

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕДОПИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНА¹

© 2008 г. В. А. Закревский*, С. В. Кузьмин**, Н. Т. Сударь**

*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 26.03.2007 г.

Принята в печать 20.09.2007 г.

Предложен новый подход для описания электрического разрушения полимерных диэлектриков, основанный на представлениях о прыжковом транспорте носителей в неупорядоченных органических материалах. Резкое возрастание тока при пробое связывается со структурными изменениями под действием сильного электрического поля, ведущими к упорядочению взаимного расположения молекул. В результате этого увеличивается перекрытие волновых функций локальных состояний и возрастает подвижность носителей. Отмечена взаимосвязь электрической прочности полимеров с их релаксационными свойствами. Увеличение концентрации и глубины ловушек повышает электрическую прочность полимеров.

Тонкие слои органических диэлектриков (и в том числе полимеров) широко используют в качестве изолирующих слоев в различных устройствах микроэлектроники. Хотя эти устройства эксплуатируют при относительно невысоких рабочих напряжениях, напряженность электрического поля в полимерных диэлектрических слоях субмикронной толщины достигает $\sim 10^8$ В/м. Поэтому проблема их электрической прочности имеет первостепенное значение. Однако до сих пор физический механизм пробоя тонких полимерных пленок не разработан.

Объектами исследований в настоящей работе были тонкие пленки полианилина (ПАНИ) в основной (непроводящей) эмеральдинной форме, полученные путем прямой полимеризации мономера на подложке [1, 2]. Пленки ПАНИ имеют хорошую адгезию к материалу подложки, их свойства достаточно стабильны, технология изготовления проста, а сами пленки дешевы. Эти качества обусловили использование тонкопленочных полимерных структур ПАНИ в микроэлек-

тронике. Тонкие слои протонированного (проводящего) ПАНИ уже применяют в качестве анодов (эмиттеров дырок) в органических светоизделях [3]. Сравнительная легкость получения ПАНИ с разной степенью проводимости позволяет надеяться на создание двуслойных систем, состоящих из слоев с полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами, проводимость которых может различаться на 12 порядков и более [4].

Такие системы могут использоваться для создания высоковольтной изоляции с полупроводящим приэлектродным слоем, снижающим перенапряжение на границе электрод–диэлектрик [5], а также, возможно, в микроэлектронике, когда выращенная на подложке пленка после соответствующей обработки поверхности будет сочетать диэлектрический и транспортный слои. Отметим в связи с этим, что диэлектрическая проницаемость ПАНИ в основной эмеральдинной форме равна 6.6 [6], т.е. превышает соответствующие значения для других органических веществ и неорганических окислов. Изучению свойств проводящих форм ПАНИ посвящено много работ. Гораздо меньше внимания уделялось исследованию непроводящих форм, хотя в связи с изложенным выше очевидно, что изучение электрических

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-02-17066).

E-mail: V.Zakrevsky@mail.ioffe.ru (Закревский Владимир Александрович).

