

# 14

## Особенности кинетики электрического разрушения полимеров

© А.И. Слущер<sup>1</sup>, Т.М. Велиев<sup>2</sup>, И.К. Алиева<sup>2</sup>, В.А. Алекперов<sup>2</sup>,  
Ю.И. Поликарпов<sup>3</sup>, Д.Д. Каров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт физики НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 марта 2016 г.)

Исследована кинетика электрического разрушения (пробоя) полимерных пленок толщиной 20–50 мкм в постоянном по знаку поле при 77–300 К и напряженностях поля 0.5–0.6 GV/m. При повышенных температурах (250–300 К) имеют место экспоненциальная зависимость долговечности от температуры и надбарьерный термофлуктуационный механизм выхода электронов из ловушек — накопление объемного заряда, ведущего к пробоям. При низких температурах (77–200 К) на атермическом уровне долговечности имеются отдельные, локальные снижения долговечности (минимумы). Обнаружено совпадение температур минимумов долговечности и максимумов измеренной термолюминесценции полимеров. Сделан вывод о механизме термостимулированного туннелирования (подбарьерного выхода) электронов из ловушек.

### 1. Введение

Наступление пробоя — образование проводящего канала в слое диэлектрика между электродами при действии электрического напряжения — называют электрическим разрушением диэлектриков. Пробой диэлектриков — явление, имеющее кинетическую природу. Кинетический характер электрического разрушения диэлектриков проявляется в том, что пробой наступает не мгновенно при приложении электрического поля (и при определенном достаточно высоком значении напряженности поля), а по истечении некоторого времени  $\tau_E$ , которое получило название „электрической долговечности“. Пробой диэлектрика наступает при различных значениях напряженности  $E$  и за различное время  $\tau_E$  действия  $E$ , причем чем меньше  $E$ , тем больше  $\tau_E$  [1,2]. В зависимости от  $E$  долговечность  $\tau_E$  варьируется в широких пределах: от долей секунды до  $10^7$  с и более. Другим фактором, влияющим на величину электрической долговечности, является температура  $T$ . Наличие времени ожидания пробоя  $\tau_E$ , достигающего большой величины, означает, что при действии поля в диэлектриках идет процесс, состоящий из последовательности элементарных актов, подготавливающий диэлектрические образцы к пробоям. Поскольку элементарные акты процесса электрического разрушения в силу их природы (см. далее) представляют собой события случайного характера, время ожидания каждого отдельного акта является сильно варьируемой величиной. Тогда долговечность  $\tau_E$  как длительность процесса, состоящего из последовательности элементарных актов, будет пропорциональна среднему времени ожидания элементарного акта  $\tau_{act}$ . Поэтому измерение зависимости электрической долговечности  $\tau_E$  от напряженности  $E$  и температуры  $T$

ведет к установлению зависимости от  $E$  и  $T$  величины  $\tau_{act}$ , а из анализа зависимости  $\tau_{act}(E, T)$  можно получить информацию об элементарных актах процесса электрического разрушения диэлектриков: их природе и механизме осуществления.

Экспериментальные исследования зависимостей  $\tau_{act}(E, T)$  проводились на различных диэлектриках [1–4] в том числе и полимерных. Было установлено, что процесс подготовки диэлектриков к пробоям при действии постоянного (по знаку) поля заключается в формировании объемных зарядов обоих знаков за счет дрейфа электронов и дырок, инжектированных из электродов, навстречу друг другу. По достижении объемными зарядами критического значения и рекомбинации зарядов наступает пробой [5,6].

Установлено, что элементарные акты электрического разрушения — прыжки электронов и дырок (из ловушки в ловушку) навстречу друг другу — связаны с преодолением потенциальных барьеров, в роли которых выступает энергетическая глубина ловушек. Преодоление барьеров осуществляется в различных температурных областях посредством разных механизмов: надбарьерные переходы и подбарьерные переходы (туннелирование) [7].

Были проведены исследования электрической долговечности полимеров. В результате были установлены основные черты кинетики электрического разрушения: термофлуктуационное преодоление барьеров в области повышенных температур и туннельное в области низких температур [8]. В то же время идентификация барьеров в области как повышенных, так и низких температур, а также детальность самих измерений долговечности в области низких температур осуществлены в недостаточной мере. Рассмотрение именно этих вопросов является задачей настоящей работы.

## 2. Объекты и методика измерений

Объектами исследования служили пленки полимеров: полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [9]. Толщина пленок составляла  $d_f = 20\text{--}50\ \mu\text{m}$ .

Все измерения проводились в постоянном по знаку электрическом поле. Напряженность задаваемого электрического поля, действующего на полимеры, выражалась как  $E = V/d_f$ , где  $V$  — приложенное к электродам напряжение. Использовались прижимные электроды типа плоскость–плоскость. Малая толщина образцов обеспечивала достижение требуемой напряженности поля при сравнительно невысоком напряжении между электродами (менее 10–20 кВ). Это способствовало незначительности частичных разрядов, что контролировалось электрометрически.

Измерения долговечности проводились в диапазоне температур 77–350 К.

При измерении электрической долговечности полимеров характерным является достаточно сильный разброс значений долговечности для внешне идентичных образцов при одинаковых значениях напряженности приложенного поля и температуры. Поэтому измерения проводились на сериях из 10–15 образцов для каждой пары значений  $E$  и  $T$ , а затем находились средние значения долговечности  $\tau_E(E, T)$ .

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены зависимости электрической долговечности  $\tau_E$  от температуры  $T$  для двух полимеров (ПЭ, ПЭТФ); каждая при определенном значении напряжения постоянного (по знаку) электрического поля  $E$ .

Зависимости представлены в аррениусовской форме:  $\lg \tau_E(1/T)$ , являющейся более информативной, чем форма зависимости  $\tau_E(T)$ , что будет видно при проведении анализа экспериментальных данных.

Как следует из рис. 1, зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  для представленных полимеров имеют общие черты:

1) в области повышенных температур  $\sim 230\text{--}350$  К зависимости близки к линейным с „крутым“ наклоном и охватывают диапазон  $\tau_E$  в три-четыре порядка;

2) в области пониженных температур  $\sim 77\text{--}200$  К зависимости лежат в сравнительно узких коридорах ( $\Delta \lg \tau_E \approx 1$ ) у горизонтальных уровней при значениях  $\lg \tau_E \sim 4\text{--}5$  (верхние и нижние границы коридоров показаны штриховыми прямыми на рис. 1).

Видно, что в горизонтальных низкотемпературных коридорах наблюдаются отклонения от верхней границы (оси уровня), имеющие вид последовательностей нескольких „волн“ (а) или одиночной „волны“ (b).

