

УДК 541.64:537.2

## ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В КОНТАКТЕ С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1993 г. В. А. Гольдаде, В. Г. Плевачук

Институт механики металлополимерных систем Академии наук Беларуси

246652 Гомель, ул. Кирова, 32а

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Предложена математическая модель, которая описывает диффузию металла электрода в полимерную прослойку с учетом поляризующего поля, обусловленного разностью стандартных электрохимических потенциалов металлов, образующих электроды. Для системы Cu–поливинилбутирали–Al построены концентрационные профили распределения металла по глубине полимерной прослойки и кинетические кривые диффузии для контрольных и поляризованных образцов. Рассчитаны направленная дрейфовая скорость ионов меди и константа скорости восстановления окислов меди в расплаве поливинилбутираля. Получено хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными.

Протекание термостимулированного тока в короткозамкнутых системах металл 1–полимер–металл 2 ( $Mt_1-P-Mt_2$ ) приводит к электрической поляризации полимерной прослойки, возникновению в полимере электретного состояния. Новый тип поляризованного состояния получил название металлополимерный электрет (МПЭ) [1]. В результате анализа экспериментальных данных предложен механизм поляризации МПЭ как сочетание электрохимической и объемно-зарядовой поляризации [2]. В приэлектродных слоях полимера происходит образование металлодержащих соединений, в частности солей карбоновых кислот, которые в дальнейшем разлагаются с выделением металлических частиц. Электретный заряд образуется в результате захвата носителей заряда структурными ловушками, локализованными в зонах несовершенства структуры полимера и на поверхностях раздела полимер–металлическая частица. Предложенный механизм подтвержден результатами электретно-термического анализа МПЭ.

Основной формой электродных реакций в системе  $Mt_1-P-Mt_2$ , по-видимому, следует считать окисление поверхности полимерной прослойки и соответственно восстановление окислов на поверхности металлического электрода. Проводя аналогию с гальваническим элементом, можно представить поляризацию полимера в системе  $Mt_1-P-Mt_2$  как результат переноса массы: растворение металла одного электрода, диффузия ионов через полимерный электролит и их восстановление на другом электроде. Хотя это и упрощенная схема, она позволяет объяснить многие экспериментальные результаты.

В настоящей работе предложена математическая модель, которая дает возможность описать процесс диффузии металла в полимерную прослойку с учетом поляризующего поля, обусловленного разностью стандартных электрохимических потенциалов металлов, образующих электроды. Модель применена к описанию процесса диффузии в системе Cu–поливинилбутираль–Al.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [3] изучен процесс перехода атомов и ионов металла в полимерную прослойку из поливинилбутираля, поляризованную в контакте с электродами Cu–Al. Следы металлов в полимерных образцах зарегистрированы методами аналитической химии путем экстракции из растворов осадков, полученных при сжигании образцов. Металл был обнаружен во всех исследованных образцах, включая контрольные (с разомкнутыми электродами, где термостимулированные токи отсутствовали), однако в образцах с короткозамкнутыми электродами количество продиффундировавшего металла было значительно больше.

Анализ кинетики проникновения металла в полимерную прослойку свидетельствует об аномальном характере диффузии: процесс перехода металла в полимер нельзя описать какой-либо обобщенной формой закона Фика с постоянными граничными условиями и с коэффициентом диффузии, зависящим только от концентрации. Такое отклонение от нормального диффузионного закона, по-видимому, может быть обусловлено наличием окислов меди на поверхности медного электрода, которые препятствуют переходу

металла в полимер. Аналогия между системой Мт1-П-Мт2 и гальваническим элементом с твердым электролитом, у которого на поверхностях контактирования металл-полимер протекают электрохимические реакции, дает возможность предположить, что в процессе поляризации положительный медный электрод получает из внешней цепи электроны, которые могут восстанавливать окислы меди на границе раздела металл-полимер. Считая реакцию восстановления окислов меди реакцией первого порядка [4], в соответствии с законом действующих масс имеем

$$-\frac{dc}{dt} = Kc, \quad (1)$$

где  $K$  – константа скорости реакции,  $c$  – концентрация исходного вещества в данный момент времени. С учетом уравнения (1) можно записать выражение для количества оксида меди, восстановленного до металла

$$u = u_0 (1 - e^{-Kt}). \quad (2)$$

Здесь  $u_0$  – начальное число молей оксида меди;  $u$  – количество молей, прореагировавшее за время  $t$ .

