

05;12

Об элементарных актах в кинетике электрического разрушения полимеров

© А.И. Слущер, Ю.И. Поликарпов, В.Л. Гиляров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 3 апреля 2006 г.)

Рассмотрены результаты исследования кинетики электрического разрушения полимера — полиэтилен-терефталата — в различных условиях экспериментов. Варьировались толщина пленок; вид, форма и материал электродов; участие частичных разрядов; режим действия электрического поля. Было установлено, что во всех случаях потенциальный барьер элементарных актов процесса, контролирующего кинетику электрического разрушения, имеет практически одинаковую величину: 1.1–1.3 eV. Обсуждается природа контролирующего процесса.

PACS: 62.20.Mk

Электрическим разрушением твердого диэлектрика принято называть наступление пробоя (образование проводящего канала) в диэлектрическом слое, находящемся между проводящими электродами при приложении напряжения между ними. Установлено, что пробой в этом случае выступает как событие не критического характера, т.е. происходящее при достижении некоторого предельного значения напряженности электрического поля (E), а как явление, имеющее кинетическую природу. Кинетический характер электрического разрушения проявляется прежде всего в том, что пробой данного диэлектрика происходит при различных значениях E , но за различное время (τ) действия E , причем чем меньше E , тем больше τ [1]. Так в физику электрического разрушения вошло понятие „электрической долговечности“ — времени между моментом приложения электрического поля и моментом пробоя.

Наличие электрической долговечности (τ) означает, что под действием поля в диэлектрике идут процессы, подготавливающие диэлектрик к пробую. Регистрируемые значения долговечности в зависимости от E достигают больших значений — до 10^6 s и более [1]. Это свидетельствует о том, что средняя скорость контролирующего процесса, пропорциональная τ^{-1} , сравнительно мала. Отсюда следует, что процесс состоит из последовательности неких элементарных актов, время ожидания которых и определяет темпы процесса. Элементарные акты приводят к образованию локальных изменений, которые условно назовем „элементами разрушения“. Накопление этих элементов за время τ создает условие зарождения и развития магистрального пробоя.

Тогда исследование элементарных актов подготовки диэлектрика к пробую выступает важной задачей физики электрического разрушения. Экспериментальные исследования и анализ кинетики электрического разрушения диэлектриков различного химического состава и структуры, в том числе и полимеров, проводились во многих работах [1–3]. Относительно полимеров выска-

зан целый ряд соображений об электрических процессах, участвующих в подготовке пробоя. Сюда входят инжектирование электронов и дырок из электродов; формирование и эволюция объемных зарядов разных знаков; динамика электронных ловушек; ионизация полимерных молекул; деструкция макроионов и др. [3]. Кинетические характеристики этих процессов, каждый из которых может „по-своему“ участвовать в движении полимера к пробивному состоянию, очевидно, различны. При суперпозиции различных процессов кинетику подготовки полимера к пробую, т.е. темп движения к пробивному состоянию, будет определять один из процессов: наиболее „быстрый“ при параллельном ходе процессов или наиболее „медленный“ — при последовательном. Выявление такого контролирующего процесса с его элементарными актами — важная задача физики электрического разрушения полимеров.

При экспериментальном изучении кинетики электрического разрушения какого-либо полимера возможно влияние многих факторов: тип электродов (нанесенные, прижимные); форма электродов (плоскость, сфера); химический состав материала электродов; степень шероховатости поверхности электродов; частичные разряды (ЧР); толщина полимерной пленки; разные партии полимерных образцов с вариацией чистоты и структурного состояния полимера, режимы исследования кинетики электрического разрушения. Названные факторы должны по-разному влиять на различные процессы в полимерных образцах, находящихся под действием электрического напряжения. Тогда и контролирующие кинетику процессы подготовки полимеров к пробую для разных условий могут оказаться различными.

Целью настоящей работы и являлось сопоставление характеристик элементарных актов кинетики электрического разрушения образцов одного и того же полимера при варьировании условий эксперимента.