Для подтверждения того, что эти „колебания“ зависимостей  $\lg \tau_E(1/T)$  являются действительными отклонениями от горизонтальных осей уровней, а не результатом статистических инструментальных погрешностей, на зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  для ПЭ показаны средние

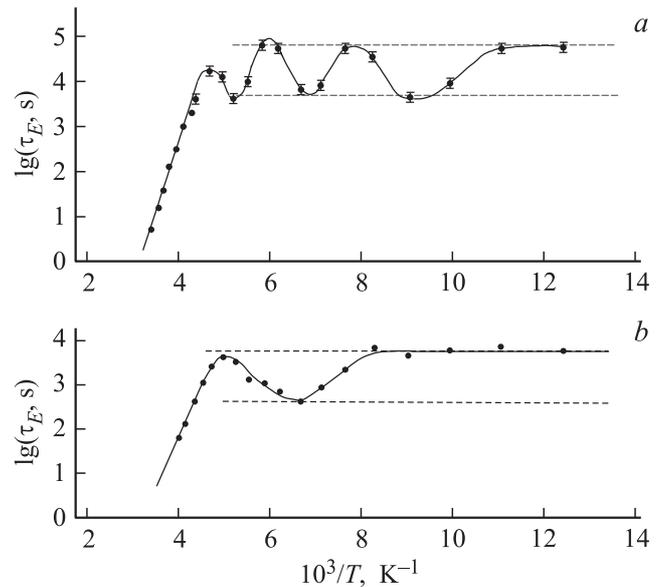


Рис. 1. Температурная зависимость электрической долговечности полимеров. а — ПЭ, напряженность поля  $E = 0.50$  GV/m; б — ПЭТФ, напряженность поля  $E = 0.58$  GV/m.

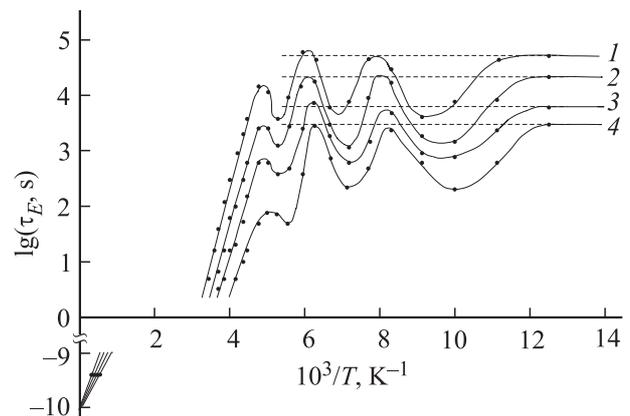


Рис. 2. Температурная зависимость электрической долговечности ПЭ. Напряженность поля  $E = 0.50$  (1),  $0.53$  (2),  $0.56$  (3),  $0.58$  GV/m (4).

размеры статистического разброса значений  $\lg \tau_E$ , найденные из многократных измерений  $\tau_E$  при каждой паре задаваемых значений  $E$  и  $T$ . Видно, что статистический разброс достаточно мал, так что „волнообразность“ низкотемпературной зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  у полимеров является реальностью, требующей объяснения при анализе экспериментальных результатов.

Измерения зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  проводились при варьировании значений напряженности электрического поля.

Поскольку при исследовании полимеров основные и наиболее детальные измерения проводились на ПЭ, пример зависимостей  $\lg \tau_E(1/T)$  при различных значениях  $E$  представлен именно для ПЭ (рис. 2).

Видно, что зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  при вариации  $E$  однотипны. Подчеркнем, что характер низкотемпературной „волнообразности“ зависимостей при разных  $E$  сохраняется, что само по себе свидетельствует не о статистической природе, а о реальности „волн“. Явным же и систематическим влиянием величины  $E$  служит закономерное снижение значений  $\lg \tau_E$  при увеличении  $E$ , происходящее в обеих температурных областях.

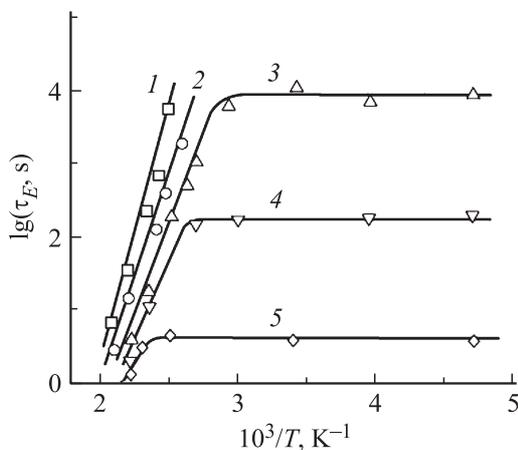
Влияние величины  $E$  на зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  для другого исследованного полимера носит аналогичный характер.

#### 4. Анализ и обсуждение результатов

Перед обсуждением результатов исследования кинетики электрического разрушения полимеров в широкой области температур перечислим важные результаты подобного исследования неполимерных — керамических — диэлектриков, выполненного ранее [3]. На рис. 3 приведены зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  при вариации  $E$  для титансодержащей керамики BC-1 (твердый раствор  $BaTiO_3-CaZrO_3$  с добавками) в области температур 220–480 К. Можно выделить две области температур:

- 1) повышенные температуры, где зависимости имеют вид наклонных прямых;
- 2) низкие температуры, где зависимости имеют вид горизонтальных прямых, что позволяет дать им название атермического плато.

Увеличение  $E$  вызывает уменьшение  $\lg \tau_E$  в обеих областях. Таким образом, можно отметить, что зависимости  $\lg \tau_E(E, T)$  для полимеров (пример показан на рис. 2) имеют много общего с кинетикой электрического разрушения керамик: две области температур, где при повышенных температурах наблюдается полное подобие с зависимостями  $\lg \tau_E(1/T)$ , а при низких температурах — подобие с низкотемпературным плато, имеющим место для керамик, в виде горизонтального



**Рис. 3.** Температурная зависимость электрической долговечности керамики BC-1. Напряженность поля  $E = 2.7$  (1), 5.7 (2), 9.0 (3), 11 (4), 14.2 MV/m (5).

уровня (коридора) значений долговечности. Для керамик и полимеров наблюдается аналогичное уменьшение значений долговечности с ростом  $E$  в обеих температурных областях. Следовательно, заметным отличием кинетики электрического разрушения полимеров от кинетики керамик являются „волны“ на атермическом, горизонтальном уровне долговечности в области низких температур. Следует подчеркнуть, что „волны“ не исключают понятия горизонтальной оси уровня (коридора) на зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  у полимеров, что является весьма важным при выяснении физики электрического разрушения полимеров.

