

УДК 541(64+127):537.3

## МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2007 г. А. И. Слуцкер\*, В. Л. Гиляров\*, Ю. И. Поликарпов\*\*, Д. Д. Каров\*\*

\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

\*\*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 17.10.2006 г.

Принята в печать 21.03.2007 г.

Исследована кинетика электрического разрушения (пробоя) пленок ПЭТФ, ПП толщиной 10–20 мкм в постоянном по знаку поле при 77–340 К. Выявлены два температурных интервала: ~340–200 К и ~200–77 К. При ~340–200 К долговечность и пробивная напряженность резко зависят от температуры, а при 200–77 К эти показатели от температуры не зависят. Обсуждены механизмы элементарных актов, контролирующих процесс подготовки полимеров к пробою: при повышенных температурах – это термофлуктуационный механизм (надбарьерный переход электронов из ловушки в ловушку), при низких – подбарьерный (туннельный) переход электронов. Определены величины барьера перехода (глубины ловушек) 1–1.5 эВ и длины элементарного перехода ~1 нм. Прыжковый транспорт электронов по полю ведет к формированию критических объемных зарядов, вызывающих пробой полимерной пленки.

### ВВЕДЕНИЕ

Электрическое разрушение полимеров (как и других твердых диэлектриков) принято называть пробоем – образованием проводящего канала в слое полимера, находящегося между электродами при приложении электрического напряжения. Установлено, что пробой полимеров выступает не как событие критического характера (т.е. происходящее при достижении некоторого предельного значения напряженности электрического поля  $E$ ), а как явление, имеющее кинетическую природу. Кинетический характер электрического разрушения полимеров проявляется прежде всего в том, что пробой происходит при различных значениях  $E$ , но за разное время  $\tau$  действия  $E$ , причем чем меньше  $E$ , тем больше  $\tau$  [1, 2]. Так в физику электрического разрушения полимеров (как и других диэлектриков) вошло понятие “электрической долговечности” – времени от момента приложения электрического поля до наступления пробоя.

Эффект электрической долговечности  $\tau$  означает, что под действием поля в полимере происходят процессы, подготавливающие материал к пробою. Наблюдаемое значение долговечности полимеров в зависимости от  $E$  достигает величин порядка  $10^6$  с и даже больше [1, 2]. Иными словами, средняя скорость контролирующего кинетику процесса, пропорциональная  $\tau^{-1}$ , сравнительно мала. Отсюда следует, что этот процесс состоит из последовательности неких элементарных актов, время ожидания которых определяет его скорость. Элементарные акты приводят к образованию локальных изменений, накопление которых за время  $\tau$  создает условия зарождения и развития магистрального пробоя. Поэтому исследование элементарных актов подготовки полимера к пробою является важной задачей физики электрического разрушения полимеров.

Экспериментальные исследования и анализ кинетики электрического разрушения полимеров проводили во многих работах [1–4]. Высказан ряд соображений об электронных процессах, участвующих в подготовке пробоя. Сюда входят: инъектирование электронов и дырок из электродов, формирование и эволюция объемных зарядов разных знаков, динамика электронных

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33290).

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru (Слуцкер Александр Ильич).

ловушек, ионизация полимерных молекул, деструкция макроионов и др. [5, 6]. Кинетические характеристики этих процессов, каждый из которых может “по-своему” участвовать в приближении полимера к пробивному состоянию, различны. При суперпозиции разных процессов кинетику подготовки полимера к пробою, т.е. темп движения к пробивному состоянию, будет определять один из них: наиболее “быстрый” – при их параллельном ходе, или наиболее “медленный” – при последовательном ходе. Экспериментальные исследования привели к заключению, что процесс, контролирующий кинетику электрического разрушения полимеров, – транспорт электронов в объеме полимера, направляемый приложенным постоянным электрическим полем и приводящий к формированию локальных критических объемных зарядов [6, 7]. Контролирующая роль этого процесса установлена при широкой вариации условий электрического разрушения полимеров: типа электродов (нанесенные, прижимные), формы электродов (плоскость, сфера), химического состава материала электродов (с разной работой выхода электронов), толщины полимерных пленок, степени участия частичных разрядов, режима исследования кинетики электрического разрушения и т.д. [8].

Как правило, исследования кинетики электрического разрушения полимеров проводили преимущественно в области умеренных и повышенных температур.

Цель настоящей работы – рассмотрение кинетики электрического разрушения полимеров в широком диапазоне температур, включая низкие температуры (до 77 К), для выяснения механизмов элементарных актов контролирующего процесса в широком диапазоне температуры.

Информация об элементарных актах в кинетике электрического разрушения основана прежде всего на анализе зависимостей электрической долговечности  $\tau$  от напряженности постоянного (по знаку) электрического поля  $E$  и температуры  $T$ . Если процесс подготовки полимера к пробою состоит из элементарных актов, каждый из которых является случайным событием, то важную роль приобретает такая характеристика, как среднее время ожидания элементарного акта  $\tau_{\text{акт}}$ . Тогда долговечность образца  $\tau$  должна быть пропорциональна  $\tau_{\text{акт}}$ . Поэтому анализ температур-

но-силовых зависимостей макроскопической электрической долговечности  $\tau(E, T)$  дает возможность определять механизмы элементарных актов и их характеристики.

Объектами в настоящей работе служили пленки ПЭТФ толщиной 13 мкм и ПП – 10 мкм. Использовали прижимные электроды типа плоскость–плоскость или сфера–плоскость. Измерения проводили в диапазоне температур 77–343 К.

Кинетику электрического разрушения полимеров исследовали в двух режимах.