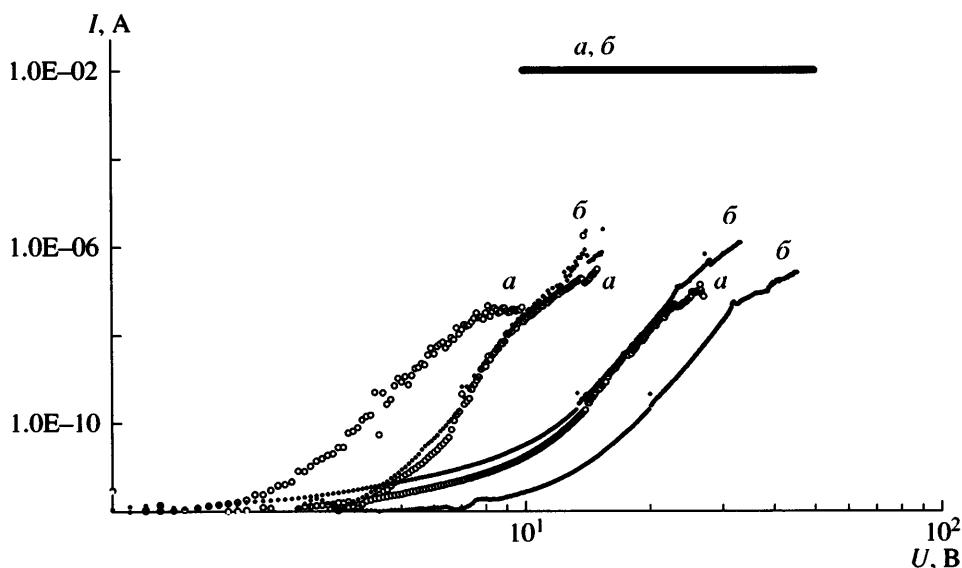


Рис. 1. ВАХ пленок ПАНИ при разной скорости подъема напряжения. $\dot{U} = 2$ (а) и $\dot{U} = 0.08$ В/с (б).

свойств ПАНИ представляет значительный интерес. Нам известна лишь одна работа, в которой изучалась импульсная электрическая прочность ПАНИ [7]. Результаты исследования свойств пленок ПАНИ могут быть использованы и при обсуждении электрических характеристик других полимерных диэлектриков.

В настоящей работе изучены электрические и электропрочностные свойства пленок ПАНИ толщиной 160 ± 30 нм при 293 К и воздействии на них возрастающего напряжения. Были получены вольт-амперные характеристики (ВАХ) этих пленок в широком диапазоне изменения напряженности электрического поля – вплоть до момента пробоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ПАНИ готовили путем прямой полимеризации мономера на поверхности слоя золота, предварительно нанесенного термическим напылением в вакууме на лавсановую подложку толщиной 0.1 мм. Золотой слой служил катодом. В качестве второго электрода (анода) использовали золотой шарик диаметром ~0.6 мм.

ВАХ регистрировали с помощью электрометра типа KEITHLEY 6517A, обеспечивающего ступенчатый подъем напряжения на образце (от 0 до 50 В) и измерение протекающего через полимер тока. Высота ступени напряжения была равна

0.1 В. На каждой ступени напряжения производили по 10 измерений силы тока I при заданном напряжении U определяли усреднением по всем измерениям. Варьируя время между ними, можно было регистрировать ВАХ при разной скорости подъема напряжения на образце \dot{U} . Величину \dot{U} определяли как $\dot{U} = 50/t$, где t – время, в течение которого напряжение возрастало от 0 до 50 В. Для каждого значения \dot{U} было получено по двенадцать ВАХ, измеренных в различных точках образца, на основании которых определяли средние величины пробивного напряжения U_{br} , характерного для данного значения \dot{U} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в логарифмических координатах представлены типичные ВАХ, измеренные при различных скоростях подъема напряжения. ВАХ, обозначенные индексом “а”, получены при $\dot{U} = 2$ В/с, “б” – при $\dot{U} = 0.08$ В/с. Пробой фиксировали по скачкообразному возрастанию силы тока до 10 мА (максимальной силы тока, измеряемой электрометром). При дальнейшем повышении напряжения на образце до 50 В регистрируемый ток оставался неизменным. Повторное измерение ВАХ в той же точке образца показало, что проводимость пленки сохранялась

и после снятия напряжения с образца. Этот результат свидетельствует о том, что при пробое в пленке образуется проводящий канал.

При фиксированном значении \dot{U} пробой происходит при достижении примерно одного и того же значения силы тока, равного $10^{-7}\text{--}10^{-6}$ А, которое в разных точках образца достигалось при различных напряжениях. При $\dot{U} = 2$ В/с среднее значение пробивного напряжения составляло 31 ± 4 В, а при $\dot{U} = 0.08$ В/с оно уменьшалось до 21 ± 3 В.

Токовые неустойчивости (кратковременное возрастание тока на 1–2 порядка), не приводящие к пробою, наблюдались и при напряжениях, меньших U_{br} . На ВАХ вследствие инерционности измерителя тока они регистрировались в виде отдельных точек, отстоящих от плавной кривой, или изломов на ней.