Для керамик были сделаны важные выводы о механизме кинетики их электрического разрушения: прыжковый транспорт инжектированных из электродов зарядов (электронов и дырок) из ловушки в ловушку с надбарьерными переходами при повышенных температурах и туннельными переходами (что следовало именно из наличия атермического плато) при низких температурах [3]. Отмеченное выше сходство зависимостей  $\lg \tau_E(E, T)$  для полимеров и керамик позволяет ожидать и значительную степень общности механизмов кинетики их электрического разрушения. Но должны, очевидно, проявиться и некоторые особенности — как результат наличия „волн“ на оси низкотемпературного уровня зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$ .

Кинетику электрического разрушения полимеров проанализируем в двух областях температур.

4.1. Область повышенных температур. Из рис. 2 следует, что близкие к линейным зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  при экстраполяции к  $1/T \rightarrow 0$  удовлетворительным образом сходятся в точку — полюс со значением ординаты  $\tau_0 \approx 10^{-10}$  s. Линейность зависимостей  $\lg \tau_E(1/T)$  и значение  $\tau_0 \approx 10^{-10}$  s явно указывают на термофлуктуационный механизм элементарных актов подготовки полимеров к пробое в области повышенных температур.

Действительно, фундаментальное выражение для среднего времени ожидания локальной флуктуации тепловой энергии  $W_{\Pi}$  имеет вид [10]

$$\tau_{\Pi} \approx \tau_a \exp(W_{\Pi}/kT), \quad (1)$$

где  $\tau_a \approx 10^{-12} - 10^{-13}$  s — период колебаний атомов в конденсированных телах (период колебаний максимальной частоты в дебаевском спектре),  $k$  — постоянная Больцмана. Полученные экспериментально в области повышенных температур линейные по  $T^{-1}$  и сходящиеся „веером“ в полюс при  $T^{-1} \rightarrow 0$  к значению ординаты  $\tau_0 \approx 10^{-10}$  s зависимости  $\lg \tau_E(E, T)$  могут быть описаны выражением  $\lg \tau_E = \lg \tau_0 + U(E)/2.3kT$ , откуда следует вид зависимости  $\tau(E, T)$

$$\tau_E(E, T) \approx \tau_0 \exp(U(E)/kT), \quad (2)$$

где  $U(E)$  — зависящий от величины напряженности электрического поля потенциальный барьер, преодолеваемый в элементарных актах процесса электрического разрушения полимеров.

Таблица значений высоты потенциального барьера

Напряженность электрического поля $E$ , GV/m	Высота потенциального барьера $U$ , eV
0.50	$0.622 \pm 0.006$
0.53	$0.575 \pm 0.007$
0.56	$0.550 \pm 0.005$
0.58	$0.505 \pm 0.006$

Выражения (2) и (1) однотипны по температурной зависимости. Тогда по смыслу соотношение  $W_n \geq U(E)$  является условием преодоления барьера за счет локальной термической флуктуации энергии.

Предэкспонента  $\tau_0 \approx n\tau_a$ , где  $n \approx 10^2 - 10^3$ , т.е. значение  $\tau_0$  логарифмически близко к фундаментальному значению  $\tau_a \approx 10^{-12} - 10^{-13}$  с. Смысл коэффициента  $n$  будет раскрыт ниже.

Таким образом, полученное из экспериментальных данных выражение (2) свидетельствует о том, что элементарные акты в кинетике электрического разрушения полимеров при повышенных температурах осуществляются надбарьерными термофлуктуационными переходами.

Из выражения (2) следует, что исходя из экспериментальных данных оценку величины барьера  $U(E)$  можно производить двумя способами:

1) по наклонам аппроксимируемых линейных зависимостей  $\lg \tau_E(1/T)$  при разных  $E$

$$U(E) \approx 2.3k\Delta \lg \tau_E(E)/\Delta(1/T);$$

2) по следующему из (2) выражению для  $U(E)$

$$U(E) \approx 2.3kT(\lg \tau_E(E, T) - \lg \tau_0),$$

подставляя в это выражение все экспериментальные значения  $\lg \tau_E(E, T)$  в области линейных зависимостей  $\lg \tau_E(1/T)$ .

Второй способ для анализа полученных экспериментальных зависимостей  $\lg \tau_E(E, T)$  представляется более предпочтительным, поскольку не требует сложного в данных условиях надежного выбора линий аппроксимации близлежащих отрезков зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$ , отвечающих разным  $E$ . Поэтому оценки значений  $U(E)$  были проведены вторым способом. Результаты оценок  $U(E)$  с указанием доверительных интервалов приведены в таблице.

Из таблицы виден малый разброс значений  $U(E)$  при каждой величине  $E$ . Это свидетельствует о надежности описания температурной зависимости электрической долговечности ПЭ в области повышенных температур выражением (2) и о достаточной точности определения высоты потенциальных барьеров в элементарных актах кинетики электрического разрушения ПЭ в этой области температур.

После получения значений  $U(E)$  возникает вопрос об аналитическом описании зависимости  $U(E)$ . В ряде работ использовалось описание регистрируемого снижения высоты барьера при увеличении  $E$  самой простой — линейной — функцией:  $U(E) = U_0 - \alpha E$  [4,8,11]. Но такая функция не имеет физического обоснования, а получающееся значение коэффициента  $\alpha$  не имеет физического смысла, что лишает надежности получаемое начальное значение высоты барьера  $U_0$ .

Во Введении, а затем при изложении результатов исследования керамических диэлектриков указывалось, что процессом подготовки диэлектриков (в том числе и полимеров) к пробою является прыжковый транспорт электронов из ловушки в ловушку [8,7]. Это положение отнесем и к исследуемому полимеру — ПЭ. Приложенное электрическое поле уменьшает высоту исходного (до приложения поля) барьера выхода электрона из ловушки  $U_0$  на некоторую величину  $\Delta U(E)$ , так что зависимость высоты барьера от поля в общем имеет вид

$$U(E) = U_0 - \Delta U(E). \tag{3}$$

Вопрос, как отмечалось выше, состоит в форме зависимости  $\Delta U(E)$ .

Для случая кулоновского взаимодействия электрона с ловушкой теоретически найдено, что зависимость снижения барьера выхода электрона из ловушки имеет вид

$$\Delta U(E) = \gamma_{\text{ФР}} E^{1/2},$$

где  $\gamma_{\text{ФР}}$  — постоянная Френкеля–Пула, определяемая формой ловушки [12]. Снижение барьера возникает в результате действия сил „зеркального отражения“ [13].

