

04,14

Ионизационный механизм электрического разрушения (пробоя) полимерных диэлектрических пленок

© В.А. Закревский¹, Н.Т. Сударь²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.zakrevsky@mail.ioffe.ru, sudar53@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2013 г.)

Предложен физический механизм, объясняющий быстрое (за время $\sim 10^{-7}$ s) возрастание тока при электрическом пробое полимерных диэлектриков. Накопление в локальной области полимера в результате полевой ионизации макромолекул положительных молекулярных ионов и электронов рассматривается как образование квазинейтральной плазмы, в которой возникает эффект дебаевского экранирования зарядов, приводящий к снижению потенциала ионизации молекул, что в свою очередь ускоряет образование несвязанных зарядов в полимере. Показано, что протекание этих взаимосвязанных процессов, скорости которых возрастают со временем, приводит на определенном этапе к взрывообразному изменению свойств полимера. Выявлен самоускоряющийся процесс, приводящий к возрастанию концентрации квазисвободных зарядов, время развития которого сопоставимо со временем развития пробоя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-00448.

1. Введение

Полимерные диэлектрические пленки находят широкое применение в различных технических устройствах в качестве изоляционных и диэлектрических слоев. Поэтому изучение их электропрочностных свойств является актуальной задачей. К настоящему времени установлено, что электрическое разрушение пленок не является критическим событием, происходящим при достижении определенной напряженности поля. Время их жизни в электрическом поле (долговечность) экспоненциально уменьшается при увеличении напряженности поля. Было показано, что электрическое разрушение полимерных пленок можно рассматривать как процесс, состоящий из двух последовательных этапов. На первом (подготовительном) этапе происходит инициируемое электрическим полем накопление повреждений макромолекул. Длительность этого этапа определяет долговечность образца пленки в электрическом поле (время от момента приложения напряжения к полимеру до пробоя). На втором (завершающем) этапе полимерный диэлектрик теряет способность сопротивляться протеканию тока высокой плотности, наблюдается резкое его возрастание, т. е. происходит электрический пробой [1–3]. Электрический пробой — локальное явление, поскольку он развивается в области, размеры которой в тонких полимерных пленках не превышают $\sim 10 \mu\text{m}$ [4]. Характерной особенностью пробивного тока является его очень быстрое (за время 10^{-8} – 10^{-6} s) [5–7] увеличение на несколько порядков величины, при этом плотность тока в канале пробоя может достигнуть значений $\sim 10^6$ A/cm² [8,9].

В настоящее время нет удовлетворительного объяснения столь быстрого и значительного возрастания тока при пробое полимеров. Вместе с тем эта проблема явля-

ется одной из основных в физике пробоя диэлектриков. Ее решение позволит определить условия, необходимые для разрушения полимеров в электрическом поле, и, следовательно, наметить пути повышения электрической прочности полимеров, т. е. увеличения их электрической долговечности.

Некоторые авторы до сих пор в качестве возможной причины резкого возрастания тока рассматривают ударную ионизацию полимерных макромолекул и образование электронных лавин [10–12]. Однако следует учитывать, что в условиях прыжкового транспорта носителей заряда, характерного для органических материалов, длина свободного пробега электронов равна межмолекулярному расстоянию, т. е. не превышает 1 nm, что недостаточно для набора электронами энергии, необходимой для ионизации молекул. Отметим также, что при толщине пленки $\sim 10^{-5}$ cm (пленки такой толщины широко используются в современной микроэлектронике) для создания поля с напряженностью $\sim 10^6$ V/cm достаточно напряжения ~ 10 V. Очевидно, что в этих условиях многоступенчатый процесс образования лавины не сможет реализоваться, поскольку энергия ионизации молекул сравнима с величиной 10 eV.

2. Результаты и их обсуждение

Представляется, что возможной причиной, обуславливающей возникновение значительных пробивных токов, может быть полевая ионизация макромолекул. Ионизация органических молекул в электрическом поле — хорошо известное явление; в конденсированной фазе оно наблюдалось, например, еще в работе [13], авторы которой зарегистрировали ионизацию в жидкой фазе молекул гексана и триметилпентана.

