

## Летучие продукты, образующиеся при электрическом пробое пленок полиэтилентерефталата и полипропилена в высоком вакууме

© В.А. Пахотин,<sup>1</sup> А.О. Поздняков,<sup>1</sup> Н.Т. Сударь<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: v.pakhotin@mail.ioffe.ru, ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 марта 2022 г.

В окончательной редакции 19 мая 2022 г.

Принято к публикации 28 мая 2022 г.

Представлены результаты времяпролетной масс-спектрометрии летучих продуктов, образующихся при электрическом пробое полимерных пленок полиэтилентерефталата и полипропилена в высоком вакууме. При пробое пленок все вещество, выбрасываемое из канала разрушения, представляет собой газ низкомолекулярных продуктов разрушения макромолекул. Масс-спектры пробоя не содержат линий углеродных молекул, наличие которых могло бы указывать на карбонизацию канала. Для объяснения образования носителей заряда используется ионизационный механизм разрушения макромолекул в электрическом поле без привлечения ударной ионизации. Заключительная стадия электрического пробоя (протекание тока проводимости высокой плотности) происходит при достижении критической концентрации ловушек и электронов  $\approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$ .

**Ключевые слова:** масс-спектр, термодеструкция, ионизация, макромолекула, ловушка.

DOI: 10.21883/JTF.2022.10.53247.76-22

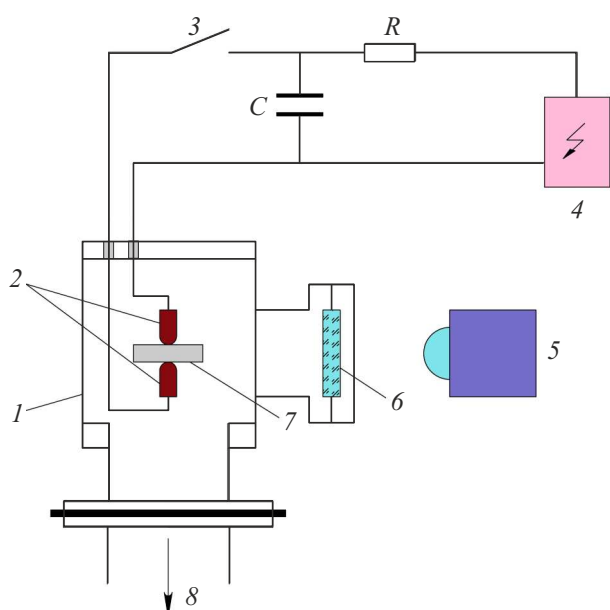
### Введение

Полимерные диэлектрики очень востребованы в качестве изоляторов в электронике и для создания средств передачи электрической энергии. Это является причиной исследований их электрической прочности. Несмотря на долгую историю таких исследований, физические механизмы электрического пробоя полимерных диэлектриков недостаточно изучены. В частности, неясна причина высокой проводимости полимера, лежащая в основе больших плотностей тока в канале пробоя [1]. Ранее было высказано предположение, что причина высокой проводимости кроется в карбонизации канала пробоя [2,3]. Однако очевидно, что процесс карбонизации не может протекать без значительного нагрева полимера, т.е. первичным является электрический ток.

Изучение химического состава продуктов, образующихся в канале пробоя, может помочь в выяснении вышеуказанных вопросов. Обычно эксперименты по пробое диэлектриков проводятся при нормальном атмосферном давлении. Присутствие различных газов и жидкостей может повлиять на эксперимент и привести к неадекватным результатам. В этом контексте важно отметить, что полимеры используются в технических установках, эксплуатируемых в космосе. Поэтому разумно изучать пробой в вакууме. Однако публикаций в этой области мало. Были проведены широкие исследования процессов электрического пробоя вакуумных промежутков [4]. Поверхностные разряды на диэлектриках, в том числе на полимерных поверхностях в условиях

вакуума, были изучены в [5]. Нам известна единственная работа по изучению пробоя полимерных пленок при давлении  $10^{-8}$  Торр [6]. В этой работе описано исследование пробоя политетрафторэтилена (PTFE), полиимида (PI) и полиэтилентерефталата (PET) с использованием масс-спектрометра TOF. Толщина пленок не превышала  $100 \mu\text{м}$ . При пробое в основном регистрировались низкомолекулярные фрагменты: CO и CO<sub>2</sub>, а также легкие углеводороды. По мнению автора, причина образования этих молекул связана с воздействием электронного пучка источника ионов на мономер. Как следствие, это приводит к фрагментации или модификации насыщенных кислородом функциональных групп. Важно отметить, что спектр летучих веществ не содержал масс-спектральных линий углеродных молекул. Эта работа в основном носит описательный характер и не содержит выводов, относящихся к механизму электрического пробоя.

