

УДК 541.64:537.226

В. П. Шуваев

**КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИОННОЙ МИГРАЦИОННОЙ
ПОЛЯРИЗАЦИИ И НЕОМИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Анализ широкого комплекса экспериментальных данных по электропроводности полимерных диэлектриков γ показал, что диффузионные токи, а также возможные процессы диссоциации и рекомбинации ионов под действием внешнего электрического поля вносят очень малый вклад в ток проводимости. Исключив из рассмотрения указанные процессы, получили точное решение кинетических уравнений для ионной миграционной поляризации P и распределения электрического поля в любой заданный момент времени t , а по зависимости $P(t)$ получили выражение для неомической γ в режиме нестационарных токов.

Имеющийся в литературе [1, с. 40] комплекс экспериментальных данных по электропроводности полимерных диэлектриков γ позволяет утверждать, что отклонение γ от закона Ома и другие нелинейные эффекты, в частности зависимость γ от напряженности электрического поля E_0 , времени его действия t , от толщины образца L , обусловлены в основном влиянием высоковольтной поляризации P , которая, как правило, имеет ионный миграционный характер [2]. Нелинейные эффекты проводимости проявляются в основном для нестационарных токов, когда

$$\gamma(t) = \gamma_{\text{ом}} \left[1 - \frac{P(t)}{V_0} \right], \quad (1)$$

где $\gamma_{\text{ом}}$ — омическая проводимость, V_0 — приложенное напряжение. Следовательно, для выяснения механизма этих эффектов наибольший интерес представляет разработка теории кинетики образования миграционной поляризации. Это позволит взамен общего выражения (1) получить в явном виде зависимость γ от t и других параметров.

Для объяснения зависимости γ и P от t часто используют [3, с. 90] феноменологическую теорию релаксации тока в однородном диэлектрике, согласно которой

$$P = P_\infty \left[1 - \exp \left(-\frac{\gamma_{\text{ом}}}{\varepsilon} t \right) \right] \text{ или } \gamma = \gamma_{\text{ом}} \exp \left(-\frac{\gamma_{\text{ом}}}{\varepsilon} t \right), \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость диэлектрика; $\varepsilon/\gamma_{\text{ом}} = \tau_m$ — максвелловское время релаксации. Однако соотношения (2), качественно описывая спад тока со временем, не могут объяснить экспериментально наблюдаемые [2, 4] зависимости P и γ от E_0 и L . Более того, такой подход при анализе типично ионной электропроводности представляется физически мало обоснованным, так как в процессе накопления ионов в приэлектродных областях будет возникать неоднородное распределение заряда по толщине образца. В этом случае использование теории Максвелла и соответственно соотношений (2) неправомерно.

Решение задачи о миграционной поляризации для установившегося процесса получено ранее, в частности в работах [5, 6]. Для нестационарного процесса такого решения не имеется, что, безусловно, связано со значительными математическими трудностями [7, с. 45] строгого решения кинетических уравнений для явлений переноса заряда вообще и для миграционной поляризации в частности.

Рис. 1. Схематическое изображение образца диэлектрика с миграционной поляризацией

Рис. 2. Рассчитанная по формуле (11) зависимость толщины слоя d от времени выдержки образца под напряжением при подвижности ионов $\kappa = 1 \cdot 10^{-12}$ (1); $1 \cdot 10^{-11}$ (2) и $1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (3)

Рис. 3. Распределение электрического поля по толщине образца, рассчитанное по формулам (6) и (7) при $\tau = 1 \cdot 10^4$ (1), $5 \cdot 10^4$ (2) и $1 \cdot 10^6 \text{ с}$ (3)