В сильных электрических полях в полимерных диэлектриках квазисвободные носители заряда могут возникать в локальном объеме вследствие полевой ионизации макромолекул при туннельном переходе электрона с уровня высшей занятой орбитали макромолекулы (НОМО) на низшую свободную орбиталь (LUMO) соседней молекулы. Схема такого ионизационного процесса представлена на рис. 1, *a*.

Ионизация с наибольшей интенсивностью будет происходить там, где напряженность электрического поля существенно превосходит средние значения, например вблизи микроострий на поверхности электродов. Неоднородность электрического поля в полимерах (локальное повышение его напряженности) может быть связана также с их гетерогенностью и прежде всего с наличием аморфных и кристаллических областей, обладающих разной проводимостью.

В конечном итоге ионизация макромолекул, обусловленная переходами НОМО → LUMO, приведет к накоплению в рассматриваемой локальной области полимера квазисвободных электронов и дырок, характеризуемых некоторой равновесной концентрацией, величина которой определяется балансом между скоростью ионизационного процесса и оттоком носителей заряда из данной области.

В ионизированных фрагментах макромолекул понижена энергия разрыва химических связей. Поэтому полевая ионизация макромолекул ранее [3,14] рассматривалась нами как первая стадия процесса повреждения макромолекул, инициирующая в электрическом поле их разрыв. Электрическое поле дополнительно снижает энергию ионизированной связи в молекулярном ионе, вследствие чего вероятность разрыва его по термофлуктуационному механизму возрастает. Данный процесс является второй стадией инициированного электрическим полем распада макромолекул.

При распаде макромолекул образуются новые макроионы и химически активные свободные радикалы (обрывки молекул с неспаренными электронами), вступающие в химические реакции с соседними молекулами. В результате возникают химические дефекты макромолекул — новые атомные группы с положительным сродством к электрону, которые могут служить глубокими ловушками электронов. В полиэтилене это, в частности, группы с двойными связями С=С (в винильных, винилиденовых и виниленовых группах) и С=О (в кислотных, эфирных и альдегидных группах) [15].

Возникновение и накопление в сильном электрическом поле глубоких ловушечных состояний ускоряет накопление макроионов в полимере, поскольку становится возможным туннелирование электрона с уровня НОМО макромолекулы на глубокую ловушку (переход, обозначаемый далее как НОМО → TRAP). Его схема представлена на рис. 1, *b*. В этом случае ширина барьера уменьшается и становится зависящей от глубины ловушки E_t , на которую туннелирует электрон, т.е. прозрачность барьера при таком переходе будет выше, чем

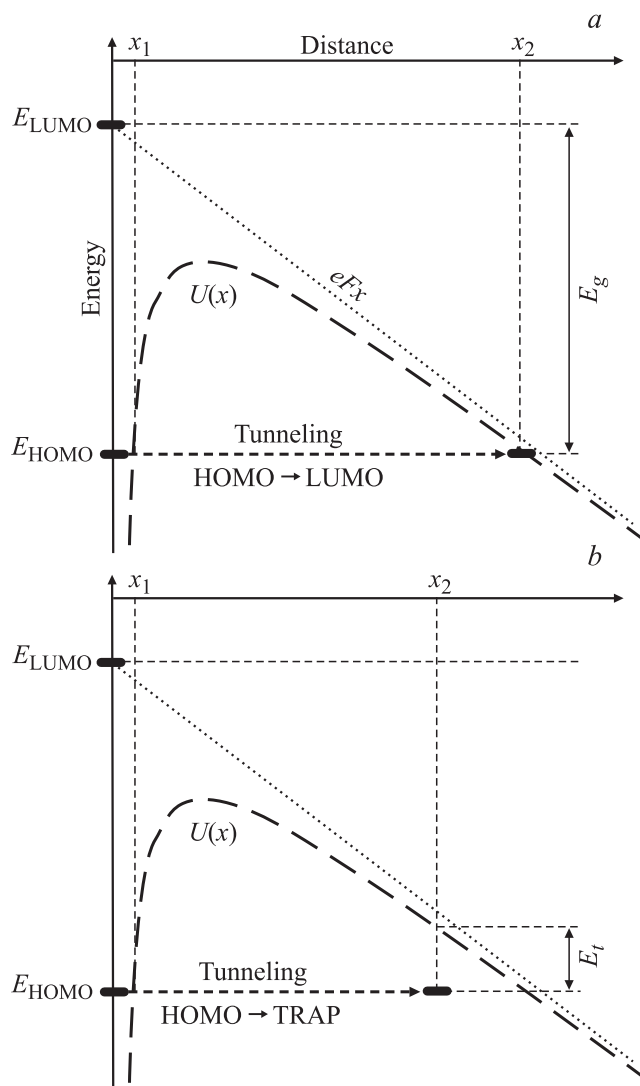


Рис. 1. Схема туннельных переходов НОМО → LUMO (*a*) и НОМО → TRAP (*b*).

