

01; 05

© 1990 г.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА НА НАПРЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В. А. Закревский, Н. Т. Сударь

Обсуждается влияние отрицательного объемного заряда (ООЗ) на стационарное распределение электрического поля в полимерном диэлектрике. Накопление ООЗ происходит за счет инжекции электронов с микровыступов на катоде. Микровыступ моделируется концентрическим сферическим конденсатором, в котором катод — электрод меньшего радиуса. При расчетах учитывается, что распределение ООЗ зависит от скорости захвата и освобождения электронов из ловушек, а энергия активации этого процесса может зависеть от напряженности поля.

Показано, что ООЗ ограничивает поле вблизи микровыступа на катоде. Зависимость максимально достижимой напряженности поля в образце E_{\max} от величины приложенного к нему напряжения V можно грубо представить в виде ломаной прямой, состоящей из двух отрезков, причем наклон первого совпадает с наклоном прямой, характеризующей зависимость $E_{\max}(V)$ при отсутствии ООЗ, а наклон второй близок к наклону прямой, определяющей зависимость $E_{\text{ср}}(V)$.

Скорость процессов, вызывающих пробой полимерных диэлектриков, зависит от степени неоднородности электрического поля, которая в свою очередь определяется структурной гетерогенностью полимеров, шероховатостью электродов и объемным зарядом, накапливающимся в результате захвата инжектированных носителей ловушками. Имеется ряд экспериментальных данных, указывающих на влияние отрицательного объемного заряда (ООЗ) на формирование поля в полимерах. Так, в работе [1] наблюдалось повышение импульсной электрической прочности при повторном включении напряжения, что связывалось с накоплением ООЗ при предварительном нагружении полимера. Вместе с тем к настоящему времени остается невыясненной степень неоднородности полей в полимерах. Данная работа посвящена исследованию расчетным путем влияния инжекции электронов на распределение электрического поля в полимерах, для которых характерна высокая концентрация достаточно глубоких ловушек, являющихся межмолекулярными полостями [2, 3]. По оценкам авторов работы [4], средняя по объему концентрация глубоких ловушек в полимерах $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$. В наименее упорядоченных приповерхностных слоях концентрация ловушек может превышать эту величину.

Вопрос о накоплении ООЗ в диэлектриках обсуждался в ряде работ. В работе [5] было рассмотрено накопление ООЗ с учетом влияния поля на скорость освобождения электронов из ловушек по механизму Пула—Френкеля. В работах [6, 7] конкретизирован механизм появления заряда — туннельная инжекция электронов из катода в сильном электрическом поле. Попытка рассмотреть накопление ООЗ в полимерах и его влияние на распределение поля в системе гладких плоских электродов была предпринята в работе [8]. Однако общепринято, что в реальных условиях туннелирование электронов происходит в местах локального усиления поля из-за наличия на электродах микровыступов. Поэтому условия образования ООЗ на практике отличаются от рассмотренных в этих работах. Удобной моделью неоднородного поля, связанного с микровыступом, является поле в сферическом концентрическом конденсаторе.

При $r_0 \ll R$ (r_0 — радиус катода, R — радиус анода) эмиссия со сферического катода удовлетворительно аппроксимирует инжекцию с точечного контакта [9]. Эта модель использовалась в работе [10] для расчета поля в диэлектрике при валиции инжекции электронов из катода без учета кинетики захвата и освобождения электронов из ловушек, а также зависимости глубины ловушек и подвижности от напряженности поля.

Ниже обсуждается влияние инжектированного ООЗ на распределение поля в сферическом конденсаторе в случае, когда распределение ООЗ зависит от скорости захвата, и освобождение электронов из ловушек, а энергия активации этого процесса может зависеть от напряженности поля. Необходимо отметить, что модель сферического конденсатора, по-видимому, удовлетворительно согласуется с реальными условиями лишь на расстояниях, при которых $E(r) \geq E_{cp}$, если под E_{cp} понимать поле в образце плоской геометрии толщиной $d = R - r_0$.

В рассматриваемом случае уравнение Пуассона в сферических координатах имеет вид

$$r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 E(r)] = - \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} [n(r) + n_t(r)], \quad (1)$$

где $E(r)$ — напряженность электрического поля, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, $n(r)$ — концентрация квазисвободных электронов, $n_t(r)$ — концентрация электронов на ловушках.