На ВАХ (до момента пробоя) можно выделить несколько характерных участков, соответствующих различным величинам $n = \partial(\lg I)/\partial(\lg U)$. На первом участке при величине тока меньше 10^{-11} А, значение $n \approx 1\text{--}2$, но точная оценка n на этом участке невозможна вследствие большого разброса измеряемых величин тока. Далее следует область с возрастающим по мере увеличения напряжения на образце значением n . На данном участке ток через образец возрастает до $\sim 10^{-10}$ А. Протяженность первого и второго участков носит случайный характер и соответствует изменению напряжения от 0.1 до ~ 15 В. На третьем участке, характеризующемся приблизительно постоянным значением $n = 9 \pm 2$, ток через образец увеличивается еще на три–пять порядков и достигает предпробивных значений. В ряде случаев на ВАХ наблюдается четвертая область, в которой наклон ВАХ меньше, чем в третьей области. Ток в четвертой области увеличивается не более чем в 2–3 раза, но этого в конечном итоге достаточно, чтобы очередная токовая неустойчивость привела к пробою образца.

Плотность тока, соответствующую началу развития пробоя, можно определить, если известна площадь пятна контакта сферического электрода с пленкой. Зная емкость образца, диэлектрическую проницаемость ПАНИ в основной эмеральдинной форме и толщину пленки, можно оценить площадь пятна контакта по формуле

$S = Cd/\epsilon\epsilon_0$, где C – емкость образца, d – толщина пленки, ϵ – диэлектрическая проницаемость полимера, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. Измененная емкость составила ~ 0.5 пФ, следовательно, $S \approx 10^{-5}$ см². Однако, учитывая наличие паразитных емкостей и то, что контакт не является плоским, реальная площадь пятна контакта была в несколько раз меньше указанной величины. Поэтому в дальнейшем при расчете плотности тока принимали ее равной 10^{-6} см².

Диаметр канала пробоя в тонких полимерных пленках различными авторами оценивается в ~ 10 мкм [8, 9]. Следовательно, величину 10^{-6} см² можно рассматривать как верхнюю границу площади сечения каналов, по которым протекает ток пробоя в полимерных пленках. Таким образом, площадь пятна контакта оказывается сравнима с площадью канала пробоя, возникающего в пленке под воздействием сильного электрического поля. Значит, используемая электродная система практически обеспечивает измерение ВАХ проводящего канала.

Анализ ВАХ позволяет сделать следующие выводы: в сильных электрических полях ВАХ тонких пленок ПАНИ можно аппроксимировать степенной функцией $j \propto U^n$ с $n = 9 \pm 2$; электрический пробой начинает развиваться при достижении критической плотности тока в проводящем канале $10^3\text{--}10^4$ А/м²; наблюдается влияние скорости подъема напряжения на U_{br} .

Как отмечалось выше, в результате электрического пробоя в тонких пленках ПАНИ возникают проводящие каналы пробоя. Необходимо отметить, что появление полого канала в тонкопленочном диэлектрике вследствие процесса термодеструкции полимера с образованием летучих продуктов не вызовет, как это иногда предполагается, исчезновения изолирующих свойств пленки, поскольку в межэлектродных зазорах ~ 100 нм газовый разряд не возникает при достижимой в экспериментах напряженности поля [10, 11]. По этой же причине нельзя ожидать развития в пленках субмикронной толщины электронных лавин, поскольку напряженность поля $\sim 10^8$ В/м в пленке толщиной ~ 100 нм достигается при напряжении всего в 10 В, что сопоставимо с потенциалом ионизации молекул. Канал пробоя может стать проводящим в результате карбонизации его стенок или их металлизации при испарении материа-

ла электродов за счет выделения джоулева тепла при пробое.

Одной из основных задач настоящей работы является выяснение условий, при которых сквозь тонкие полимерные пленки могут протекать токи большой плотности, способные разрушить полимер, т.е. условий, при которых происходит пробой диэлектрика. Ранее при обсуждении этого вопроса мы рассматривали процесс увеличения локальной напряженности поля вследствие возникновения в приэлектродной области и распространения вглубь образца объемного заряда [12]. Но механизм транспорта носителей, обеспечивающий в сильных полях протекание тока большой плотности, не обсуждался.

