4. *Абдуллаев О. Г., Календарева Т. И., Рашидова С. Ш.* М. 1987. 11 с.– Деп. в ВИНИТИ 15.06.87, № 4922-В87.
5. *Литвинов М. А.* Определитель микроскопических почвенных грибов. Л., 1967. 291 с.
6. *Абдуллаев О. Г., Календарева Т. И., Рашидова С. Ш.* // Узб. хим. журн. 1987. № 4. С. 87.
7. *Klotz I. M., Walker F. M., Pivan R. B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 1486.
8. *Molupeux P., Frank H. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 15. P. 3169.
9. *Masami I., Takayuki O.* // J. Polymer Sci. 1976. V. 14. № 8. P. 1933.
10. *Masami I., Takayuki O.* // J. Polymer Sci. 1976. V. 14. № 8. P. 1939.
11. *Дяченко В. И., Коломиец А. Ф., Фокин А. В.* // Изв. АН СССР. 1987. № 5. С. 1080.

Институт химии и физики полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
14.IV.1988

УДК 541.64 : 537.2

ВЛИЯНИЕ ИНЖЕКТИРОВАННОГО ЗАРЯДА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПОЛИМЕРНОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

Бережанский В. Б., Быков В. М., Городов В. В., Закревский В. А., Сударь Н. Т.

Вопрос о влиянии объемного заряда (ОЗ) на условия развития электрического пробоя диэлектриков обсуждается в течение длительного времени [1]. В полимерных диэлектриках, где дрейфовая подвижность электронов низка, отрицательный ОЗ может играть определяющую роль в формировании действующих полей, инициирующих разрушение. На качественном уровне влияние ОЗ на процессы, происходящие в полимерах, рассмотрено в работе [2]. В сильных электрических полях ОЗ может формироваться вследствие инжекции электронов из катода в диэлектрик. Плотность тока инжекции определяется уравнением типа Фаулера – Нортгейма [3]

$$j=e^3E_c^2(16\pi^2\hbar W)^{-1}\exp[-(4\sqrt{2m^*}W^{3/2})\,(3e\hbar E_c)^{-1}] \qquad (1)$$

Здесь e – заряд электрона, $\hbar$ – постоянная Планка, m^* – эффективная масса электрона, E_c – напряженность поля у катода, W – высота барьера на границе металл–полимер, сквозь который туннелируют электроны ($W=\varphi-\chi$, где φ – работа выхода электронов из катода, равная 4–5 эВ, χ – сродство диэлектрика к электрону). Если в качестве дна зоны проводимости в полимерах рассматривать уровень квазисвободного электрона, расположенный на несколько десятых электронвольта ниже уровня вакуума, то можно положить χ=0,5 эВ и, следовательно, W=3,5–4,5 эВ.

В работе [4] анализировали процесс накопления ОЗ в полимерных диэлектриках, обусловленный автоэлектронной эмиссией из катода на основе модели многослойного диэлектрика с различными значениями подвижности в слоях. Однако плоские электроды предполагают необходимость выбора завышенных значений средних напряженностей полей $E_{ср}$ ($E_{ср}=Ud^{-1}$, где U – приложенное к диэлектрику напряжение, d – его толщина) по сравнению с наблюдаемыми в эксперименте или неоправданно низких величин W в формуле (1).

Обычно считают, что поле около электродов резко неоднородно из-за наличия на них выступов и острий, вследствие чего и возникает инжекция зарядов в диэлектрик при сравнительно низких средних значениях напряженности поля (~100 кВ/мм). Расчет по формуле (1) показывает, что для $W\simeq4$ эВ заметный ток автоэлектронной эмиссии возникает при

напряженности поля, превышающей указанную величину в ~10 раз. Туннелирование носителей является следствием усиления поля на поверхности выступов, т. е. на границе электрод — полимер. Коэффициент усиления поля для выступов различной формы по оценкам разных авторов варьируется в пределах от 10 до 500 [5—7]. Поэтому очевидна необходимость рассмотрения формирования ОЗ путем захвата инжектированных электронов ловушками в объеме полимеров в случае неоднородного поля, т. е. при наличии шероховатости электродов. Такие работы начаты и проводятся, но их пока недостаточно.