Во-первых, путем прямого измерения долговечности  $\tau$  при различных  $E$  и  $T$ . При этом в каждом отдельном опыте постоянное по знаку напряжение поддерживали постоянным по величине до наступления пробоя. Диапазон измеренных значений долговечности  $\tau \sim 1-10^6$  с. Разброс измеряемых значений  $\tau$  требовал для достаточно надежного определения среднего значения  $\lg \tau$  выполнения при каждой паре заданных значений  $E$  и  $T$  до 15–30 измерений  $\tau$ .

Во-вторых, измеряли пробивную напряженность  $E_{\text{пр}}$  в зависимости от скорости подъема напряженности, осуществляемого по линейному закону  $dE/dt = v_E$ . В этом случае, если предположить, что подготовка полимера к пробою носит накопительный характер (накопление со временем результатов действия элементарных актов), то можно использовать принцип суммирования парциальных долговечностей, выражаемый интегралом Бейли [9]

$$\int_0^{t_{\text{пр}}} \frac{dt}{\tau(v_E t)} = 1, \quad (1)$$

где  $t_{\text{пр}}$  – время наступления пробоя,  $E_{\text{пр}} = v_E t_{\text{пр}}$ . Решение (1) при подстановке функций  $\tau(v_E t)$  приводит к определенной форме зависимости  $E_{\text{пр}}$  от  $v_E$  (см. ниже).

Тогда, если при постоянном  $E$  эффект долговечности свидетельствует о кинетической природе электрического разрушения, то при нарастающем  $E(t) = v_E t$  зависимость  $E_{\text{пр}}(v_E)$  также отражает кинетику электрического разрушения и позволяет получать ту же (что и из зависимости  $\tau(E, t)$ ) информацию об элементарных актах электрического разрушения. При этом режим  $E(t) = v_E t$

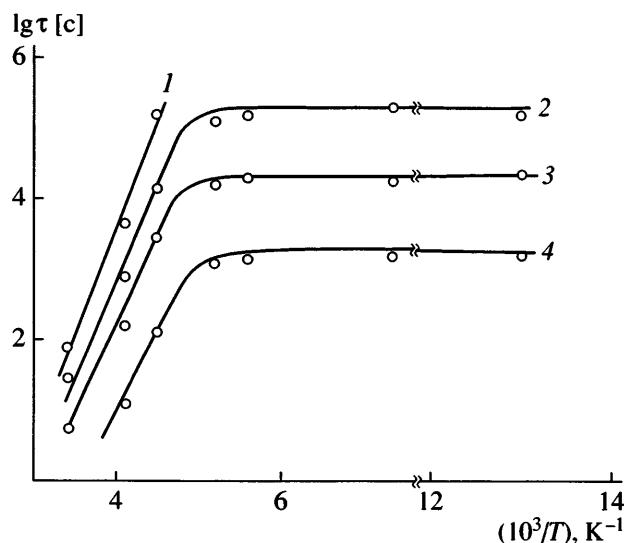


Рис. 1. Температурные зависимости электрической долговечности ПЭТФ при напряженности поля 0.41 (1), 0.48 (2), 0.53 (3) и 0.61 ГВ/м (4).

более удобен, так как разброс значений  $E_{\text{пр}}$  существенно меньше разброса  $\tau$  (разброс  $E_{\text{пр}}$  примерно эквивалентен разбросу значений  $\lg \tau$ , а не  $\tau$ ). Диапазон варьирования скорости электрического нагружения составлял ~2.5 десятичных порядка от ~0.2 до ~50 ГВ/мс.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

На рис. 1 приведен пример температурной зависимости долговечности (в аррениусовых координатах) при ряде значений напряженности электрического поля для пленок ПЭТФ.

Видно, что при каждом значении  $E$  на зависимости  $\lg \tau(1/T)$  можно выделить две области: при повышенных температурах (~200–300 K) – линейную зависимость  $\lg \tau(1/T)$  и при пониженных температурах (~77–200 K) – независимость долговечности от температуры (“атермическая область”).

Отметим, что при каждой температуре долговечность тем меньше, чем выше напряженность поля.

Подобные результаты получены при измерениях температурно-силовых характеристик электрической долговечности и других полимеров [10, 11].

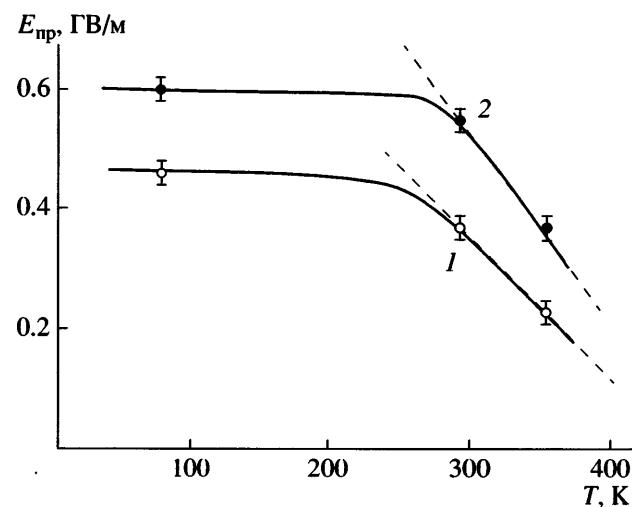


Рис. 2. Температурные зависимости пробивной напряженности для ПЭТФ (1) и ПП (2) при скорости электрического нагружения  $v_E = 1.52$  (1) и 2 МВ/с (2).

На рис. 2 приведены примеры температурной зависимости пробивной напряженности  $E_{\text{пр}}$  при заданной скорости электрического нагружения для пленок ПЭТФ и ПП.