Получение информации об элементарных актах основывается на анализе зависимости „электрической долго-

вечности“ (τ) от напряженности постоянного электрического поля (E) и температуры (T). Для полимеров эта зависимость была найдена в форме [3–5]

$$\tau(E, T) \approx \tau_0 \exp\left[\frac{Q(E)}{kT}\right], \quad (1)$$

при этом зависимость $Q(E)$ близка к линейной

$$Q(E) = Q_0 - \alpha E. \quad (2)$$

Предэкспоненциальный коэффициент $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ s, т.е. имеет значение порядка периода колебаний атомов в твердых телах, $k = 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/K — постоянная Больцмана. Температурная зависимость τ имеет вид фактора Больцмана, что указывает на термофлуктуационный (термоактивационный) механизм процесса. Если процесс состоит из элементарных актов, каждый из которых является случайным событием, то долговечность τ логарифмически близка к среднему времени ожидания флуктуации энергии, достаточной для преодоления барьера $Q(E)$ [6]. Поэтому анализ температурно-силовых зависимостей электрической долговечности $\tau(E, T)$ позволяет определить важнейшую характеристику элементарных актов процесса, контролирующего кинетику электрического разрушения полимеров, — величину начального (исходного) барьера Q_0 . При этом определяется и характер воздействия электрического поля, снижающего начальный барьер, выражаемый слагаемым αE в (2).

Основным объектом были выбраны пленки из полярного полимера полиэтилентерефталата (ПЭТФ). При сопоставлении результатов исследований были привлечены и литературные данные, включены некоторые данные для другого полимера — неполярного — полистирола (ПС).

Изучение кинетики электрического разрушения проводилось в двух режимах.

1. Прямые измерения долговечности τ при различных T, E . В каждом отдельном опыте напряжение на образце поддерживалось постоянным до пробоя. Вариация $T = 190 - 340$ К, вариация $E = (2 - 8) \cdot 10^8$ V/m. Диапазон измеренных значений долговечности $\tau \sim 1 - 10^6$ s. Такие измерения проводились на образцах ПЭТФ и ПС.

2. Измерение пробивной напряженности E_r в зависимости от скорости линейного подъема напряженности $dE/dt = \dot{E}$.

Зависимость $E_r(\dot{E})$ позволяет, так же как и $\tau(E, T)$, определять значения Q_0 и α . Эта возможность основана на использовании принципа накопления элементов разрушения — суммирования парциальных долговечностей, что выражается интегралом Бейли [7]

$$\int_0^{t_r} \frac{dt}{\tau[E(t), T]} = 1, \quad (3)$$

где t_r — время наступления пробоя.

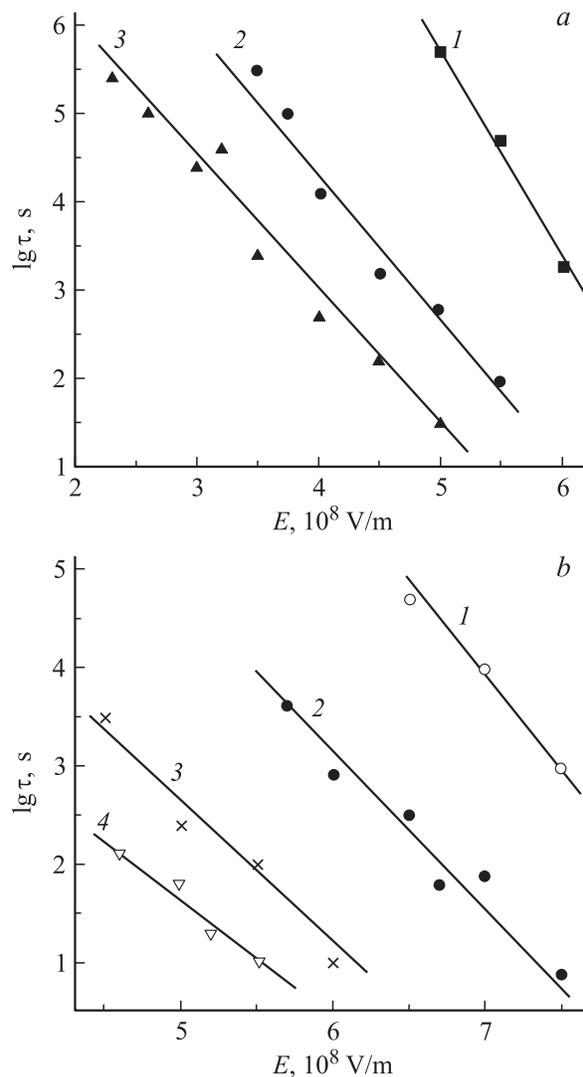


Рис. 1. Температурно-силовые зависимости долговечности. Температура: 193 (1); 243 (2); 293 К (3). *a* — ПЭТФ. Условия эксперимента — в п. 1 таблицы; *b* — ПС. Пленки $20 \mu\text{m}$. Условия эксперимента такие же, как в п. 1 таблицы для ПЭТФ.