Нижнюю границу плотности тока, необходимого для образования канала пробоя, можно оценить, задавшись температурой в канале пробоя. Известно, что карбонизация полимеров и испарение золота происходят при температуре выше 1000°C. Эту величину можно принять в качестве температуры канала.

В условиях адиабатического разогрева канала джоулевым теплом при напряженности поля 2×10^8 В/м температура в 1000°C достигается за 10^{-6} с (время развития пробоя) при плотности тока 10^7 А/м², если положить теплоемкость полимера равной 2 Дж/(г К). В условиях теплоотвода плотность тока должна быть значительно выше.

Оценим максимальную плотность тока в образцах ПАНИ, основываясь на современных представлениях о проводимости полимеров. В полимерах, как и в других органических неупорядоченных молекулярных телах, из-за слабого межмолекулярного взаимодействия и высокой концентрации локальных состояний реализуется прыжковый механизм проводимости, обеспечивающий межмолекулярный перенос носителей зарядов [13, 14]. Обычно плотность локальных состояний $g(E)$ в органических материалах описывается гауссовой функцией или суперпозицией нескольких гауссовых пиков [13–16]. Примем, что в рассматриваемом случае $g(E)$ является суперпозицией двух гауссовых пиков, один из которых, с дисперсией σ , описывает энергетическое

распределение мелких локальных состояний, а второй, с дисперсией σ_t и центром распределения при $E = E_t$, – глубоких, т.е.

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(N - N_t)}{\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) + \\ + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{N_t}{\sigma_t} \exp\left[-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma_t^2}\right] \quad (1)$$

при $E \geq 0$,

где E – энергия локальных состояний, N – их полная концентрация, N_t – концентрация глубоких локальных состояний (ловушек). Следует отметить, что наличие значительной концентрации ловушек характерно для полимерных диэлектриков.

При расчете ВАХ тонких пленок ПАНИ мы воспользовались подходами, развитыми в работах [15–19]. Использование представлений о транспортном уровне (E_{tr}) позволило авторам указанных работ применить при описании прыжкового транспорта формализм теории многократного захвата. Транспортный уровень в этой модели можно рассматривать как аналог края подвижности в аморфных неорганических полупроводниках. Наличие уровня проводимости и глубоких заполненных состояний позволяет определить концентрацию подвижных носителей на транспортном уровне (точнее в узком интервале энергий около E_{tr}) из уравнения равновесия. Тогда плотность тока в образце

$$j(x) = e\mu p(x)F(x) \quad (2)$$

Здесь $p(x)$ – концентрация подвижных носителей (в рассматриваемом случае – дырок), μ – их подвижность, e – заряд электрона, $F(x)$ – напряженность электрического поля, связанная с полной концентрацией заряда в образце уравнением Пуассона

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} [p(x) + p_t(x)], \quad (3)$$

где $p_t(x)$ – концентрация носителей заряда, захваченных на глубокие локальные состояния (ловушки).

Равновесная концентрация носителей на ловушках определяется как

$$p_i(x) = \int_0^{\infty} \frac{g(E)dE}{1 + \exp\left[-\frac{E - E_F(x)}{kT}\right]} \quad (4)$$

В этом уравнении k – постоянная Больцмана, T – температура, E_F – энергия квазиуровня Ферми, которая в соответствии с работой [16] выражается как

$$E_F(x) = kT \ln\left[\frac{v\tau Ne\mu F(x)}{j(x)}\right], \quad (5)$$

где v – частота попыток освобождения, τ – время жизни носителя на уровне проводимости. Соотношение (5) применимо для стационарного случая, когда устанавливается равновесие между захватом носителей заряда на глубокие локальные состояния (ловушки) и их термическим освобождением. Время установления теплового равновесия определяется глубиной залегания ловушек и температурой. Экспериментально время достижения теплового равновесия в молекулярных телах с гауссовым распределением $g(E)$ можно оценить, зная время установления стационарного тока в таких материалах. По данным [20, 21], оно не превышает 10^{-7} с.