прозрачность барьера при переходах НОМО → LUMO. С течением времени по мере увеличения концентрации глубоких ловушек будет увеличиваться и концентрация захваченных на них электронов.

Накопление в локальной области полимера положительных молекулярных ионов и электронов (как квазисвободных, находящихся в зоне LUMO, так и захваченных на глубокие ловушки) можно рассматривать как образование квазинейтральной плазмы, в которой возникает эффект дебаевского экранирования зарядов, приводящий к снижению потенциала ионизации нейтральных атомов или молекул на величину [16]

$$\Delta I(N) = \frac{e^2}{r_D(N)}. \quad (1)$$

Здесь e — заряд электрона, N — изменяющаяся со временем полная концентрация зарядов, а $r_D(N)$ —

дебаевский радиус экранирования, определяемый как

$$r_D(N) = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{4\pi e^2 N}}, \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, ε — диэлектрическая проницаемость полимерного диэлектрика, T — температура.

В рассматриваемом случае на величину ΔI изменяется положение $E_{\text{НОМО}}$, а следовательно, и ширина энергетической щели $E_g = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{ЛУМО}}$, где $E_{\text{НОМО}}$ и $E_{\text{ЛУМО}}$ — энергии уровней НОМО и ЛУМО. Это приведет к снижению E_g на величину, определяемую соотношением (1), что в свою очередь ускорит образование несвязанных зарядов в полимере. Можно думать, что протекание двух взаимосвязанных самоускоряющихся процессов, т.е. процессов, скорости которых возрастают со временем, должно приводить на определенном этапе к взрывообразному изменению свойств полимера.

Проиллюстрируем изложенные соображения расчетами. Систему дифференциальных уравнений, позволяющую описать процессы ионизации молекул, термофлуктуационного распада макроионов и образования глубоких ловушек, можно записать в виде

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} n_{\text{HL}}^+ = k_{\text{HL}}(N_0 - n_{\text{HL}}^+ - n_{\text{HT}}^+ - n_r^+) - k_{\text{if}} n_{\text{HL}}^+ - \frac{\mu F}{L} n_{\text{HL}}^+, & (3) \\ \frac{d}{dt} n_{\text{HT}}^+ = k_{\text{HT}}(N_t - n_{\text{HT}}^+) - k_{\text{if}} n_{\text{HT}}^+ - \frac{\mu F}{L} n_{\text{HT}}^+, & (4) \\ \frac{d}{dt} N_t = k_{\text{if}}(n_{\text{HT}}^+ + n_{\text{HL}}^+), & (5) \\ N_t = n_r^+. & (6) \end{cases}$$

Здесь t — время, N_0 — начальная концентрация способных ионизоваться фрагментов молекул (например, мономерных звеньев), n_{HL}^+ , n_{HT}^+ и n_r^+ — концентрации положительных молекулярных ионов, образующихся при туннельных переходах НОМО → ЛУМО, НОМО → ТРАП и при термофлуктуационном распаде ионизированных макромолекул (макроионов), возникающих в первых двух процессах, N_t — концентрация глубоких ловушек, k_{HL} и k_{HT} — константы скоростей ионизации макромолекул при переходах НОМО → ЛУМО и НОМО → ТРАП, зависящие от полной концентрации зарядов $N = n_{\text{HL}}^+ + n_{\text{HT}}^+ + n_r^+$, k_{if} — константа скорости термофлуктуационного распада макроионов, μ — подвижность дырок в зоне НОМО, L — характерные размеры рассматриваемой локальной области в направлении электрического поля ($L > r_D$), F — напряженность электрического поля в локальной области.