На движение ионов меди в полимерной прослойке влияет электрическое поле, обусловленное наличием разности стандартных электродных потенциалов металлических электродов. Уравнение диффузии при направленном дрейфе ионов в постоянном электрическом поле имеет вид [5]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \mu E \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (3)$$

где  $\mu = v/E$  – подвижность ионов,  $v$  – направленная дрейфовая скорость,  $E$  – напряженность электрического поля,  $x$  – координата. Считая, что концентрация металла на левой границе (медь-полимерная прослойка) пропорциональна количеству прореагированного оксида меди, и учитывая выражение (2), граничные условия выбираем в виде

$$\begin{cases} c(0, t) = \gamma c_0 (1 - e^{-Kt}), \\ c(h, t) = 0, \quad 0 < t < \infty, \end{cases} \quad (4)$$

а начальное условие

$$c(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq h, \quad (5)$$

где  $h$  – толщина полимерной прослойки,  $\gamma$  – коэффициент пропорциональности,  $c_0$  – концентрация металла на левой границе при  $t = 0$  и при условии отсутствия окислов на поверхности металла. Решение уравнения (3) с граничными условиями (4) и начальным условием (5) дает концентрационные профили  $c(x, t)$  распределения металла в полимерной прослойке после ее термообработки между короткозамкнутыми электродами. Интегрирование концентрационных профилей по толщине пленки для различных моментов времени

дает зависимость массы прореагированного металла от продолжительности диффузии

$$M_t = \int_0^h c(x, t) dx. \quad (6)$$

Подстановка уравнения Смолуховского вида [6]

$$c(x, t) = c^*(x, t) \exp \left[ \frac{vx}{2D} - \frac{v^2 t}{4D} \right]$$

преобразует уравнение (3) к уравнению свободной диффузии

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = D \frac{\partial c^*}{\partial x} \quad (7)$$

с граничными условиями

$$\begin{cases} c^*(0, t) = \gamma c_0 (1 - e^{-Kt}) \exp(v^2 t / 4D), \\ c^*(h, t) = 0, \quad 0 < t < \infty, \end{cases} \quad (8)$$

и начальным условием  $c^*(x, 0) = 0, 0 \leq x \leq h$ . Для постоянного коэффициента диффузии было найдено решение уравнения (3) (а следовательно и решение уравнения (6) для массы  $M_t$ ), однако оно имеет громоздкий вид, что затрудняет расчеты. Квазинелинейное уравнение (7) было решено на ЭВМ ЕС 1807 с помощью неявной разностной схемы Кранка-Никольсона [7], при этом для решения разностных уравнений использовали алгоритм одномерной прогонки (системы алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей [8]). Полученные приближенные значения отличаются от точного решения в третьем-четвертом знаке после запятой.

В результате обработки на ЭВМ экспериментальных данных, полученных нами в работах [3, 9], была решена задача параметрической идентификации [10] для скорости дрейфа ионов ( $v = 4.6 \times 10^{-10}$  м/с) и построены концентрационные профили распределения меди в полимерной прослойке (рис. 1а).

Результаты интегрирования расчетных профилей  $c(x, t)$  по толщине образца, проведенного на ЭВМ с помощью формул Ньютона-Котеса [11], приведены на рис. 1б в сравнении с экспериментальными данными. Поведение кривых и характер расположения экспериментальных точек для других температур поляризации были аналогичны, причем отклонения не превышали  $\pm 10\%$ .

Таким образом, предложенная модель позволила математически описать с хорошим приближением процесс диффузии атомов металла в полимерную прослойку при наличии поляризующего поля, обусловленного разностью электродных потенциалов металлов.

Представляет также интерес процесс диффузии металла в контрольные образцы, т.е. для случая разомкнутых электродов, когда в процес-

се термообработки не происходит поляризации полимерной прослойки.

Решив уравнение (3) при равной нулю напряженности поля, получаем выражение для распределения концентрации меди в полимерной прослойке

$$c(x, t) = c_0 \gamma \left\{ (1 - e^{-Kt}) (1 - \frac{x}{h}) - \right. \\ \left. - \frac{2}{\pi} K \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{h}\right) \frac{\exp(-Kt) - \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 Dt\right]}{\left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 D - K} \right\}. \quad (9)$$

Интегрирование выражения (9) по толщине прослойки в соответствии с уравнением (6) дает зависимость массы проникающего металла от продолжительности диффузии

$$M_t = M_{\infty} \left\{ 1 - e^{-Kt} - \frac{8}{\pi^2} K \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \right. \\ \left. \times \frac{\exp(-Kt) - \exp\left[-\left(\frac{2n+1}{h}\pi\right)^2 Dt\right]}{\left(\frac{2n+1}{h}\pi\right)^2 D - K} \right\}, \quad (10)$$

где  $M_{\infty}$  – предельное количество металла, перешедшего в полимер за длительный промежуток времени.

При  $K \rightarrow \infty$  уравнение (10) упрощается. Оставив первый член ряда, получаем выражение

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{h}\right), \quad (11)$$

которое представляет собой привычное уравнение сорбции [12].