Соотношение между $n(r)$ и $n_t(r)$ определяется уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} n_t(r) = \gamma [N_t(r) - n_t(r)] n(r) - n_t(r) P,$$

где $\gamma = \sigma v_T$ — вероятность захвата электрона на ловушку в единицу времени, σ — сечение захвата, v_T — тепловая скорость электронов, $N_t(r)$ — концентрация ловушек, P — вероятность выброса электрона из ловушки в единицу времени.

При расчетах полагалось, что $N_t(r) = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, если $r \leq 1 \text{ мкм}$, и $N_t(r) = 10^{24} \text{ м}^{-3}$, если $r > 1 \text{ мкм}$. Положив $(\partial n_t / \partial t) = 0$, получим

$$n_t(r) = \gamma N_t(r) n(r) / [\gamma n(r) + P]. \quad (2)$$

В силу стационарности суммарный ток квазисвободных электронов не зависит от расстояния, т. е. $r^2 j = e \mu_0 n(r) r^2 E(r)$ и

$$n(r) = r_0^2 j / [e \mu_0 r^2 E(r)], \quad (3)$$

где μ_0 — мгновенная подвижность электронов, j — ток инжекции из катода.

Подставив выражения (2) и (3) в (1), получим дифференциальное уравнение с граничным условием $E(r_0) = E_c$, где E_c — напряженность поля у катода. Задавшись величиной приложенного к образцу напряжения V и варьируя E_c , можно подобрать функцию $E(r)$, удовлетворяющую условию $\int_{r_0}^R E(r) dr = -V$, которая и будет искомым распределением поля в полимерном диэлектрике.

Для плотности тока инжекции из катода можно записать следующее выражение [11]:

$$j = \frac{e^3 E_c^2 \alpha}{16 \pi \hbar W} \exp\left(-\frac{4 \sqrt{2m^*} \beta W^{3/2}}{3 \hbar e E_c}\right),$$

где \hbar — постоянная Планка; m^* и e — эффективная масса и заряд электрона; α и β — поправочные множители ~ 1 , слабо зависящие от поля; $W \simeq \varphi - \chi$, φ — работа выхода электронов из катода (для металлов $\varphi \simeq 4-5 \text{ эВ}$); χ — средство диэлектрика к электрону. Если в качестве дна зоны проводимости в полимерах принять уровень квазисвободного электрона, то $\chi \simeq 0.5 \text{ эВ}$ и, следовательно, $W \simeq 3.5-4.5 \text{ эВ}$.

Уравнение (1) решалось численно методом Рунге—Кутты четвертого порядка. Радиус катода полагался равным 0.25 мкм, что примерно соответствует размерам микровыступов на поверхности реальных металлических катодов. Радиус анода был выбран равным 2.5 мкм, что, с одной стороны, удовлетворяло условию $r_0 \ll R$, а, с другой, обеспечивало приемлемые времена расчета на ЭВМ. Для полимерных пленок толщиной 2—3 мкм напряжения пробоя равны 2—3 кВ, поэтому при расчетах принималось $V=2000$ В. Полагалось также, что $\epsilon=3$, $\sigma=10^{-19}$ м², $v_T=10^5$ м/с, $\mu_0=10^{-4}$ м²/В·с и $W=3.5$ эВ. Кроме того, учитывались следующие обстоятельства. В полимерах освобождение электронов из ловушек может происходить двумя путями: вследствие термически активированного выброса с преодолением барьера U_0 (U_0 — термическая глубина