При стационарном распределении поля и зарядов плотность тока постоянна по толщине диэлектрика, следовательно, $j(x) = j_i$ (j_i – плотность инжекционного тока). Таким образом, для совместного решения уравнений (1)–(5) необходимо знать зависимость $j_i(F_i)$, где F_i – напряженность поля на границе анод–полимер. В сильном электрическом поле плотность инжекционного тока (как электронного, так и дырочного) описывается формулой Фаулера–Нордгейма [9, 22]. Поэтому плотность инжекционного тока рассчитывали следующим образом:

$$j_i = 1.55 \times 10^{-10} F_i^2 \Delta^{-1} \exp\left(-\frac{6.86 \times 10^9 \Delta^{3/2}}{F_i}\right) \quad (6)$$

(величина j_i выражена в $\text{A}/\text{м}^2$, F_i – в $\text{В}/\text{м}$, Δ – высота потенциального барьера на границе Au–ПАНИ). Значение Δ определяли с учетом энергетического сдвига локальных состояний в полимере относительно уровня Ферми в металле, связанного с об-

разованием диполя на интерфейсе металл–полимер, происходящего из-за переноса части электронной плотности от полимера к металлу [23] и эквивалентному уменьшению работы выхода металла. Высота потенциального барьера в данном случае $\Delta = I - \varphi_{\text{Au}} + \Delta_l$, где I – потенциал ионизации макромолекулы, совпадающий с энергией высшей занятой молекулярной орбитали в ПАНИ, которую, по данным работ [3, 24], можно оценить в 4.8 эВ, φ_{Au} – работа выхода поликристаллического золота, равная 5.1 эВ [25], Δ_l – дипольная энергия на границе металл–полимер (согласно работе [26], величина Δ_l может достигать 1 эВ). Очевидно, что $\Delta_l = e\beta_d N_{\text{mol}}/\epsilon\epsilon_0$, где β_d – дипольный момент, N_{mol} – поверхностная концентрация молекул. При $\beta_d = 2 \text{ Д}$ и $N_{\text{mol}} = 3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ получим $\Delta_l = 0.8 \text{ эВ}$. Тогда $\Delta = 0.5 \text{ эВ}$.

Решая совместно уравнения (3)–(5) при граничном условии $F(0) = F_i$, установили распределение поля в образце, т.е. функцию $F(x)$, интегрируя которую по x в пределах от нуля до d , можно вычислить приложенное к образцу напряжение и рассчитать зависимость $j(F_{av})$, где F_{av} – средняя напряженность поля, равная U/d .

При расчетах принимали, что $d = 160 \text{ нм}$, $v\tau = 1$, $\epsilon = 6.6$, $\mu = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В с}$ и $\Delta = 0.5 \text{ эВ}$. Предполагали, что полная концентрация локальных состояний N определяется концентрацией мономерных звеньев и составляет 10^{27} м^{-3} . Варьируя параметры, входящие в $g(E)$, и приняв $T = 300 \text{ К}$, можно было обеспечить достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных ВАХ исследованных пленок ПАНИ.

На рис. 2 представлены результаты сравнения одной из типичных экспериментальных ВАХ, полученной при $\dot{U} = 2 \text{ В/с}$, с расчетными данными, полученными при различных величинах N и E_t . Видно, что при $N_t = 1.3 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $E_t = 0.4 \text{ эВ}$ и $\sigma = \sigma_t = 0.1 \text{ эВ}$ хорошее согласие экспериментальных (точки) и расчетных (кривая 1) данных наблюдается при напряженности поля, превышающей 95 МВ/м, когда в соответствии с уравнением (6) обеспечивается необходимая плотность инжекционного тока.