Здесь будем рассматривать упрощенную форму ямы-ловушки: прямоугольную с вертикальными стенками, что потребует и для проведения анализа кинетики электрического разрушения при низких температурах. Теоретический вывод зависимости  $\Delta U(E)$  для такой потенциальной ямы и также с учетом „зеркального отражения“ содержится в [13] и имеет вид

$$\Delta U(E) = (e^3/\epsilon_0\epsilon)^{1/2} E^{1/2}, \tag{4}$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m — электрическая постоянная,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

Из (4) видно, что эта зависимость имеет ту же характерную („корневую“ по  $E$ ) форму, что и в теории Френкеля–Пула. Поэтому есть основание полученные из экспериментальных данных значения барьера  $U(E)$  (см. таблицу) представить в виде зависимости и выяснить, выполняется ли линейность зависимости  $U(E^{1/2})$  в форме, отвечающей (3) и (4), т.е.  $U(E^{1/2}) = U_0 - \beta E^{1/2}$ , и, что особенно интересно, получается ли для коэффициента теоретическое значение, фигурирующее в выражении (4),

$$\beta = (e^3/\epsilon_0\epsilon)^{1/2},$$

которое в соответствии со значениями  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  С,  $\epsilon = 2.3$  для ПЭ [9] и названной выше величиной  $\epsilon_0$  равно

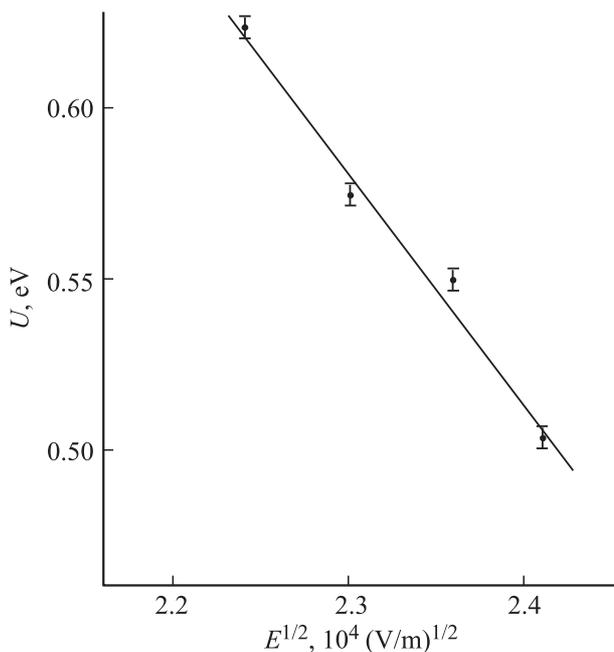
$$\beta = 1.4 \cdot 10^{-23} \text{ C}^{3/2} \cdot \text{F}^{-1/2} \cdot \text{m}^{1/2}.$$

Построенная по данным таблицы зависимость  $U(E^{1/2})$  представлена на рис. 4. Видно, что линейность зависимости  $U(E^{1/2})$  удовлетворительно выполняется, т.е. она имеет вид  $U(E^{1/2}) = U_0 - \beta E^{1/2}$ , что означает соответствие формы экспериментальной зависимости теоретической (3) и (4). По наклону зависимости  $U(E^{1/2})$  на рис. 4 определяем величину коэффициента  $\beta$

$$\begin{aligned} \beta &= -\Delta U / \Delta E^{1/2} \approx 0.68 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot (\text{m/V})^{1/2} \\ &\approx 1.1 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot (\text{m/V})^{1/2} \end{aligned}$$

(пояснение размерности:  $\text{J} \cdot (\text{m/V})^{1/2} = \text{C}^{3/2} \cdot \text{F}^{-1/2} \cdot \text{m}^{1/2}$ ).

Таким образом, мы пришли к важному результату: экспериментальное значение коэффициента  $\beta$  оказалось удовлетворительно близким к теоретическому значению ( $1.4 \cdot 10^{-23} \text{ C}^{3/2} \cdot \text{F}^{-1/2} \cdot \text{m}^{1/2}$ ). Теперь можно оценить и исходную высоту потенциального барьера  $U_0$ . Из соотношения  $U(E^{1/2}) = U_0 - \beta E^{1/2}$  следует  $U_0 = U(E^{1/2}) + \beta E^{1/2}$ . Тогда из данных рис. 4 получаем  $U_0 \approx 2.1 \text{ eV}$ . Как уже отмечалось, этот барьер отвечает энергетической глубине ловушек, в которых оказываются электроны внутри полимерного тела. Такими естественными ловушками служат промежутки между отдельными цепными молекулами [14,15]. Оценка глубины таких ловушек дает значение  $1.5\text{--}2 \text{ eV}$  [15,16]. Подчеркнем, что найденная исходная величина барьера  $U_0 \approx 2.0 \text{ eV}$  сравнима с расчетной оценкой глубины межмолекулярных ловушек.



**Рис. 4.** Зависимость высоты барьера выхода электронов из ловушек от напряженности задаваемого электрического поля при повышенных температурах в ПЭ.

Таким образом, для области повышенных температур элементарные акты кинетики электрического разрушения ПЭ с исходной высотой барьера  $U_0 \approx 2.0 \text{ eV}$ , сниженной приложенным полем  $E$ , можно трактовать как надбарьерные термофлуктуационные выбросы электронов из ловушек или же как перебросы электронов из ловушек в соседние по направлению действия поля, что и образует дрейф электронов от катода к аноду.

В предэкспоненте (2)  $\tau_0 \approx n\tau_a$  коэффициент  $n \approx 10^2\text{--}10^3$  имеет смысл числа прыжков электронов на пути от катода (места инжекции электронов в полимер) до места формирования критических объемных зарядов обоих знаков и их „взрывной“ рекомбинации, приводящей к пробое полимерного слоя между электродами.

Дрейф инжектированных из анода положительных „частиц“ дырок — идет, по-видимому, медленнее, чем дрейф электронов, что, очевидно, определяет долговечность электрического разрушения полимеров кинетикой дрейфа именно электронов.

Видно, что в области повышенных температур как зависимости электрической долговечности  $\tau_E(T, E)$ , так и механизм элементарных актов кинетики электрического разрушения в основном являются общими для полимеров и неполимерных (в частности, керамических) твердых тел. Разница состоит только в природе ловушек электронов.