Видно, что и здесь на зависимости  $E_{\text{пр}}(T)$  выделяются две области: при повышенных температурах ( $>\sim 290$  K) – квазилинейный спад  $E_{\text{пр}}$  с ростом температуры; при пониженных температурах ( $<\sim 290$  K) – весьма слабая температурная зависимость  $E_{\text{пр}}$  (практически “атермическое плато”).

Здесь отмечен характер зависимости  $E_{\text{пр}}$  от температуры, в то время как данные по зависимости  $E_{\text{пр}}$  от скорости нагружения  $v_E$ , отражающие кинетику электрического разрушения, будут приведены ниже.

Таким образом, исследования электрического разрушения полимеров при двух режимах действия электрического поля (измерения  $\tau$  при  $E = \text{const}$  и измерения  $E_{\text{пр}}$  при  $E(t) = v_E t$ ) выявили существование двух температурных областей: весьма резкую зависимость  $\tau$  и  $E_{\text{пр}}$  от температуры при повышенных температурах и практическую атермичность процесса для  $\tau$  и  $E_{\text{пр}}$  при низких температурах. Различие температурных зависимостей в этих областях позволяет говорить о каких-то различиях на уровне элементарных актов. Поэтому перейдем к анализу эксперимен-

тальных данных в каждой из выявленных температурных областей.

### КИНЕТИКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

Во многих работах, выполненных в данной области температуры, сделано заключение о термоактивационной природе электрического разрушения полимеров [1–7]. В настоящей работе проводится дальнейшая детализация процесса подготовки полимера к пробою.

Информация о механизме элементарных актов кинетики электрического разрушения следует из вида зависимости  $\lg \tau(1/T)$  в области повышенных температур. Линейность зависимостей  $\lg \tau(1/T)$  при разных  $E$  (левая часть рис. 1) и их “веерная” сходимость к значению  $\lg \tau_n$  при  $1/T = 0$  позволяют записать выражение для  $\tau(E, T)$  в форме

$$\tau \approx \tau_n \exp\left[\frac{Q(E)}{kT}\right], \quad (2)$$

где постоянная Больцмана  $k = 8.6 \times 10^{-5}$  эВ/К. Из данных на рис. 1 для ПЭТФ следует  $\tau_n \approx 10^{-9} - 10^{-8}$  с.

Для ПС зависимости  $\tau(E, T)$  в области ~200–300 К имеют аналогичный характер и приводят к такому же значению  $\tau_n \approx 10^{-9} - 10^{-8}$  с [4].

Выражение (2) сопоставляется с известной формулой Френкеля для среднего времени ожидания флюктуаций тепловой энергии  $E_{\text{фл}}$  [12]:

$$\tau_{\text{фл}} \approx \tau_0 \exp\left[\frac{E_{\text{фл}}}{kT}\right] \quad (3)$$

Здесь период колебаний атомов в твердых телах, в том числе и полимеров (или период колебаний максимальной частоты в дебаевском спектре)  $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$  с.

Подобие формул (2) и (3) позволяет заключить, что электрическая долговечность полимеров контролируется актами перехода через потенциальный барьер  $Q(E)$ , обусловленными флюктуациями энергии  $E_{\text{фл}} = Q(E)$ . С учетом

**Таблица 1.** Значения характеристик элементарных актов в кинетике электрического разрушения ПЭТФ, полученные в различных режимах действия поля

Режим измерения	$Q_0$ , эВ	$\alpha$ , Кл м	$\beta$ , ГВ/м	$Q_0 = W_0$ , эВ
	повышенные температуры (надбарьерный переход)		$T = 77$ К (туннельный переход)	
$\tau(E, T)$	0.9	$1.3 \times 10^{-28}$	11	1.3
$E_{\text{пп}}(v_E, T)$	0.9	$1.6 \times 10^{-28}$	14	1.5

формулы (3) выражение (2) можно представить в виде

$$\tau \approx n \tau_0 \exp\left[\frac{Q(E)}{kT}\right] \quad (4)$$

Смысл коэффициента  $n$  будет выяснен ниже. Подчеркнем, что в этой области температуры элементарные акты в кинетике электрического разрушения полимеров осуществляются надбарьерными переходами.

Из наклонов зависимостей  $\lg \tau(1/T)$  на рис. 1 для ПЭТФ находим, что зависимость  $Q(E)$  приблизительно линейна:

$$Q(E) \approx Q_0 - \alpha E \quad (5)$$

Такая же линейная зависимость  $Q(E)$  для других полимеров была установлена в работах [4, 10, 13, 14].

Выражение (5) показывает, что исходный (начальный) барьер снижается приложенным полем, и коэффициент  $\alpha$  характеризует степень этого снижения.

По данным рис. 1 для ПЭТФ находим  $Q_0 \approx 0.9$  эВ;  $\alpha \approx 1.3 \times 10^{-28}$  Кл м. Эти значения приведены в табл. 1. Анализ результатов измерений  $\tau(E, T)$  в области повышенных температур для других полимеров [4, 10, 13, 14] дает  $Q_0 \approx (1.0-1.5)$  эВ;  $\alpha \approx (1-2) \times 10^{-28}$  Кл м. Следовательно, величины  $Q_0 \approx (1.0-1.5)$  эВ и  $\alpha \approx (1-2) \times 10^{-28}$  Кл м характерны для электрического разрушения полимеров.

