

01;05

## ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

© В.А.Закревский, Н.Т.Сударь

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 11 января 1995 г.)

В работе анализируется влияние отрицательного объемного заряда, накапливающегося в полимерных диэлектриках в сильных электрических полях, на зависимости долговечности полимеров от напряженности электрического поля  $\tau(E)$  и пробивной напряженности от скорости возрастания средней напряженности поля  $E_{пр}(\dot{E})$  в условиях подавления частичных разрядов (ЧР).

Показано, что вследствие нелинейного характера зависимости локальной напряженности поля, действующей в полимерах, от средней напряженности поля, определяемой в экспериментах, на зависимостях  $\lg \tau(E)$  и  $E_{пр}(\lg \dot{E})$  могут возникать изломы. Получены аналитические соотношения, позволяющие рассчитать долговечность и пробивную напряженность полимерных диэлектриков при различных значениях средней напряженности поля и скорости его возрастания. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными об изучении электропрочностных свойств полимеров в условиях подавления ЧР.

Изучению вопроса о влиянии объемного заряда (ОЗ) на процессы электрического разрушения полимеров уделяется достаточно большое внимание. Однако полного понимания здесь еще не достигнуто. Можно полагать, что накопление ОЗ оказывает заметное влияние на процессы старения, инициируя появление локальных электрически перенапряженных областей в полимере. Именно в этом плане оно и должно учитываться при разработке механизма разрушения диэлектрика в электрическом поле. Анализ закономерностей электрического разрушения полимеров возможен, по нашему мнению, лишь на основе данных о реальных напряженностях электрического поля, определяемых, в частности, влиянием ОЗ.

Настоящая работа посвящена рассмотрению с учетом этого обстоятельства не обсуждавшихся ранее особенностей зависимости долговечности полимеров ( $\tau$ ) от напряженности электрического поля ( $E$ ) и пробивной напряженности ( $E_b$ ) от скорости подъема напряжения в условиях подавления частичных разрядов (ЧР).

Существование в полимерах областей, где напряженность электрического поля существенно превосходит среднюю ( $E = V/d$ , где  $V$  —

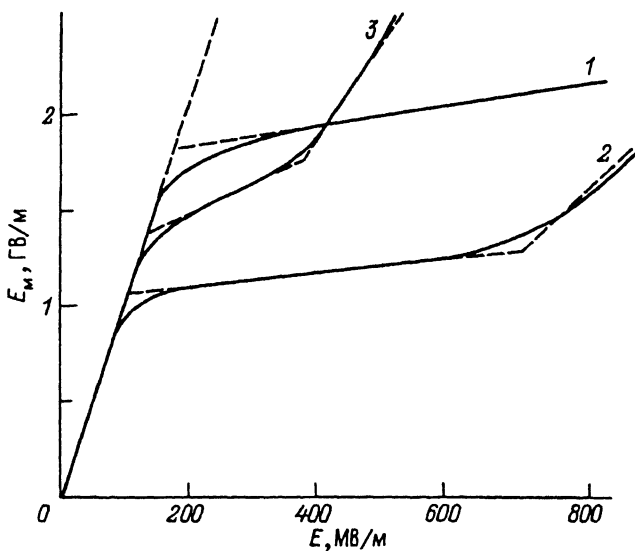


Рис. 1. Зависимость максимально достижимой напряженности поля от средней напряженности.

$R = 2.5$  мкм,  $r = 0.25$  мкм,  $d = 2.25$  мкм.

