

Электрическое разрушение тонких полимерных пленок

© В.А. Закревский, Н.Т. Сударь*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V. Zakrevsky@mail.ioffe.ru

Рассмотрены данные об электрической прочности тонких полимерных пленок. Сделан вывод о невозможности использования представлений об электронных лавинах для описания пробоя тонких пленок. Предложено рассматривать электрическое разрушение как следствие резкого локального усиления поля, вызванного эволюцией объемного заряда, инжектированного в полимер из электродов. Показано, что долговечность полимерных пленок экспоненциально зависит от напряженности электрического поля.

Органические соединения и в том числе полимеры широко используются в технике в качестве диэлектрических или транспортных слоев. При этом тонкие пленки этих материалов (~ 100 nm) в современных устройствах испытывают воздействие сильных электрических полей ($\sim 10^6$ V/cm). Поэтому проблема электрической прочности и работоспособности тонких полимерных пленок в сильных полях привлекает большое внимание.

Изучение электропрочностных свойств тонких полимерных пленок было начато в работе [1], в которой получены данные об импульсной прочности пленок полистирола (ПС) толщиной $(0.3-3.0) \cdot 100$ nm. Установлено, что пробивная напряженность поля F_b равна примерно $5 \cdot 10^6$ V/cm. В дальнейшем были изучены закономерности пробоя тонких (толщиной $d = 40-780$ nm) пленок целого ряда полимеров (полиэтилена, полипропилена, политетрафторэтилена, полиимида, производных полифинилвинилена, полиоктаметилтрисилоксана) [2-10]. В переменном поле исследовались свойства поливинилкарбозола и полиимида ($d = 200-400$ nm) [11,12]. Основные измерения в работах [2-12] были выполнены при комнатной температуре в режиме подъема напряжения с постоянной скоростью. Полученные в них данные показывают, что пробой тонких пленок полимеров различных типов происходит в полях с напряженностью $(2-6) \cdot 10^6$ V/cm. Эта величина практически не отличается от напряженности полей, в которых в условиях ограничения частичных разрядов (ЧР) пробиваются более толстые пленки полимеров [13-15].

Установлено также, что пробивная напряженность поля F_b растет с увеличением скорости подъема напряжения [2,3,6,10]. Наблюдавшееся влияние скорости подъема напряжения на F_b представляется весьма важным фактом, поскольку в соответствии с данными работ [13,15] его можно рассматривать как указание на то, что электрическое разрушение тонких полимерных пленок является процессом накопления поврежденных (изменений), заканчивающимся собственно пробоем. Скорость этого процесса экспоненциально зависит от напряженности электрического поля. Этот вывод находится в согласии с наблюдавшейся в работе [10] экспоненциальной зависимостью электрической долговечности от средней напряженности поля F ($F = U/d$,

где U — напряжение, приложенное к пленке). Под электрической долговечностью τ понимается время жизни полимерного образца в электрическом поле, т.е. время от момента приложения постоянного по величине напряжения до пробоя образца. Величина, обратная долговечности, $1/\tau$, характеризует скорость процесса подготовки пробоя. Последняя стадия электрического разрушения полимера — собственно пробой — развивается за время $10^{-8}-10^{-7}$ s [2,3].

В заключение краткого обзора литературных данных остановимся еще на двух важных результатах, полученных к настоящему времени. Установлено, что величина пробивной напряженности зависит от материала электродов. Величина F_b растет с увеличением работы выхода катода [3,10]. Этот факт свидетельствует о том, что инжекционные процессы играют важную роль в разрушении полимеров в электрическом поле. Наконец, необходимо отметить, что в работе [4] пленки полипропилена испытывались в высоком вакууме, т.е. в условиях, когда возникновение газовых разрядов исключено. Тот факт, что электрическая прочность пленок в этом случае не превышает прочность пленок полимеров, испытанных на воздухе, указывает на отсутствие разрядных явлений при изучении свойств тонких пленок в атмосферных условиях. Этот вывод не является неожиданным, поскольку, как известно, газовые промежутки, меньше $1 \mu\text{m}$, в полях с напряженностью $\sim 10^6$ V/cm не пробиваются [16]. Поэтому при анализе данных, полученных при изучении электропрочностных свойств тонких ($d < 1 \mu\text{m}$) пленок, воздействие газовых разрядов на пленки можно не учитывать даже тогда, когда в экспериментах не предусматривались специальные меры по подавлению ЧР.