Таким образом, существование долговечности свидетельствует о кинетическом характере электрического разрушения полимеров, а анализ зависимостей  $\tau(E, T)$  позволил установить механизм этого явления (термофлюктуационное преодоление

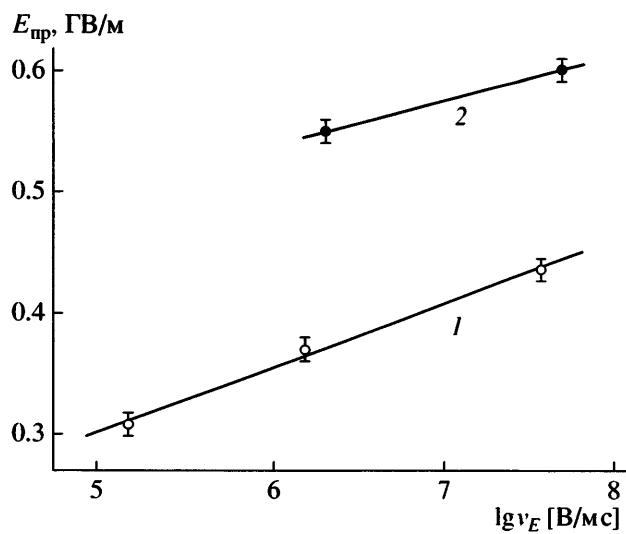


Рис. 3. Зависимость пробивной напряженности от скорости электрического нагружения для ПЭТФ (1) и ПП (2).  $T = 293$  К.

барьера) и получить характеристики элементарных актов кинетики электрического разрушения.

Для выяснения вопроса о том, носит ли состоящий из элементарных актов процесс подготовки полимера к пробою накопительный характер, применили другой метод изучения кинетики электрического разрушения: измерение зависимости пробивной напряженности  $E_{\text{пр}}$  от скорости электрического нагружения  $v_E$ .

Как отмечалось выше, зависимость  $E_{\text{пр}}(v_E)$  при накопительном характере процесса может быть найдена путем использования интеграла Бейли (1), если известна зависимость  $\tau(E, T)$ . Из анализа данных по долговечности следовали зависимости (4) и (5), что дало в итоге

$$\tau \approx n\tau_0 \exp\left[\frac{Q_0 - \alpha E}{kT}\right] \quad (6)$$

Подставляя формулу (6) в выражение (1), получим

$$E_{\text{пр}}(v_E, T) \cong \frac{Q_0}{\alpha} + \frac{kT}{\alpha} \ln\left(\frac{\alpha\tau_0 n}{kT}\right) + \frac{kT}{\alpha} \ln v_E \quad (7)$$

Таким образом, предсказывается, что при заданной температуре  $T$  должны иметь место линейное возрастание  $E_{\text{пр}}$  с увеличением  $\ln v_E$  (как свидетельство кинетического характера электри-

ческого разрушения) и линейное снижение  $E_{\text{пр}}$  с увеличением температуры (из-за малой величины  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с) при заданной скорости электрического нагружения  $v_E$ . Последнему соответствует правая часть рис. 2. Наклон  $E_{\text{пр}}(\ln v_E)$ , т.е.  $\Delta E_{\text{пр}}/\Delta \ln v_E$ , дает значения коэффициента  $\alpha$ .

Если зависимость (7) экспериментально выполняется, то исходя из формулы (7) можно определить значение  $Q_0$ :

$$Q_0 \cong \alpha E_{\text{пр}}(v_E, T) - k \ln\left(\frac{\alpha\tau_0 n v_E}{kT}\right) T \quad (8)$$

Измерения  $E_{\text{пр}}$  при задаваемых значениях  $v_E$  и  $T$  проводили на серии из 15–30 образцов для определения среднего значения  $E_{\text{пр}}$  с точностью  $\delta E_{\text{пр}}/E_{\text{пр}} \cong \pm 0.02$ .

Пример результатов измерения зависимости  $E_{\text{пр}}(\lg v_E)$  при 293 К для пленок ПЭТФ приведен на рис. 3. Экспериментальная зависимость  $E_{\text{пр}}(\lg v_E)$  близка к линейной, что означает ее соответствие выражению (7). Из наклона графика  $E_{\text{пр}}(\lg v_E)$  по формуле (7) вычисляем значение  $\alpha \approx 1.6 \times 10^{-28}$  Кл м. Пользуясь выражением (8), с учетом  $n\tau_0 = 10^{-8}$  с (что следует из рис. 1) находим значение  $Q_0 \cong 0.9$  эВ. Найденные методом анализа зависимости  $E_{\text{пр}}(\lg v_E)$  значения  $Q_0$  и  $\alpha$  для ПЭТФ представлены в табл. 1.

Обращает на себя внимание то, что значения  $Q_0$  и  $\alpha$ , полученные в разных режимах электрического разрушения ПЭТФ, оказались близкими. Это означает как эквивалентность информативных возможностей обоих методов (режимов) определения характеристик элементарных актов в кинетике электрического разрушения полимеров, так и накопительный характер процесса подготовки полимера к пробою. Отметим, что такой характер этого процесса также подтверждается измерениями долговечности полимеров после предварительной выдержки полимера в электрическом поле [7, 15, 16].

На рис. 3 приведены данные для ПП (хотя и в более ограниченной области), которые дают оценки  $Q_0 \approx 1.2$  эВ,  $\alpha \approx 2.4 \times 10^{-28}$  Кл м, незначи-

тельно отличающиеся от характеристик элементарных актов для ПЭТФ.