При написании уравнений (3)–(6) рассматривалась упрощенная ситуация. Дисперсия энергии носителей заряда в зонах НОМО и ЛУМО не учитывалась. Предполагалось, что концентрация глубоких ловушек совпадает с концентрацией свободных радикалов \dot{R} ($\dot{R} = N_t = n_r^+$), т.е. в результате химических реакций свободных радикалов с соседними молекулами всегда

образовывались ловушки одинаковой глубины, причем образование каждого радикала вызывает образование одного химического дефекта. Потоки электронов и дырок из области ионизации предполагались одинаковыми, поэтому квазинейтральность плазмы в рассматриваемой области не нарушалась. Действительно, ее нарушение привело бы к возникновению избыточного объемного заряда, электрическое поле которого возвратило бы ситуацию к равновесию. Изменение концентрации дырок (вследствие оттока их из области ионизации) оценивалось на основе одномерного уравнения непрерывности. Скорость оттока дырок учитывается третьим слагаемым в уравнениях (3) и (4).

Константы скоростей процессов туннельной ионизации, обусловленной переходами НОМО → ЛУМО и НОМО → ТРАП, определяются как

$$k_{\text{HL}} = \nu_0 D_{\text{HL}}, \quad k_{\text{HT}} = \nu_0 D_{\text{HT}}, \quad (7)$$

где $\nu_0 \cong 10^{16} \text{ s}^{-1}$ — частотный фактор, D_{HL} и D_{HT} — прозрачности барьеров при переходах НОМО → ЛУМО и НОМО → ТРАП соответственно. Наиболее вероятно туннелирование вдоль направления поля, поэтому в первом приближении для оценки вероятности полевой ионизации молекул можно воспользоваться известным решением для одномерной задачи изоэнергетического туннелирования. Тогда вероятность проникновения электрона сквозь барьер (прозрачность барьера) можно оценить по формуле

$$D \cong \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{|U(x) - E|} dx\right), \quad (8)$$

где E — энергия электрона, $U(x)$ — функция, задающая форму барьера, $(x_2 - x_1)$ — ширина барьера, m — масса электрона.

Функция $U(x) - E$ с учетом эффекта экранирования определяется как

$$U(x) - E = [E_g - \Delta I(N)] - \frac{e^2}{\varepsilon x} \exp\left(-\frac{x}{r_D(N)}\right) - eFx. \quad (9)$$

Отметим здесь, что различие величин D_{HL} и D_{HT} при туннельных переходах НОМО → ЛУМО и НОМО → ТРАП определялось только различием верхнего предела интегрирования в соотношении (8). При переходах НОМО → ЛУМО значение x_2 определялось исходя из условия равенства нулю соотношения (9), а при переходах НОМО → ТРАП расчет x_2 выполнялся при замене первого слагаемого в правой части уравнения (9) на $[E_g - \Delta I(N) - E_t]$.

На рис. 2 представлены зависимости $k_{\text{HL}}(N)$ и $K_{\text{HL}}(N)$. Расчеты выполнены при $E_g = 5 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$, $\varepsilon = 2.5$, $N_0 = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и глубине ловушек $E_t = 1 \text{ eV}$ для различных значений F : 18, 20 и 22 MV/cm. Полученные результаты показывают, что $k_{\text{HT}} \gg k_{\text{HL}}$ во всем рассматриваемом диапазоне изменения N . При $N \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

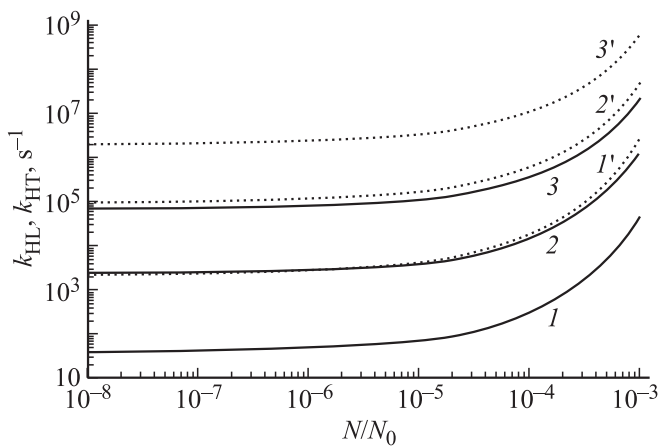


Рис. 2. Зависимость коэффициентов ионизации k_{HL} (1–3) и k_{HT} (1'–3') от полной концентрации зарядов N при различной напряженности электрического поля. $F, \text{MV/cm}$: 1 и 1' — 18, 2 и 2' — 20, 3 и 3' — 22.