Учитывая $E(t) = \dot{E}t$; $E_r = \dot{E}t_r$, зависимость (1) и условие $\alpha E_r/kT > 1$, получаем из (3):

$$E_r(\dot{E}, T) \approx \frac{Q}{\alpha} + \frac{kT}{\alpha} \ln\left(\frac{\alpha\tau_0}{kT}\right) + \frac{kT}{\alpha} \ln \dot{E}. \quad (4)$$

Таким образом, кинетический характер электрического разрушения проявляется в определенного вида зависимости $E_r(\dot{E}, T)$. Из (4) следует, что при постоянной температуре зависимость $E_r(\ln \dot{E})$ должна быть линейной, наклон которой позволяет найти значение α .

Линейная экстраполяция $E_r(\ln \dot{E})$ к $E_r = 0$ позволяет найти значение Q_0 :

$$Q_0 = -kT \left[\ln\left(\frac{\alpha\tau_0}{kT}\right) + \ln \dot{E}_{E_r=0} \right]. \quad (5)$$

Измерения зависимостей $E_r(\dot{E}, T)$ проводились для ПЭТФ при $T = 293$ К в диапазоне $\dot{E} \sim (5-8)10^8$ В/м·с. Разброс измеряемых значений τ и E_r требовал достаточного статистического набора для определения средних значений. Поэтому каждая точка на представленных графиках — среднее значение из 10–30 измерений.

Пример прямого измерения электрической долговечности в зависимости от E и T для образцов ПЭТФ и ПС приведен на рис. 1. Характеристики образцов и условия измерений указаны в таблице. Для выяснения того, выполняется ли для представленных данных зависимость (1), каждая точка (т.е. каждое значение $\lg \tau$) на графиках рис. 1 пересчитывалась в соответствии с (1) в значение $Q(E) = kT(\ln \tau - \ln \tau_0)$; $\tau_0 = 10^{-12}$ с.

Результаты пересчета показаны на рис. 2. Видно, что точки, относящиеся к различным E и T , хотя и с некоторым разбросом, но достаточно плотно сгруппировались вдоль прямых. Такое группирование означает удовлетворительное выполнение зависимости (1) с ее линейной функцией $Q(E) \cong Q_0 - \alpha E$. Тогда из данных рис. 2 получаем для ПЭТФ: $Q_0 \approx 1.3$ эВ; $\alpha \approx 1.8 \cdot 10^{-28}$ С·м; для ПС: $Q_0 \approx 1.5$ эВ; $\alpha \approx 2.0 \cdot 10^{-28}$ С·м.

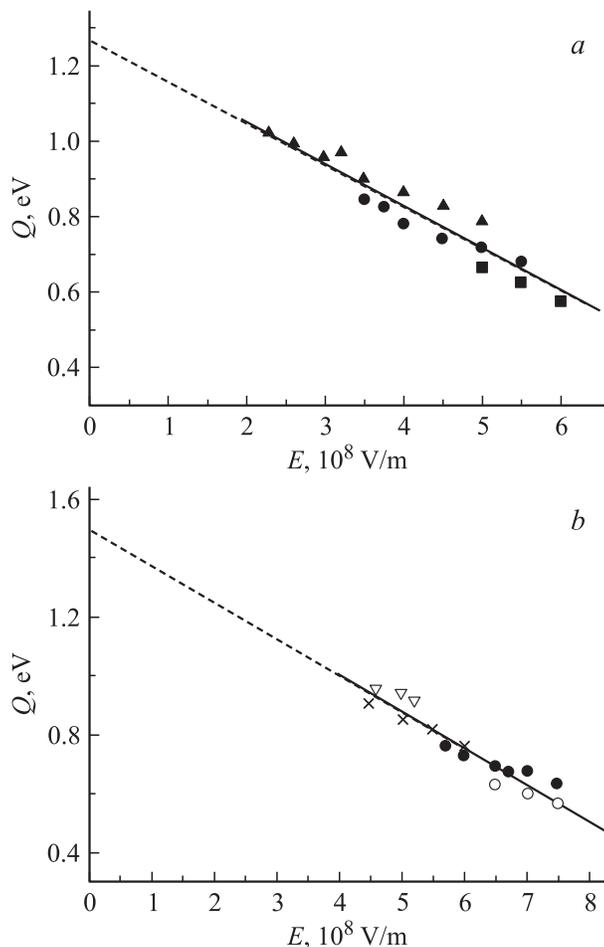


Рис. 2. Силовые зависимости потенциальных барьеров элементарных актов в кинетике электрического разрушения. Получены из данных на рис. 1. *a* — ПЭТФ; *b* — ПС.