В ряде работ предпринимали попытки расчета поля в полимерах вблизи игольчатого электрода с учетом ОЗ [7—10]. Однако авторы этих работ не анализируют динамики образования ОЗ и не рассматривают физические процессы, приводящие к его возникновению, а лишь оценивают возможные пределы изменения напряженности поля, варьируя задаваемые произвольные размеры заряженной области около острия и плотность ОЗ. В работе [11] рассмотрен случай ограниченной инжекции с точечного контакта, моделируемого образцом сферической геометрии с двумя концентрическими сферическими электродами, когда электрод меньшего радиуса — катод. Показано, что максимум напряженности поля формируется или на катоде или вблизи от него в зависимости от приложенного напряжения.

Дальнейшим шагом в изучении формирования ОЗ и распределения полей в полимерном диэлектрике при наличии острий и микровыступов на электроде является расчет поля для нестационарного случая, когда к образцу приложено переменное напряжение. Решению этого вопроса посвящена настоящая работа.

На начальном этапе влияние инжектированного заряда на протяженность поля у катода оценивали в рамках следующей простой модели. Принимали, что свойства выступов характеризуются только коэффициентом усиления поля в его вершине $k_{\text{ус}}$. Поскольку плотность тока автоэлектронной эмиссии сильно зависит от напряженности поля, заметная инжекция возникает только с относительно небольшой части выступа вблизи вершины и, следовательно, средний угол расходимости пучка электронов невелик (для острия, моделируемого полуэллипсоидом вращения, он равен ~20° при условии, что напряженность поля на границе эмитирующей области отличается от максимального не более чем на 10% [7]). Поэтому принято, что область, в которую инжектируются электроны, имеет форму цилиндра с плоским основанием, равным по площади эмитирующей поверхности, а напряженность поля в любой точке основания равной полю в его центре. Электроны инжектированные из катода, захватываются на ловушки. Предполагалось, что распределение ловушек по объему описывается ступенчатой функцией, так что в приповерхностной области полимера толщиной ~1 мкм концентрация ловушек $n_{\text{л}}$ повышена и составляет 10^{25}м$^{-3}$. Глубину всех ловушек U_0 полагали одинаковой и выбирали такой, чтобы время освобождения электронов из ловушек $\tau \sim \exp[U_0(kT)^{-1}]$ при умеренных температурах T было достаточно большим.

Таким образом, скорость накопления электронов на ловушках будет определяться скоростью их инжекции из катода, если поле у катода достаточно велико. После включения постоянного напряжения происходит постепенное заполнение ловушек электронами в направлении от поверхности катода вглубь образца (при этом растет высота цилиндрической области ОЗ). Распространение ОЗ замедляется во времени вследствие уменьшения поля на катоде и прекращается, когда напряженность поля на катоде достигает некоторой критической величины $E_{\text{кр}}$, при которой скорости инжекции и ухода электронов с ловушек уравниваются. Далее поле ОЗ остается постоянным, поскольку сколько-нибудь заметное его изменение за счет освобождения электронов из ловушек будет

быстро восполнено инжекцией вследствие повышения поля на катоде. При плавном возрастании напряжения величина ОЗ будет все время расти, поскольку для снижения напряженности прикатодного поля до величины $E_{кр}$ требуются все большие поля ОЗ. При снижении внешнего напряжения рассасывание ОЗ начнется только с момента времени, при котором напряженность поля станет меньше $E_{кр}$. Тогда часть электронов за время Δt покинет ловушки и выйдет за пределы цилиндрической области, так что остаточный заряд $Q_{ост}$ $(t+\Delta t)$ будет равен

$$Q_{ост}=Q_{инж}\{1-\Delta t\tau_0^{-1}\exp[-U_0(kT)^{-1}]\}, \qquad (2)$$

где $Q_{инж}$ — заряд, инжектированный в образец к моменту времени t; $\tau_0=10^{-13}$ с.