В настоящей работе необходимо прояснить роль карбонизации при пробое. Важно сопоставить скачок давления при пробое с давлением, которое могли бы обеспечить летучие продукты, составляющие объем образованного при пробое отверстия. Это позволит сделать выводы относительно фазового состава материала, выбрасываемого из полимера при пробое. Дополнительно целесообразно получить масс-спектры термической деструкции полимерных пленок и сравнить их со спектрами пробоя при неизменной энергии электронов в ионном источнике, так как в условиях сверхвысокой скорости воздействия физико-механические свойства по-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — вакуумная камера, 2 — электроды, 3 — ключ, 4 — источник напряжения, 5 — фотокамера, 6 — окно, 7 — образец, 8 — масс-рефлектор.

лимеров могут изменяться [7,8]. На основе полученных данных и с привлечением более ранних результатов предложить картину развития процесса электрического пробоя полимера и подкрепить ее расчетами накопления носителей заряда и ловушек от времени приложения электрического поля.

## 1. Экспериментальная методика

Объектами исследования были конденсаторные пленки PET (толщина  $10\ \mu\text{m}$ ) и полипропилена (PP) толщиной  $6\ \mu\text{m}$ . Выбор пленки PET обуславливал возможность сравнения полученных нами результатов с данными, представленными в работе [6]. Что касается PP, то значительное различие в свойствах пленок PET и PP представляет весьма важным при сопоставлении результатов масс-спектрометрии исследуемых пленок.

Экспериментальная установка показана на рис. 1. Объем вакуумной камеры составлял  $V \approx 20\ \text{l}$ . Высокий вакуум был получен с помощью турбомолекулярного насоса. Давление остаточных газов находилось на уровне  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  Торг. Полимерная пленка была закреплена между вольфрамовыми цилиндрическими электродами диаметром  $2\ \text{mm}$ . В месте контакта с образцом электроды имели форму полусферы с радиусом  $1\ \text{mm}$ . Один электрод был заземлен, другой служил анодом. Конденсатор емкостью  $C = 300\ \text{pF}$  заряжался через ограничительное сопротивление  $R = 40\ \text{M}\Omega$ . Для осуществления пробоя измерительная ячейка подключалась к предварительно заряженному конденсатору. Напряжение пробоя составляло в среднем  $2600\ \text{V}$  для PP и  $3800\ \text{V}$  для PET.

Пробой визуально наблюдался через кварцевое окно вакуумной камеры.

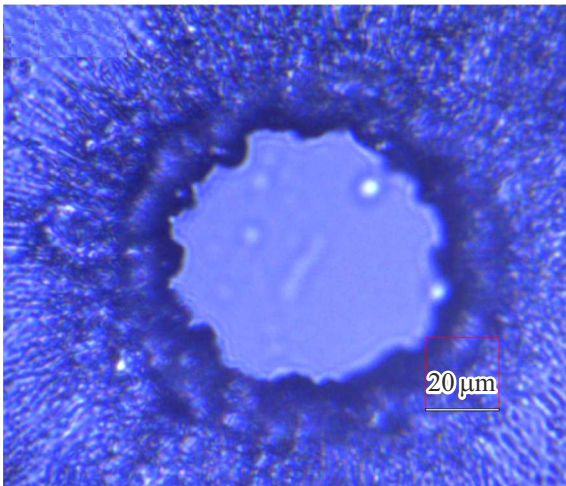
Массовый состав положительных ионов измерялся с помощью масс-рефлектрона МСХ-6 [9,10] и цифрового осциллографа DPO4034 Tektronics™ с плотностью точек  $\sim 10^6$  на спектр в режиме усреднения спектров с количеством усреднений 512. Спектры формировались при энергии ионизирующих электронов  $100\ \text{eV}$ . Расстояние от образца полимера до области ионизации составляло  $\sim 40\ \text{cm}$ . В экспериментах по пробое контролировалось общее давление с помощью цифрового манометра 972B Dual Mag™ (Pirani/cold cathode), подключенного к масс-спектрометру. Измерение давления было синхронизировано с регистрацией масс-спектров. Также были получены спектры, образующиеся при термодеструкции полимерных пленок в вакууме при  $673\ \text{K}$ . Спектр, регистрируемый при термодеструкции, был получен при плавном нагревании объемного образца полимера, прикрепленного к танталовой подложке-нагревателю. Подложка резистивно нагревалась переменным электрическим током со скоростью  $50\ \text{K/min}$ .