напряжение на образце,  $d$  — его толщина), подтверждается экспериментально (см., например, [1]). В сильных электрических полях накопление ОЗ в основном происходит за счет инжекции носителей заряда из электродов. В реальных условиях инжекция начинается с существующих на электродах микроострий. Последние имеют сложную форму, вследствие чего точное решение задачи о накоплении ОЗ вблизи них наталкивается на значительные математические трудности. Поэтому обычно процесс накопления ОЗ анализируется на простых моделях микроострий. Наиболее часто используется электродная система в виде сферического конденсатора. При этом неоднородное поле вблизи электрода малого радиуса моделирует поле микроострия на поверхности реального электрода. Анализ такой задачи, проведенный в работах [2-4] с учетом накопления отрицательного ОЗ (ООЗ) за счет полевой эмиссии из катода и высокой концентрации достаточно глубоких нейтральных ловушек, показал, насколько ООЗ снижает напряженность поля в прикатодной области по сравнению с максимально достижимой у острия в отсутствие инжекции. На рис. 1 представлены расчетные зависимости максимально достижимой (в условиях накопления ООЗ) напряженности электрического поля ( $E_m$ ), взятые из работ [3,4]. Для концентрации ловушек в приповерхностной области полимера  $N = 10^{25} \text{ м}^{-3}$  при их глубине  $U = 0.6$  эВ и температуре  $T = 300$  К на зависимости  $E_m(E)$  (кривая 1) можно выделить две характерные области: область относительно невысоких средних полей, когда влияние ООЗ еще не существенно и  $E_m = qE$  ( $q = R/r$  — геометрический коэффициент усиления поля на катоде,  $R$  и  $r$  — радиусы большой и малой сфер), и область более высоких значений  $E$ , когда происходит ограничение поля объемным зарядом и скорость роста  $E_m$  с увеличением  $E$  уменьшается.

При увеличении глубины ловушек вероятность опустошения их снижается. Становится возможным практически полное заполнение ловушек электронами, вследствие чего накопление ООЗ прекращается и по мере возрастания поля ООЗ все менее эффективно ограничивает его. Это приводит к тому, что в сильных полях (при  $E > 100$  МВ/м)  $E_m$  с ростом  $E$  начинает вновь более резко возрастать (кривая 2, построенная для  $U = 1.0$  эВ,  $N = 10^{25}$  м<sup>-3</sup> и  $T = 300$  К). Отметим, что при меньшей концентрации ловушек заполнение их возможно в более слабых полях, что видно из кривой 3 данного рисунка, построенной для  $N = 5 \cdot 10^{23}$  м<sup>-3</sup>,  $U = 1.0$  эВ и  $T = 300$  К. Таким образом, на зависимости  $E_m(E)$  в общем случае можно выделить три области и грубо аппроксимировать их отрезками прямых с различным наклоном (штриховые линии на рис. 1). В соответствии с этим будем иметь

$$E_m(E) = \begin{cases} qE, & E \leq E_1, \\ qE_1 + \xi_1 q(E - E_1), & E_1 \leq E \leq E_2, \\ qE_1 + \xi_1 q(E_2 - E_1) + \xi_2 q(E - E_2), & E \geq E_2, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\xi_1$  и  $\xi_2$  — отношения тангенсов углов наклона прямых на втором и третьем участках соответственно к тангенсу угла наклона на первом участке (характеризуют степень ограничения поля объемным зарядом на этих участках);  $E_1$  и  $E_2$  — средние напряженности поля, при которых наблюдаются изломы на зависимости  $E_m(E)$ .

Вследствие локализации электрических перенапряжений в реальных диэлектриках процессы подготовки пробоя интенсивно протекают в областях достаточно малых размеров. Для описания полей в них используем соотношения (1), отождествляя величину  $E_m$  с локальной напряженностью поля  $E_l$ , т. е. полагая  $E_l = E_m$ .

Ранее установлено, что зависимость долговечности ряда полимеров от средней напряженности поля в условиях подавления ЧР является экспоненциальной [5]. В полулогарифмических координатах она изображается прямой линией. Линейна и зависимость  $E_b(\lg \dot{E})$ , где  $\dot{E}$  — скорость возрастания средней напряженности поля [6]. Эти данные находят удовлетворительное объяснение с позиций ионизационной теории электрического разрушения полимеров, рассматривающей старение и пробой полимеров как следствие распада макромолекул, начальной стадией которого является их полевая ионизация с последующим термофлуктуационным распадом макроионов [6,7]. В этом случае при умеренной температуре электрическая долговечность полимеров определяется выражением

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{D^+ - e l_0 E_l}{kT}, \quad (2)$$

где  $\tau_0 \simeq 10^{-13}$  с,  $k$  — постоянная Больцмана,  $D^+$  — энергия диссоциации связей в макроионах,  $e$  — заряд электрона,  $l_0 \simeq 0.5 \cdot 10^{-10}$  м.

