

УДК 621.315.592

*В.Н. Тимофеев, Н.В. Шемонаев, А.В. Лабутин, С.Н. Дьяков*

## НАУЧНАЯ ШКОЛА КАФЕДРЫ БМПЭ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЭФФЕКТА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ И РАЗРАБОТКИ ПРИБОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Приведено описание результатов научных исследований кафедры в области изучения электретного эффекта в тонкопленочных неполярных диэлектриках. Описаны основные научные результаты, полученные по данной тематике сотрудниками кафедры.*

**Ключевые слова:** электрет, датчик, гомозаряд, релаксация, тонкопленочный диэлектрик.

**Введение.** В середине прошлого столетия наблюдался повышенный интерес ученых к исследованию электретного эффекта в диэлектриках, разработке методов получения электретов, практическому использованию их в различного рода датчиках и устройствах. Делались попытки теоретического описания процессов формирования электретного состояния в диэлектрике и релаксации заряда. Развивались феноменологические теории Свенна, Геманта-Гросса, А.Н. Губкина. Однако эти теории давали хорошее согласие с результатами эксперимента в электретах из полярных диэлектриков и сталкивались с непреодолимыми препятствиями при описании процессов в неполярных диэлектриках. Экспериментально было установлено, что наибольшей временной стабильностью обладают электреты из неполярных диэлектриков, и именно они представляют практический интерес. Развитие в 60-х годах прошлого столетия Н.П. Богородицким и его коллегами представления о закреплении инжектированного в диэлектрик заряда на ловушках объясняли природу формирования электретного состояния в неполярных диэлектриках (гомозаряд). Однако оставался открытым вопрос о роли электропроводности в электретном эффекте, не было ясно, почему не происходит экранирование гомозаряда свободными носителями заряда исходного материала электрета.

**Основная часть.** Первые работы в области исследования электретов были проведены на кафедре биомедицинской и полупроводниковой электроники (тогда полупроводников и диэлектриков) в 60-х годах прошлого столетия. Впервые было показано, что в качестве высокоэффективного инжектирующего электрода при формировании гомозаряда может быть исполь-

зована плазма тлеющего разряда [1]. В 1970 году кафедрой была заключена хозяйственная НИР № 70098678 «Исследование электретного эффекта и разработка малогабаритного микрофона на его основе». Предполагалась совместная с ЦКБ Воронежского завода полупроводниковых приборов разработка электретного микрофона для кассетного магнитофона Воронеж-401. Организатором нового научного направления на кафедре и научным руководителем НИР стал доктор технических наук, заслуженный деятель науки и техники СССР, почетный работник высшего и среднего образования, почетный гражданин г. Рязани профессор Орешкин П. Т. С этого времени началось интенсивное развитие электретного направления на кафедре. В состав научной группы вошли кандидат технических наук, доцент Старченков Б.К., кандидат технических наук, доцент. Емелин М.И., аспирант Тимофеев В.Н., инженер Воскресенский А.В., ассистент Перельгина Т.К. Позднее в связи с развитием данного направления группа была расширена. Начали активно работать ассистенты Шемонаев Н.В., Дьяков С.Н., инженеры Лабутин А.В., аспиранты Гудков А.А., Маркин А.В.

В результате выполнения НИР впервые в России (тогда в СССР) был разработан малогабаритный электретный микрофон МКЭ-30, используемый как встроенный в магнитофон Воронеж-401. Микрофон прошел государственные испытания и был рекомендован и внедрен в серийное производство. Он отличался малыми габаритами, высокой чувствительностью, равномерностью частотной характеристики и малой потребляемой мощностью [2].

Вместе с разработкой электретного приемника, работающего в области звуковых частот, была предпринята попытка использования

электретного преобразователя на ультразвуковых (УЗ) частотах. Совместно с учеными г. Днепропетровска проведена работа по исследованию возможности применения электретных датчиков в УЗ дефектоскопии. Была разработана конструкция электретного преобразователя, работающего в режиме приема УЗ колебаний. Проведенные испытания на частоте 1,8 МГц показали его надежную работу. Уровень сигнала на выходе электретного приемника составлял десятки мВ.