## 2. Результаты и обсуждение

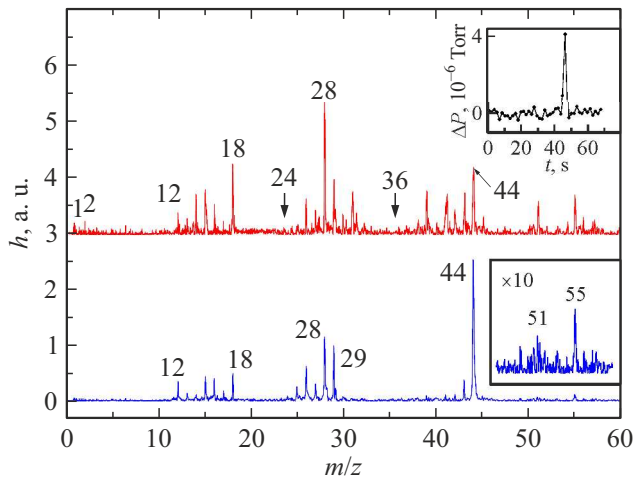
Разрушение пленок PET и PP сопровождалось вспышкой синего цвета. В нескольких случаях были четко видны плазменные струи (рис. 2). В результате пробоя в пленках формировалось отверстие. На рис. 3 представлена фотография отверстия, образованного при пробое пленки PET. Пробой сопровождался всплеском общего давления, длящимся  $\sim 1\ \text{s}$  (верхняя вставка на рис. 4). Максимальный уровень пиков давления составлял  $(2-4) \cdot 10^{-6}$  Торг, их продолжительность составляла около  $\Delta t \approx 0.1\ \text{s}$ . Время восстановления давления при используемой скорости откачки  $v = 100\ \text{l/s}$  составляло около  $1\ \text{s}$ . Короткие скачки давления, зарегистрированные при пробое, могут быть объяснены нестационарным характером процесса пробоя, а также высокой скоростью истечения плазмы.



**Рис. 2.** Фотография пробоя пленки PP.



**Рис. 3.** Фотография отверстия, образованного при пробое пленки PET.

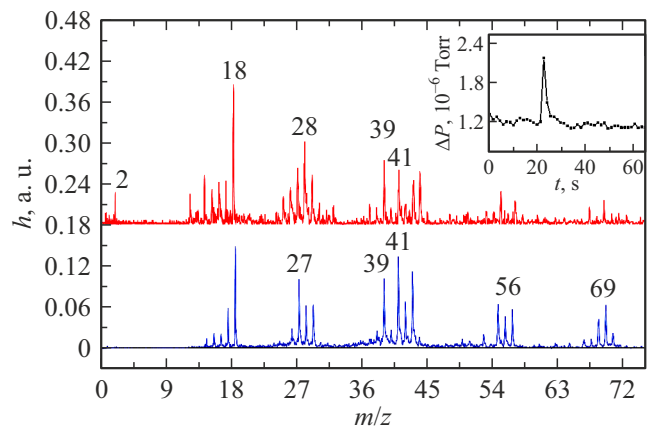


**Рис. 4.** Масс-спектры, регистрируемые при пробое пленки PET (верхний спектр), и при нагревании (нижний спектр, температура  $\sim 673$  К). На вставке сверху показана зависимость полного давления в камере прибора в эксперименте по пробое. Стрелками на спектре при пробое показано положение возможных линий  $C_2^+$  ( $m/z = 24$ ),  $C_3^+$  ( $m/z = 36$ ).

На рис. 4. показаны масс-спектры, регистрируемые при пробое (кривая сверху, показанная красной линией (в онлайн версии)) и при термодеструкции (кривая внизу, показанная синей линией (в онлайн версии)) для PET. Результаты для PP представлены на рис. 5. Спектры термодеструкции получены в результате вычитания фонового спектра до нагревания из типичного спектра, регистрируемого при нагревании и полном давлении  $P \sim 10^{-5}$  Torr. Выше 473 К в спектре остаточных газов регистрируются линии продуктов деструкции цепей макромолекул, интерпретация состава которых позволяет выделить линии, согласующиеся с масс-спектрами характерных для основных продуктов термодеструкции PET [11]: оксиду углерода ( $m/z = 28, 16, 12$ ), ди-

оксиду углерода ( $m/z = 44, 28, 16, 12$ ) и альдегиду ( $m/z = 29, 44, 43, 15$ ). Интенсивности линий спектра, соответствующих другим возможным продуктам деструкции PET (бензол, бисфенол), находятся на уровне шума. Масс-спектры, таким образом, представляют собой сумму масс-спектров оксидов углерода и альдегида.