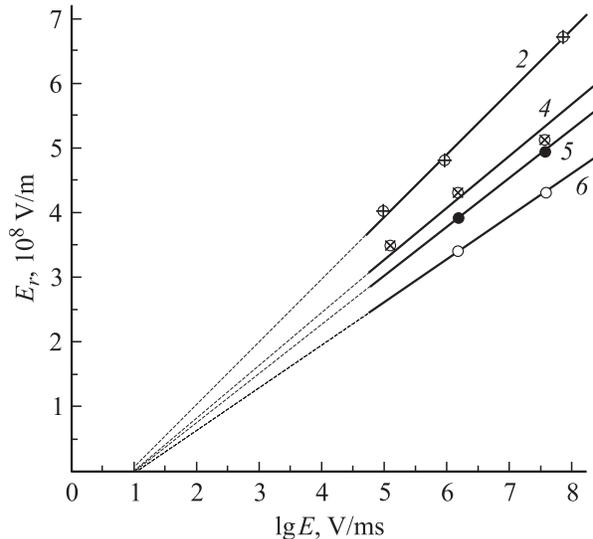


Рис. 3. Зависимости пробивной напряженности от скорости подъема напряженности электрического поля. ПЭТФ. Температура 293 К. Цифры на графиках отвечают номерам пунктов таблицы, в которых указаны условия экспериментов. Данные зависимости 2 — из работы [8]. В получении данных 4–6 участвовал студент РФФ СПбГПУ А.М. Юрков.

Значения Q_0 и α для ПЭТФ внесены в таблицу. В таблицу также внесены значения Q_0 и α , полученные прямыми измерениями долговечности на других пленках ПЭТФ при других электродах и условиях измерений.

Результаты измерений зависимостей $E_r(\lg \dot{E})$ для различных пленок ПЭТФ и различных условий измерения, что указано в таблице, приведены на рис. 3. Сюда включены и данные [8].

Видно, что измеряемые зависимости $E_r(\lg \dot{E})$ близки к линейным. Это означает их соответствие выражению (4). Видно также, что эти зависимости экстраполируются при $E_r = 0$ к одному и тому же значению $\lg E_r \approx 1$.

Исходя из (5) находим одно „общее“ значение для разных пленок ПЭТФ: $Q_0 \approx 1.1$ эВ. Наклоны $E_r(\lg \dot{E})$ для разных пленок заметно различаются, что означает в соответствии с (4) разное значение коэффициента $\alpha = kT(\Delta E_r / \Delta \ln \dot{E})^{-1}$. Полученные значения Q_0 и α для разных пленок ПЭТФ и условий измерения $E_r(\lg \dot{E})$ внесены в таблицу.

Обсуждение результатов

Из приведенных в таблице значений Q_0 следует, что величина начального барьера элементарных актов в кинетике электрического разрушения ПЭТФ является практически постоянной (1.1–1.3 эВ), т.е. независимой от условий экспериментов: толщины и партии пленки; вида; формы и состава электродов; подавления ЧР или отсутствия защиты от них; режима действия электрического поля.

Характеристики элементарных актов в кинетике электрического разрушения ПЭТФ при различных условиях экспериментов

Условия экспериментов	Тип измерения	Q_0 , eV	α , 10^{-28} C · m	α/e , nm
Пленки 50 μ m Электроды нанесенные; плоскость–плоскость Защита от ЧР	$\tau(E, T)$	1.3	1.8	1.1
Пленки 30 μ m Электроды прижимные; плоскость–плоскость Без защиты от ЧР	$\tau(E, T)$	1.3	1.4	0.9
Пленки 3 μ m Электроды прижимные; сфера–плоскость Защита от ЧР	$E_r(\dot{E}, T)$	1.1	1.0	0.6
Пленки 15 μ m Электроды прижимные; сфера–плоскость Без защиты от ЧР	$E_r(\dot{E}, T)$	1.1	1.2	0.8
Пленки 13 μ m Электроды прижимные; сфера–плоскость Отрицательный электрод — Cu Без защиты от ЧР	$E(\dot{E}, T)$	1.1	1.4	0.9
Пленки 13 μ m Электроды прижимные; сфера–плоскость Отрицательный электрод — Pt Без защиты от ЧР	$E_r(\dot{E}, T)$	1.1	1.3	0.8

Таким образом выявляется один процесс, контролирующий кинетику подготовки образцов ПЭТФ к пробую. Начальный барьер элементарных актов этого процесса имеет устойчивое значение $Q_0 \approx 1.1-1.3$ eV.