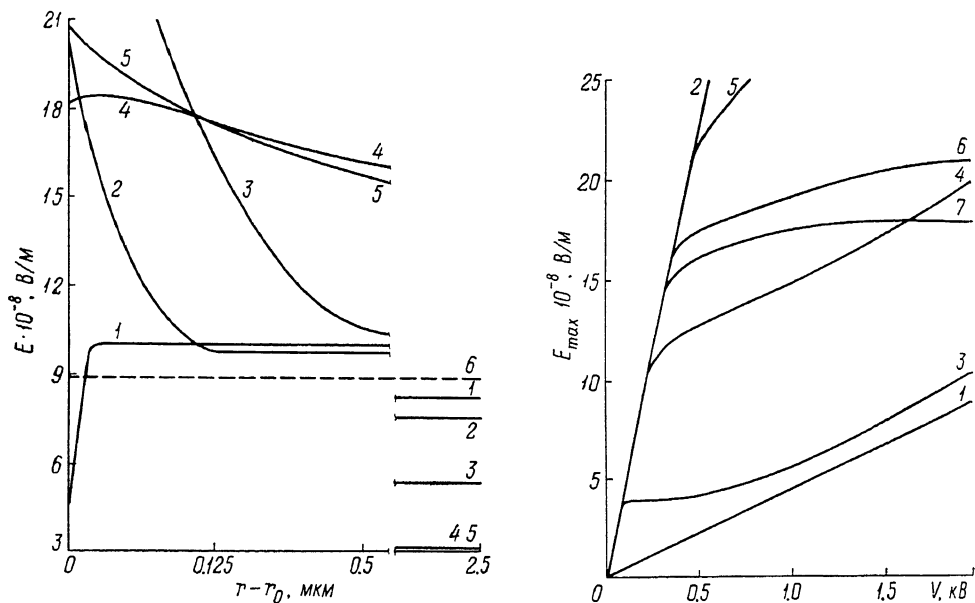


Рис. 1. Распределение электрического поля в сферическом конденсаторе при различных температурах и энергиях активации освобождения электронов из ловушек.

$P = P(E)$: T , К (U_0 , эВ): 1 — 100 (1), 2 — 150 (0.5), 3 — 300 (0.5) соответственно; $P \neq P(E)$: T , К (U , эВ): 4 — 350 (0.8), 5 — 400 (0.8), 6 — $E_{cp} = V/(R - r_0)$.

Рис. 2. Зависимость максимально достижимой напряженности поля от приложенного напряжения.

1 — $E_{cp} = V/(R - r_0)$, 2 — $E_{max} = E_c = VR/r_0 (R - r_0)$; $P = P(E)$: T , К (U , эВ): 3 — 100 (1), 4 — 150 (0.5), 5 — 300 (0.5) соответственно; $P \neq P(E)$: T , К (U , эВ): 6 — 400 (0.8), 7 — 350 (0.8).

ловушек) и вследствие исчезновения ловушек (полостей) из-за теплового (сегментального) движения макромолекул. Очевидно, что первый путь реализуется в основном при пониженных температурах, а второй — при нормальных и повышенных. Отметим здесь, что в случае, когда электроны захватываются ловушками, расположенными на границах кристаллитов в аморфно-кристаллических полимерах, где молекулярная подвижность может быть недостаточно развита, термически активированный выброс электронов из ловушек может доминировать и при сравнительно высоких температурах.

Электрическое поле повышает вероятность выброса электрона из ловушки. Полагая форму ловушки прямоугольной, в соответствии с данными работы [12] можно записать для частоты освобождения электронов следующее выражение:

$$P = \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (4)$$

где энергия активации $U = U_0 - aeE(r)$, a — полуширина ловушки (принято $a \approx 2 \cdot 10^{-10}$ м), $\nu_0 \approx 10^{13}$ с⁻¹, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Для частоты освобождения электронов в результате гибели ловушек также справедлива формула (4), но под U в этом случае следует понимать энергию

активации сегментального движения, равную в гибкоцепных полимерах примерно 0.4—1.3 эВ и, по всей видимости, не зависящую или слабо зависящую от поля.

В соответствии с изложенным рассматривались два случая: сравнительно низкотемпературная область, когда $P=P(E)$, и область более высоких температур, в которой P не зависит от поля ($P \neq P(E)$). Как отмечено выше, условие $P=P(E)$ может выполняться и при повышенных температурах.