Одновременно с разработкой электретных датчиков велась интенсивная работа по исследованию природы формирования заряда электрета и его релаксации (разрушения) в полимерных пленках из неполярных диэлектриков, разрабатывались способы и устройства для получения стабильных пленочных электретов в плазме тлеющего разряда. Был разработан трехэлектродный метод получения электретных мембран для разработанного микрофона.

Сущность метода заключается в следующем. В рабочем объеме вакуумного поста помещается ячейка для электретирования. При достижении необходимого разрежения в разрядном промежутке зажигается разряд путем подачи постоянного напряжения от ИВН. На третий рабочий электрод подается импульсное напряжение, создающее в диэлектрической пленке (мембране) импульсное электрическое поле чередующейся полярности. В течение положительного импульса реализуются инжекция электронов из плазмы в поверхностные слои диэлектрика и закрепление их на ловушках (центрах захвата). При отрицательном импульсе происходит выброс адсорбированных и слабозакрепленных электронов назад в плазму, благодаря чему становится возможным дальнейшее накопление электронов на глубокие уровни захвата. Такая импульсная формовка электретного заряда исключает участок быстрого начального спада заряда электрета и позволяет использовать мембраны непосредственно после их электретирования.

Разработанные способы получения пленочных электретов и устройство для получения электретных мембран защищены 6 авторскими свидетельствами. За внедрение результатов НИР, защищенных авторскими свидетельствами, группа сотрудников награждена почетными нагрудными знаками «Изобретатель СССР» (Орешкин П.Т., Емелин М.И., Тимофеев В.Н., Воскресенский А.В., Перельгина Т.К.).

В 1975 году с Лианозовским заводом слуховых аппаратов (г. Москва) была заключена хозяйственная НИР «Исследование путей

создания миниатюрных электретных микрофонов для слуховых аппаратов и разработка технологии их производства». Была разработана и внедрена конструкция миниатюрного (6x4x1,5 мм) электретного микрофона, полностью отвечающего требованиям технического задания и, таким образом, решена важная социальная задача. Позже производство миниатюрных электретных микрофонов для слуховых аппаратов было передано на завод им. Перельмана (г.Таллин), где сотрудниками кафедры была проведена отработка технологии и организации производства микрофонов.

Вместе с разработкой миниатюрного электретного преобразователя для слуховых аппаратов совместно с кафедрой САПР было разработано устройство на основе электретных датчиков для измерения углов наклона. Цель работы – повышение чувствительности и увеличение диапазона линейности характеристик выходного сигнала по сравнению с используемыми гироскопическими приборами с маятниковой коррекцией по двум осям. На разработанное устройство получено авторское свидетельство [4].

В 1977 г. институт прикладной физики сибирского отделения академии наук (ИПФ СОАН) выступил с предложением по разработке и изготовлению матрицы электретных акустических приемников для акустической голографии. Были выполнены хозяйственные НИР, в соответствии с которыми разработана и изготовлена матрица электретных датчиков, включающая 9216 элементов (96x96) с дискретностью 6 мм. Матрица была принята заказчиком и успешно прошла испытания.

В 1983 году была проведена разработка датчиков давления с электретными чувствительными элементами для морской геолого-разведки. Заказчик – МОРГЭО, г. Рига. Была разработана конструкция герметизированного электретного датчика для установки в сейсмокосу. Проведенные в Баренцевом море испытания показали высокую чувствительность датчиков, отличающихся от используемых ранее пьезодатчиков значительно меньшими размерами и малой потребляемой мощностью.

Вместе с разработкой электретных датчиков велась интенсивная работа по определению физической природы гомозаряда и его релаксации.