Допущение о цилиндрической форме ОЗ позволяет достаточно просто рассчитать напряженность поля, формируемого им у вершины микровыступа $E_{оз}$. Оно равно полю равномерно заряженного цилиндра в центре его основания. Если объемную плотность считать постоянной, то

$$E_{оз}=\rho(4\varepsilon\varepsilon_0)^{-1}(2l+D+\sqrt{D^2+4l^2}),$$

где $\rho=n_л l$ — объемная плотность инжектированного заряда, D — диаметр основания цилиндра, l — его высота (для каждого момента времени $l(t)=4Q_{ост}(\pi\rho D^2)^{-1}$), ε — относительная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_0=8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м^2. Появление нескомпенсированного отрицательного ОЗ в полимере приведет к снижению поверхностной плотности зарядов на электроде, что вызовет снижение напряженности поля на величину ΔE у границы электрод — полимер, где $\Delta E=Q_{инж}(\varepsilon\varepsilon_0 S)^{-1}$, S — площадь электродов образца. Этот фактор должен учитываться при расчете результирующего поля $E_{рез}$ вблизи острия, определяющего величину тока автоэлектронной эмиссии, оно составляет

$$E_{рез}=k_{ус}(E_{ср}-\Delta E)-E_{оз}$$

С учетом приведенных выше допущений о модели процесса был разработан алгоритм расчета, предполагающий, что в течение малого промежутка времени Δt (цикла вычислений) анализируемые величины постоянны, а их изменение происходит скачком при переходе к следующему циклу вычислений. Порядок расчетов был следующий.

В соответствии с законом изменения среднего поля со временем определяли его величину в момент времени t.

Вычисляли величину $Q_{инж}(t+\Delta t)=Q_{инж}(t)+j(t)\Delta t, S_{остр}$, где $j(t)$ — ток автоэлектронной эмиссии, определяемый по формуле (1), $S_{остр}=mS$ — суммарная площадь острий, m — доля площади острий в площади образца S (в расчетах величина m варьировалась в пределах 0,005—0,025), $Q_{ост}$ — вычислялась по формуле (2).

Вычисляли ослабление среднего поля ΔE за счет снижения поверхностной плотности зарядов на электроде и определяли $E_{рез}$.

Полученные значения служили начальными условиями для следующего цикла расчетов.

Результаты расчета сравнивали с экспериментальными данными работы [12], в которой электроакустическим методом измеряли величину, пропорциональную средней напряженности поля на границе металл — полимер для пленок ПЭ, ПС и ПЭТФ толщиной 50 мкм. К ним прикладывали переменное напряжение трапецидальной формы, меняющее знак. На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных данных, взятых из работы [12] для ПЭ и ПЭТФ, с вычисленной нами (при $W=3{,}8$ эВ) расчетной средней напряженностью поля, определяемой из соотношения $E_{ср.расч}=(Q-Q_{инж})(\varepsilon\varepsilon_0 S)^{-1}$, где Q — заряд, зависящий от геометрии образца и напряжении на нем и равный $Q=\varepsilon\varepsilon_0 d^{-1}SU$.

На отрицательном полупериоде можно отметить качественное сов-

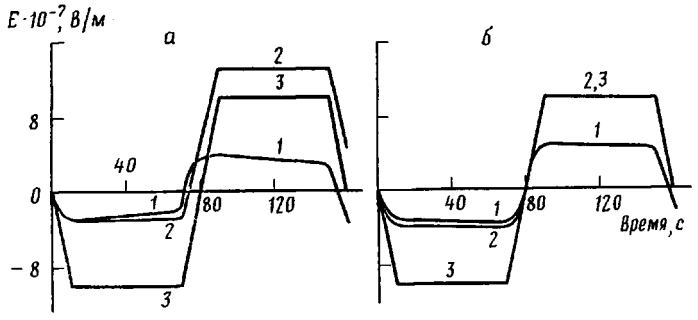

Рис. 1. Сопоставление временных экспериментальной, по данным работы [12] (*1*), и расчетной (*2*) зависимостей напряженности поля на границе электрод – полимер для ПЭТФ (*а*) и ПЭ (*б*); *3* – временная зависимость $E_{ср}$

падение расчетных и экспериментальных результатов. Можно отметить также удовлетворительное количественное совпадение результатов при коэффициенте усиления поля на микроостриях $k_{ус}=80$, отношение площади острий к общей площади электродов $m=0{,}025$ и средней глубине ловушек 0,9 эВ или ПЭТФ и 0,75 эВ для ПЭ. Полученное согласие не следует переоценивать ввиду приближенных методов расчета. В то же время важно качественное согласие кривых *1*, *2* на рис. 1 при реалистических значениях основных физических и расчетных параметров, свидетельствующее о важной роли ОЗ в формировании поля на катоде.