В экспериментах по пробое пленок полимеров полное давление в вакуумной камере  $\Delta p$  имело импульсный характер в момент пробоя (верхняя вставка на рис. 4, 5). Синхронизация регистрации спектров и регистрируемого полного давления в камере прибора позволила зарегистрировать спектр, соответствующий максимуму скачка давления, показанного на вставке. Спектр, показанный сверху на рис. 4, 5, представляет собой разность спектра в максимуме скачка давления и фонового спектра до пробоя. На нижнем спектре в увеличенном виде показан участок спектра термодеструкции в диапазоне  $m/z = 48-60$ , также полученный вычитанием спектра при термодеструкции и фонового спектра до нагрева образца. Спектр термодеструкции получен при той же чувствительности прибора, но при более высоком (в  $\sim 10$  раз) парциальном давлении продуктов деструкции по сравнению с величиной скачка давления при пробое. Например, в спектре при пробое PET присутствуют фоновые линии 51 и 55, которые в спектре термодеструкции также присутствуют (этот участок показан в увеличенном виде в спектре термодеструкции в рис. 4), но имеют меньшую относительную интенсивность ввиду существенно меньшего вклада парциальных давлений продуктов деструкции полимера в полный спектр при пробое. Сравнение спектров показывает, что спектр при пробое содержит практически все линии продуктов термодеструкции. Линия с  $m/z = 12$  представляет собой осколочные ионы CO и CO<sub>2</sub>. Эта линия в принципе может содержать вклад иона C<sup>+</sup>, образующегося при ионизации атома углерода, который может появляться при сублимации графита [12,13]. Однако при сублимации графита [12] интенсивность ионов C<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 24$ ),



**Рис. 5.** Масс-спектры, регистрируемые при пробое пленки PP (верхний спектр), и при нагревании (нижний спектр, температура  $\sim 573$  К). На вставке сверху показана зависимость полного давления в камере прибора в эксперименте по пробое.

$C_3^+$  ( $m/z = 36$ ) ожидается сопоставимой с интенсивностью иона  $C^+$ . В нашем эксперименте интенсивность линий  $C_2^+$  ( $m/z = 24$ ),  $C_3^+$  ( $m/z = 36$ ) находится на уровне шума (рис. 4, 5). Ввиду отсутствия в спектрах пробоя линий  $C_2^+$ ,  $C_3^+$  наиболее вероятной причиной скачка давления в вакуумной камере при пробое является формирование продуктов деструкции по составу, близкому к продуктам термической деструкции полимера. Спектр термодеструкции РР при нагревании указывает на присутствие в продуктах насыщенных и ненасыщенных углеводородов, например, пропилена ( $m/z = 41, 39, 27$ ) и циклогексана ( $m/z = 56, 41, 84, 69$ ). Сравнение спектров также показывает, что спектр при пробое содержит практически все линии продуктов термодеструкции, но с другим соотношением линий.

Отметим, что при пробое регистрируются малоинтенсивные сигналы в области линий  $H_1^+$  ( $m/z = 1$ ) и  $H_2^+$  ( $m/z = 2$ ). Их анализ пока затруднен ввиду чрезвычайно малой интенсивности. Но очевидно, что карбонизация полимера должна сопровождаться выделением водорода, линии которого в масс-спектре должны быть довольно интенсивными. В целом соотношение интенсивностей линий спектров при пробое может определяться импульсным характером воздействия на макромолекулы полей различной природы, которое может изменять как свойства макромолекул, так и механизм их распада. В связи с этим расшифровка конкретных продуктов деструкции макромолекул при пробое в отличие от случая термодеструкции пока не была проведена.

Мы можем отметить, что данные по пробое полимеров, полученные с помощью масс-спектрометра, указывают на то, что летучие продукты не являются следствием разрушения карбонизированного проводящего канала.

Изменение давления  $\Delta p$  при пробое можно оценить, предполагая, что масса полимера с плотностью  $\rho$ , соответствующая объему образованного канала, превращается в газ с молекулярной массой  $\mu$ . В этом случае можно использовать соотношение:

$$\Delta p = kT N_a \frac{\rho}{\mu} \pi r_0^2 \frac{d}{V_c}, \quad (1)$$

где  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K постоянная Больцмана, температура  $T = 300$  K,  $N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$  1/mol число Авогадро,  $\mu = 20 \cdot 10^{-3}$  kg/mol,  $\rho = 1400$  kg/m<sup>3</sup> (для РЕТ), радиус канала пробоя  $r_0 = 25 \cdot 10^{-6}$  m, толщина полимерной пленки  $d = 10 \cdot 10^{-6}$  m, эффективный объем вакуумной камеры  $V_c \approx 10$  l,  $V_c \approx V - v\Delta t$ . Расчеты по формуле (1) показывают, что для диаметра канала пробоя от 40–50  $\mu$ m и толщине пленки 10  $\mu$ m количество частиц массой 20 a.m.u., выбрасываемых из канала, соответствует экспериментально наблюдаемому скачку давления, т.е.  $\Delta p \approx (2-3) \cdot 10^{-6}$  Торр. Это соответствие приводит к выводу о том, что материал внутри канала пробоя превращается в низкомолекулярный газ. При этом в канале пробоя развивается высокое давление,