Была предложена новая физическая барьерная модель электрета, позволяющая объяснить влияние свободных носителей заряда в диэлектрике на релаксацию гомозаряда. Методом термостимулированной деполяризации (ТСД) были определены энергии активации центров

захвата, теоретически определены времена «жизни» электретов при фиксированных повышенных температурах. Экстраполяция результатов в область нормальных температур давала время «жизни» гомозаряда порядка 100 лет, что достаточно хорошо соответствует рассчитанному в соответствии с барьерной моделью. Вопросы о формировании гомозаряда в неполярных диэлектрических пленках и его релаксации были сняты [5-12].

С 1994 года были возобновлены работы по данному направлению группой сотрудников в составе Н.В. Шемонаева, С.Н. Дьякова, А.В. Лабутина под руководством В.Н. Тимофеева [13-14].

В результате исследований была уточнена модель образования заряда электрета в тонких пленках неполярных диэлектриков на примере фторопласта-4. Обновленная модель учитывала особенности структуры внутреннего строения материала и более полно объясняла результаты экспериментов по получению зарядов в плазме при различной полярности заряжающего напряжения и разных значениях формирующего импульсного поля.

Применение современных математических методов при расчете времени релаксации заряда на основе предложенной теории релаксации заряда электрета подтвердили положения этой модели.

Согласно уточненной предложенной модели инжектированные электроны, закрепленные в приповерхностном слое, создают область сильного электрического поля. Глубина залегания заряда составляет до 3000 нм. Ширина ОПЗ, требуемого для экранирования внедренного гомозаряда, на несколько порядков превышает толщину электретируемой пленки (10 мкм), и заряда ОПЗ недостаточно, чтобы скомпенсировать заряд инжектированных электронов.

Исходя из модели образования гомозаряда в неполярных диэлектрических пленках, спад заряда объясняется активационно-дрейфовым механизмом релаксации, носящим экспоненциальный характер.

Зависимость  $\sigma$  от  $t$  может быть представлена в виде суммы экспонент. Имея экспериментальную кривую зависимости  $\sigma$  от  $t$ , можно попытаться определить, из какого числа и каких экспонент она состоит.

Структура заряда пленочного электрета, полученного в плазме, предварительно была определена методом ТСД. На экспериментальных кривых наблюдалось три максимума, соответствующие релаксации заряда (см. рисунок 1).

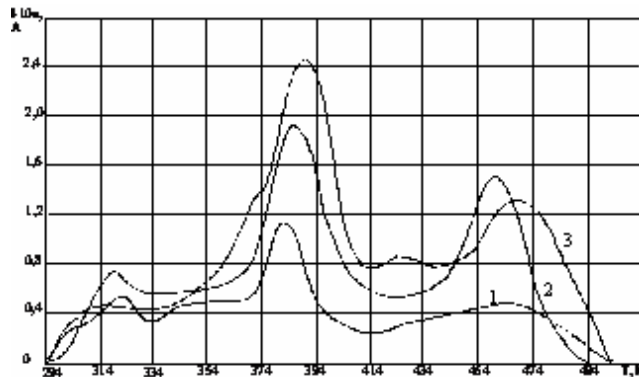


Рисунок 1 – Зависимости токов деполаризации от амплитуды импульсного напряжения 1– 500 В, 2 – 700 В, 3 – 900 В,  $I=1$  мкА,  $t=1$  мин

Кривые токов ТСД обнаруживают наличие трех явных максимумов, соответствующих релаксации инжектированного заряда при различных температурах. Следовательно, для электретов, полученных в плазме, спад заряда можно аппроксимировать тремя экспонентами, наложенными друг на друга. Конечно, метод термической очистки пиков ТСД не дает истинного спектра ловушек, так как реальный спектр значительно шире. Тем не менее, основной вклад будут вносить именно эти центры, и качественно картина релаксации останется той же.

Суммарное изменение величины гомозаряда во времени представляется суперпозицией релаксационных процессов разрядки всех центров захвата и выражается как

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n \sigma_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (1)$$

где  $\sigma_i$ ,  $\tau_i$  – величина заряда и время его релаксации для  $i$ -го центра захвата.