эти коэффициенты слабо зависят от полной концентрации зарядов, но при $N \geq 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ их значения начинают существенно возрастать. Резкое увеличение скорости ионизации молекул обусловлено изменением их энергии ионизации за счет увеличения ΔI (см. (1)) при возрастании концентрации зарядов.

Напряженность электрического поля оказывает значительное влияние на величины k_{HL} и k_{HT} во всем диапазоне изменения концентрации. Например, изменение напряженности поля на 10% приводит к изменению величин этих коэффициентов в $\sim 10^2$ раз.

Ранее мы уже касались вопроса возможных причин локального усиления электрического поля в полимерах. Добавим только, что высокая ($\sim 10^7 \text{ V/cm}$) напряженность поля может быть реально достигнута при средних напряженностях поля $\sim 10^6 \text{ V/cm}$ в экспериментах по пробое тонкопленочных полимерных диэлектриков [4,6,9,17], поскольку эффект ограничения поля объемным зарядом при накоплении квазинейтральной плазмы не возникает, а коэффициенты электрического перенапряжения, определяемые геометрией микроострий, могут быть более десяти [18].

В работах [3,14] было показано, что константа скорости термофлуктуационного распада макроионов k_{kf} определяется соотношением

$$k_{kf} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{D^+ - e l_0 F}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где D^+ — энергия диссоциации макроионов, l_0 — активационная длина. Приняв в соответствии с [19,20] $l_0 = 1.5 \text{ \AA}$ и $D^+ = 1.1 \text{ eV}$, получим, что при изменении напряженности электрического поля в пределах от 18 до 22 MV/cm величина k_{kf} изменяется от 0.11 до 14 s^{-1} , т. е. оказывается меньше, чем значения констант ионизации k_{HL} и k_{HT} , причем это различие увеличивается по мере увеличения N .

Вследствие существенного различия величин коэффициентов k_{HL} , k_{HT} и k_{kf} и наличия зависимости k_{HL} и k_{HT} от N решение системы дифференциальных уравнений (3)–(5) является достаточно сложной задачей, поскольку такая система относится к классу жестких систем нелинейных дифференциальных уравнений. Для расчетов нами использовалась подпрограмма DIVPAG из математической библиотеки IMSL [21]. При выборе временного шага $0.01 \mu\text{s}$ решение рассматриваемой системы удалось получить до момента времени, при котором скорость возрастания констант $k_{HL}(N)$ и $k_{HT}(N)$ начинает резко увеличиваться. Дальнейшее интегрирование уравнений с использованием данной программы становится невозможным, поскольку задача оказывается чрезмерно жесткой для данного метода. Тем не менее результаты расчетов позволили четко определить условия, при которых происходит резкое увеличение скорости ионизации молекул, приводящее к резкому возрастанию концентрации квазисвободных носителей.

Расчеты проводились при $E_g = 5 \text{ eV}$, $\epsilon = 2.5$, $N_0 = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$, $E_t = 1 \text{ eV}$, $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $l_0 = 1.5 \text{ \AA}$ и $D^+ = 1.1 \text{ eV}$ и напряженности поля 19 и 19.5 MV/cm. Начальным условием при расчетах являлось $N(0) = 0$. Отметим, что значения напряженности электрического поля были выбраны нами исходя из условия обеспечения приемлемого времени счета. Результаты расчетов зависимостей $n_{HL}^+(t)$, $n_{HT}^+(t)$ и $N_t(t) = n_r^+(t)$ представлены на рис. 3. Они показывают, что $n_{HT}^+(t) \ll n_{HL}^+(t)$, $N_t(t)$. Видно, что при малых временах доминируют переходы НОМО → LUMO. Концентрация ионов n_{HL}^+ , образующихся в результате этих переходов, сначала очень быстро (за время $\sim 10 \mu\text{s}$) возрастает, далее этот рост сильно замедляется, а величина n_{HL}^+ становится близкой к равновесной концентрации $n_{HL}^+_{\text{bal}}$, при которой скорости генерации дырок и оттока их из области генерации равны. Отметим, что