На рис. 1 представлены результаты расчетов распределения поля в полимерах. В случае $P=P(E)$ при $T=100$ К и $U_0=1$ эВ зависимость изображается кривой со слабовыраженным максимумом вблизи катода (кривая 1). Глубина ловушек при данной температуре не оказывает существенного влияния ни на форму зависимости $E(r)$, ни на величину максимально достижимой напря-

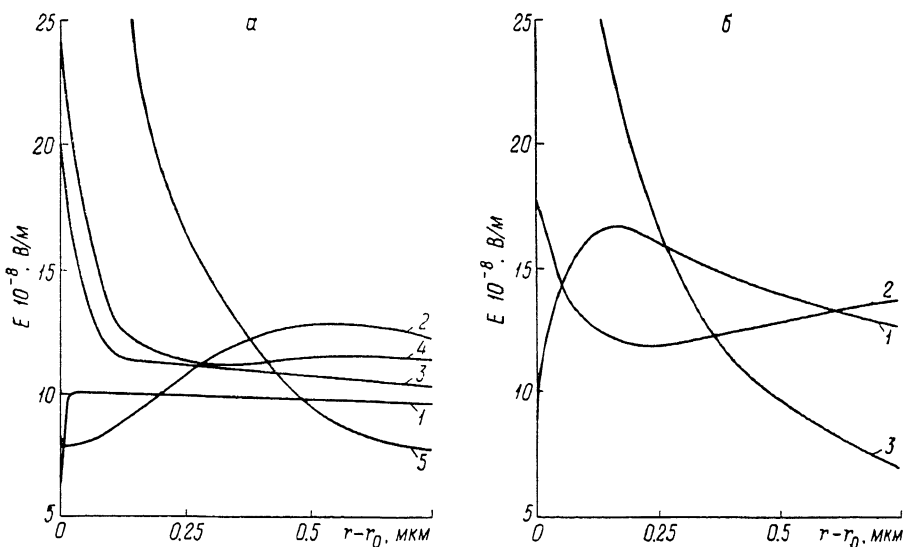


Рис. 3. Распределение электрического поля вблизи катода при различных концентрациях ловушек.

a — $P=P(E)$, $U_0=0.8$ эВ. T , К (N_f , m^{-3}): 1 — 100 (10^{23}), 2 — 100 (10^{24}), 3 — 300 (10^{23}), 4 — 300 (10^{24}), 5 — 300 (10^{23}). *б* — $P \neq P(E)$, $U_0=0.8$ эВ, $T=300$ К; 1 — $N_f=10^{23}$, 2 — 10^{24} , 3 — 10^{23} m^{-3} .

женности поля в образце E_{max} . Снижение U_0 с 1 до 0.5 эВ приводит лишь к повышению E_c . Однако при $T=150$ К и глубине ловушек $U_0=0.5$ эВ зависимость $E(r)$ становится монотонно спадающей с E_{max} на катоде (кривая 2). При дальнейшем повышении температуры характер зависимости $E(r)$ не изменяется, но поле вблизи катода заметно усиливается, что связано с уменьшением ООЗ, особенно заметным в этой области. Для примера на рис. 1 показана зависимость $E(r)$, полученная для $U_0=0.5$ эВ и $T=300$ К (кривая 3). В этом случае коэффициент усиления поля $k_{yc} = E_{max}/E_{cp} \approx 4.8$.

При изменении механизма освобождения электронов из ловушек с ростом температуры, т. е. при условии $P \neq P(E)$, характер изменений $E(r)$ с возрастанием температуры и варьировании энергии активации сегментального движения подобен рассмотренному выше. Отсутствие зависимости скорости освобождения электронов из ловушек от поля облегчает накопление ООЗ в области повышенной напряженности поля — у катода, в результате чего немонотонная зависимость $E(r)$ реализуется даже при $T=350$ К для $U_0=0.8$ эВ (кривая 4). Однако при повышении температуры до $T=400$ К $E(r)$ изображается монотонно спадающей кривой 5. Размеры прикатодных областей, в которых сказывается влияние ООЗ, при $P \neq P(E)$ больше, чем при $P=P(E)$, и достигают примерно $2r_0$. В этих условиях $k_{yc} \approx 2-2.5$.