Коэффициент диффузии  $D$ , определенный из экспериментальных данных на основании уравнения (11), равен  $3.08 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ . Решив задачу параметрической идентификации для константы скорости реакции на основании экспериментальных данных, получим значение  $K = 2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Построенные концентрационные профили и кинетическая кривая диффузии для контрольных образцов приведены на рис. 2. Обращает на себя внимание более крутое падение концентрации металла по глубине в контрольных образцах по сравнению с поляризованными (например, для  $t = 450$  мин на глубине 40 мкм с соответственно

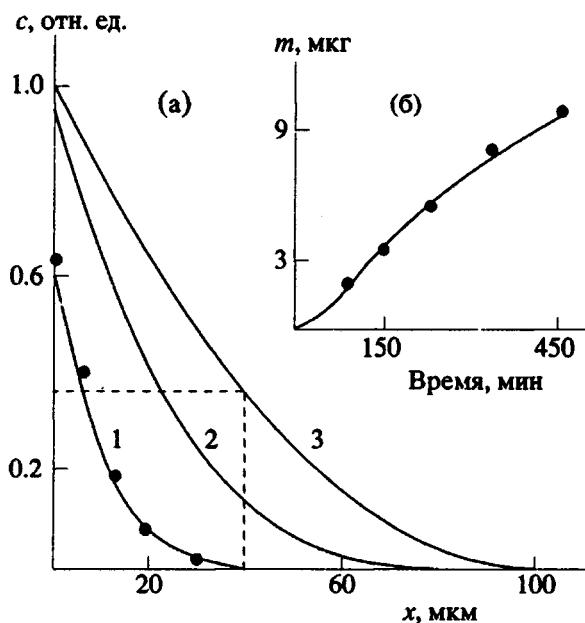


Рис. 1. Концентрационные профили распределения меди по глубине прослойки поливинилбутираля (а) и кинетическая кривая диффузии меди (б) при продолжительности поляризации между короткозамкнутыми электродами Cu-Al 75 (1), 225 (2) и 450 мин (3). Исходная толщина пленки 100 мкм, температура поляризации 415 К, кривые – расчет, точки – эксперимент.

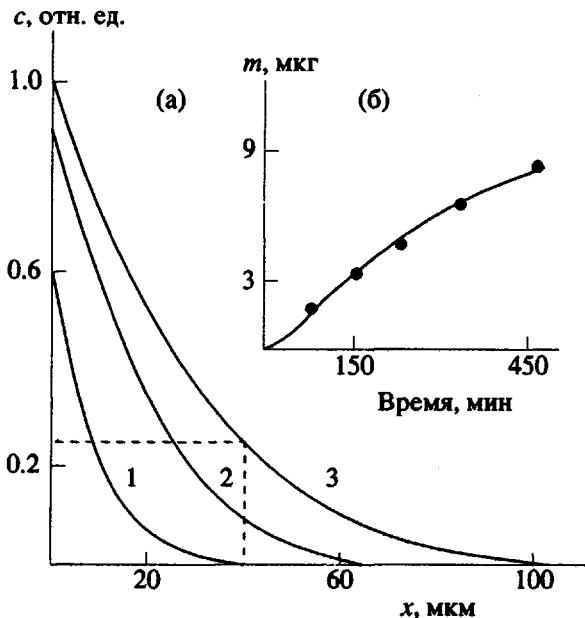


Рис. 2. Концентрационные профили распределения меди по глубине прослойки поливинилбутираля (а) и кинетическая кривая диффузии меди (б) для контрольных образцов. Электроды Cu-Al не замкнуты. Продолжительность поляризации 75 (1), 225 (2) и 450 мин (3).

составляет 0.26 и 0.37 отн. ед.), а также меньшее количество металла, прониффундировавшего в полимер.

Таким образом, предложенная математическая модель достаточно точно описывает термостимулированную диффузию металла в полимерную прослойку, находящуюся между электродами из разнородных металлов, как в случае контрольных образцов (электроды разомкнуты), так и в процессе поляризации полимера, когда э. д. с., возникающая при замыкании электродов, ускоряет диффузию металла в полимер.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронежцев Ю.И., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1985. № 3. С. 48.
2. Гольдаде В.А., Воронежцев Ю.И., Пинчук Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 427.
3. Воронежцев Ю.И., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 534.
4. Харин С.Е. Физическая химия. Киев: Изд-во Киевского гос. ун-та, 1961.
5. Болтакс Б.И., Джрафоров Т.Д. // Арсенид галлия. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1975. Вып. 6. С. 123.
6. Джрафоров Т.Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. М.: Энергоатомиздат, 1991.
7. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977.
8. Самарский А.А. // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1962. Т. 2. № 1. С. 25.
9. Белый В.А., Воронежцев Ю.И., Гольдаде В.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 11. С. 65.
10. Фарлоу С. Уравнения с частными производными для научных работников и инженеров. М.: Мир, 1985.
11. Хемминг Р.В. Численные методы. М.: Наука, 1972.
12. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.

## Diffusion Model of Thermally Driven Electric Polarization in a Polymer Layer between Electrodes of Different Metals

V. A. Gol'dadе and V. G. Plevachuk

*Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, Belarussian Academy of Sciences, Ul. Kirova 32,  
Gomel', 246652 Belarus'*

**Abstract** – A mathematical model is proposed which describes the diffusion of metal from the electrode into the polymer layer. The model takes into account the polarizing field caused by the difference in standard electrochemical potentials of the metals of electrodes. Concentration profiles describing the distribution of the metal across the polymer layer and kinetic curves of the diffusion process in the control and polarized samples were determined for the system Cu–poly(vinyl butyral)–Al. The drift rate of copper ions and the rate constant of the reaction of copper reduction in the melt of poly(vinyl butyral) were calculated. The results of the calculation are in good agreement with the experimental data.