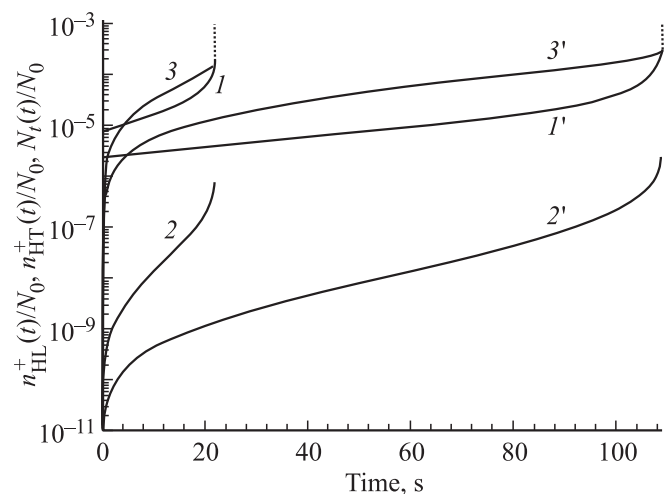


Рис. 3. Изменение со временем концентраций зарядов при напряженности электрического поля $F = 19.5$ (1–3) и 19 MV/cm (1'–3'). 1, 1' — n_{HL}^+ , 2, 2' — n_{HT}^+ , 3, 3' — N_t .

условие $n_{\text{HL}}^+(t) \cong n_{\text{HL bal}}^+$ будет выполняться и далее в течение всего времени расчета. При сделанных выше допущениях $n_{\text{HL bal}}^+$ можно оценить как

$$n_{\text{HL bal}}^+ \cong \frac{N_0 k_{\text{HL}}(N)L}{\mu F}. \quad (11)$$

Из соотношения (11) следует, что при неизменных μ , L и F значение $n_{\text{HL bal}}^+$ способно увеличиться только за счет повышения N и связанного с этим увеличения $k_{\text{HL}}(N)$. Сравнительно небольшое увеличение n_{HL}^+ наблюдается в течение большей части времени пребывания полимера в электрическом поле (рис. 3, кривые I и I').

После достижения равенства $n_{\text{HL}}^+(t) \cong n_{\text{HL bal}}^+$ скорость возрастания $N_t(t)$ превышает скорость возрастания n_{HL}^+ , поэтому в некоторый момент времени значение N_t станет таким, что $n_{\text{HL}}^+ = N_t$. Далее реализуется сценарий, при котором в течение длительного времени доминируют более быстрые переходы НОМО \rightarrow TRAP. Этот период времени можно рассматривать как подготовительный этап процесса электрического разрушения полимерного диэлектрика. Затем при достижении определенной концентрации зарядов и, следовательно, при уменьшении величины $E_{\text{НОМО}} - \Delta I(N)$ вновь начнут играть главную роль переходы НОМО \rightarrow LUMO. Изменение доминирующего механизма образования зарядов происходит достаточно резко вследствие сильной зависимости k_{HL} от N . Его можно рассматривать как переход от подготовительного к завершающему этапу электрического разрушения — пробоем диэлектрика, поскольку скорость образования квазисвободных носителей за счет переходов НОМО \rightarrow LUMO резко возрастает. Как отмечалось выше, это обстоятельство (резкий рост скорости ионизации молекул) затрудняет дальнейшее решение системы уравнений (3)–(5) с использованием программы DIVPAG. Поэтому зависимости $n_{\text{HL}}^+(t)$, характеризующие изменение концентрации носителей в зоне НОМО на завершающем этапе, получены экстраполяцией результатов расчетов и изображены пунктирными линиями (рис. 3, кривые I и I').

Оценки скорости возрастания со временем n_{HL}^+ на завершающем этапе электрического разрушения можно выполнить, если учесть, что на этом этапе будет реализовываться условие $n_{\text{HL}}^+ \gg N_t$, и вследствие кратковременности этапа отток заряда из области генерации не учитывать. При таких допущениях задача сводится к решению уравнения (3), которое может быть преобразовано к виду

$$\int_{N_1}^{n_{\text{HL}}^+(t)} \frac{dN'}{k_{\text{HL}}(N')(N' - N_0)} = t, \quad (12)$$

где N_1 — значение n_{HL}^+ , при котором происходит изменение доминирующего механизма образования зарядов, $n_{\text{HL}}^+(t)$ — изменяющаяся со временем концентрация зарядов при пробое.