Следует отметить, что увеличение концентрации глубоких локальных состояний (ловушек) или их энергии (при неизменных σ и σ_t) приводит

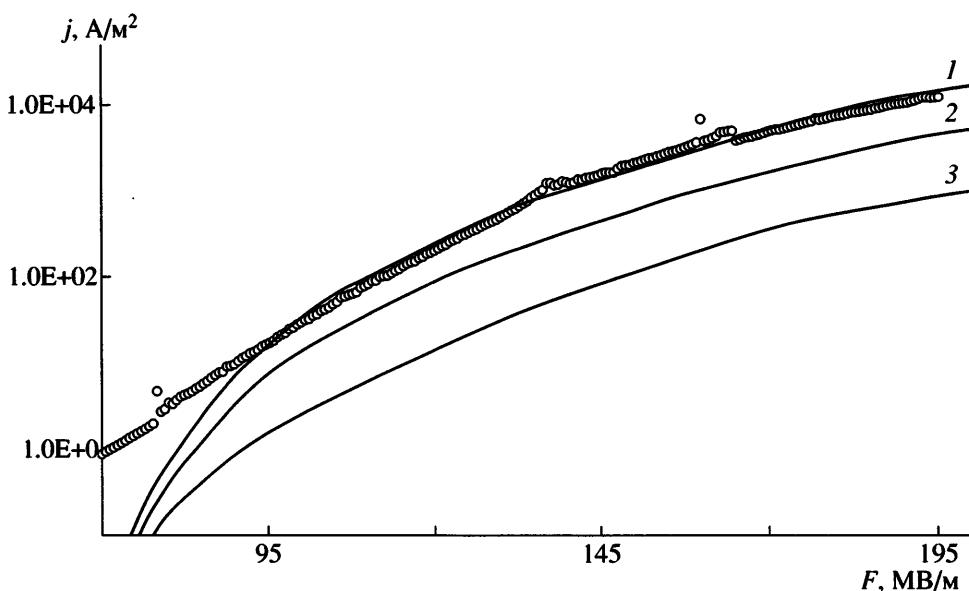


Рис. 2. Сравнение экспериментальной (при $\dot{U} = 2 \text{ В/с}$) и расчетных ВАХ пленок ПАНИ при различных значениях параметров $g(E)$. $N_t \times 10^{-24} = 1.3$ (1, 3) и 2.6 м^{-3} (2); $E_t = 0.4$ (1, 2) и 0.5 эВ (3).

к уменьшению плотности тока в канале. Расчетные зависимости $j(F)$ при $N_t = 2.6 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $E_t = 0.4 \text{ эВ}$ и $N_t = 1.3 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $E_t = 0.5 \text{ эВ}$ представлены на рис. 2 соответственно кривыми 2 и 3. Эти результаты согласуются с данными работы [16]. Они показывают, что с увеличением концентрации и глубины ловушек возрастает электрическая прочность полимерной пленки, поскольку критическая плотность тока достигается при большей напряженности поля. Такой вывод имеет очевидное практическое значение.

Итак, на основе представлений о прыжковом транспорте в неупорядоченных материалах при разумных значениях физических параметров удалось вполне удовлетворительно описать экспериментальные данные в достаточно широком интервале напряжений (при изменении напряженности поля в ~ 2 раза от 95 до 195 МВ/м). Этот результат свидетельствует о целесообразности использования изложенного выше подхода для объяснения электрических свойств недопированного ПАНИ и, возможно, других полимерных диэлектриков. Вместе с тем неясны причины резко-го усиления тока, вызывающего пробой полимера. Очевидно только то, что данный эффект связан с соответствующим увеличением подвижности носителей, которое в свою очередь является

результатом воздействия на полимер очень сильного электрического поля.

В сильных электрических полях происходит деструкция макромолекул. На возможность разрыва химических связей в макромолекулах, находящихся в электрическом поле, впервые указано в работах [27, 28]. В настоящее время эта точка зрения является общепринятой [11]. Однако единого мнения нет только в вопросе о механизме разрыва химических связей [29]. Разрывы макромолекул (снижение ММ) инициируют повышение молекулярной подвижности. В работе [30] усиление молекулярной подвижности в результате разрыва макромолекул под действием механических напряжений наблюдали экспериментально по изменению ширины линий в спектрах ЯМР. После нагружения образцов в спектре ЯМР появлялась узкая компонента, связанная с размораживанием сегментальной подвижности. Ширина узкой компоненты близка к ширине линий ЯМР в жидкостях, что указывает на высокую молекулярную подвижность в тех областях полимера, где протекает деструкция молекул.