Однако недавно обнаружено, что для некоторых полимеров на прямых  $\lg \tau(E)$  наблюдаются изломы [8], т. е. имеются отступления от простых ситуаций. Объяснение этих отступлений является одной из задач

данной работы. Оно возможно на основе полученных выше соотношений (1), характеризующих действующее поле в полимерном диэлектрике.

Подставляя в (2) выражение для  $E_n$  в виде (1), получим

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{D^+ - el_0 q E}{kT}, \quad E \leq E_1, \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{D_1^+ - el_0 q \xi_1 E}{kT}, \quad E_1 \leq E \leq E_2, \quad (4)$$

$$D_1^+ = D^+ - el_0 q E_1 (1 - \xi_1),$$

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{D_2^+ - el_0 q \xi_2 E}{kT}, \quad E \geq E_2,$$

$$D_2^+ = D^+ - el_0 q E_1 (1 - \xi_1) - el_0 q (\xi_2 - \xi_1) E_2. \quad (5)$$

Из уравнений (3)–(5) следует, что зависимость  $\tau(E)$ , представленная в полулогарифмических координатах, в общем случае изображается ломаной линией, состоящей из трех линейных участков. При  $E \leq E_1$  угловой коэффициент равен  $el_0 q$ . Если же  $E_1 \leq E \leq E_2$ , то он уменьшается по абсолютной величине в  $1/\xi_1$  раз, но при  $E \geq E_2$  вновь возрастает в  $\xi_2/\xi_1$  раз. На практике регистрируется, по-видимому, либо один, либо два участка (имеется в виду, что опыты обычно проводятся в диапазоне напряженности поля, когда  $1 \leq \tau \leq 10^6$  с). С этих позиций наблюдавшееся в работе [8] при повышенных напряженностях поля резкое уменьшение наклона зависимости  $\lg \tau(E)$  (излом) для полиимида и поливинилиденфторида — полимеров, обладающих относительно невысокой электрической прочностью, находит простое объяснение: при достижении  $E = E_1$  происходит переход от первого ко второму участку полевой зависимости долговечности вследствие изменения вида зависимости  $E_i(E)$ .

Рассмотрим теперь, каким образом влияние ОЗ должно сказываться на характере зависимости  $E_b(\dot{E})$ . В этой целью, учитывая сложный характер зависимости  $E_i(E)$ , получим соотношение, пригодное для анализа результатов измерений  $E_b$  при линейном подъеме постоянного (по знаку) напряжения. При не очень больших величинах  $\dot{E}$ , когда распределение полей и зарядов в полимере можно рассматривать как квазистационарное, а токи смещения не учитывать, зависимость  $E_i[E(t)]$  при  $E = \dot{E} \cdot t$  может быть представлена в виде

$$E_i[E(t)] = \begin{cases} q \dot{E} t, & t \leq t_1, & (6) \\ q E_1 + \xi_1 q \dot{E} (t - t_1), & t_1 \leq t \leq t_2, & (7) \\ q E_1 + \xi_1 q (E_2 - E_1) + \xi_2 q \dot{E} (t - t_2), & t \geq t_2, & (8) \end{cases}$$

где  $t_1 = E_1/\dot{E}$ ,  $t_2 = E_2/\dot{E}$ .

Для дальнейших расчетов воспользуемся критерием Бейли, отличающим принцип постепенного исчерпания вследствие накопления повреждений ресурса долговечности. В рассматриваемом случае от имеет вид

$$\int_0^{t_b} \frac{dt}{\tau[E(t)]} = 1, \quad (9)$$

где  $t_b$  — время до пробоя в режиме линейного подъема напряжения;  $\tau[E(t)]$  — долговечность, определяемая выражением (2) и (6)–(8) при фиксированной напряженности электрического поля.