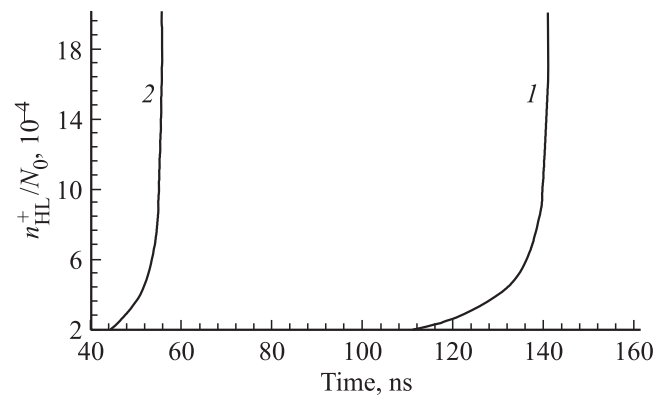


Рис. 4. Изменение $n_{\text{HL}}^+(t)$ на завершающем этапе электрического разрушения (пробое) при напряженности поля 19 (I) и 19.5 MV/cm (2).

Результаты расчетов изменения $n_{\text{HL}}^+(t)$ для напряженности поля 19 и 19.5 MV/cm, выполненные на основании соотношения (12), представлены на рис. 4. Значения величин E_g , ϵ , N_0 при этих расчетах остались прежними. Видно, что десятикратное увеличение n_{HL}^+ происходит за время ~ 30 ns при $F = 19$ MV/cm и ~ 10 ns при $F = 19.5$ MV/cm. В свете обсуждаемой проблемы (причины резкого возрастания тока пробоя полимеров) полученный результат представляется чрезвычайно важным, поскольку он позволяет предполагать, что впервые выявлен самоускоряющийся процесс, время развития которого сопоставимо со временем развития пробоя. Процесс накопления зарядов является процессом с положительной обратной связью, так как чем больше концентрация зарядов, тем меньше энергия ионизации молекул и тем больше скорость образования зарядов.

Сравнение зависимостей $n_{\text{HL}}^+(t)$, рассчитанных при разных напряженностях электрического поля (рис. 3, кривые I и I'), показывает, что резкое возрастание концентрации квазисвободных электронов и дырок всегда происходит при достижении примерно одного и того же значения $N_t \cong N_{t \text{ cr}}$ вне зависимости от скорости его достижения. Время достижения $N_{t \text{ cr}}$ можно отождествлять с временем до пробоя, т.е. с электрической долговечностью. Увеличивая или уменьшая напряженность поля, процесс распада макромолекул в электрическом поле (а следовательно, и процесс образования ловушек) можно ускорить или замедлить, что приведет к уменьшению или возрастанию электрической долговечности, однако значение $N_{t \text{ cr}}$ при этом будет оставаться неизменным. Отметим здесь, что достижение концентрации $N_{t \text{ cr}}$ оказывается возможным только вследствие возникновения и накопления в сильном электрическом поле глубоких ловушек и туннелирования на них электронов с уровня НОМО макромолекул.

Следует отметить, что с других позиций вопрос о важной роли образования электронных ловушек при воздействии сильного электрического поля обсуждался ранее в работах [1,2,22], в которых было экспериментально

установлено, что разрушение (пробой) наступает после достижения определенной концентрации ловушек. При этом автор [22], с нашей точки зрения, недостаточно обоснованно полагает, что главную роль в электрическом разрушении полимеров играет выделение энергии при захвате электронов на ловушки. Критический анализ такого подхода сделан нами в [3]. Вместе с тем необходимо отметить, что полученные в [1,2,22] данные о взаимосвязи электрической прочности полимеров с концентрацией химических ловушек, образующихся в результате протекания свободнорадикальных реакций деструкции макромолекул, представляются весьма важными. Эти данные соответствуют развиваемым нами в настоящей работе представлениям.