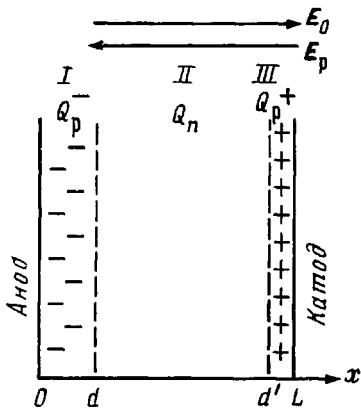


Рис. 1

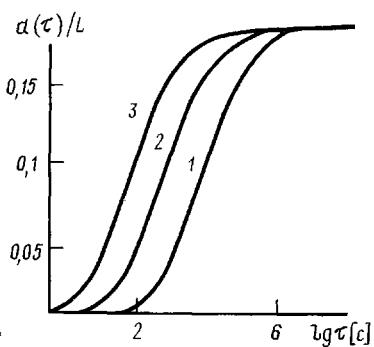


Рис. 2

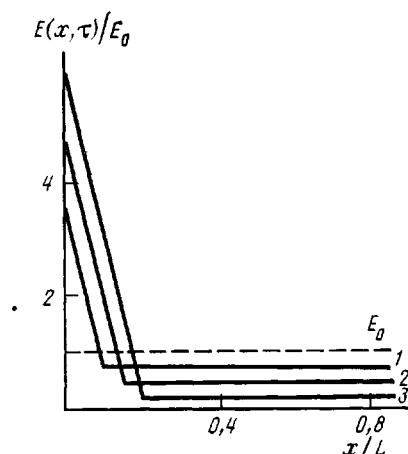


Рис. 3

В данной работе предлагается приближенная теория кинетики образования ионной миграционной поляризации. Физическую сущность такой поляризации можно объяснить с помощью рис. 1. Пусть подвижность анионов значительно меньше подвижности катионов κ_+ (или наоборот). Тогда в процессе прохождения тока в тонком приэлектродном слое $L-d'$ будет накапливаться положительный заряд Q_p . Толщина этого слоя определяется [8, с. 214] дебаевской длиной экранирования

$$L_d = \left(\frac{\varepsilon k T}{q^2 n} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где q и n — заряд и концентрация ионов. Величина n для полимерных диэлектриков составляет порядка $\gtrsim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Поэтому величина L_d , рассчитанная по формуле (3), составляет $\lesssim 10^{-5} \text{ см}$. Вблизи анода формируется отрицательный объемный заряд. Толщина d слоя этого заряда, аналогичного в данном случае толщине барьера Шоттки в полупроводниках [8, с. 182], возрастает со временем по закону

$$d(\tau) = \kappa E_d(\tau) \tau \quad (4)$$

до тех пор, пока величина поляризации не скомпенсирует внешний потенциал V_0 (для случая полностью блокирующих электродов).

Поскольку $L_d \ll L$ (при $L \gtrsim 10^{-3} \text{ см}$), при рассмотрении распределения поля по толщине образца слоем III можно пренебречь. В силу принципа электронейтральности образца диэлектрика (здесь не рассматривается возможный случай эмиссии заряда с электродов) $Q_p^+ = Q_p^-$ в любой момент времени. Поэтому при рассмотрении кинетики образования P трех-

слойную модель на рис. 1 формально можно заменить двуслойной, удвоив величину Q_p в слое I. Поэтому в дальнейшем будем считать, что толщина слоя II равна $L-d$, а величина Q_p характеризует суммарный приэлектродный заряд, определяющий миграционную поляризацию образца в целом. По мере прохождения тока величина Q_p будет возрастать со временем, а значение Q_n , напротив, уменьшаться в такой же мере, т. е. $dQ_p/d\tau = -dQ_n/d\tau$.

В общем случае в соответствии с принципом суперпозиции [1, с. 10] полный ток j состоит из тока проводимости j_{np} , смещения j_{cm} , диффузии, диссоциации и рекомбинации. В таком общем виде кинетическое уравнение для полного тока не поддается математическому решению. Покажем, что для диэлектриков в первом приближении представляется возможным пренебречь всеми компонентами тока, кроме j_{np} и j_{cm} . Диффузионным током можно пренебречь [9, с. 226], если выполняются условия $qV_0 \gg kT$ и $L_d \ll L$. Практически все экспериментальные исследования γ и P выполнены для пленок толщиной $L \geq 10$ мкм при $V_0 \geq 1$ В, когда величина $L_d/L \approx 10^{-2}$, а $qV_0/kT \geq 40$, т. е. оба указанных условия хорошо выполняются. В работах [10, 11] показано, что концентрация n ионов полимерных диэлектриков составляет $\leq 10^{17}$ см⁻³.