Вычисление интеграла в соотношении (9) сводится к вычислению трех интегралов на соответствующих временных интервалах.

Допустим, что  $E_b \leq E_2$ . Очевидно, что в течение времени  $t \leq t_1$  исчерпывается лишь незначительная доля ресурса долговечности, вследствие чего данный временной интервал можно исключить из рассмотрения и интегрирование проводить на интервале  $t_1 \leq t \leq t_b$ , причем  $t_b \leq t_2$ . Обозначим  $\kappa = eI_0/kT$  и, учитывая, что при не слишком высоких температурах  $\exp(\kappa q E_1) \gg 1$ , а  $\exp(\kappa q \xi_1 E_b) \gg \exp(\kappa q \xi_1 E_1)$ , получим

$$E_b \simeq \frac{1}{\kappa q \xi_1} \ln \dot{E} + B_1, \quad (10)$$

где

$$B_1 = \frac{\ln[\kappa q \xi_1 \tau_0 \exp(D^+/kT)]}{\kappa q \xi_1} - E_1 \frac{1 - \xi_1}{\xi_1}.$$

Если же  $E_b > t_2$ , то интегрирование следует проводить на том же интервале, но при  $t_b > t_2$ . Учитывая, что  $E_2 > E_1$  и  $\exp(\kappa q \xi_2 E_b) \gg \gg \exp(\kappa q \xi_2 E_2)$ , получим

$$E_b \simeq \frac{1}{\kappa q \xi_2} \ln \dot{E} + B_2, \quad (11)$$

где

$$B_2 = \frac{\ln[\kappa q \xi_2 \tau_0 \exp(D^+/kT)]}{\kappa q \xi_2} - \frac{E_1(1 - \xi_1) - E_2(\xi_2 - \xi_1)}{\xi_2}.$$

Из соотношений (10) и (11) вытекает приблизительно линейная зависимость между  $E_b$  и  $\ln \dot{E}$ . При постоянной температуре угловые коэффициенты обратно пропорциональны коэффициентам усиления поля ( $\xi_1 q$  и  $\xi_2 q$ ) и, следовательно, наклоны участков прямых, характеризующих рассматриваемую зависимость, могут быть различными в разных диапазонах напряженности поля.

Сопоставляя выражения (4) и (10), (5) и (11), отметим, что угловые коэффициенты прямых  $E_b(\lg \dot{E})$  и  $\lg \tau(E)$  в соответствующих областях изменения  $E$  взаимно обратны по величине и противоположны по знаку. Поэтому возможен расчет  $E_b(\dot{E})$  на основании данных о  $\tau(E)$  и, наоборот, расчет  $\tau(E)$  исходя из  $E_b(\dot{E})$ . Действительно, если  $\lg \tau = aE + b$  ( $a$  и  $b$  — угловой коэффициент и начальная ордината корреляционной прямой, проведенной через экспериментальные точки), то из (4), (5), (10) и (11) следует, что параметры  $a'$  и  $b'$ , определяющие корреляционную прямую  $E_b = a' \lg(E) + b'$ , связаны с  $a$  и  $b$  следующими соотношениями:

$$a' = -\frac{1}{a}, \quad (12)$$

$$b' = -\frac{1}{a} \lg[-a \exp(b)]. \quad (13)$$

Обратимся теперь к полученным в работе экспериментальным результатам изучения электропрочностных свойств полимеров в условиях ограничения ЧР. В качестве объектов исследований нами использовались пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ), поликарбоната (ПК) и полипропилена (ПП) промышленного производства толщиной 3–4 мкм, на которые термическим напылением в вакууме наносились алюминиевые электроды. В результате в образцах отсутствовали зазоры электрод–полимер, в которых могли бы возникнуть ЧР. Все испытания проводились в среде конденсаторного масла, что исключало возможность появления краевых разрядов. Опыты проводились при комнатной температуре. Отметим также, что каждая точка на рис. 2 и 3 представляет собой среднюю величину, рассчитанную на основании 10 испытаний.