4.2. Область низких температур. В области низких температур (от  $T \approx 77$  до  $200 \text{ K}$ ) зависимость  $\lg \tau_E(1/T)$  при постоянном значении напряженности электрического поля  $E$ , как уже отмечалось, можно представить горизонтальным „атермическим“ коридором, границы которого показаны штриховыми линиями на рис. 1, а. Верхнюю границу коридора проводим приблизительно по максимумам волнообразных отклонений зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  от прямолинейной горизонтали, а нижнюю границу — по соответствующим минимумам. „Ширина“ коридора составляет примерно  $\Delta \lg \tau_E \approx 1.0$ , т.е. является небольшой по сравнению с „размахом“  $\lg \tau_E \approx 4.0$  в области повышенных температур. Возможность представления зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  сравнительно узким „атермическим“ коридором позволяет сделать заключение, что в области низких температур кинетика электрического разрушения полимера не является классической термофлуктуационной (как было установлено выше для области повышенных температур, где элементарные акты процесса подготовки полимера к пробое осуществлялись посредством надбарьерных переходов за счет флуктуации тепловой энергии). Как уже отмечалось, „атермический“ коридор для ПЭ подобен низкотемпературному участку зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  для керамического диэлектрика (рис. 3).

Именно атермичность низкотемпературной части зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  при том, что кинетика электрического разрушения имеет место (долговечность имеет конечное (ограниченное) значение!), способствовала постановке вопроса об ином, нежели термофлуктуационный, механизме элементарных актов для диэлектриков

и привела к установлению квантового, туннельного механизма преодоления барьера выхода электронов из ловушек [3,8].

Атермичность коридора низкотемпературной зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  у ПЭ (рис. 1, а) позволяет предположить, что при низкой температуре в кинетике электрического разрушения ПЭ также доминирует туннельный механизм выхода электронов из ловушек. Это дает основание применить для анализа электрической долговечности ПЭ при низких температурах аппарат описания туннелирования электрона сквозь барьер — стенку потенциальной ямы (ловушки) — при действии постоянного электрического поля [17]. Наличие термически обусловленных „волн“ зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$  внутри обозначенного коридора требует соответствующего рассмотрения.

В области повышенных температур рассматривался выход (выброс) электрона из потенциальной ямы (ловушки), где барьером служила высота стенки ямы. Подчеркнем, что термофлуктуационный выброс электрона может происходить и без приложения электрического поля, так как вероятность выброса определяется только высотой барьера. Приложение постоянного электрического поля уменьшало высоту барьера, что приводило к увеличению вероятности выброса и соответственно к уменьшению среднего времени ожидания выброса электрона (2) при резкой (экспоненциальной) зависимости от температуры.

Для туннельного атермического механизма выхода электрона из потенциальной ямы ситуация существенно другая.

Вероятность  $P$  простейшего случая одномерного туннельного прохождения частицы сквозь прямоугольный потенциальный барьер имеет вид [13]

$$P = \exp \left[ -\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m_e W} \cdot d \right], \quad (5)$$

где  $m_e$  — масса электрона,  $h$  — постоянная Планка,  $W$  — высота барьера над уровнем энергии частицы в яме (можно считать просто высотой преодолеваемого барьера),  $d$  — ширина барьера. Из (5) видно, что вероятность туннельного преодоления барьера (в отличие от термофлуктуационного механизма) зависит не только от высоты барьера  $W$ , но и от ширины барьера  $d$ . При этом зависимость от  $d$  сильнее „корневой“ зависимости от  $W$ .

Поэтому туннельный выброс электрона из одиночной потенциальной ямы, ширина барьера выхода из которой  $d \rightarrow \infty$ , при отсутствии электрического поля произойти не может (так как  $P \rightarrow 0$ ).

Приложение постоянного электрического поля к диэлектрику вызывает в ловушках — потенциальных ямах — изменение формы барьера, включающее

- 1) уменьшение высоты барьера;
- 2) переход ширины барьера от бесконечной к конечной и уменьшение ширины с ростом напряженности поля.

Общая зависимость вероятности выброса электрона из ямы от величины напряженности электрического поля в широкой области температур (начиная от  $T = 0$ )  $P(E, T)$  имеет сложную, громоздкую форму [12]. Для повышенных температур эта зависимость переходит в достаточно простую формулу, связывающую среднее время ожидания выброса электрона из ловушки только со снижением высоты барьера  $\Delta U = (e^3 E / \epsilon \epsilon_0)^{1/2}$  (см. (2), (4)), что и было использовано выше при анализе электрической долговечности ПЭ при повышенных температурах. Напомним здесь, что среднее время ожидания выброса электрона из ловушки и вероятность этого события связаны соотношением обратной пропорциональности [11].

При низких температурах ( $T \rightarrow 0$ ) общая зависимость  $P(E, T)$  приобретает вид сложной связи вероятности  $P$  с напряженностью поля  $E$ , что не позволяет выбрать при анализе экспериментальных данных теоретически обоснованную зависимость  $\lg \tau_E$  от  $E$ . Поэтому для решения вопроса о том, в каких координатах описывать экспериментальную зависимость  $\lg \tau_E(E)$  при низких температурах, потребовалось обратиться к дальнейшим упрощениям, приводящим к возможности приближенно разделять влияние напряженности поля на высоту и ширину барьера. При низкой температуре описание снижения высоты барьера в зависимости от поля остается тем же, что и при повышенных температурах (см. (4)). Важно еще раз подчеркнуть, что в формуле (4) зависимость высоты прямоугольного барьера от напряженности поля  $E$  возникает в результате включения „силы зеркального отражения“ [13].

Если же эту силу не учитывать, то влияние  $E$  сведется к изменению формы барьера: он становится треугольным с сохранением высоты  $W$  и уменьшением ширины барьера — длины пути туннелирования  $d$  [13]

$$d(E) = W \epsilon / e E. \quad (6)$$

Тогда пользуясь функцией типа (5) в случае треугольного барьера, получаем вероятность выброса электрона из потенциальной ямы [13,17]

$$P = \exp \left( -8\pi W^{3/2} \epsilon \sqrt{2m_e} / 3e h E \right). \quad (7)$$

Отметим, что зависимость типа (7) получается простой подстановкой (6) в (5). Подчеркнем, что характерная зависимость показателя экспоненты в виде пропорциональности  $E^{-1}$  отвечает влиянию на вероятность туннельного выброса электрона именно изменения ширины треугольного барьера при постоянстве его высоты.

После установления функционально различного влияния напряженности поля на высоту и ширину барьера выброса электрона из ямы-ловушки (при оперировании именно прямоугольной формой ямы-ловушки) принимаем соответствующий алгоритм анализа эксперименталь-

ных данных по электрической долговечности ПЭ при низкой температуре.

1. Считаем, что уменьшение высоты барьера прикладываемым электрическим полем одинаково как при повышенных, так и при низких температурах.