С накоплением электронов в ЛУМО-зоне или дырок в НОМО-зоне соответствующие квазиуровни Ферми приближаются к транспортным уровням. В условиях безактивационного транспорта носителей заряда максимальную подвижность μ_{\max} можно оценить по формуле

$$\mu_{\max} = \frac{e}{6k_B T} a^2 v_0 \exp(-2\gamma a), \quad (13)$$

где a — межмолекулярное расстояние, γ — обратный радиус локализации. Тогда при $T = 300$ К, $a = 1$ нм и $2\gamma a = 10$ получим $\mu_{\max} \cong 0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. В поле напряженностью $\sim 10^7$ В/см для возникновения плотности тока $\sim 10^6$ А/см² необходимо, чтобы концентрация носителей зарядов была равна $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. В свете изложенных представлений возможность достижения таких концентраций за время 0.1–1 мкс представляется вполне реальной.

3. Заключение

Таким образом, ионизация молекул (разделение зарядов) является сложным многофакторным процессом с положительными обратными связями. В конечном итоге этот процесс вызывает быстрый самоускоряющийся рост концентрации подвижных носителей, чем, по-видимому, и объясняется резкое возрастание тока, приводящее к пробоям полимера.

На основании полученных в настоящей работе данных можно сделать важный для практики вывод о том, что высокой электрической прочностью обладают те полимеры, которые имеют высокий потенциал ионизации (низколежащее состояние НОМО), однородную структуру и не содержат глубоких ловушек (химических дефектов макромолекул и примесей, способных захватывать электроны).

Список литературы

- [1] Z. Li, Y. Yin, X. Wang, D.M. Tu, K.C. Kao. *J. Appl. Polymer Sci.* **89**, 3416 (2003).
- [2] D. Liufu, X.S. Wang, D. M. Tu, K.C. Kao. *J. Appl. Phys.* **83**, 2209 (1998).

- [3] V.A. Zakrevskii, N.T. Sudar, A. Zaopo, Yu.A. Dubitsky. *J. Appl. Phys.* **93**, 2135 (2003).
- [4] D. Liu, K.C. Kao. *J. Appl. Phys.* **69**, 2489 (1991).
- [5] P.P. Budenstein, P.J. Hayes, J.L. Smith, W.B. Smith. *J. Vac. Sci. Technol.* **6**, 289 (1969).
- [6] M. Hikita, I. Kanno, G. Sawa, M. Ieda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 984 (1984).
- [7] N. Riehl, H. Bässler, S. Hunklinger, W. Spannring, G. Vaubel. *Z. Ang. Phys.* **27**, 261 (1969).
- [8] В.И. Веттегрень, В.А. Закревский, А.Н. Смирнов, Н.Т. Сударь. *ФТТ* **52**, 1650 (2010).
- [9] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. *ФТТ* **47**, 931 (2005).
- [10] Y. Takai, Y. Hayase, N. Mizutani, M. Ieda. *J. Phys. D* **21**, 115 (1988).
- [11] J. Artbauer. *J. Phys. D* **29**, 446 (1996).
- [12] H.Y. Wang, L.Y. Ma, Z.Z. Zeng. *High Power Laser Particle Beams* **20**, 1749 (2008).
- [13] K. Dotoku, H. Yamada, S. Sakamoto, H. Yossida. *J. Chem. Phys.* **69**, 1121 (1978).
- [14] В.А. Закревский, А.И. Слущкер. *Высокомолекуляр. соединения А* **26**, 1201 (1984).
- [15] В.А. Закревский, В.Е. Корсуков. *Высокомолекуляр. соединения А* **14**, 955 (1972).
- [16] H.R. Griem. *Phys. Rev.* **128**, 997 (1962).
- [17] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. *ЖТФ* **66**, 4, 105 (1996).
- [18] R.W. Hare, R.M. Hill. *J. Phys. D* **24**, 398 (1991).
- [19] Э.Н. Король, В.В. Лобанов, В.А. Назаренко, В.А. Покровский. *Физические основы полевой массовой спектроскопии*. Наук. думка, Киев (1978). 194 с.
- [20] С.В. Жуков, В.А. Закревский, С.П. Кабин, Н.Т. Сударь. *Изв. вузов. Физика* **4**, 86 (1988).
- [21] О.В. Бартедьев. *Фортран для профессионалов*. Математическая библиотека IMSL. Диалог-МИФИ, М. (2001). Ч. 3. 368 с.
- [22] K.C. Kao. *J. Appl. Phys.* **55**, 752 (1984).