На положительном полупериоде расчетные и опытные данные не согласуются. Расчет не показывает ограничения прианодного поля, в то время как на опыте нет существенных различий между отрицательными и положительными полупериодами.

Полученные данные обосновывают необходимость дальнейшего анализа (расчетным путем) влияния инжекции на формирование полей в полимерных диэлектриках, поскольку осталось невыясненным, чем определяется расхождение экспериментальных и расчетных зависимостей на положительном полупериоде: несовершенством метода расчета или неучетом каких-либо физических процессов. С этой целью была выбрана другая модель точечного контакта — сферический конденсатор, часто применяющийся для анализа процессов в неоднородном поле [11—13], поскольку решение уравнения Пуассона в этом случае имеет достаточно простой вид. Взаимодействие электронов с ловушками учитывалось использованием экспериментально определенной величины дрейфовой подвижности электронов в полимерах $\mu_{др}$, зависящей от концентрации и глубины ловушек.

Пусть на образец подается переменное напряжение с круговой частотой ω. Рассмотрим отдельно отрицательный и положительный полупериоды. Потенциал электрода большего радиуса R всегда нулевой, а меньшего r_0 меняет знак. Тогда решение уравнения Пуассона в сферических координатах имеет вид

$$E(r,t)=r^{-2}r_0^2[E_0(t)\pm q(r,t)\ (4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_0^2)^{-1}], \qquad (3)$$

где $E_0(t)$ — напряженность поля у электрода меньшего радиуса, а $q(r,t)=$ $=4\pi\int\limits_{r_0}^{r}\rho(r',t)\,r'^2dr'$, где $\rho(r',\ t)$ — объемная плотность зарядов. Здесь и далее знак «+» соответствует отрицательному полупериоду, а знак «−» положительному. Поскольку $\int\limits_{r_0}^{R}E(r,t)\,dr=U\sin\omega t$, то

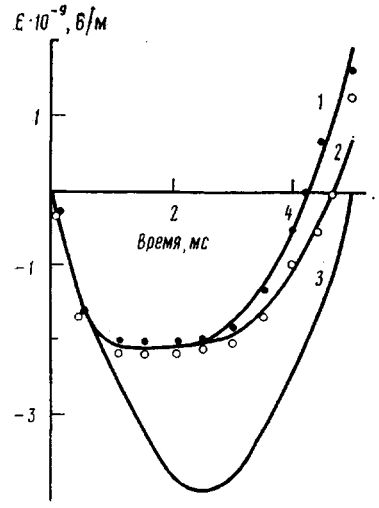

Рис. 2

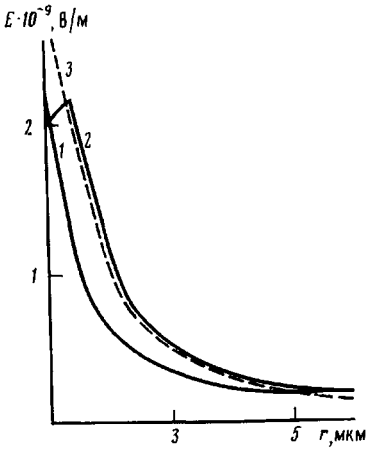

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость от времени напряженности поля на границе катод – полимер, рассчитанная для переменного синусоидального напряжения частотой 100 Гц при W=3,8 эВ по модели острия при U_0=0,6 (*1*) и 0,7 эВ (*2*). Точки – расчет по модели сферического концентрического конденсатора при $\mu_{др}=10^{-10}$ (темные точки) и $\mu_{др}=10^{-13}$ м²/B·с (светлые); *3* – распределение поля в отсутствие заряда

Рис. 3. Распределение напряженности поля вблизи катода, рассчитанное по модели сферического концентрического конденсатора для частоты 100 Гц в момент времени t=2,5 мс при $\mu_{др}=10^{-10}$ (*1*) и 10^{-13} м²/В·с (*2*), а также в отсутствие ОЗ (*3*)

$$E_0(t)=\pm RU\sin\omega t\,[r_0(R-r_0)]^{-1}-R\,[4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_0(R-r_0)]^{-1}\int_{r_0}^{R} q(r,t)\,r^{-2}\,dr \qquad (4)$$