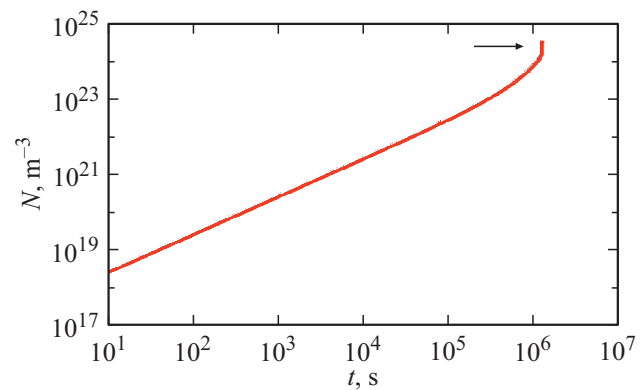
значительно превышающее прочность химических связей в макромолекулах. Процессы, происходящие при электрическом пробое твердых диэлектриков на стадии протекания через канал пробоя тока большой плотности, аналогичны процессам во время электрического взрыва проводников. При взрыве проводника развивается давление до 480 МПа [14]. Давление в канале можно очень приблизительно оценить по формуле (1), если положить в ней объем камеры равным объему отверстия в пленке. Тогда, например, при  $T = 800$  K получим  $\Delta p \approx 465$  МПа. Как видно, в любом варианте расчета развиваемое в канале давление значительно превышает прочность РЕТ, которая составляет 140 МПа [15]. Вылет материала в расплавленном состоянии не может привести к наблюдаемому скачку давления и не может обеспечить формирование масс-спектра. Сильное сходство спектров при пробое и термодеструкции свидетельствует о разрыве химических связей и образовании низкомолекулярных продуктов как в том, так и в другом случае.

В настоящее время не существует общепринятого понимания физического механизма скачкообразного перехода от первой стадии разрушения полимера, которое связано с разрушением макромолекул, инициируемым электрическим полем, к его заключительной стадии, т.е. разрушению образца. Однако установлено, что проводящий канал формируется в образце в течение временного интервала  $\sim 10^{-9}$  s. Этот канал способен проводить большие токи, что приводит к разрушению полимерных диэлектриков, т.е. к образованию сквозного отверстия (рис. 3). Полученные данные указывают на то, что высокая проводимость в полимере обусловлена не карбонизацией, а другими причинами. Высокая плотность тока в полимере может быть следствием как увеличения концентрации носителей заряда — электронов и дырок (положительно заряженных ионов), так и увеличения их подвижности.

Электрический пробой часто объясняют ударной ионизацией. Однако из-за малой длины пробега квазисвободного электрона этот процесс в диэлектриках затруднен. Электрон не может приобрести энергию, равную потенциалу ионизации макромолекул  $\xi$  в твердой фазе. Для РЕТ  $\xi = 7.35$  eV, для РР  $\xi = 8.65$  eV [16]. К тому же в тонкопленочных конденсаторах рабочее напряжение может быть даже ниже потенциала ионизации. Поэтому был предложен ионизационный механизм электрического пробоя полимеров. Согласно этому механизму, в сильном электрическом поле ионизация молекул происходит как следствие туннельных переходов электронов с НОМО на ЛУМО и в ловушки [17]. Полевая ионизация макромолекул возможна не только в объеме полимерного диэлектрика, но в непосредственной близости от анода. Процесс образования положительно заряженных молекулярных ионов в непосредственной близости от анода за счет туннельного перехода электронов с уровня НОМО макромолекулы на свободные электронные уровни в металле можно рассматривать как инжекцию дырок в полимер. Детально этот процесс был