2. Используем найденные при повышенных температурах изменения высоты барьера  $U(E)$  в диапазоне изменения напряженности поля  $E$  от 0.50 до 0.58 GV/m.

3. Поскольку изменения высоты барьера невелики ( $\pm 10\%$  от среднего значения  $U(E) \sim 0.6$  eV), сделаем допущение, что приложение поля в данном диапазоне его величины просто привело к существованию ловушек со средней сниженной высотой барьера  $U_r = 0.6$  eV, но с исходной (до приложения поля) шириной барьера. Затем будем предполагать, что приложенное поле изменяет (уменьшает) ширину ловушек с уже пониженным (редуцированным) барьером, т.е. приближенно получаем барьер, у которого в результате действия поля  $E$  уменьшились и высота, и ширина.

4. Для выяснения реальности туннельного механизма в кинетике электрического разрушения экспериментальную зависимость  $\lg \tau_E(E)$  в области низких температур построим в соответствии с (7) в координатах  $\lg \tau_E - E^{-1}$ , принимая значения  $\lg \tau_E(E)$  как значения  $\lg \tau_E$ , отвечающие верхним границам горизонтальных „коридоров“ на рис. 2. Полученная зависимость  $\lg \tau_E(E^{-1})$  приведена на рис. 5. Из этого рисунка видно, что  $\lg \tau_E(E^{-1})$  удовлетворительно может аппроксимироваться линейной зависимостью, что отвечает теоретической зависимости (7). Таким образом, зависимость  $\lg \tau_E(E^{-1})$  может быть описана функцией  $\lg \tau_E = a + bE^{-1}/2.3$ , где в соответствии с (7)

$$b = 8\pi\epsilon U_r^{3/2} \sqrt{2m_e}/3eh, \quad (8)$$

причем  $U_r$  — высота редуцированного барьера.

Из наклона зависимости  $\lg \tau_E(E^{-1})$  на рис. 5 находим  $b = 2.3\Delta \lg \tau_E / \Delta(E^{-1}) \approx 1.0 \cdot 10^{10}$  V/m. Исходя из значения  $b$  и выражения (8) получаем значение  $U_r = (3ehb/8\pi\epsilon\sqrt{2m_e})^{2/3} \approx 0.75$  eV. Можно видеть, что значение высоты редуцированного барьера  $U_r \approx 0.75$  eV, которое мы нашли, пользуясь формой „туннельной“ зависимости (7) для описания экспериментальной зависимости электрической долговечности от напряженности электрического поля  $E$  при низких температурах, оказалось достаточно близким (с учетом всех допущений и приближений) к средней высоте барьера, найденной из зависимости  $\lg \tau_E(E^{1/2})$  при повышенных температурах: среднее значение  $U(E) = U_r \approx 0.6$  eV.

Сделаем естественное допущение, что ловушки электронов (а следовательно, и барьеры выхода из ловушек) одни и те же как при повышенной, так и при низких температурах. Такая удовлетворительная близость значений дает основание для заключения о квантовом, туннельном механизме выхода электронов из ловушек при низких температурах в образцах ПЭ.

Обратимся теперь к проявлению температурной зависимости электрической долговечности ПЭ при низ-

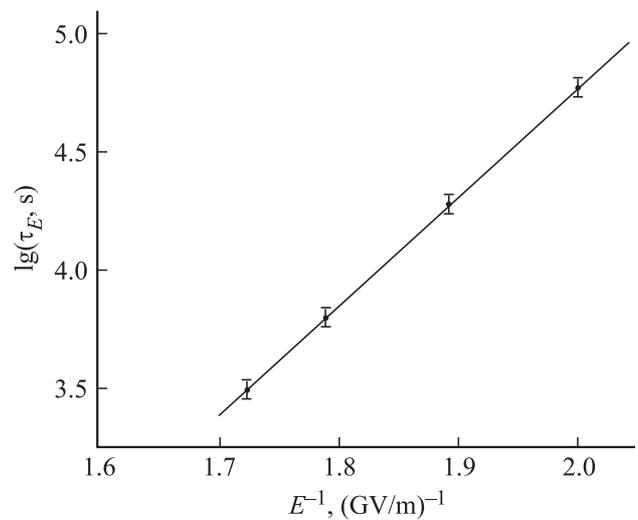


Рис. 5. Зависимость электрической долговечности ПЭ от напряженности задаваемого электрического поля при низких температурах.

кой температуре, выражающейся в „волнообразных“ по температуре изменениях электрической долговечности внутри горизонтального коридора (рис. 1 и 2).

Возникает вопрос: означает ли такое проявление температурной зависимости радикальное изменение механизма элементарных актов — переход от квантового, туннельного к классическому, термофлуктуационному — или же отвечает сохранению туннельного механизма, но с количественным изменением его условий. Представляется, что вариант перехода к термофлуктуационному механизму нереалистичен. Действительно, речь идет о преодолении барьера высотой  $U(E) \cong 0.6$  eV  $\cong 1.0 \cdot 10^{-19}$  J, как установлено по данным рис. 4 и 5. Оценивая электрическую долговечность ПЭ для такого значения  $U(E)$  при термофлуктуационном механизме элементарных актов при условии  $10^3/T \cong 6$  K $^{-1}$  ( $T \cong 170$  K) и пользуясь выражением (2), получаем  $\tau = \tau_0 \exp(U(E)/kT) \approx 10^8$  s. Для  $T < 170$  K это расчетное время будет экспоненциально возрастать.

Как видно из рис. 1 и 2, при температурах  $T < 170$  K долговечность  $\tau \approx 10^5$  s, т.е. на три порядка меньше расчетной для  $T = 170$  K и на  $\sim 25$  (!) порядков меньше расчетной для  $T = 77$  K.

Таким образом, можно сделать заключение, что при низких температурах, когда электрическая долговечность имеет величину  $\lg \tau_E \approx 10^2 - 10^5$  s (рис. 2), элементарные акты кинетики электрического разрушения ПЭ осуществляются посредством механизма туннелирования электронов. Наблюдающиеся („волнообразного вида“) температурные отклонения долговечности от характерной для туннельного механизма атермичности — независимость вероятности самих туннельных переходов от температуры — могут быть отнесены к известному эффекту „термостимулированного туннелирования“, когда имеют место температурные изменения условий

туннелирования (изменения уровня энергии частицы перед барьером, изменения самого барьера — его формы (ширины, высоты)) [17].