На рис. 2 представлены зависимости $E_{max}(V)$. Прямая 1 соответствует зависимости $E_{cp}(V)$, а прямая 2 — зависимости $E_{max}(V)$ при отсутствии ООЗ, когда $E_{max}(V) = E_c(V) = (R/r_0) E_{cp}(V) = (VR)/(r_0(R-r_0)) \approx V/r_0$. Видно, что при всех изменениях параметров U и T как для $P=P(E)$ (кривые 3—5), так

и для $P \neq P(E)$ (кривые 6, 7) на зависимостях $E_{\max}(V)$ можно выделить две области: область относительно низких напряжений, когда влияние ООЗ несущественно и начальные участки кривых совпадают с прямой 2, и область более высоких напряжений, когда наклон кривых уменьшается, приближаясь к наклону зависимости $E_{\text{ср}}(V)$. Это область, где влияние ООЗ на формирование поля в образце является определяющим.

При низких температурах и глубоких ловушках $T=100$ К, $U_0=1$ эВ $E_{\max}(V)$ для $P=P(E)$ (кривая 3) близка к $E_{\text{ср}}(V)$ и $k_{\gamma\text{с}} \approx 1$. По мере ухудшения условий накопления ООЗ при повышении температуры или снижении энергии активации сегментального движения E_{\max} возрастают.

На рис. 3 приведены зависимости $E(r)$ вблизи катода, рассчитанные при различных концентрациях ловушек для $P=P(E)$ (рис. 3, а) и $P \neq P(E)$ (рис. 3, б). Для $T=100$ К и $U_0=0.8$ эВ при $P=P(E)$ снижение N_t от 10^{25} (кривая 1) до 10^{24} м⁻³ (кривая 2) приводит к возрастанию E_{\max} (увеличению $k_{\gamma\text{с}}$ от 1.1 до 1.4) и смещению максимума на кривой $E(r)$ примерно на 0.5 мкм вглубь образца. Концентрации ловушек указаны для $r \leq 1$ мкм. При $r > 1$ мкм они принимались соответственно в 10 раз меньшими. Для $T=300$ К и $U_0=0.8$ эВ снижение величины N_t от 10^{25} (кривая 3) до 10^{24} м⁻³ (кривая 4) приводит к изменению формы зависимости $E(r)$, хотя E_{\max}

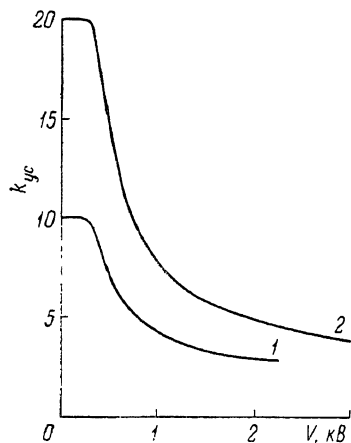


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления поля от приложенного напряжения при $P=P(E)$, $r_0=0.25$ мкм, $U_0=0.8$ эВ, $W=3.5$ эВ, $T=300$ К, $N_t=10^{25}$ м⁻³ и двух значениях радиуса анода.

1 — 2.5, 2 — 5 мкм.

в обоих случаях формируется на катоде. Снижение N_t до 10^{23} м⁻³ (кривая 5) вновь дает монотонное распределение поля. При этом $k_{\gamma\text{с}}$ возрастает до 7. Дальнейшее снижение концентрации ловушек вплоть до 10^{21} м⁻³ практически не влияет на $E(r)$, и $k_{\gamma\text{с}}$ остается неизменным.

Как видно из рис. 3, б, при $P \neq P(E)$, $T=300$ К и $U=0.8$ эВ трансформация формы кривой $E(r)$ при снижении концентрации ловушек от 10^{25} до 10^{23} м⁻³ (кривые 1—3) аналогичны рассмотренным выше.

В рассмотренном случае $R/r_0=10$ и в отсутствие ООЗ $E_{\max}=E_c=10 E_{\text{ср}}$, т. е. $k_{\gamma\text{с}}=10$. При наличии ООЗ, как указывалось выше, $k_{\gamma\text{с}}$ снижается. Представлялось интересным сравнить полученные данные с результатами для другой геометрии электродов. С этой целью были сделаны расчеты для $P=P(E)$ при $r_0=0.25$ мкм, $U_0=0.8$ эВ, $W=3.5$ эВ, $T=300$ К, $N_t=10^{25}$ м⁻³ и двух значениях радиуса анода $R_1=2.5$ мкм и $R_2=5$ мкм.