При таком значении n среднее расстояние r между двумя соседними анионом и катионом $\geq 10^{-5}$ см, а энергия кулоновского притяжения $W = q^2/\epsilon r$ составляет $\leq 10^{-15}$ Эрг, т. е. $W \ll kT$. В этом случае вероятность рекомбинации очень мала. Приложение внешнего электрического поля может вызвать дополнительную диссоциацию ионогенных примесей в полимере. Однако, как показано в работе [12], этот эффект пренебрежимо мал до полей 10⁵ В/см. Для упрощения принимаем также, что плотность заряда ρ неподвижных (слабоподвижных) ионов в слое I, ответственных за возникновение поляризации, и плотность заряда ρ_n ионов в слое II, определяющих ток проводимости, не зависят от времени и координат в пределах своего слоя. Последнее допущение не имеет принципиального значения, и задача может быть решена для случая неоднородного распределения заряда по толщине образца.

Рассмотрим вначале распределение электрического поля и потенциала в любой заданный момент времени. Уравнение Пуассона для модели, показанной на рис. 1, запишется в виде

$$\epsilon \frac{\partial E_1}{\partial x} = -\rho, \quad \epsilon \frac{\partial E_2}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

При использовании граничных условий $E_1 = E_2$ и $V_1 = V_2$ при $x = d$, $V_1 = V_0$ и $V_2 = 0$ при $x = L$ интегрирование уравнений (5) дает

$$\epsilon E_1 = \frac{2\epsilon V_0 - 3\rho d^2 + 2\rho dL}{2L - 4d} - \rho x \quad (6)$$

$$\epsilon E_2 = \frac{2\epsilon V_0 - 3\rho d^2 + 2\rho dL}{2L - 4d} - \rho d \quad (7)$$

$$\epsilon V_1 = \epsilon V_0 - \frac{\rho}{2} x^2 + \frac{2\epsilon V_0 - 3\rho d^2 + 2\rho dL}{2L - 4d} x \quad (8)$$

$$\epsilon V_2 = \left(\frac{2\epsilon V_0 - 3\rho d^2 + 2\rho dL}{2L - 4d} - \rho d \right) (L - x) \quad (9)$$

Если принять, что $d \ll L$ (подробнее это допущение будет проанализировано ниже), то из уравнений (6) и (4) получим

$$d^2 + \frac{2\epsilon L}{3\kappa\tau} d - \frac{2\epsilon V_0}{3\rho} = 0 \quad (10)$$

Это уравнение имеет только одно решение в виде

$$d = \left(\frac{2\epsilon V_0}{3\rho} + \frac{\epsilon^2 L^2}{3\kappa^2 \rho^2 \tau^2} \right)^{1/2} - \frac{2\epsilon L}{3\kappa\tau} \quad (11)$$

На рис. 2 представлена зависимость d от τ , рассчитанная по формуле (11). Для расчета использовали параметры, типичные [10, 11] для пленочных полимерных диэлектриков ($\epsilon=2,5$, $\kappa=10^{-10}-10^{-12}$ см 2 /В·с, $n=10^{15}$ см $^{-3}$, $\rho=1,5 \cdot 10^{-4}$ Кл/см 3 , $L=3 \cdot 10^{-3}$ см, $E_0=1 \cdot 10^5$ В/см). Видно, что ширина слоя d монотонно возрастает, достигая при некоторых временах τ_n квазистационарного значения. Эти времена естественно связывать с завершением формирования высокоомного барьера типа Шоттки. Чем выше подвижность ионов в слое II, тем меньше эти характеристические времена. Установившееся значение d_∞ тем меньше, чем больше концентрация ионов в диэлектрике. Например, для концентраций, равных 10^{16} и 10^{17} см $^{-3}$, рассчитанные по формуле (11) значения d_∞/L составляют соответственно $\sim 0,02$ и $0,002$. Таким образом, при $n \geq 10^{15}$ см $^{-3}$ допущение $d \ll L$, сделанное выше при выводе соотношения (10) и используемое в дальнейшем при решении задачи о кинетике формирования ионной миграционной поляризации, является достаточно правомерным. Важной особенностью кривых, представленных на рис. 2, является также то, что времена установления d_∞ весьма велики и составляют 10^4-10^5 с. Это достаточно хорошо согласуется с результатами экспериментального изучения кинетики установления ионной миграционной поляризации [2, 4].