Время релаксации такого активационно-дрейфового процесса для тонких диэлектриков можно определить из выражения:

$$\tau = \frac{L}{\mu E} \exp\left(\frac{u}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $L$  — толщина ОПЗ,  $\mu$  — подвижность носителей участвующих в дрейфе,  $E$  — средняя напряженность поля в пленке,  $u$  — энергия активации электрона с ловушки.

Один из недостатков такого подхода в утверждении, что все электрическое поле заряда сосредоточено в объеме пленки. Эта модель внутренней релаксации была бы справедлива для мембран с гомозарядом в случае металлизированных короткозамкнутых образцов. В противном случае расчеты приводят к завышенным значениям времени пролета.

Предлагаемое строение накопленного заряда подразумевает несколько иной изгиб зон, чем

при барьерной модели. В этом случае, согласно модифицированной барьерной модели, электрон после его выброса с ловушки будет испытывать дрейф в сильном поле электрета и выноситься или на ближайшую поверхность, или через объем.

В силу малого изгиба зон в объеме материала по сравнению с изгибом зон на поверхности основной дрейф активированных носителей заряда будет происходить в направлении ближайшей поверхности диэлектрика, и в этом случае толщину пленки  $L$  в выражении (2) следует заменить на значение пространственной глубины залегания заряда  $\Delta L$ . Тогда мы получаем следующее выражение:

$$\tau = \frac{\Delta L}{\mu E} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right). \quad (3)$$

Другая неточность барьерной модели в том, что она рассматривает дрейф носителей в электрическом поле с постоянной напряженностью  $E$ . В действительности дрейф электронов происходит в самосогласованном электрическом поле, величина которого уменьшается по мере релаксации гомозаряда.

В этом случае постоянная релаксации гомозаряда  $\tau$  является функцией времени, что должно приводить к более сложному виду экспоненциальной зависимости  $\sigma(t)$ . Учет этого обстоятельства позволяет объяснить замедленный начальный спад гомозаряда по сравнению с рассчитываемым по (1). Связать величину гомозаряда и время его релаксации можно на основе следующей системы:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sum_{i=1}^n \sigma_i \exp\left[-\frac{t}{\tau_i(t)}\right]; \\ \tau_i(t) &= \frac{\Delta L}{\mu E(t)} \exp\left(\frac{E_{ti}}{kT}\right); \\ E(t) &= \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для определения параметров  $\sigma_i$ ,  $E_i$  можно воспользоваться методом наименьших квадратов

$$\sum_i (\sigma(t_i)_{ЭКСП} - \sigma(t_i)_{ТЕОРЕТ})^2 \rightarrow \min. \quad (5)$$

В выражении (5) неизвестными являются только параметры модели  $\sigma_i$ ,  $E_i$ . Если вычислить частные производные выражения (5) по  $\sigma_i$ ,  $E_i$  и приравнять их к нулю, то получится система из 6 уравнений. Решая полученную систему, можно определить  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ . Система уравнений имеет сложный аналитический вид, поэтому для ее решения применялись численные методы.

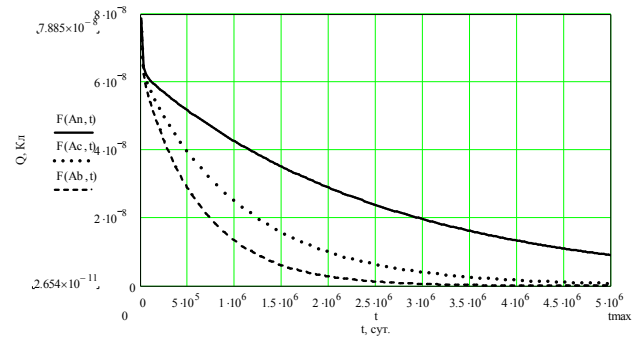
Для получения экспериментальных данных

были проведены измерения температурной релаксации электретов из одной партии при температурах 150 °С, 180 °С и 200 °С. По полученным данным определены параметры  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , которые приведены в таблице ниже.