Приведенные выше данные необходимо учитывать при разработке механизма пробоя тонких пленок полимеров. Этот механизм обсуждался в работах [6-8]. Авторы этих работ опираются на представления Као о разрушении полимеров в электрическом поле, изложенные в работе [17]. В [17] предложен механизм разрыва макромолекул в электрическом поле, в основе которого лежит предположение об образовании горячих электронов, способных инициировать разрыв химических связей. Автор [17] рассмотрел многостадийный процесс,

включающий инжекцию электронов из катода в полимер, захват инжектированных электронов на ловушки, сопровождающийся освобождением в каждом акте энергии, примерно равной глубине ловушки, передачу этой энергии другому электрону, т. е. возникновение горячих электронов, взаимодействие последних с макромолекулами, разрыв макромолекул на свободные радикалы, захват потерявших энергию электронов ловушками и т. д.

К сожалению, свои рассуждения автор не подкрепил какими-либо количественными данными о скоростях отдельных стадий такой энергетической цепной реакции (и о скорости процесса в целом). Не рассмотрена вероятность передачи всей освобождаемой при захвате электрона ловушкой энергии другому электрону, не оценена вероятность рассеяния этой энергии по колебательным степеням свободы макромолекул без передачи электрону, не рассмотрены механизм передачи энергии электрону и зависимость вероятности передачи энергии от расстояния между ловушкой и электроном, не обсуждены вероятность разрыва связей при воздействии на них сравнительно низкоэнергетических электронов и возможность протекания энергетических цепных реакций в полимерах. Цепные реакции в полимерах протекают по свободнорадикальным механизмам.

По мнению авторов [7,17], в областях с пониженной плотностью, образующихся вследствие деструкции макромолекул, увеличивается длина свободного пробега электронов. В результате создаются условия для ударной ионизации молекул, что в свою очередь вызывает резкое возрастание тока. Выделяющееся при этом тепло инициирует разрушение полимера и образование канала пробоя. Заметное понижение плотности может происходить только в результате массопереноса (перемещение макромолекул). Эта проблема в указанных работах не рассматривается, так что остается неясным, насколько вероятен в твердых полимерах процесс понижения плотности за счет перемещения целых молекул.

Есть еще ряд обстоятельств, на которые следует обратить внимание. Во-первых, образование разрыхленной области (области с пониженной плотностью, в пределе — полости) около электрода приведет к повышению барьера на величину, определяемую положением уровня проводимости материала, прилегающего к катоду, и, следовательно, снижению интенсивности инжекции. Во-вторых, в тонких пленках нельзя ожидать большого (лавинного) усиления тока за счет ударной ионизации макромолекул по той же причине, по которой затруднен пробой коротких газовых промежутков. При толщине пленки $d = 100 \text{ nm}$ для создания поля с напряженностью $\sim 10^6 \text{ V/cm}$ достаточно напряжения $\sim 10 \text{ V}$. Очевидно, что в этих условиях многоступенчатый процесс умножения числа электронов (усиления тока) не реализуется, поскольку энергия ионизации молекул сравнима с величиной 10 eV . Наконец, необходимо учитывать, что образование области с пониженной плотностью может произойти лишь за вполне определенное время. Следовательно, в течение некоторого времени должно наблюдаться и усиление тока. Экспериментально

такого постепенного усиления тока не наблюдается. В режиме подъема напряжения с постоянной скоростью для пленок ПЭ [7] и ПИ [8] происходит уменьшение скорости прироста тока со временем, а катастрофическое нарастание тока (пробой) происходит за время $\sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ s}$ [2,3,18].

Таким образом, следует признать, что механизм пробоя тонких полимерных пленок к настоящему времени не установлен. Поэтому рассмотрение этого механизма является основной целью нашей работы. Предварительно остановимся еще на некоторых данных, на которые наряду с приведенным выше литературными данными мы будем опираться при построении картины электрического разрушения полимеров.

В работах [6–8] подчеркивается, что в полимерных диэлектриках имеет место шнурование тока. Инжекционный ток протекает по нитевидным каналам малого сечения. Такая ситуация характерна не только для полимеров, но и для кристаллических диэлектриков [19]. В этих областях образуются проводящие каналы пробоя. При пробое из-за выделения тепла происходит карбонизация стенок канала пробоя [20]. Диаметр каналов пробоя равняется $\sim 10 \mu\text{m}$ [6]. Следовательно, величину 10^{-6} cm^2 можно рассматривать как верхнюю границу площади сечения тонких нитевидных каналов, по которым протекает ток в полимерных пленках.