Для дальнейших расчетов необходимо знать распределение ОЗ в полимерах. Функция $q(r, t)$ определяет величину ОЗ на расстоянии $(r-r_0)$ от катода (анода); очевидно, что это возрастающая функция вплоть до границы распространения электронного облака r_f, а при $r\geqslant r_f$ $q(r, t)=Q(t)$, где $Q(t)$ – полный заряд в образце в данный момент времени. Известны значения функции q (r, t) и ее производных по координате в точках r_0 и r_f: $q(r_0, t)=0$; $q(r_f, t)=Q(t)$, $q_r'(r_f, t)$, поскольку $\rho(r_f, t)=0$, а так как электроны, дойдя до анода, нейтрализуются на нем, то это условие справедливо и при $r_f=R$; $q_r'(r_0, t)=4\pi r_0^2 j[E_0(t)\mu]^{-1}$ при $0\leqslant\omega\leqslant\leqslant\pi$. Поскольку $j=\mu E_0(t)\rho(r_0, t)$, при $\pi\leqslant\omega t\leqslant 2\pi q_r'(r_0, t)=0$. Упростим задачу, предоставив $q(r, t)$ в виде степенного ряда с основанием $(r-r_0)$ и ограничимся его первыми четырьмя членами. Коэффициенты разложения будем определять для каждого момента времени в соответствии с приведенными выше условиями на границе электронного облака.

Расчеты проводились на ЭВМ по алгоритму, сходному с указанными выше. Граница, по которой дрейфуют электроны за время Δt, определяется из уравнения их движения $r_t'=\mu E(r, t)$, где $E(r, t)$ описывается формулой (3). Была предусмотрена возможность вычисления заряда нейтрализованного на аноде, если электроны дойдут до него, а также при изменении полярности электрода.

На рис. 2 сравниваются рассчитанные двумя способами временные зависимости напряженности поля на границе электрод – полимер вблизи острия на отрицательной полуволне. Видно, что наблюдается их удовлет-

ворительное согласие. Расчеты проводили для частоты 100 Гц при $W=3{,}8$ эВ, среднем поле 100 кВ/мм и $\kappa_{ус}=40$. Такая величина $\kappa_{ус}$ получается в образце сферической геометрии с $r_0=1$ мкм и $R=40$ мкм. Глубина ловушек и дрейфовая подвижность, как и следовало ожидать, одинаково влияют на форму получаемых кривых. Их величины определяют момент времени t', при котором прикатодное поле становится нулевым, а поскольку $U\sin\omega t\neq 0$, начиная с этого момента времени, поле ОЗ доминирует над полем, формируемым за счет приложенного напряжения. Эти величины слабо влияют на уровень ограничения прикатодного поля. Дрейфовая подвижность $\mu_{др}=10^{-13}$ м^2/В·с соответствует эффективной глубине ловушек 0,7 эВ, а $\mu_{др}=10^{-10}$ м^2/В·с — глубина ловушек 0,6 эВ. Для положительного полупериода расчеты поля у анода, проведенные двумя описанными выше методами, дают сходные результаты, не согласующиеся с экспериментальными данными работы [12], поскольку в отличие от результатов работы [12] расчеты показывают усиление прианодного поля. Таким образом, сравнение расчетов полей на границе металл — полимер двумя методами дает основание полагать, что несоответствие экспериментальных данных с расчетами на положительном полупериоде связано не со спецификой расчета, а с несовершенством физической модели процессов, происходящих в сильных полях, и прежде всего с неучетом накопления положительного ОЗ за счет инжекции дырок из анода.

На рис. 3 представлено рассчитанное распределение поля по образцу сферической геометрии вблизи катода при отрицательном полупериоде для различных величин $\mu_{др}$, когда внешнее напряжение достигает максимума. Глубина прорастания ОЗ для этого момента времени равна 0,43 мкм при низкой подвижности и 16 мкм при высокой. Видно, что в прикатодной области напряженности полей достигают наибольших значений на расстоянии ~0,3 мкм от катода, они значительно меньше полей в отсутствие ОЗ. При высокой подвижности это условие выполняется практически до расстояний, на которых поля сравнимы со средними значениями. При низкой подвижности поле на катоде несколько меньше и достигает максимума не на катоде, а на границе электронного облака, где оно практически равно нулю в отсутствие ОЗ. Таким образом, снижение дрейфовой подвижности приводит к возрастанию объема диэлектрика, в котором возникают поля, существенно превышающие средние, и, следовательно, протекают процессы разрушения полимерных молекул, инициируемые электрическим полем [14].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что образующиеся в результате инжекции ОЗ влияют на распределение поля в полимерах. Отрицательный ОЗ снижает напряженность поля в прикатодной области по сравнению с максимально достижимой вблизи микроострия при отсутствии инжекции. Вместе с тем в зоне инжектированного заряда напряженность поля превышает среднюю в диэлектрике, т. е. вокруг острия формируется область усиления поля.