Из выражения (5) следует, что наложение электрического поля снижает исходный потенциальный барьер на величину  $\alpha E$ . По смыслу термофлуктуационного механизма преодоления барьера при действии внешней силы необходимая для преодоления барьера  $Q_0$  энергия складывается из двух составляющих: работы внешней силы  $\Delta Q(E)$  и энергии флуктуации  $Q(E) \approx Q_0 - \Delta Q(E)$ . Поэтому слагаемое  $\alpha E$  в выражении (5) имеет смысл работы электрического поля в элементарном акте преодоления барьера  $Q_0$ , т.е.  $\alpha E = \Delta Q(E)$ . Работа электрического поля, естественно, состоит в перемещении заряда (заряженной частицы) на некоторое расстояние  $l$ . Самым простым и естественным представляется предположение о том, что такой частицей в полимере является свободный электрон (появившийся, например, в результате инжекции из электрода). Тогда  $\Delta Q(E) = eEl$ , где заряд электрона  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  Кл. Отсюда  $\alpha = el$  и  $l = \alpha/e$ . При полученных экспериментально значениях  $\alpha \approx (1-2) \times 10^{-28}$  Кл м находим:  $l \approx (0.5-1.0)$  нм. Такое расстояние (около 1 нм) имеет смысл длины "прыжка" электрона по направлению действия поля в элементарном акте преодоления барьера и сравнимо по величине с поперечными эффективными размерами полимерных молекул. Эта количественная информация, смысл которой будет обсужден ниже, позволяет сделать заключение о том, что именно скачковые перемещения электронов в полимере составляют элементарные акты процесса, приводящего к пробою.

Сделанная количественная оценка длины прыжка электрона (активационной длины) исходила из допущения о равенстве напряженности поля, действующего на свободные электроны в полимере, средней напряженности поля в образце  $E = U/d$  ( $U$  – приложенное напряжение,  $d$  – толщина образца). В литературе обсуждаются вопросы о том, что локальные поля в образцах могут заметно превосходить средние значения [6]. "Микрорешороватость" электродов, действительно, вызывает значительные локальные перенапряжения в приэлектродной области, что в первую очередь сильно влияет на интенсивность инже-

ции электронов из электродов в полимер. Однако можно полагать, что в объеме материала при толщине образца в десятки микрометров заметные локальные перенапряжения до формирования областей объемных зарядов отсутствуют. В таких условиях "прыжки" электронов происходят при напряженности поля, близкого к среднему значению. Поэтому найденные величины длины прыжка электронов в элементарном акте представляются реалистичными.

Таким образом, анализ кинетики электрического разрушения полимеров в области повышенных температур приводит к заключению о том, что элементарные акты процесса, контролирующего темп приближения полимерного образца к пробою, представляют собой направляемые полем надбарьерные "прыжки" электронов, происходящие вследствие локальных флуктуаций энергии.

### КИНЕТИКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

В этой области температур исследований пробои сравнительно немного. Приводятся даже данные, свидетельствующие как будто об отсутствии кинетического характера разрушения при низких температурах [17]. К такому выводу могут подталкивать естественные соображения о том, что термофлуктуационная кинетика электрического разрушения полимеров, столь явно проявляющаяся в области повышенных температур, должна резко затухать при понижении температуры в силу экспоненциальной зависимости скорости термоактивационных процессов от температуры. Тогда при понижении температуры долговечность, обусловленная термофлуктуационными элементарными актами, должна экспоненциально стремиться к бесконечности. Поэтому уже простое установление факта сохранения кинетического характера электрического разрушения при низких температурах представляется весьма важным.

Данные рис. 1 (правая часть) доказывают, что и при низких температурах долговечность имеет конечные значения. Видно, что в области низких

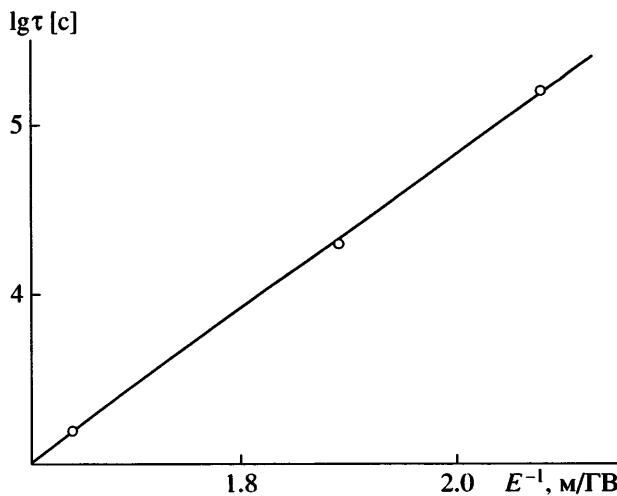


Рис. 4. Зависимость электрической долговечности ПЭТФ от напряженности поля при 77 К.

температур долговечность перестает зависеть от температуры (“низкотемпературное плато”), в то время как подобно области повышенных температур сохраняется зависимость от напряженности электрического поля. Наблюдаемая атермичность долговечности свидетельствует о том, что в области низких температур механизм элементарных актов не может трактоваться как термофлуктуационный. Другими словами, элементарные акты происходят (конечное значение долговечности!), но надбарьерные переходы, обусловленные флуктуациями энергии, здесь отсутствуют. Возникает вопрос о механизме элементарных актов и их характеристиках при низких температурах.

Исходя из атермичности долговечности при низких температурах, можно предположить, что в данном случае элементарные акты осуществляются не “классическим” надбарьерным переходом (как при повышенных температурах), а подбарьерным – туннельным квантовым переходом, на вероятность которого, как известно, температура практически не влияет [18].

На основе анализа кинетики электрического разрушения полимеров в области повышенных температур был сделан вывод о том, что элементарные акты заключаются в надбарьерном переходе электронов. Поэтому и для низких температур оставляем предположение о туннелировании именно электронов.