**Таблица**

Температура	Параметры электрета		
	$E_1$ , эВ	$E_2$ , эВ	$E_3$ , эВ
150 °С	0,317	0,500	0,812
180 °С	0,355	0,480	0,810
200 °С	0,341	0,469	0,806

Расчетные кривые релаксации для различных температур представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2 - Расчетные кривые релаксации электрета для температур 150 °С (—), 180 °С (.....), 200 °С (-----).**

Для проверки соответствия между теоретической кривой и экспериментальными данными применяется критерий согласия Колмогорова. В качестве нулевой гипотезы  $H_0$  выбираем гипотезу, в которой экспериментальная функция  $\hat{F}(x)$  совпадает с теоретической функцией  $F(x)$  для любого значения  $x_i$ , т.е.  $H_0: \hat{F}(x) = F(x), x \in R$ . В качестве альтернативной гипотезы  $H_1$  принимаем гипотезу, в которой  $\hat{F}(x)$  не равно  $F(x)$  хотя бы для некоторых  $x_i$  при условии, что случайная величина  $X$  непрерывна, т.е.  $H_1: \hat{F}(x) \neq F(x)$  для некоторых  $x \in R$ .

Критерий Колмогорова основан на статистике  $D(x)$ , которую можно вычислить по формуле:

$$D(x) = \sup_x |\hat{F}(x_i) - F(x_i)| \quad i = \overline{1, n}, \quad (6)$$

где  $\hat{F}(x)$  – нормированная экспериментальная функция, построенная по значениям случайной величины  $x_i$  объемом  $n$ ;  $F(x)$  – нормированная теоретическая функция, построенная для тех же самых значений  $x_i$ .

Если выполняется нулевая гипотеза, то при  $n \rightarrow \infty$  разность  $\hat{F}(x_i) - F(x_i)$  стремится к нулю,

а при выполнении альтернативной гипотезы величина  $\widehat{F}(x_i) - F(x_i)$  для некоторых значений  $x_i$  может отличаться от нуля. Поэтому при  $n \rightarrow \infty$  случайная величина  $D(x_i)$  стремится к неслучайной величине  $\sup_x |\widehat{F}(x_i) - F(x_i)|$ . Эта величина

равна нулю при истинности гипотезы  $H_0$  и является положительной величиной при истинности гипотезы  $H_1$ . При истинности нулевой гипотезы величина  $D(x_i)$  не зависит от функции  $F(x)$ , но сильно зависит от объема выборки  $n$ . На практике критерий Колмогорова применяется, если  $n > 25$ . При ограниченной выборке, исходя из критерия Колмогорова, принимается гипотеза  $H_0$  с уровнем значимости  $\beta$  (с уровнем ошибки  $\alpha$ ), если выполняется условие

$$D(x) \leq D_{1-\alpha}. \quad (7)$$

Если это условие не выполняется, то принимается гипотеза  $H_1$ . Для  $n \leq 100$  значение  $D_{1-\alpha}$  можно определить по справочным таблицам [3].

Для всех вычислений критерий Колмогорова показал хорошее согласование экспериментальных данных и теоретических зависимостей с уровнем значимости 95 %. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными по ТСД.

Проведенные исследования по растеканию локально заряженных участков пленки подтвердили предложенную модель образования заряда в результате захвата носителей заряда на ловушках и тесную связь природы заряда с особенностями структуры фторопласта-4. Исследования проводились не только с помощью усовершенствованных старых методов, но и помощью самых современных средств. Были проведены исследования растекания заряда с помощью метода сканирующей зондовой микроскопии, и результаты позволяют подтвердить справедливость предложенной модели формирования заряда электретов.