На рис. 2 представлены зависимости  $\lg \tau(E)$  для образцов ПК (линия 1), ПЭТФ (линия 2) и ПП (линия 3). Все они близки к линейным. Зависимости  $\lg \tau(E)$  для ПЭТФ и ПП изучались ранее в работе [8]. Проведение повторных измерений в нашей работе обусловлено необходимостью сопоставления данных о характере зависимости  $\tau(E)$  и  $E_b(\dot{E})$  для одних и тех же образцов в одинаковых условиях испытаний. Зависимости  $E_b(\lg \dot{E})$  представлены на рис. 3. Для ПК (линия 1) и ПЭТФ (линия 2) они линейны во всем рассматриваемом диапазоне изменения  $\dot{E}$ . Зависимость  $E_b(\lg \dot{E})$  ПП (кривая 3) является ломаной,

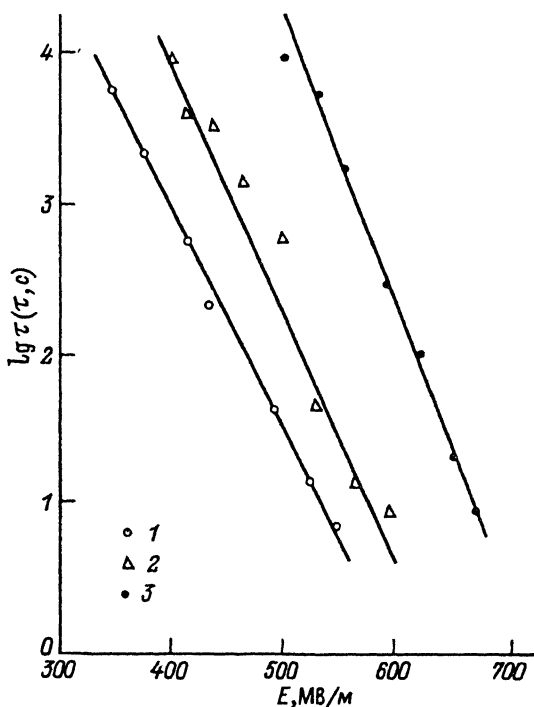


Рис. 2. Зависимость долговечности от средней напряженности поля.

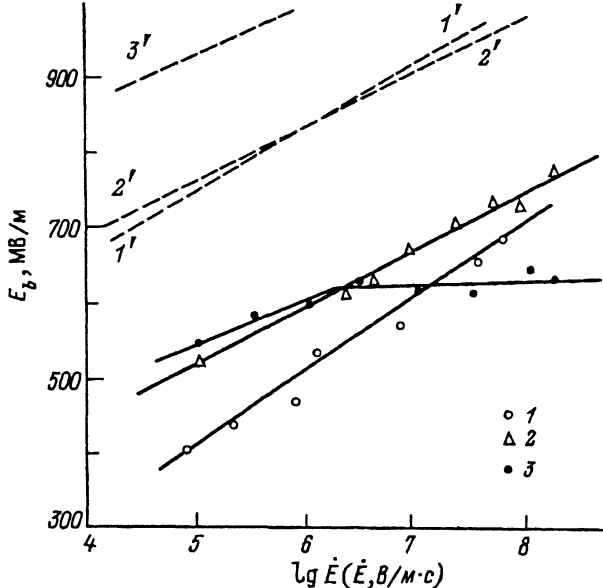


Рис. 3. Зависимость пробивной напряженности от скорости возрастания средней напряженности поля.

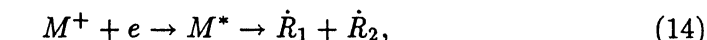
состоящей из двух линейных участков. Угловые коэффициенты и начальные ординаты всех линейных участков для двух режимов испытаний представлены в таблице.