Основываясь на выводе об ограничении поля на катоде из-за образозования отрицательного ОЗ, следует принять, что наблюдавшееся в работе [12] ограничение поля на аноде обусловлено накоплением положительного ОЗ вследствие инжекции дырок. Неучет этого обстоятельства дает заметное различие расчетных данных для отрицательного и положительного полупериодов. При проведении дальнейших исследований необходима разработка методов расчета образования в прианодной области положительного ОЗ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воробьев Г. А., Мухачев В. А.* // Пробой тонких диэлектрических пленок. М., 1977. С. 43.
2. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б. И. 3-е изд., переработанное. Л., 1986. С. 158.

3. *Чайновет А.* // Успехи физ. наук. 1961. Т. 75. № 1. С. 169.
4. *Борисова М. Э., Рымша В. П.* // Изв. вузов. Физика. 1981. Т. 24. № 9. С. 26.
5. *Eichhorn* // IEEE Trans. Elec. Insul. 1976. V. EI-12. № 1. P. 2.
6. *Макельский В. Д., Основич Л. Д.* // Изв. вузов. Энергетика. 1977. № 11. С. 26.
7. *Сливков И. Н.* // Процессы при высоком напряжении в вакууме. М., 1986. С. 14.
8. *Shimizu N., Kozaki M., Horii K.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 6. P. 2191.
9. *Shimizu N., Kosaki M., Horii K.* // IEEE Trans. Elec. Insul. 1977. V. EI-12. № 1. P. 40.
10. *Shimizu N., Katsukawa H., Miyashi M., Kosaki M., Horii K.* // IEEE Trans. Elec. Insul. 1979. V. EI-14. № 5. P. 256.
11. *O'Dwyer* // Proc. 2nd Intern. Conf. on Conduct and Breakdown in Solid Dielectrics. N. Y. 1986. P. 31.
12. *Takada T., Sakai T.* // IEEE Trans. Elec. Insul. 1983. V. EI-18. № 6. P. 619.
13. *Ламперт М., Марк П.* // Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973. С. 182.
14. *Закревский В. А., Слуцкер А. И.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1201.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
21.IV.1988

УДК 541.64 : 542.952

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ

Матюшова В. Г., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С.

Катионная полимеризация алифатических изоцианатов является совершенно не изученным процессом, имеются лишь патенты [1, 2], в которых описан способ (со)полимеризации гексаметилендиизоцианата (**ГМДИ**) со стиролом в присутствии $SnCl_4$ в качестве катализатора [1] и сополимеризация изоциановой кислоты с ММА при 195 К при использовании катализатора дихлорида цинка [2]. В работе [3] отмечено, что полимеризация *н*-бутилизоцианата на катализаторе $AlBr_3$ не происходит.

Нами впервые проведена катионная полимеризация фенилизоцианата и его сополимеризация со стиролом и ММА [4, 5]; катализатором служил тетрахлорид титана. В этих работах было показано, что в присутствии использованного катализатора (со)полимеризация ароматических изоцианатов проходит преимущественно по связи C=O изоцианатной группы с образованием линейного полимера, содержащего фрагменты ацетальной структуры. 2,4-Толуилендиизоцианат полимеризуется также по связи C-O; в полимеризации принимает участие одна изоцианатная группа [5].

В настоящей работе впервые исследовали гомополимеризацию ГМДИ и его сополимеризацию с ММА и стиролом в присутствии тетрахлорида титана.

(Со) полимеризацию ГМДИ проводили в растворе в хлороформе в вакууме при концентрации катализатора от 0,12 до 0,055 моль/л при комнатной температуре.