проанализирован в [18]. Электрическое поле понижает и сужает потенциальный барьер для электронов. Распад макромолекул, потерявших электрон, сопровождается образованием макроионов и свободных радикалов, которые вступают в реакцию с молекулами. Эти процессы приводят к образованию атомных групп с положительным сродством к электрону, т.е. глубоких электронных ловушек. Появление и накопление ловушек в сильном электрическом поле ускоряет образование макроионов в полимере, поскольку становится возможным туннелирование электрона с НОМО-уровня макромолекулы в глубокую ловушку. Пробой происходит, когда достигается критическая концентрация ловушек и электронов. Методика расчета концентрации макроионов и электронных ловушек в полимере при сильном электрическом поле приведена в работах [17,19]. С использованием этой методики были проведены расчеты зависимости от времени суммарных концентраций положительных молекулярных ионов для PET и PP. Необходимые данные для потенциалов ионизации и сродства к электрону были взяты из [16]. На рис. 6. показан график увеличения концентрации ловушек в поле напряженности  $F = 18 \cdot 10^8$  V/m для PET. Кривая роста концентрации макроионов (и электронов) практически совпадает с кривой накопления ловушек. Для PP кривые аналогичны. Видно, что пробой характеризуется лавинообразным ростом концентрации как ловушек, так и носителей тока. Вообще наличие ловушек в полимере является основой для создания электретов. Заметная подвижность носителей заряда предотвратила бы накопление зарядов. Однако для проведения заметного электрического тока носители заряда должны обладать достаточно высокой подвижностью. Вплоть до конечного момента пробоя полимер остается диэлектриком. Это состояние может длиться долго, даже очень долго, в зависимости от уровня приложенного поля. Со временем количество ловушек становится очень большим, и расстояние между ними уменьшается. Концентрация электронов также сильно возрастает, так как непрерывно происходит ионизация. Поскольку одновременно накапливаются электроны и положительные ионы, то образующаяся плазма твердого тела остается электронейтральной. При достижении высокой концентрации плазмы твердого тела потенциал ионизации молекул уменьшается из-за экранирования Дебая [20]. Начинается лавинообразный процесс роста концентрации электронов и ловушек. Увеличение количества ловушек приводит к увеличению проницаемости потенциального барьера, т.е. возрастает подвижность носителей заряда. При большой концентрации ловушек отдельный энергетический уровень в любой из ловушек может превратиться в зону [21]. Полимер приобретает почти металлическую проводимость. Первая стадия пробоя, т.е. накопление зарядов, завершена. Начинается следующая стадия пробоя, пробой как таковой, который характеризуется протеканием тока через канал пробоя в течение интервала времени менее 1 ns. Возникает мгновенный источник тепла, ориентированный перпендику-



**Рис. 6.** Зависимость концентрации ловушек  $N$  для PET от времени  $t$  при напряженности электрического поля  $F = 18 \cdot 10^8$  V/m. Стрелкой показана завершающая стадия пробоя.

лярно пленке. Тепловая волна цилиндрической формы начинает двигаться от этого канала, вызывая разрушение и испарение материала. В канале создается высокое давление. Как следствие, материал выбрасывается из нагретой области. Это динамический процесс, протекающий с образованием отверстия в пленке, которое имеет горячие стенки и заполнено газом. При уменьшении давления в канале выполняется закон Пашена и происходит обычный газовый разряд. Свечение при пробое также может быть вызвано рекомбинацией электронов и дырок в плазме твердого тела при протекании тока через канал и последующим выбросом светящейся плазмы в форме струй, хорошо видимых на фотографии (рис. 2). Электрический пробой полимера завершается. Как видно из рис. 6, критическая концентрация ловушек составляет  $\geq 10^{24}$  м<sup>-3</sup>. Следует отметить, что имеются работы, в которых обсуждается роль ловушек электронов в полимерах при пробое [22–24]. Это определяет интерес к изучению природы их образования, а также других свойств, например, распределения по энергии.

Поскольку электрический пробой полимеров сопровождается выбросом плазмы в вакуумную камеру, то может возникнуть вопрос о влиянии ионов плазмы на показания ионизационного манометра и о адекватности интерпретации регистрируемых скачков давления при пробое. Известно, что в используемом манометре с холодным катодом при давлении порядка  $10^{-6}$  Торг ионный ток составляет  $1 \mu\text{A}$  [25]. Можно сделать сравнительную оценку этого тока с током, создаваемым положительными ионами из канала пробоя в месте расположения манометра. Примем, что расстояние от места пробоя до манометра составляет  $L$ , и радиус манометра равен  $R_m$ . При условии изотропного углового распределения вылетевших частиц коэффициент ослабления потока частиц будет составлять

$$K = \left( \frac{R_m}{L} \right)^2. \quad (2)$$

Яркая вспышка, сопровождающая пробой, свидетельствует о протекании процесса рекомбинации. За время  $t_0$  концентрация частиц уменьшится до величины [26]:

$$N_0 = \frac{N}{1 + N\beta t_0}. \quad (3)$$

По паспорту манометра время его реакции составляет  $\tau = 0.1$  s. Для тока плазмы можно написать выражение

$$I_0 = \pi dr_0^2 \frac{N_0 K e}{\tau}. \quad (4)$$

Для  $L = 0.44$  m,  $R_m = 14$  mm,  $\beta = 10^{-13}$  m<sup>3</sup>/s,  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C,  $N = 10^{24}$  m<sup>-3</sup>, и  $t_0 = 10$  ns получим  $I_0 \approx 3.2 \cdot 10^{-8}$   $\mu$ A. Ион с массой 20 a.m.u. и энергией 3 keV за 10 ns пролетит расстояние приблизительно 1.7 mm. При больших временах рекомбинация будет затруднена. Здесь еще не учитывается тот факт, что геометрия размещения разрядной ячейки и манометра исключает прямое попадание частиц в манометр. Кроме того, поскольку точно не известен радиус проводящего канала  $r_0$ , мы отождествляем его с радиусом отверстия. Однако ясно, что при уменьшении  $r_0$  ток  $I_0$  становится меньше. Таким образом,  $I_0 \ll 1$   $\mu$ A и поэтому в используемой установке ионы, вылетевшие из канала пробоя полимера, не могут оказать влияния на показания манометра.

## Заключение

Таким образом, показано, что при пробое полимерных пленок в вакууме материал, выбрасываемый из канала пробоя, представляет собой газ низкомолекулярных продуктов разрушения макромолекул. Установлено, что составы продуктов при термическом разрушении и электрическом пробое качественно совпадают. Масс-спектры пробоя не содержат линий углеродных молекул и интенсивных линий водорода. В противном случае это позволило бы объяснить низкое электрическое сопротивление канала карбонизацией. Следовательно, причинами высокой плотности тока пробоя являются значительная концентрация носителей тока и их подвижность, которые достигаются за очень короткий промежуток времени в результате лавинообразного развития следующих процессов:

1) ионизация макромолекул без ударной ионизации под действием электрического поля, сужающего потенциальный барьер для туннелирования электронов НОМО—LUMO и НОМО—trap;

2) разрушение ионизированных макромолекул и образование макроионов и свободных радикалов, реагирующих с молекулами, что приводит к образованию атомных групп с положительным сродством к электрону, которые действуют как глубокие ловушки электронов;

3) образование и накопление ловушек в сильном электрическом поле ускоряет образование макроионов

в полимере, поскольку становится возможным туннелирование электрона с НОМО-уровня макромолекулы в глубокую ловушку. Вероятность ионизации увеличивается из-за снижения потенциала ионизации молекул в результате экранирования Дебая в неидеальной плазме;

4) при достижении критической концентрации ловушек и электронов ( $\geq 10^{24}$  m<sup>-3</sup>) увеличивается вероятность туннелирования электронов между ловушками, что вызывает резкое увеличение подвижности электронов.

Протекание тока по каналу пробоя может в принципе привести к обугливанию (особенно в атмосфере) и оставить следы на стенках отверстия. Но этот процесс не является ключевым для развития собственно электрического пробоя и его следует рассматривать как следствие пробоя. В этом смысле важно исследовать роль конденсатора  $C$  (рис. 1) в образовании отверстия в пленке и протекании вторичных процессов, таких как карбонизация и радиоизлучение.

Более детальное изучение электрического пробоя требует проведения измерений масс-спектров с более высоким временным разрешением и спектра свечения, образующегося при пробое полимеров в вакууме и временных параметров вспышки свечения. Также важно провести расчеты тепловых задач, чтобы связать результаты этих расчетов с моментом образования отверстия в полимере. Эти работы позволят расширить наши знания в области электрического разрушения полимеров и предоставить методы создания прочных изоляционных материалов для электротехники.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь. ПТЭ, **3**, 30 (2019). DOI: 10.1134/S0032816219020289 [V.A. Pakhotin, N.T. Sudar. Instrum Exp Tech., **62** (3), 329 (2019). DOI: 10.1134/S0020441219020222]
- [2] Y. Segui, Ai Bai, H Carchano. J. Appl. Phys., **47** (1), 140 (1976). DOI: 10.1063/1.322361
- [3] В.И. Веттегрень, В.А. Закревский, А.Н. Смирнов, Н.Т. Сударь. ФГТ, **52** (8), 1650 (2010). [V.I. Vettegren, V.A. Zakrevskii, A.N. Smirnov, N.T. Sudar. Physics Solid State, **52** (8), 1774 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410080329]
- [4] Р. Латам. *Вакуумная изоляция установок высокого напряжения* (Энергоатомиздат, М., 1985), 187 с. [R. Latham. *High Voltage Vacuum Insulation* (Academic Press London, 1995)]
- [5] С.В. Барахвостов, И.Л. Музюкин. ЖТФ, **79** (5), 29 (2009). [S.V. Barakhvostov, I.L. Muzyukin. Tech. Phys., **54** (5) 631 (2009). DOI: 10.1134/S1063784209050041]
- [6] B.R.F. Kendall, V.S. Rohrer, V.J. Bojan. Vac. Sci. Technol., **4**, 598 (1986). DOI: 10.1116/1.573856