Отметим, что для другого, причем неполярного, полимера (ПС) значение $Q_0 \approx 1.5$ eV оказывается близким.

Из ряда названных выше процессов, элементарные акты которых могут участвовать в подготовке полимера к пробую, выделяется в качестве контролирующего кинетику процесс направляемого полем прыжкового (скачкового) перемещения электронов и дырок, ведущий к формированию, эволюции и взаимодействию областей объемных зарядов в полимере [3]. Данное заключение согласуется с такими, например, фактами:

1. Уменьшение барьера элементарных актов действием электрического поля составляет αE (2). Изменение энергии электрода при перемещении его на расстояние l в локальном поле qE (q — коэффициент концентрации напряженности поля) составляет $elqE$ (e — заряд электрона). Тогда из баланса энергии получаем $\alpha = elq$, откуда $\alpha/e = lq$.

Из таблицы видно: $\alpha \approx (1-2) \cdot 10^{-28}$ C · m, тогда $\alpha/e = lq \approx 0.6-1.2$ nm. Отметим, что и для ПС величина α/e имеет близкое значение.

Локальная перенапряженность поля, характеризующая коэффициентом q , возникает из-за шероховатости электродов, гетерогенности структуры полимеров, перераспределения зарядов в объеме полимера. Значения q могут составлять несколько единиц, тогда получаем $l \approx$ несколько долей nm. Такое значение длины „прыжка“ электрона представляется разумным. Действительно,

характерными ловушками для электронов в полимерах являются промежутки между цепными молекулами („межмолекулярные полости“). Эффективная ширина таких ловушек, а также и расстояние между ними составляют несколько десятых долей nm. Поэтому значение Q_0 может отвечать глубине ловушек или близкой величине — барьеру перескока электрона из одной ловушки в другую в направлении электрического поля.

2. Обратимость процесса подготовки полимера к пробую. Показано, что если выдержать образец в электрическом поле (без достижения пробоя), затем действие поля прервать, а потом продолжить электрическое нагружение образца полем того же знака до наступления пробоя, то „вторичная долговечность“ образца уменьшится [9]. Этот факт явно свидетельствует о накопительном характере процесса подготовки к пробую. Если же после выдержки образца в поле данного знака переключить знак поля на противоположный и дождаться пробоя, то „вторичная долговечность“ возрастет [9]. Это свидетельствует о способности „элементов разрушения“, вызываемых действием поля, к регенерированию.

Установлено, что при переключении полярности поля после выдержки полимера под напряжением регистрируется резкая вспышка люминесценции [10]. Это связывается с появлением в полимере при действии поля положительных зарядов, рекомбинация которых с электронами при переключении и вызывает люминесценцию. Такими положительными зарядами, как предполагается, могут являться ионизированные при действии поля макромолекулы [10].

Регенерационные эффекты, требующие перемещения зарядов для их встречи друг с другом, согласуются с представлением о том, что именно транспорт зарядов может являться процессом, контролирующим кинетику электрического разрушения полимеров.

Вопросы образования зарядов, в котором участвуют и инжекция из электродов, и эмиссия электронов из ионизирующихся макромолекул, а также влияние возможного разрыва ионизированных макромолекул в электрическом поле требуют дальнейшей детализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33290).

Список литературы

- [1] *Койков С.Н., Цикин А.Н.* Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., 1968. 186 с.
- [2] *Дахия М.С., Закревский В.А., Слущер А.И.* // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 12. С. 3614–3619.
- [3] *Закревский В.А., Сударь Н.Т.* // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 931–936.
- [4] *Электрические свойства полимеров* / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1970. 376 с.
- [5] *Бережанский В.Б., Быков В.М., Городов В.В.* и др. // Высокомолекулярное соединение. 1986. Т. 28 (А) № 10. С. 2163–2169.
- [6] *Регель В.Р., Слущер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [7] *Bailey J.* // Glass industry. 1939. Vol. 20. N 1. P. 21–27.
- [8] *Закревский В.А., Сударь Н.Т.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 4. С. 105–113.
- [9] *Слущер А.И., Велиев Т.М., Алиева И.К.* и др. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 13. С. 67–72.
- [10] *Сударь Н.Т.* Автореф. канд. дисс. ЛПИ. Л., 1990 16 с.