Видно, что условие (12) выполняется для ПК и ПЭТФ при всех значениях  $\dot{E}$ , но для ПП оно справедливо лишь при  $E < 1$  МВ/м.с. В свете изложенного выше излом на зависимости  $E_b(\lg \dot{E})$  для ПП может быть связан с переходом от второй к третьей области изменения  $E_i[E(t)]$ . Обращает на себя внимание то, что на прямой  $\lg \tau(E)$  для ПП излом вблизи  $E = 600$  МВ/м отсутствует. Прежде чем обсуждать возможную причину этого несоответствия, отметим одно важное обстоятельство. Используя значения параметров корреляционных прямых  $\lg \tau(E)$  этих полимеров, с помощью соотношений (12) и (13) рассчитаем зависимости  $E_b(\lg \dot{E})$  и сравним их с наблюдаемыми экспериментально. Результаты расчетов представлены на рис. 3 штриховыми линиями 1'–3' соответственно для ПК, ПЭТФ и ПП. Видно, что они оказываются смещенными по оси ординат вверх относительно экспериментальных, т. е. расчетные значения  $E_b$  существенно превышают определенные экспериментально. Близкий к параллельному сдвиг рас-

Образец	$\lg \tau(E)$		$E_b[\lg(\dot{E})]$	
	$a$ , м/МВ	$b$	$a$	$b$ , МВ/м
ПК	0.014	8.7	98.5	-81.7
ПЭТФ	0.017	10.9	80.9	102.6
ПП	0.018	13.1	Первый участок 53.6	278
			Второй участок 11.3	541

четных прямых свидетельствует о том, что величины  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  и  $q$  изменяются незначительно при изменении  $\tau$  или  $E_b$ . Следовательно, можно полагать, что наблюдаемые различия не связаны с трансформацией зависимости  $E_l(E)$  при изменении режима испытаний, а определяются иными причинами. Эти различия можно объяснить, предположив, что при линейном подъеме напряжения появляется дополнительный фактор, ускоряющий электрическое разрушение полимеров, начинающееся с распада макромолекул.

По нашему мнению, им может являться процесс рекомбинации зарядов, появляющихся в полимере вследствие ионизации и инжекции молекул в сильном электрическом поле. При рекомбинации зарядов в конденсированных органических соединениях выделяется энергия 4.5–7.5 эВ [9]. Предположение о влиянии рекомбинации зарядов, сопровождающейся выделением энергии, на электрическое разрушение полимеров высказывалось и ранее [10]. О протекании рекомбинации свидетельствует наблюдение электролюминесценции (ЭЛ) полимеров. Не исключено, что резкое снижение долговечности в переменном электрическом поле в условиях ограничения ЧР, наблюдавшееся в [5], связано именно с дополнительным выделением энергии в полимере вследствие рекомбинации электронов с катион-радикалами. В постоянном электрическом поле ЭЛ полимеров чрезвычайно слаба или вовсе отсутствует при комнатной температуре [4,11]. В то же время в режиме возрастания напряжения (даже если скорость его невысока и составляет для пленок микронных толщин около 1 В/с) ЭЛ надежно регистрируется [4], что свидетельствует о достаточно высокой интенсивности рекомбинации в этих условиях. Квантовый выход рекомбинационного свечения в полимерах при комнатной температуре составляет около  $10^{-5}$  [12], так что энергия рекомбинации расходуется в основном на возбуждении макромолекул. Поэтому при рекомбинации зарядов (электронов и дырок) происходит распад макромолекул по схеме [13,14]



где  $M^+$  — макроион, образовавшийся в результате полевой ионизации макромолекулы;  $e$  — электрон;  $M^*$  — возбужденная макромолекула;  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_2$  — свободные радикалы, образовавшиеся в результате диссоциации связи в возбужденной макромолекуле.