Одной из причин возникновения таких каналов является неоднородность поверхности электродов, а именно наличие на ней выступов, вызывающих усиление поля.

Известен ряд работ, в которых оценивалась напряженность неоднородных электрических полей в различных двухэлектродных системах. В системе электродов игла–плоскость усиление поля q (по сравнению со средним) может быть весьма значительным. Вместе с тем коэффициент усиления сильно зависит от формы иглы [21,22].

Более интересной представляется задача о напряженности локальных полей в системе плоских электродов, имеющих выступы на своей поверхности. Часто коэффициент усиления поля $q = F_{\text{loc}}/F$ на вершине выступа принимается приближенно равным отношению h/r , где h — высота выступа, а r — его радиус. Для цилиндрического вытупа с вершиной в виде полусферы получено более строгое выражение: $q = 1.2(h/r + 2.15)^{0.9}$ [23]. Ранее принималось, что в этих условиях $q = h/r + 2$ [24]. Взаимное влияние близко расположенных шероховатостей на локальное поле можно учесть с помощью формулы $q_1 = q[1 - \exp(-2.32s/h)]$, где s — расстояние между выступами [23].

Неоднородное поле при наличии на одном из плоских и параллельных друг другу электродов полуэллипсоидального выступа рассматривалась в работах [24,25]. В работе [24] получено простое выражение для описания изменения поля на оси эллипсоида по мере удаления от его вершины

$$q(\Delta x) = \frac{\beta}{1 + 2\frac{\Delta x}{r}} \cdot \frac{h}{r} + 1, \quad (1)$$

где Δx — расстояние от вершины выступа. При $\Delta x = 0$, т. е. на вершине выступа, $q = 1 + \beta h/r$. Здесь

$\beta = [\text{arth}(c/h) - c/h]^{-1}$, где c — половина расстояния между фокусами эллипса ($r = (h^2 - c^2)/h$). При не слишком больших значениях отношения h/r значение $\beta \approx 1$ и $q \approx 1 + h/r$.

Необходимо отметить, что при уменьшении расстояния между электродами коэффициент усиления поля возрастает. Это обстоятельство необходимо учитывать при рассмотрении свойств тонких пленок. Однако, как показали расчеты, выполненные в [26], при $d/h = 2$ (d — расстояние между плоскими электродами) увеличение коэффициента усиления поля по сравнению со случаем, когда $d/h \gg 1$, не превышает 10%.

Таким образом, локальная напряженность поля может в несколько раз превышать среднюю напряженность. Поскольку средняя пробивная напряженность поля, как отмечалось выше, равняется $(2-6) \cdot 10^6$ В/см, можно считать, что напряженность поля в микрообластях, в которых протекают процессы, подготавливающие пробой полимерного диэлектрика, в начальный момент времени после приложения напряжения составляет примерно 10^7 В/см. В столь сильных полях возникает интенсивная инжекция носителей заряда из электродов в диэлектрик. Из-за захвата их глубокими ловушками в полимерном диэлектрике накапливается объемный заряд (ОЗ). Образование ОЗ снижает напряженность электрического поля у электродов, что в свою очередь ведет к резкому снижению инжекционных токов. Низкий уровень токов утечки в сильных полях из-за ограничения инжекции носителей ОЗ является тем свойством, которое отличает полимерные диэлектрики от полимерных материалов с хорошими транспортными свойствами, используемых в микро- и оптоэлектронике (например, для создания светодиодов — LEDs). Такие полимеры обладают свойствами полупроводников в достаточно сильных полях, когда носители инжектируются из электродов (концентрация собственных носителей очень мала). Малые величины токов в достаточно сильных полях в таких полимерах, как ПЭ, ПП, ПС, ПЭТФ и др., используемых в качестве изоляторов, обусловлен высокой концентрацией глубоких ловушек и образованием ОЗ.

