметры (энергию активации, частотный фактор), то следует ожидать асимметрию как пиков

³ Если в процессе измерения ТСТ КЗ используются электроды, создающие блокирующий контакт для носителей заряда, то освобождающийся заряд будет мигрировать в диэлектрике так же, как и при измерении ТСРПП. В этом случае параметры, определяемые методами ТСТ КЗ и ТСРПП, будут совпадать.

ТСТ КЗ, так и кривых ТСРПП в зависимости от знака коронного разряда, в котором осуществлялось электретирование исследуемого образца. На рис. 4 приведен типичный пример такой асимметрии — кривые ТСРПП в пленках политетрафторэтилена для различных знаков коронного разряда, использовавшегося при заряжении пленок.





Итак, можно сделать следующие выводы:

1. В случае заряда, захваченного на глубокие ловушки, и отсутствия дипольной поляризации применение методов ТСТ КЗ и ТСРПП позволяет разделять параметры центров захвата заряда и равновесной проводимости диэлектрика соответственно.

2. Совпадение результатов, получаемых с помощью методов ТСРПП и ТСТ КЗ, может свидетельствовать в пользу преимущественно дипольного характера поляризации диэлектрика.

3. Применение методов ТСРПП и ТСТ КЗ в случае релаксационных процессов, связанных в первую очередь с освобождением захваченного на ловушки в процессе электретирования образца заряда, позволяет разделить параметры приповерхностных и объемных ловушек в исследуемом материале.

4. Фазовые превращения, происходящие внутри диэлектрика, могут приводить к росту поверхностного потенциала в соответствующем температурном диапазоне, что находит отражение на кривых ТСРПП.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.

2. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб., 2000.

ФИЗИКА

3. *Рычков А. А., Рычков Д. А., Трифонов С. А.* Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2004. № 4(8). С. 122–134.

4. Темнов Д. Э., Кожевникова Н. О., Иванова Н. В., Гороховатский И. Ю., Петрова А. А. Исследование волокнистых полимеров методами изотермической и термостимулированной релаксации потенциала // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2006. № 6(15). С. 192–201.

5. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты / Под ред. Г. Сесслера / Пер. с англ. М., 1983. С. 25–104.

6. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.

7. Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э. Особенности методики исследования релаксации заряда в пленочных и волокнистых полимерах // Труды Четвертой международной конф-ции «Электрическая изоляция — 2006», СПб., 2006. С. 33–36.

8. Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чепурная Н. А., Чистякова О. В. Трехслойная структура сегнетоэлектрических фторполимерных пленок // Известия РГПУ. Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2004. № 4(8). С. 34–52.

9. Гулякова А. А. Термостимулированная релаксация потенциала и термостимулированная деполяризация в пленках поликарбоната // Неравновесные явления в конденсированных средах: Сборник научных трудов. СПб., 2006. С. 25–31.