На рис. 3 представлены кривые распределения электрического поля по толщине образца для различных времен выдержки образца под напряжением. Видно, что поле E_1 внутри слоя d значительно превышает поле в остальной части образца. Величина поля E_d на границе двух слоев при $\tau > 0$ всегда меньше E_0 и сильно уменьшается с увеличением времени выдержки образца под напряжением. Сопоставляя рис. 2 и 3, нетрудно заметить, что минимальное значение $E_d \ll E_0$ соответствует завершению формирования барьера Шоттки. Вид зависимости $E-x$ свидетельствует о том, что сильное падение приложенного потенциала V_0 приходится на приэлектродный слой, что качественно хорошо согласуется с результатами экспериментального изучения распределения потенциала по толщине для полимерных диэлектриков [3, с. 86].

Для решения задачи о кинетике образования ионной миграционной поляризации с учетом изложенных выше упрощающих предположений используем уравнение для полного тока в виде суммы тока проводимости и тока смещения

$$j(\tau) = \kappa \rho_n(x, \tau) E(x, \tau) + \epsilon \frac{\partial [E(x, \tau)]}{\partial \tau}, \quad (12)$$

а также уравнение непрерывности тока проводимости

$$\frac{\partial j_{np}(x, \tau)}{\partial x} = - \frac{\partial \rho_n(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (13)$$

и граничное условие, справедливое для любого момента времени

$$\int_0^L E(x, \tau) dx = V_0 \quad (14)$$

По мере прохождения тока через образец диэлектрика (рис. 1) общее количество неподвижного (слабоподвижного) заряда Q_p в слое I будет возрастать со временем, а подвижного Q_n в слое II уменьшаться. Значения ρ_n и Q_n связаны между собой

$$Q_n(\tau) = \int_0^d \rho_n(x, \tau) dx + \int_d^L \rho_n(x, \tau) dx$$

Первый интеграл в правой части равен нулю, так как $\rho_n=0$ в интервале $0 \leq x \leq d$, а величина ρ_n является постоянной величиной в интервале $d \leq x \leq L$. Тогда

$$Q_n(\tau) = \rho_n [L - d(\tau)]$$

Подставляя это выражение в уравнение (12), получим

$$j(\tau) = \kappa \frac{Q_n(\tau)}{L-d(\tau)} E(x, \tau) + \varepsilon \frac{\partial [E(x, \tau)]}{\partial \tau} \quad (15)$$

Принимая во внимание, что полный ток не зависит от координаты, проинтегрируем уравнение (15) по x от 0 до L

$$j(\tau) = \kappa \frac{Q_n(\tau)}{[L-d(\tau)]} \int_0^L E(x, \tau) dx + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^L E(x, \tau) dx \quad (16)$$

Согласно граничному условию (14), второе слагаемое равно нулю, и для полного тока можно написать

$$j(\tau) = j_{np} = \frac{\kappa E_0}{L-d(\tau)} Q_n(\tau) \quad (17)$$

Интегрирование уравнения (13) по x дает

$$j_{np}(\tau) = - \frac{d[Q_n(\tau)]}{d\tau} \quad (18)$$

Из уравнений (17) и (18) следует

$$\frac{dQ_n}{d\tau} + \frac{\kappa E_0}{L-d(\tau)} Q_n = 0 \quad (19)$$

Если значения $d(\tau)$ и L соизмеримы, то решение уравнения (19) следует искать с учетом выражения (11) для $d(\tau)$. Такое решение представляется очень громоздким и малопригодным для практического анализа. Величина $d(\tau)$ характеризует толщину слоя I, обедненного подвижными ионами, в режиме нестационарного тока (неустановившейся поляризации). Толщина этого слоя для установившейся поляризации сопоставима с шириной барьера Шоттки $d_{\text{ш}}$. Оценим величину $d_{\text{ш}}/L$ по известной формуле [8, с. 182]