Распад химических связей с вероятностью, близкой к единице, происходит из триплетных возбужденных состояний (триплетные и синглетные состояния возникают в соотношении 1:3). По данным [4] при линейном подъеме напряжения интенсивность ЭЛ полимеров  $I \simeq 10 \text{ с}^{-1}$  при эффективности регистрарции  $10^{-2}$ . Следовательно, в локальном объеме с повышенной напряженностью поля скорость рекомбинационного распада макроионов  $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Диаметр канала пробоя составляет около  $10^{-3} \text{ см}$  [15], но на начальной стадии разрушения линейные размеры области, в которой интенсивно протекают процессы разрыва макромолекул, по всей видимости, несколько меньше. Поэтому можно принять, что светящийся объем равен примерно  $10^{-10} \text{ см}^{-3}$ . Ясно, что в этой небольшой области необходимо учитывать наряду с термоактивационным и рекомбинационный распад макроионов. Ранее было пока-



зано [6,7], что электрическая долговечность при умеренных температурах  $\tau \sim 1/k_2$ , где  $k_2$  — константа скорости распада макроионов, образовавшихся в результате ионизации макромолекул. Очевидно, что в рассматриваемом случае  $k_2 = k_i + k_r$ , если  $k_i$  — константа скорости термофлуктуационного распада связей в макроионах;  $k_r$  — константа скорости рекомбинационного распада, описываемого схемой (14). Будем считать, что  $k_r$  слабо зависит от напряженности поля. Это допустимо при  $E > 100$  МВ/м [16]. Тогда из (9) с учетом (14) будем иметь

$$\int_{t_1}^{t_b} \frac{dt}{\tau[E(t)]} = \alpha, \quad (15)$$

где  $\tau[E(t)]$  — определяется выражениями (2) и (7), (8):  $\alpha = 1 - \int_{t_1}^{t_b} k_r dt$ , причем  $\alpha < 1$ .

Формально учет постоянной  $\alpha$  при выводе зависимости  $E_b(\dot{E})$  приведет к уменьшению величин  $B_1$  и  $B_2$  в формулах (10) и (13) и, следовательно, к смещению прямых  $E_b(\lg \dot{E})$  вниз по оси ординат относительно расчетных, полученных с использованием соотношений (12) и (13).

Таким образом все известные в настоящее время данные об особенностях кинетики электрического разрушения полимеров находят разумное объяснение на основании представлений о локальных перенапряжениях электрического поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 95-03-08144.

#### Список литературы

- [1] Керимов М.К., Сулейманов Б.А., Мансимов С., Гезалов Х.Б. // Высокомолекулярные соед. 1985. Т. 27(А). № 7. С. 1549–1550.
- [2] Бережанский В.Б., Быков В.М., Городов В.В. и др. // Высокомолекулярные соед. 1989. Т. 31(В). № 4. С. 275–281.
- [3] Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 2. С. 66–71.
- [4] Сударь Н.Т. Канд. дис. Л., 1989. 201 с.
- [5] Бережанский В.Б., Быков В.М., Городов В.В. и др. // Высокомолекулярные соед. 1986. Т. 28(А). № 10. С. 2363–2369.
- [6] Жуков С.В., Закревский В.А., Кабин С.П., Сударь Н.Т. // Изв. вузов. Физика. 1988. № 4. С. 86–90.
- [7] Закревский В.А., Слуцкер А.И. // Высокомолекулярные соед. 1984. Т. 26(А). № 6. С. 1201–1206.
- [8] Бережанский В.Б., Городов В.В., Закревский В.А., Рудь В.И. // Электротехника. 1990. № 7. С. 27–30.
- [9] Алфимов М.В. // ХВЭ. 1972. Т. 6. № 1. С. 3–7.
- [10] Lebey T., Laurent C. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 1. P. 275–282.
- [11] Kitani I., Hirano T., Prii K. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. Vol. 26. N 4. P. 639–640.
- [12] Мисров С. Канд. дис. Ленинград; Душанбе, 1974. 185 с.
- [13] Астазов Е.Ю., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. // ХВЭ. 1993. Т. 27. № 5. С. 29–34.
- [14] Астазов Е.Ю. Автореф. канд. дис. М., 1988.
- [15] Lui D., Kao K.C. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 2. P. 2489–2496.
- [16] Сичкарь В.П., Тютнев А.П. // Обзоры по отдельным отраслям хим. пром. 1976. Вып. 7(97). С. 3–52.