Для анализа экспериментальных данных используем выражение для туннельной прозрачности  $D$  прямоугольного потенциального барьера высотой  $W_0$  или же прозрачности барьера при выходе из прямоугольного потенциального ящика глубиной  $W_0$  для электрона в поле с напряженностью  $E$  [18]:

$$D(E) \equiv \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e}W_0^{3/2}}{3\hbar e}E^{-1}\right), \quad (9)$$

где  $m_e$  и  $e$  – масса и заряд электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка. Среднее время ожидания туннельного прохода сквозь барьер – элементарного акта процесса подготовки к пробою, а следовательно, долговечности образца  $\tau$ , естественно считать обратно пропорциональной прозрачности барьера. Иными словами  $\tau(E) \sim D^{-1}(E)$ . Тогда, обозначив  $4\sqrt{2m_e}W_0^{3/2}/3\hbar e = \beta$ , приходим к выражению для долговечности

$$\tau(E) \equiv B \exp(\beta E^{-1}) \quad (10)$$

( $B$  – предэкспоненциальный множитель).

Таким образом, если электрическая долговечность полимеров в области низких температур обусловлена туннельными переходами электронов в элементарных актах подготовки к пробою, то в соответствии с уравнением (10) следует ожидать линейной зависимости  $\lg \tau$  от  $E^{-1}$ .

На рис. 4 приведена зависимость  $\lg \tau(E)$  для ПЭТФ, полученная из данных рис. 1, относящихся к области низких температур. Видно, что экспериментальная зависимость  $\lg \tau(E)$  действительно близка к линейной, т.е. соответствует выражению (10). Из наклона графика на рис. 4 находим значение коэффициента  $\beta \approx 11 \text{ ГВ/м}$ . Тогда, пользуясь введенным обозначением коэффициента  $\beta$ , находим высоту барьера  $W_0$ , туннельно преодолеваемого электроном в поле  $E$ :

$$W_0 = (\beta \times 3\hbar e)^{2/3} (32m_e)^{-1/3} \approx 1.3 \text{ эВ}$$

Полученные значения  $\beta$  и  $W_0$  для ПЭТФ представлены в табл. 1.

Видно, что значение высоты барьера  $W_0$ , найденное из экспериментальных данных по долговечности ПЭТФ в области низких температур при

предположении о туннелировании электронов, оказалось достаточно близким высоте барьера  $Q_0$ , определенного из данных по долговечности ПЭТФ в области повышенных температур, где действовал надбарьерный механизм перехода электрона. Различию между  $W_0 \approx 1.3$  эВ и  $Q_0 \approx 0.9$  эВ вряд ли следует придавать серьезное значение ввиду сделанных приближений при анализе и точности измерительных величин.

Итак, представляется возможным считать, что элементарные акты кинетики электрического разрушения полимера одни и те же в широкой области температур, но механизмы их осуществления различны: надбарьерные (термофлуктуационные) "прыжки" электронов при повышенных температурах и подбарьерные (туннельные) "проскоки" электронов при низких температурах.

Полученный вывод о наличии кинетики электрического разрушения полимеров и туннельном механизме элементарных актов при низких температурах полезно проверить методом измерения пробивной напряженности в зависимости от скорости электрического нагружения. Эти же результаты позволяют выяснить, сохраняется ли накопительный характер процесса подготовки полимера к пробою.

Прежде всего приведем данные прямых измерений, показывающие зависимости пробивной напряженности  $E_{\text{пр}}$  от скорости подъема напряженности поля  $v_E$  при низкой температуре. На рис. 5 представлены интегральные распределения (разброс) значений пробивной напряженности для ПЭТФ и ПП. Очевидным результатом является четкое смещение распределений в сторону больших значений  $E_{\text{пр}}$  при увеличении скорости нагружения, что как уже отмечалось выше, свидетельствует о кинетическом характере электрического разрушения.

Как видно на рис. 5, распределения близки к линейным. Методом наименьших квадратов находили средние значения  $E_{\text{пр}}$  для каждого распределения и точность  $\delta E_{\text{пр}}$  определения среднего значения  $E_{\text{пр}}$  ( $\delta E_{\text{пр}} \approx \pm 0.01$  ГВ/м). Тогда из данных на рис. 5 получаем средние значения  $E_{\text{пр}}$ , иллю-