$$\frac{d_{\text{ш}}}{L} = \left(\frac{2\kappa E_0}{\rho L} \right)^{1/2} \quad (20)$$

Величину ρ можно оценить по омической электропроводности $\gamma_{\text{ом}}$, если имеются данные по подвижности ионов ($\rho = \gamma_{\text{ом}}/\kappa$). Такие данные по значениям κ для многих полимеров имеются в работах [10–13]. В таблице приведены результаты расчета величины $d_{\text{ш}}$ по формуле (20). При расчетах величину E_0 принимали равной $1 \cdot 10^5$ В/см, так как при $E_0 > 10^5$ В/см, согласно экспериментальным данным [2, 12], вкладом миграционной поляризации в ток проводимости можно пренебречь. Из-за значительного разброса экспериментальных данных по κ и $\gamma_{\text{ом}}$ в таблице значения ρ и κ округлены до десятичного порядка.

Из таблицы следует, что значения $d_{\text{ш}}$ совпадают по порядку величины с ранее приведенными результатами расчета d_{∞} . Это служит лишним доказательством того, что слой I действительно выполняет роль барьера Шоттки. Видно также, что для пленок толщиной > 10 мкм и $n \geq 10^{15}$ см⁻³

Значения плотности ионного заряда и ширина барьера Шоттки для ряда полимерных диэлектриков при 300 К и $E_0 = 1 \cdot 10^5$ В/см

Полимер	$\kappa, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\rho \cdot 10^4, \text{Кл}/\text{см}^3$	$d_{\text{ш}} \cdot 10^4, \text{см}$ ($L = 10$ мкм)	$d_{\text{ш}}/L^*$
ПЭ	10^{-12}	1	2	0,2/0,06
ПС	10^{-12}	1	2	0,2/0,06
ПП	10^{-13}	10	0,6	0,06/0,02
ПЭТФ	10^{-13}	10	0,6	0,06/0,02
Фторопласт Ф4МБ	10^{-14}	100	0,2	0,02/0,006

* В числителе — при $L = 10$ мкм, в знаменателе — при $L = 100$ мкм.

величиной $d_{\text{ш}}$ и тем более $d(\tau)$ по сравнению с L можно с достаточно хорошим приближением пренебречь. Тогда решение дифференциального уравнения (19) имеет достаточно простой вид

$$Q_n = Q_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right) \quad (21)$$

$$Q_p = Q_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right) \right], \quad (22)$$

где

$$\tau_p = \frac{L}{\kappa E_0} \quad (23)$$

Величина миграционной поляризации непосредственно определяется значением Q_p . Разделив правую и левую части уравнения (22) на геометрическую емкость образца, получим

$$P = P_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right) \right] \quad (24)$$

Для полностью блокирующих электродов, исключающих возможность разрядки ионов на них, при $\tau \rightarrow \infty$ заряд Q_p полностью компенсирует заряд геометрической емкости C , т. е. $Q_\infty = CV_0$. Для этого случая

$$P = V_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right) \right] \quad (25)$$

Выражение для времени релаксации τ_p зависит от соотношения подвижностей аниона и катиона. Рассмотрим три возможных случая.

1. Подвижность одного иона намного меньше подвижности другого; этот случай показан на рис. 1 и соответствует выражению (23).

2. $\kappa_+ = \kappa_-$ соответствует случаю образования у электродов двух симметричных барьеров Шоттки. Тогда решение уравнения (19) применительно к P имеет вид

$$P = P_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{2\kappa E_0}{L} \tau\right) \right] \quad (26)$$

Этот случай, по-видимому, является наиболее вероятным, так как по имеющимся экспериментальным данным [2, 4] $\kappa_+ \approx \kappa_-$.