На рис. 4 представлены зависимости $k_{\gamma\text{с}}(V)$ для R_1 (кривая 1) и R_2 (кривая 2). В обоих случаях, как установлено, $E_{\max}=E_c$. Видно, что при малых напряжениях (при отсутствии ООЗ) коэффициенты усиления остаются постоянными, причем $(k_{\gamma\text{с}}(R_2))/(k_{\gamma\text{с}}(R_1))=2$, поскольку $E_c \approx V/r_0$, а $E_{\text{ср}} \approx V/R$ и, следовательно, $k_{\gamma\text{с}} \approx R/r_0$. Затем при достижении некоторого напряжения (его величина примерно одна и та же для R_1 и R_2 , так как уровень инжекции зависит от напряженности поля у катода) коэффициенты из-за накопления ООЗ падают, стремясь к постоянной величине, равной ~ 3 . Следовательно, в сильных полях (при высоких V), где интенсивно протекают процессы электрического разрушения, подготавливающие пробой диэлектрика, коэффициент усиления поля не зависит от геометрии электродной системы.

Таким образом, инжектированный ООЗ существенно влияет на распределение поля в полимерах. Он резко ограничивает поле вблизи микровыступов на катоде. При этом зависимость $E_{\max}(V)$ можно грубо представить в виде ломаной прямой, состоящей из двух отрезков, причем наклон первого участка совпадает с наклоном прямой, характеризующей зависимость $E_{\max}(V)$ при от-

сутствии ООЗ, а наклон второго близок к наклону прямой, определяющей зависимость $E_{cp}(V)$. Другими словами, при больших напряжениях имеет место приблизительно линейное возрастание E_{max} с напряжением. В рассмотренных условиях напряженность неоднородного поля сферического конденсатора превышает напряженность однородного поля в системе плоских электродов при одинаковом внешнем напряжении, но коэффициент усиления поля не достигает максимально возможной величины, определяемой геометрией электродной системы.

В связи с этим важно отметить, что инжекция дырок с анода также будет ограничивать поле у анода, когда анодом в сферическом конденсаторе является сфера малого радиуса. Однако в этом случае ограничение поля произойдет, по-видимому, на более высоком уровне, т. е. будут достигнуты более высокие значения E_{max} , чем при ООЗ, поскольку высота барьера инжекции дырок, определяемая в основном энергией ионизации макромолекул, превышает высоту барьера, сквозь который туннелируют электроны в сильном электрическом поле. Поэтому возможно, что электрическое разрушение полимеров протекает более интенсивно вблизи микровыступов на аноде, чем на катоде.

Список литературы

- [1] Branwell A., Cooper R. // Proc. Inst. Eng. 1971. Vol. 118. P. 247—254.
- [2] Партридж Р. // Радиационная химия макромолекул. М., 1978. 325 с.
- [3] Захревский В. А., Пахотин В. А. // ВМС. 1981. Т. 23А. № 3. С. 658—661.
- [4] Сичкарь В. П., Тютнев А. П. // Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. 1976. Вып. 7 (97). С. 3—52.
- [5] Arnett P. C. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. N 12. P. 5236—5243.
- [6] Korniyshin N. A., Bryzgalova N. I., Fransuzov A. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. Vol. 91. P. 211—216.
- [7] Греков К. В., Сухоруков О. Г. // Микроэлектроника. 1986. Т. 15. № 2. С. 135—141.
- [8] Борисова М. Э., Рымша В. П. // Изв. вузов. Физика. 1986. Т. 29. № 1. С. 3—5.
- [9] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973. 390 с.
- [10] O'Dwyer J. J. // Proc. 2nd Intern. Conf. on Conduct and Breakdown in Solid Dielectrics. Erlangen, 1986. P. 31—35.
- [11] Чайноват А. // УФН. 1961. Т. 75. Вып. 1. С. 169—196.
- [12] Blake A. E., Randl K. J. // J. Phys. D. 1977. Vol. 10. N 5. P. 759—769.

Ленинградский
политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступило в Редакцию
4 октября 1988 г.
В окончательной редакции
17 апреля 1989 г.