Электрическое поле оказывает ориентирующее действие на дипольные моменты химических связей и атомных групп. В рассматриваемом случае поворот диполей облегчен там, где протекает

процесс деструкции макромолекул и высока интенсивность молекулярной подвижности, т.е. в областях локального усиления поля. Таким образом, можно полагать, что в предпробивном состоянии в сильном электрическом поле в полимере появляются структурно упорядоченные области, в которых взаимное расположение отдельных участков макромолекул изменено по сравнению с исходным. Это обстоятельство представляется весьма важным в связи с выяснением причин резкого повышения подвижности носителей в предпробивном состоянии полимера.

При прыжковом транспорте скорость туннельных переходов носителей между локальными состояниями зависит от степени перекрытия их волновых функций. Вследствие несферичности таких функций [31, 32] частота переходов зависит от взаимной ориентации соответствующих атомных групп [33, 34]. Расчетные данные, полученные в работе [34] на примере молекул карбозала, показывают, что перекрытие волновых функций следует характеризовать не фактором $\exp(-2\gamma R)$ (γ – обратный радиус локализации, R – среднее расстояние между локальными состояниями), а произведением $f(\xi)\exp(-2\gamma R)$, где ξ – обобщенный угол поворота, характеризующий взаимную ориентацию молекул. При этом значение функции $f(\xi)$ может изменяться в 100 раз. Следовательно, вследствие ориентации фрагментов молекул в электрическом поле подвижность носителей также может измениться в 100 раз. Соответствующее увеличение тока вызовет повышение температуры, что в свою очередь приведет к усилению тока, т.е. станет возможным развитие пробоя.

Увеличение проводимости органических материалов из-за конформационных переходов в молекулах в электрическом поле наблюдали ранее [35, 36]. Существенно, что переход в низкоомное состояние происходил за короткое время. По данным работы [35], оно составляло 80 нс.

Дипольно-групповые релаксационные процессы в полимерах представляют собой крутильно-колебательные переходы в небольших участках цепи и боковых групп (β -переходы) [37]. Для характерного времени поляризации полимера в электрическом поле справедливо выраже-

ние [38, 39] $\tau_r = \tau_{0r} \exp(W/kT)$, где $\tau_{0r} = 10^{-13}$ с, W – энергия активации дипольной поляризации. Энергия активации β -переходов, как правило, не превышает 0.5 эВ. Поэтому при комнатной температуре $\tau < 10^{-4}$ с [38, 40].

В постоянном поле электрическая прочность тонких полимерных пленок характеризуется долговечностью, т.е. временем от приложения напряжения до пробоя. Время жизни полимерных пленок в электрическом поле экспоненциально зависит от напряженности поля: $\tau = A \exp(-\alpha F)$ [41, 42]. Величину τ^{-1} можно рассматривать как среднюю скорость процесса накопления повреждений, подготавливающих пробой пленки. Полагаем, что это процесс разрыва макромолекул. При достижении в локальном объеме определенной (критической) концентрации разрывов создаются условия для достижения оптимальной взаимной ориентации отдельных атомных групп макромолекул. Определенная упорядоченность во взаимном расположении макромолекул необходима для протекания тока высокой плотности, вызывающего разрушение полимера и возникновение проводящего канала. С этой точки зрения время развития пробоя должно коррелировать с временем β -релаксации. По данным [11], время развития пробоя составляет 10^{-7} – 10^{-3} с. Характерные времена дипольно-групповых релаксационных процессов лежат в этом же диапазоне. Взаимосвязь электропрочностных и релаксационных свойств полимеров представляется естественной, поскольку все свойства полимеров зависят от молекулярной подвижности и гибкости макромолекул.

Авторы выражают искреннюю признательность И.Ю. Сапуриной за приготовление образцов полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J., Zemek I. // Synth. Met. 1999. № 105. P. 195.
2. Sapurina I., Riede A., Stejskal J. // Synth. Met. 2001. № 123. P. 503.
3. Yang Y., Westerweele E., Zhang C., Smith P., Heeger A.J. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. № 2. P. 694.