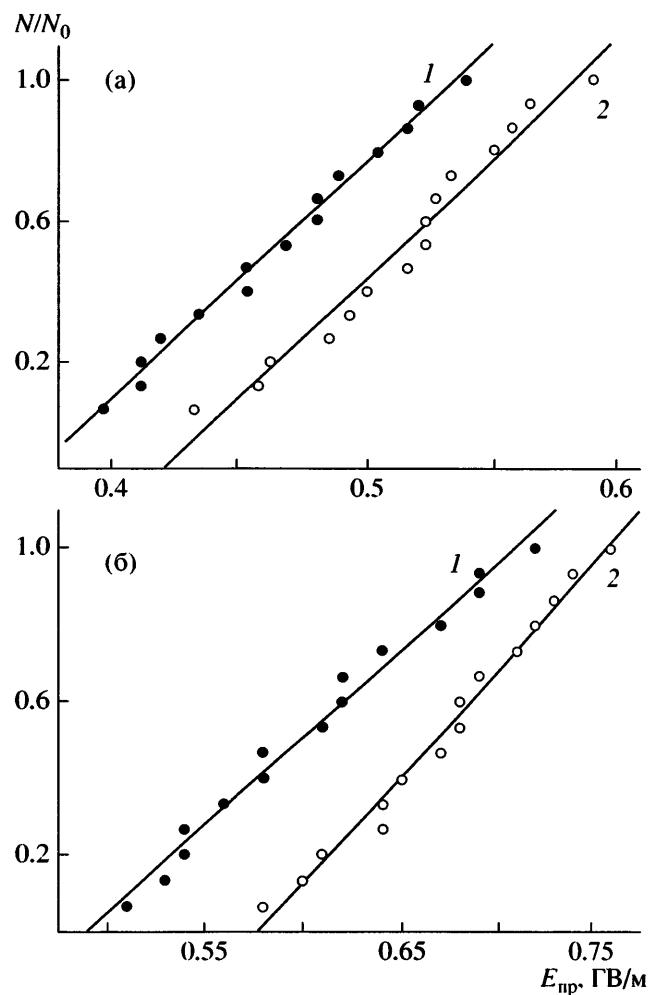


Рис. 5. Интегральное распределение образцов ПЭТФ (а) и ПП (б) по пробивной напряженности при разной скорости электрического нагружения  $v_E$ .  $T = 77$  К. а:  $v_E = 1.52$  (1) и  $38.5$  МВ/с (2); б:  $v_E = 2$  (1) и  $50$  МВ/с (2).  $N_0$  – число образцов в серии,  $N$  – число образцов, пробитых при  $E \leq E_{\text{пр}}$ .

стрирующие влияние скорости нагружения на пробивную напряженность (табл. 2).

Аналитически зависимость  $E_{\text{пр}}(v_E)$ , как и ранее, может быть найдена на основе интеграла Бейли (1), но уже с иной, чем для термофлуктуа-

Таблица 2. Пробивные напряжения при 77 К для разных скоростей электрического нагружения

Полимер	$v_E$ , МВ/с	$E_{\text{пр}}$ , ГВ/м
ПЭТФ	1.54	$0.46 \pm 0.01$
	38.5	$0.51 \pm 0.01$
ПП	2	$0.60 \pm 0.01$
	50	$0.67 \pm 0.01$

ционного механизма, зависимостью  $\tau(E)$ . Используя уравнение (10) и подставляя его в формулу (1), получим

$$E_{\text{пп}}^{-1}(v_E) \approx \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{E_{\text{пп}}^2}{\beta B} \right)^{-1} - \frac{1}{\beta} \ln v_E \quad (11)$$

Как видно, выражение (11) предсказывает линейную зависимость обратной пробивной напряженности от логарифма скорости электрического нагружения с наклоном, равным  $\beta^{-1}$ .

Пользуясь формулой (11), получаем возможность определения коэффициента  $\beta$  из экспериментальных данных по  $E_{\text{пп}}$ . Исходя из приведенных значений  $E_{\text{пп}}$  и  $v_E$ , находим коэффициент  $\beta \approx 14$  и  $18$  ГВ/м для ПЭТФ и ПП соответственно. Воспользовавшись записанным выше соотношением между коэффициентом  $\beta$  с высотой барьера  $W_0$ , получаем  $W_0 \approx 1.5$  для ПЭТФ и  $1.9$  эВ для ПП (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что для ПЭТФ значения  $\beta$  и  $W_0$ , найденные из данных по зависимости  $E_{\text{пп}}(v_E)$  при  $77$  К, оказались близкими к величинам, полученным из зависимости  $\tau(E)$  при  $77$  К. Это обстоятельство подтверждает вывод о туннельном механизме элементарных актов в кинетике электрического разрушения при низких температурах и свидетельствует о накопительном характере процесса подготовки пробоя и в указанной области температур.

Что касается ПП, то и здесь можно отметить разумную близость найденных значений высоты барьера при высоких и низких температурах:  $\sim 1.2$  и  $1.9$  эВ. Как и для ПЭТФ, вряд ли имеет смысл обращать внимание на некоторое различие полученных величин.

Найденные значения высоты барьера, преодолеваемого при туннельном переходе в электрическом поле, позволяют оценить длину туннельного "проката" электрона  $l_t$ . В соответствии с выкладками, ведущими к выражению (9) [18],

$$l_t = \frac{W_0}{eE}$$

Тогда при  $W_0 \approx 1.0$ – $1.5$  эВ в полях порядка  $E \approx 0.5$  ГВ/м находим  $l_t \approx 2$ – $3$  нм. Это значение  $l_t$  соизмеримо с величиной длины "прыжка" электрона  $l \approx 1$  нм, которая была оценена для надбарьер-

ного перехода в области повышенных температур. Полученные оценки показывают, что длина "перемещения" электрона в элементарном акте процесса подготовки полимера к пробою оказывается примерно одинаковой (порядка 1 нм) как при термофлуктуационном, так и при туннельном механизме преодоления барьера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных дает основание заключить, что процесс, контролирующий темп приближения полимеров к пробивному состоянию, складывается из элементарных актов, в которых происходит скачковое перемещение электронов в направлении действия электрического поля с преодолением в каждом акте потенциального барьера, снижаемого полем. Преодоление барьера электроном при повышенных температурах происходит надбарьерным переходом, а при низких температурах – подбарьерным (туннельным) переходом.

Исходная (в отсутствие поля) высота барьера имеет для разных полимеров величину порядка 1– $1.5$  эВ. В ряде работ [5, 6, 19] было сделано предположение о том, что этот барьер отвечает глубине нейтральных ловушек, в которых оказываются свободные электроны внутри полимерного тела. Такими естественными ловушками выступают промежутки между отдельными цепями молекулами [20, 21]. Если в полимерных кристаллах молекулы "упакованы" достаточно плотно и свободный объем мал, то в аморфных полимерах и в аморфных областях кристаллизующихся полимеров (ПЭ, ПЭТФ, ПП и т.д.), в которых аморфные области занимают  $\sim 20$ – $50\%$  объема, ситуация иная. В аморфных областях наличие *гешт*-конформеров приводит к более рыхлой упаковке полимерных молекул, в результате чего плотность аморфных областей на  $\sim 10$ – $15\%$  ниже, чем кристаллических [22]. Это означает, что между молекулами имеются "полости" нанометрового масштаба, которые могут служить ловушками для электронов. Оценки глубины таких ловушек дают значения 1– $2$  эВ [21], т.е. близкие барьерам элементарных актов в кинетике электрического разрушения полимеров. Ширина ловушек и среднее расстояние между соседними ловушками соизмеримы с эффективным поперечным размером молекул при наличии *гешт*-конформеров ( $\sim 1$  нм).