- [7] Д.В. Волосников, В.П. Ефремов, П.В. Скрипов, А.А. Старостин, А.В. Шишкин. ТВТ, **44** (3), 465 (2006). [D.V. Volosnikov, V.P. Efremov, P.V. Skripov, A.A. Starostin, A.V. Shishkin. High Temp., **44** (3), 463 (2006). DOI: 10.1007/s10740-006-0058-3]
- [8] C.S. Yoo. Matter Radiat. Extrem., **5** (1), 018202 (2020). DOI: 10.1063/1.5127897
- [9] В.А. Мамурин. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, **131**, 1 (1994). DOI: 10.1016/0168-1176(93)03891-0
- [10] В.А. Мамурин. Int. J. Mass Spectrom., **206**, 251 (2001). DOI: 10.1016/s1387-3806(00)00392-4
- [11] С. Мадорский. *Термическое разложение органических полимеров* (Мир, М., 1967), 328 с. [S.L. Madorsky. *Thermal Degradation of Organic Polymers* (National Bureau of Standards Washington, D.C., Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, Inc. NY, 1964)]
- [12] W.A. Chupka, M.G. Inghram. J. Phys. Chem., **59** (2), 100 (1955). DOI: 10.1021/J150524A002
- [13] Н.И. Кускова. Письма в ЖТФ, **31** (17), 28 (2005). [N.I. Kuskova. Tech. Phys. Lett., **31** (9), 732 (2005).]
- [14] В.И. Орешкин, К.В. Хищенко, П.Р. Левашов, А.Г. Русских, С.А. Чайковский. ТВТ, **50** (5), 625 (2012).
- [15] *Справочник по пластическим массам*, под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина (Химия, М., 1975), т. 2, 568 с.
- [16] N.R. Rajopadhye, S.V. Bhoraskar. J. Mater. Sci. Lett., **5**, 603 (1986). DOI: 10.1007/bf01731523
- [17] V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin, N.T. Sudar. J. Appl. Phys., **115**, 234101 (2014). DOI: 10.1063/1.4883365.
- [18] Н.С. Аверкиев, В.А. Закревский, И.В. Рожанский, Н.Т. Сударь. ФТТ, **51** (5), 862 (2009). [N.S. Averkiev, V.A. Zakrevskii, I.V. Rozhanskii, N.T. Sudar. Physics Solid State, **51** (5), 910 (2009).]
- [19] В.А. Закревский, В.А. Пахотин, Н.Т. Сударь. ЖТФ, **90** (2), 251 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.02.48818.224-19 [V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin, N.T. Sudar. Tech. Phys., **65** (2), 238 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220020255]
- [20] В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Кремп. *Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле* (Мир, М., 1979), 264 с. [W. Ebeling, W.D. Kraeft, D. Kremp. *Theory of Bound States and Ionisation Equilibrium in Plasmas and Solids* (Berlin, Germany: Akademie-Verlag, 1976)]
- [21] К. Као, В. Хуанг. *Перенос электронов в твердых телах: Электрические свойства органических полупроводников* (Мир, М., 1984), т. 1. [K.C. Kao, W. Hwang. *Electrical Transport in Solid* (Pergamon Press, Oxford, 1981), v. 1.]
- [22] M. Meunier, N. Quirke, A. Aslanides. J. Chem. Phys., **115**, 2876 (2001). DOI: 10.1063/1.1385160
- [23] L.A. Dissado. *Proc of the 2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics* (Budapest, 2018), p. 966. DOI: 10.1109/icd.2018.8468402.
- [24] G. Teysse, F. Zheng, L. Boudou, C. Laurent. J. Phys. D, **54**, 263001 (2021). DOI: 10.1088/1361-6463/abf44a
- [25] R.N. Peacock, N.T. Peacock. Vacuum, **45** (10), 1055 (1994).
- [26] Ю.П. Райзер. *Физика газового разряда* (Наука, М., 1992), 536 с.