Также были предложены и новые применения электретных датчиков. Датчик специально разработанной конструкции был предложен в качестве чувствительного элемента при разработке устройства для анализа проходимости бронхов. Разработанный прибор может использоваться для диагностики легочных заболеваний и реализует две функции. Первая – регистрация огибающей шумового процесса форсированного выдоха. Вторая функция – спектральный анализ шума. Разработанный вариант устройства для определения проходимости бронхов с использованием специализированного электретного датчика отличается от аналогичных меньшими габаритами, большей чувствительностью и высо-

кой быстротой анализа.

**Заключение.** По электретной тематике защищено 5 кандидатских диссертаций. В научных исследованиях по электретной тематике постоянно принимали участие студенты, выполнялись УИР, курсовые и дипломные проекты. Такая школа позволила многим из них достичь высоких результатов в будущей работе.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

#### Библиографический список

1. Старченков Б.К., Рассказова Н.Н. //Труды РРТИ, 1968. - вып.13. – С. 35-36.
2. Тимофеев В.Н. и др. Малогабаритный электретный микрофон //Электронная промышленность. 1972. - № 1, 38, - С. 54-55.
3. Гоглаш А.А., Добрун Л.П., Кукса Ю.Г., Михайленко В.Е., Тимофеев В.Н., Перельгина Т.К. Применение электретного преобразователя в ультразвуковой дефектоскопии // Электронная промышленность. 1972. - № 6. - С. 111-112.
4. А.с. № 474680. Устройство для измерения углов наклона / В.Н.Тимофеев, В.А. Чикин, В.П Федоров, А.В. Воскресенский, Б.К. Старченков, М.И. Емелин. 1972.
5. Орешкин П.Т., Тимофеев В.Н., Старченков Б.К., Емелин М.И., Воскресенский А.В. Исследование гомозаряда в полимерных пленках // Известия ВУЗов. Физика. 1973. - № 6. - С. 57-61.
6. Тимофеев В.Н. Диссертация кандидата технических наук. Исследование электретного эффекта в полимерных пленках при поляризации в плазме. - Рязань, 1973. - 198 с.
7. А.с. № 374994. Способ изготовления органических электретов в плазме газового разряда./ А.В. Воскресенский, М.И. Емелин, С.А. Еремин, П.Т. Орешкин, В.Н.Тимофеев, В.И. Царенко. 1972.
8. А.с. № 369641. Способ изготовления пленочных органических электретов / М.И. Емелин, П.Т. Орешкин, Е.Н. Моос, В.Н.Тимофеев. 1972.
9. А.с. № 449386. Устройство для электризации полимерной пленки / В.Д. Беляев, А.В. Воскресенский, М.И. Емелин, С.А. Еремин, П.Т. Орешкин, В.Н. Тимофеев, Б.К. Старченков. 1974.
10. А.с. № 490397 Способ изготовления пленочных электретных мембран / В.Д. Беляев, А.В. Воскресенский, М.И. Емелин, С.А. Еремин, А.Н. Маковий, П.Т. Орешкин, Т.К. Перельгина, В.Н.Тимофеев, Б.К. Старченков, В.И. Царенко. 1975.
11. А.с. № 902622. Способ зарядки электретов / В.М. Грузнов, А.В. Воскресенский, М.И. Емелин, П.Т. Орешкин, В.Н.Тимофеев. 1979.
12. А.с. № 1141917. Способ изготовления электретов / А.В. Воскресенский, М.И. Емелин, В.Н. Тимофеев, Д.И. Кронман, Х.А. Выхма, А.Х. Тынте. 1984.
13. Шемонаев Н.В. Релаксационные процессы в электретных пленках политетрафторэтилена и стаби-

лизация параметров приборов на их основе. Дис. кан. тех. наук. - Рязань.: РГРТА. 1997. 147 с.

14. *Лабутин А.В.* Исследование физических процессов при электретировании диэлектрических пленок

в плазме газового разряда и разработка электретных датчиков Дис. кан. тех. наук. - Рязань.: РГРТА, 2000. - 169 с.