Как следствие, элементарный акт с высотой барьера  $Q_0 \approx 1.0\text{--}1.5$  эВ можно трактовать как выброс электрона из ловушки или же как переброс электрона из одной ловушки в соседнюю при повышенных температурах, или туннельный переход электрона из одной ловушки в соседнюю при низких температурах.

При приложении электрического поля инжектированные из катода электроны начинают прыжковый (из ловушки в ловушку), пошаговый (с шагом  $\sim 1$  нм) дрейф в сторону анода. В результате образуется и накапливается облако отрицательного заряда, движущегося к аноду. В работе [6] детально рассмотрена дальнейшая эволюция зарядового состояния полимера в межэлектродном пространстве: формирование и встречное движение положительного объемного заряда вблизи анода; возникновение автоколебательного режима эволюции объемных зарядов, обусловленного положительной обратной связью между зарядами и полями у электродов; резкое возрастание тока, приводящее к пробою полимера. В такой последовательности событий подготовки полимера к пробою основное время занимает наиболее медленный процесс – формирование отрицательного объемного заряда при прыжковом дрейфе электронов по полю.

**Заключение** о направленном прыжковом транспорте электронов как о процессе, контролирующем подготовку полимера к пробою, подтверждается экспериментальными данными по возможности регенерирования исходного состояния полимера путем включения поля противоположной полярности (противополя) после выдержки полимерного образца в поле начальной полярности [16]. Противополе вызывает транспорт электронов в обратном направлении и тем самым ведет к “рассасыванию” объемного заряда, сформировавшегося в поле начальной полярности. Такая операция приводит даже к тому, что электрическая долговечность полимера в противополе (после действия начального поля) оказывается более высокой, чем в непрерывно действующем поле [16].

При анализе прыжкового дрейфа электронов, доводящего полимер до пробойного состояния,

выясняется смысл коэффициента  $n$  в выражениях для долговечности (4) и (6). Значения  $n \approx 10^3\text{--}10^4$  отвечают приблизительно среднему числу перескоков электрона из ловушки в ловушку по направлению действия поля за время формирования критического объемного заряда. При длине каждого перескока  $l \approx 1$  нм дрейф электрона ( $ln$ ) происходит на длине порядка микрон, что вполне реалистично для полимерных пленок толщиной в несколько микрон и более.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968.
2. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1970.
3. McKean A.L. // IEEE Trans. Power Apparatus and Systems. 1976. V. 95. № 1. P. 253.
4. Бережанский В.Б., Быков В.М., Городов В.В., Закревский В.А., Слуцкер А.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2163.
5. Kao K.C. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 3. P. 752.
6. Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 931.
7. Слуцкер А.И., Велиев Т.М., Алиева И.К., Алексеев В.А., Абасов С.А. // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2339.
8. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Гиляров В.Л. // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76. № 12. С. 52.
9. Bailey J. // Glass Ind. 1939. V. 20. P. 21.
10. Велиев Т.М. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Баку: Ин-т физики АН Азербайджана, 1986.
11. Регель В.Р., Слуцкер А.И. // Сб. “К 90-летию ак. С.Н. Журкова”. СПб., 1995. С. 14.
12. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975.
13. Lin D., Kao K.C. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 4. P. 2489.
14. Закревский В.А., Поздняков О.Ф., Сударь Н.Т. // Материаловедение. 2001. Т. 7. С. 2.
15. Branwell A., Cooper R., Varlow B. // Proc. Inst. Eng. 1971. V. 118. P. 247.
16. Слуцкер А.И., Велиев Т.М., Алиева И.К., Алексеев В.А., Абасов С.А. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 13. С. 67.
17. Nagao M., Fukuta M., Ohsachi N., Kosaki M., Ieda M. // Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn. A. 1985. V. 105. № 4. P. 177.

18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика.* М.: Физматлит, 1963.
19. *Arnett P.C. // J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. № 12. P. 5236.
20. *Патридж Р. Радиационная химия макромолекул.* М.: Атомиздат, 1978.
21. *Закревский В.А., Пахотин В.А. // Высокомолек. соед. А.* 1981. Т. 23. № 3. С. 658.
22. *Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров.* Л.: Химия, 1977.

## Mechanism of Elementary Events in the Kinetics of Electrical Failure of Polymers

**A. I. Slutsker<sup>a</sup>, V. L. Gilyarov<sup>a</sup>, Yu. I. Polikarpov<sup>b</sup>, and D. D. Karov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

<sup>b</sup> *St. Petersburg State Technical University,  
Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia  
e-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru*

**Abstract**—The kinetics of electrical failure (breakdown) of PET and PP films of 10–20  $\mu\text{m}$  in thickness in a dc electric field at 77–340 K was studied. Two temperature intervals ~340–200 K and ~200–77 K were revealed. The durability and the breakdown field strength strongly depend on temperature at ~340–200 K and do not at ~200–77 K. The mechanisms of elementary events that determine the process prerequisite to the breakdown of polymers were discussed; these are the thermofluctuation mechanism (overbarrier electron hopping from trap to trap) at elevated temperatures and the sub-barrier (tunneling) transit of electrons at low temperatures. The barrier heights (trap depths) of 1–1.5 eV and the elementary transit length of ~1 nm were determined. The hopping transport of electrons in a field leads to the formation of critical space charges, which cause the breakdown of the polymer film.