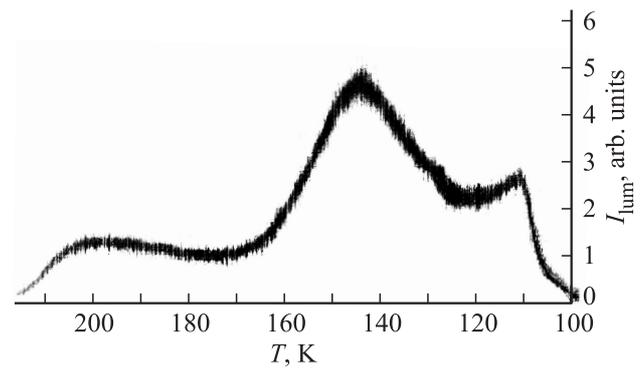
Но следует обратить внимание на то, что влияние изменения температуры для электрической долговечности оказалось немонотонным (не плавно нарастающим при повышении температуры). Имеют место „возмущения“ дискретного характера при ряде температур (для ПЭ при  $T \sim 105, \sim 150, \sim 220$  К), создающие вид „волнообразности“ зависимости  $\lg \tau_E(1/T)$ .

Для выяснения возможных причин такого дискретного воздействия температуры на туннельную кинетику электрического разрушения оказалось естественным привлечь для рассмотрения известное явление — электролюминесценцию (конкретнее — термоэлектролюминесценцию) [18], имеющую некоторые общие черты с кинетикой электрического разрушения.

Электролюминесценция (ЭЛ) в общем случае заключается в том, что в результате воздействия электрического поля на объекты атомной структуры (газы, жидкости, твердые тела) возникает электромагнитное излучение [18]. Для твердых тел важным является случай, когда электрическое воздействие создается находящимися под напряжением электродами, контактирующими с диэлектриком. В этом случае происходит инжекция зарядов и возникающее в результате их последующей рекомбинации излучение носит название инжекционной ЭЛ [18].

В настоящей работе был применен режим возбуждения ЭЛ, который уже позволил получить интересную информацию об электрооптических процессах в полимерах [19]. Режим заключался в том, что полимер между контактирующими с ним электродами под постоянным напряжением выдерживался при температуре жидкого азота (77 К) некоторое время (обычно от 1 до 20–30 min). Затем электрическое напряжение снималось. Пока образец оставался при 77 К, люминесценция практически не возникала. Затем (в отсутствие электрического поля) образец подвергался отогреванию — повышению температуры с задаваемой скоростью (скорость варьировалась от  $\sim 0.01$  до  $\sim 0.2$  К/с). По мере повышения температуры возникала люминесценция, регистрируемая соответствующим приемником. Неожиданностью явился вид зависимости интенсивности люминесценции от температуры  $I_{lum}(T)$ . Можно было, конечно, предполагать возбуждение люминесценции при росте температуры. И естественным было бы монотонное повышение интенсивности люминесценции с температурой. Однако результат оказался иным. Полученная зависимость  $I_{lum}(T)$  для ПЭ представлена на рис. 6. Как видно, зависимость  $I_{lum}(T)$  оказалась не монотонно нарастающей с температурой, а обладающей достаточно резкими колебаниями (с подобием „волнообразности“). Подобные зависимости  $I_{lum}(T)$  для полимеров были получены ранее в [19].

Вследствие возникновения люминесценции именно при нагревании „заряженного“ при 77 К образца по-



**Рис. 6.** Температурная зависимость интенсивности электролюминесценции ПЭ. Образец выдерживался при напряженности поля  $E = 0.4$  GV/m при 77 К в течение 20 min и затем нагревался со скоростью 1 K/min.

лимера такой вид люминесценции приобрел название термолюминесценции (термоэлектролюминесценции — ТЭЛ). Чем же объясняется немонотонность зависимости  $I_{lum}(T)$  при монотонном росте температуры? Представления о механизме инжекционной люминесценции связаны с наличием ловушек для электронов и положительных „частиц“ (дырок) в структуре полимера и распределением ловушек по их энергетической глубине [19]. За время пребывания диэлектрика при низкой температуре в контакте с металлическими электродами, находящимися под напряжением, происходит туннельная инжекция из электродов в диэлектрик: электронов из катода, положительно заряженных „частиц“ (дырок) из анода. Инжектируемые частицы захватываются ловушками и, пока электрическое напряжение приложено, могут совершать туннельный — прыжковый (из ловушки в ловушку) — дрейф, направляемый электрическим полем. Когда напряжение снимается, при низкой температуре „частицы“ остаются фиксированными в ловушках. При повышении температуры систем, находящихся в таком состоянии, у „частиц“ в ловушках появляется вероятность термофлуктуационного „освобождения“ из ловушек, что создает возможность столкновения „частиц“ разных знаков и рекомбинации таких пар. В результате актов рекомбинации будут происходить переходы энергии как безызлучательного характера (в тепловую энергию), так и с электромагнитным излучением (в фотоны). Именно этот вид переходов является люминесценцией. По мере повышения температуры первыми начнут выбрасываться „частицы“ из наиболее мелких ловушек, у которых потенциальный барьер выброса „частиц“ наименее высокий, что требует сравнительно небольших флуктуаций тепловой энергии. Если распределение ловушек по глубине носит дискретный характер (ловушки состоят из порций, в каждую из которых входят ловушки с примерно одинаковой средней глубиной, а средние значения глубин ловушек для разных порций достаточно определенно различа-

ются), проявится дискретный характер температурной зависимости интенсивности люминесценции. Обозначим высоту барьера выхода частицы из ловушки, принадлежащей порции  $i$ , как  $W_i$ . Тогда среднее время ожидания термофлуктуационного выброса частицы из ловушки  $\tau_i = \tau_a \exp(W_i/kT)$ . Средняя скорость опустошения ловушек  $V_i(T) = N_i/\tau_i \approx N_i\tau_a^{-1} \exp(-W_i/kT)$ , где  $N_i$  — число ловушек в порции  $i$ , которое экспоненциально возрастает с температурой. Нарастание интенсивности ТЭЛ с температурой  $I_{lum}(T)$  естественно принять пропорциональным скорости опустошения ловушек.

Примем, что до некоторой температуры  $T_1$  скорость  $V_i(T_1)$  столь мала, что ощутимая ТЭЛ не регистрируется. Тогда с дальнейшим ростом  $T = T_1 + \Delta T$  нарастание  $V_i(T) = V_i(T_1 + \Delta T) \approx V_i(T_1) \exp(W_i\Delta T)/kT^2$ , и в результате пропорциональное скорости опустошения ловушек нарастание ТЭЛ от незаметного при  $T_1$  начнет экспоненциально увеличиваться с ростом  $\Delta T$ . Однако монотонное нарастание интенсивности ТЭЛ „долго“ продолжаться не будет. По мере опустошения ловушек число частиц в ловушках уменьшается и, следовательно, уменьшается число актов рекомбинации в единицу времени. Поэтому скорость нарастания интенсивности люминесценции сначала убывает, а затем становится отрицательной (интенсивность ТЭЛ уменьшается). Таким образом и появляется на зависимости  $I_{lum}(T)$  максимум („пик“).