4. Pinto N.J., Torres C.M., Kahol P.K., McCormick B.J. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 11. P. 8512.
5. Job A.E., Alves N., Zanin M., Ueki M.M., Mat-toso L.H.C., Teruya M.Y., Giacometti J.A. // J. Phys. D. 2003. V. 36. P. 1414.
6. Prem Nazer K., Sheeba A.J., Thamilselvan M., Man-galaraj D., Narayandass S.K., Junsin Yi. // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 898.
7. Cottevieuille D., Le Méhaute A., Chalouï C., Mire-beau P., Demay J.N. // Synth. Met. 1999. № 101. P. 703.
8. Pender L.F., Fleming R.J. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 8. P. 3426.
9. Liu D., Kao K.C. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 4. P. 2489.
10. Сканави Г.И. // Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958.
11. Dissado L.A., Fothergill J.C. // Electrical Degradation and Breakdown in Polymers. London: Peter Peregrinus, 1992.
12. Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 931.
13. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 15. P. 15.
14. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
15. Arkhipov V.I., Heremans P., Emelianova E.V., Adri-aenssens G.J. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 25. P. 4154.
16. Nikitenko V.R., Heil H., H. von Seggern // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 4. P. 2480.
17. Don Monroe // Phys. Rew. Lett. 1985. V. 54. № 2. P. 146.
18. Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Adriaenssens G.J. // Phys. Rew. B. 2001. V. 64. № 12. P. 125125.
19. Arkhipov V.I., von Seggern H., Emelianova E.V. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 24. P. 5074.
20. Campbell J.H., Smith D.L., Neef C.J. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 6. P. 841.
21. Pinner D.J., Friend R.H., Tessler N. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 9. P. 5116.
22. Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Tak Y.H., Bässler H. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 2. P. 848.
23. Pong W., Brandt D., He Z.X., Imaino W. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 2. P. 896.
24. Parker I.D. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 3. P. 1656.
25. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
26. Tal O., Gao W., Chan C.K., Kahn A., Rosenwaks Y. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 18. P. 4148.
27. Закревский В.А.. Слуцкер А.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1201.
28. Kao K.C. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 3. P. 752.
29. Zakrevskii V.A., Sudar N.T., Zaopo A., Dubitsky Yu.A. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 4. P. 2135.
30. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мя-никова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 630.
31. Sehmechel R. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 4. P. 2135.
32. Тютнев Ф.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 12. С. 58.
33. Slowik J.H. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 7. P. 2982.
34. Slowik J.H., Inan Chen // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 8. P. 4653.
35. Gao H.J., Sohlberg K., Xue Z.Q., Chen H.Y., Hou S.M., Ma L.P., Fang X.W., Pang S.J., Pennycook S.J. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 8. P. 1780.
36. Mahapatro A.K., Agrawal R., Ghosh S. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 6. P. 3583.
37. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
38. Михайлов Г.П., Борисова Т.И. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 7. С. 893.
39. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энцикло-педия, 1972. Т. 1.
40. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. // Физика полиме-ров / Под ред. А.М. Ельяшевича. Л.: Химия, 1990.
41. Lin D., Kao K.C. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 2. P. 1089.
42. Закревский В.А., Поздняков О.Ф., Сударь Н.Т. // Материаловедение. 2001. № 7. С. 2.

Electrical Properties and Electrical Failure of Thin Films of Undoped Polyaniline

V. A. Zakrevskii^a, S. V. Kuz'min^b, and N. T. Sudar^b

^a Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences.
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

^b St. Petersburg State Polytechnic University,
Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia
e-mail: V.Zakrevsky@mail.ioffe.ru

Abstract—A new approach based on the concept of hopping carrier transport in disordered organic materials is proposed for description of the electric failure of polymer dielectrics. A steep rise in current during breakdown is associated with structural changes that are induced by a strong electric field and lead to ordering in the mutual arrangement of molecules. As a result, the overlap of the wavefunctions of localized states becomes greater and the mobility of charge carriers increases. The relation of the dielectric strength of polymers to their relaxation properties is elucidated. An increase in the number density and depth of traps enhances the dielectric strength of polymers.