3. Имеется набор подвижных ионов (в технических полимерах всегда присутствуют различные ионогенные примеси). Тогда

$$P = P_\infty \left[1 - \sum_i \frac{P_{i,\infty}}{P_\infty} \exp\left(-\frac{\kappa_i E_0}{L} \tau\right) \right] \quad (27)$$

Подставив одно из выражений для P , например (26) в формулу (1), получим выражение для электропроводности в виде

$$\gamma = \gamma_{\text{ом}} \left\{ 1 - \frac{P_\infty}{V_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\kappa E_0}{L} \tau\right) \right] \right\} \quad (28)$$

Для полей $\leq 10^4$ В/см, как правило, $P_\infty/V_0 \approx 1$. Тогда выражение (28) упрощается

$$\gamma = \gamma_{\text{ом}} \exp\left(-\frac{2\kappa E_0}{L} \tau\right) \quad (29)$$

Согласно формуле (28), электропроводность полимерных диэлектриков имеет неомический характер и сложным образом зависит от E_0 . Более того, соотношение (29) указывает на возможность появления отрицательной дифференциальной проводимости, т. е. уменьшение γ с ростом E_0 . Наличие этого эффекта экспериментально обнаружено и исследовано для ряда полимеров в работе [4]. Соотношения (28) и (29) описывают многие экспериментально наблюдавшиеся нелинейные эффекты проводимости, в частности зависимость γ от E_0 и L .

Представляется весьма важным, что соотношение (29) позволяет довольно просто определять подвижность собственных (примесных) ионов по углу наклона экспериментально полученных зависимостей $\lg \gamma$ от τ или $\lg \gamma$ от E_0 в области отрицательной дифференциальной проводимости. При этом метод нестационарных вольт-амперных характеристик представляется более предпочтительным, так как позволяет избежать вклада в γ переходных токов, не связанных с миграционной поляризацией (например, дипольных поляризационных токов и токов зарядки емкости измерительной цепи). Использование метода нестационарных вольт-амперных характеристик тем более важно, что до настоящего времени не существует метода определения подвижности собственных (примесных) ионов. Соотношения (28) и (29) имеют важное практическое значение, так как позволяют оценить характер и степень отклонения γ от закона Ома. Соотношения (26) и (27) могут быть использованы для анализа электретного состояния в полимерах, особенно гетерозаряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрические свойства полимеров/Под ред. Б. И. Сажина. 3-е изд. Л., 1986.
2. Шуваев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2094.
3. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.
4. Шуваев В. П., Скурихина В. С., Сажин Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1058.
5. Старченков Б. К. // Тр. Рязан. радиотехн. ин-та. Вып. 13. Рязань, 1968. С. 23.
6. Жакин А. И., Таранов И. Е., Федоненко А. И. // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 37.
7. Губкин А. Н. Физика диэлектриков. М., 1971.
8. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М., 1977.
9. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973.
10. Моргунов Н. Н., Скурихина В. С., Шуваев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1382.
11. Шуваев В. П., Турышев Б. И., Сажин Б. И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 667.
12. Сажин Б. И., Шуваев В. П., Скурихина В. С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2728.
13. Турышев Б. И., Шуваев В. П., Сажин Б. И. // Пласт. массы. 1977. № 10. С. 51.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10.05.88

V. P. Shuvaev

KINETIC THEORY OF IONIC MIGRATION POLARIZATION AND NONOHMIC CONDUCTIVITY OF POLYMER DIELECTRICS

Summary

Analysis of many experimental data on conductivity of polymer dielectrics γ shows the small contribution into the conductivity current of diffusional currents and of possible processes of ions dissociation and recombination under the action of external electrical field. Exclusion of these processes permits to derive the exact solution of kinetic equations for ionic migration polarization P and for the distribution of the electrical field in any time moment τ . From the dependence of P on τ the expression for nonohmic γ in the stationary currents regime has been derived.