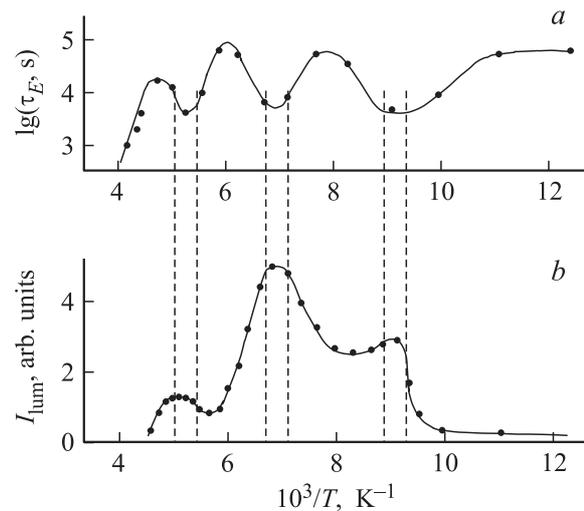
Этот пик отвечает практически полному опустошению ловушек порции „ $i$ “.

Порции ловушек с другими значениями глубины, для которых и величина  $\tau_i$  другая, также приводят к появлению пиков на зависимости  $I_{lum}(T)$ , что видно из рис. 6.

Имеются соображения о связывании пиков, наблюдаемых на зависимостях ТЭЛ полимеров, с проявлением различных релаксационных переходов, основанные на результатах сопоставления энергетических характеристик ТЭЛ с энергиями активации ряда релаксационных переходов [19]. Тогда освобождение электрона из ловушки может трактоваться не как его выброс из остающейся целой ловушки, а как развал ловушки в результате релаксационного перехода на „берегах“ ловушки, что и делает электрон „свободным“. Разумеется, этот вопрос нуждается в дальнейшем выяснении.

Подчеркнем, что условия возбуждения термоэлектролюминесценции имеют определенное сходство с условиями электрического разрушения полимеров: „заряжение“ ловушек в полимерах инжектированными из электродов частицами (прежде всего электронами) и затем участие термофлуктуационной динамики в результатах электрического воздействия на полимеры (в термоэлектролюминесценции и в температурном влиянии на электрическую долговечность полимеров при низких температурах).

Тогда возникает возможность сравнить температурные зависимости характеристик обоих явлений (электрического разрушения (рис. 1, *a*) и люминесценции



**Рис. 7.** Сопоставление температурных зависимостей электрической долговечности (*a*) и интенсивности электролюминесценции (*b*) ПЭ.

(рис. 6)) одного и того же объекта — ПЭ. Для сравнения этих температурных зависимостей представим зависимость  $I_{lum}(T)$  в координатах  $I_{lum}-T^{-1}$  (рис. 7).

Результаты сравнения представлены на рис. 7. Отметим интересный факт: температурное положение минимумов на зависимости  $\lg \tau_E(T^{-1})$  (рис. 7, *a*) оказалось практически совпадающим с положением максимумов на рис. 7, *b*. Такое совпадение позволяет сделать предварительный вывод о причинах „волн“ в низкотемпературном коридоре (рис. 1, 2).

Акты типа релаксационных переходов, вызывающие пики на температурной зависимости электролюминесценции, вследствие освобождения электронов из мелких ловушек, могут вызывать наряду с этим изменения характеристик глубоких потенциальных ям-ловушек (их глубины и ширины барьера выхода), приводящие к увеличению вероятности туннельного выхода электронов и тем самым к уменьшению электрической долговечности („минимумы“ на зависимости  $\lg \tau_E(T - 1)$ ).

Разумеется, предложенный механизм низкотемпературной кинетики электрического разрушения полимеров требует обоснованной детализации.

## 5. Заключение

Установлены различия в механизмах кинетики электрического разрушения полимеров в разных температурных областях.

1. При повышенных температурах реализуется механизм классического, термофлуктуационного выброса инжектированных заряженных частиц из ловушек и их рекомбинации, приводящей к пробою полимера.

2. При низких температурах осуществляется механизм интересной комбинации квантовых и классических факторов: туннельный выброс инжектированных

заряженных частиц из ловушек, трансформированных термофлуктуациями (термостимулированное туннелирование), с последующей рекомбинацией частиц, приводящей к пробое.

## Список литературы

- [1] С.Н. Койков, А.Н. Цикин. Электрическое старение твердых диэлектриков. Энергия, Л. (1968). 186 с.
- [2] Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Химия, Л. (1977). 192 с.
- [3] М.С. Дахия, В.А. Закревский, А.И. Слуцкер. ФТТ **29**, 12, 3614 (1987).
- [4] Т.М. Велиев. Автореф. канд. дис. Ин-т физики НАН Азербайджана, Баку (1986). 18 с.
- [5] М.С. Дахия, В.А. Закревский, А.И. Слуцкер. ФТТ **28**, 9, 2700 (1986).
- [6] А.И. Слуцкер, Т.М. Велиев, И.К. Алиев, В.А. Алекперов, С.А. Абасов. ФТТ **32**, 8, 2339 (1990).
- [7] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Д.Д. Каров, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **53**, 7, 1255 (2011).
- [8] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов, Д.Д. Каров. Высокомолекулярные соединения А **49**, 9, 1 (2007).
- [9] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1977). Т. 3, С. 168, 1003.
- [10] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.
- [11] D. Lin, K.C. Kao. J. Appl.Phys. **69**, 4, 2489 (1991).
- [12] К. Као, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах. Мир, М. (1984). 352 с.
- [13] Э.В. Шпольский. Атомная физика. ГИТТЛ, М.-Л. (1949). Т. 1. 524 с.
- [14] Р. Патридж. Радиационная химия макромолекул. Атомиздат, М. (1978). 292 с.
- [15] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. Высокомолекулярные соединения А **23**, 3, 658 (1981).
- [16] P.C. Arnett. J. Appl. Phys. **46**, 12, 5236 (1975).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. ГИФМЛ, М. (1963), 702 с.
- [18] Г. Хениш. Электролюминесценция. Мир, М. (1964). 324 с.
- [19] Х.Б. Гезалов, М.К. Керимов. Высокомолекулярные соединения Б **21**, 8, 598 (1979).