На основании всех приведенных выше данных можно сделать вывод о том, что при обсуждении возможного механизма пробоя тонких полимерных пленок необходимо принимать во внимание следующие обстоятельства: действующее в диэлектрике поле является результатом сложения внешнего поля, определяемого величиной приложенного к образцу напряжения, и поля ОЗ; пробой — локальное явление, развивающееся в месте усиления электрического поля; усиление тока, вызывающее локальное разрушение полимера, является следствием эволюции ОЗ, инициирующей локальное усиление напряженности электрического поля; мощный всплеск тока, приводящий к образованию в полимерной пленке канала пробоя, является последней стадией электрического разрушения полимера. Подготовительная стадия может занимать длительное время. Скорость процесса накопления изменений в полимере, заканчивающегося

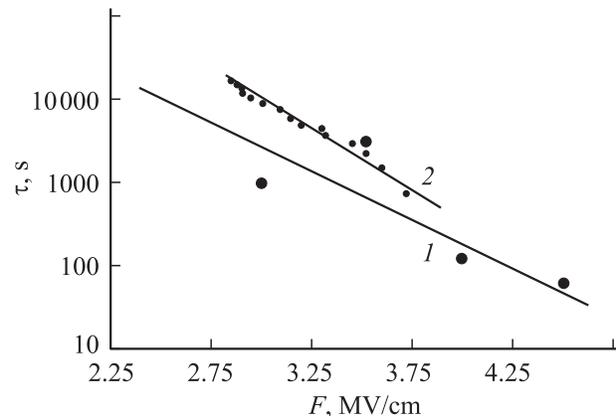


Рис. 1. Зависимость электрической долговечности полимерных пленок от напряженности электрического поля. 1 — пленка ПС, 2 — пленка ПИ.

собственно пробоем, можно характеризовать величиной, обратной долговечности полимерного образца.

На рис. 1 в полулогарифмических координатах показаны, измеренная нами ранее [11] зависимость $\tau(F)$ для пленки ПС (прямая 1) и аналогичная зависимость для пленки ПИ, построенная по данным работы [9] (прямая 2). Видно, что для обоих полимеров $\tau \sim \exp(-\alpha F)$.

Как уже отмечалось, время формирования канала пробоя составляет 10^{-8} – 10^{-7} с. Считается, что разрушение полимера (образование полого канала с проводящими стенками в результате испарения полимера и образования сажи) происходит вследствие выделения джоулева тепла и разогрева материала до высоких температур при резком возрастании тока. Карбонизация полимера (сажеобразование) происходит при температуре 1800 К [27]. При этой температуре за время $5 \cdot 10^{-8}$ с (будем считать, что таково время развития пробоя) в выделенном объеме разрывается 2/3 химических связей с энергией ~ 2 эВ. Для разогрева полимера до этой температуры в адиабатическом процессе, т.е. без учета взаимодействия с окружающей средой, необходимо затратить примерно 3 кДж/см^3 (удельная теплоемкость полимера принята равной $2 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$), что соответствует удельной мощности тепловыделения во время пробоя $6 \cdot 10^4 \text{ МВт/см}^3$. Эта величина в поле 10^7 В/см соответствует плотности тока $6 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$. Однако даже таких значений тока, по-видимому, недостаточно для быстрого разрушения полимера, поскольку в реальных условиях необходимо учитывать отток тепла от разогреваемого током канала даже при времени $\sim 10^{-8}$ с. На это прямо указывают результаты работы [28], в которой в условиях ограничения тока наблюдался так называемый неразрушающий пробой (NDB) полимеров — последовательные всплески тока при повышении напряжения в системе шар–плоскость. Длительность импульсов тока составляла несколько десятков наносекунд, а плотность тока, по оценкам авторов [28], была $3 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$. Пленки ПЭТФ и ПС выдерживали без разрушения десятки импульсов тока указанной плотности.

Оценим плотности токов, которые необходимы для разрушения канала пробоя в предположении, что удельная мощность тепловыделения P в нем определяется соотношением $P = jF$ и не зависит от времени. Представим образец пленки в виде диска радиуса R и толщиной d с расположенным на его оси токопроводящим каналом радиуса δ (примем $\delta = 5 \mu\text{m}$). Будем полагать, что отток тепла из образца пленки происходит вследствие свободноконвективного теплообмена с окружающей средой (коэффициент конвективного теплообмена с окружающей средой $\alpha_T \approx 3 \text{ W/s} \cdot \text{m}^2$ [29]).

Для оценки температуры разогрева канала с учетом оттока тепла в окружающую среду воспользуемся решением классического уравнения теплопроводности — задачи о температурном поле цилиндра конечных размеров с постоянным внутренним источником тепловыделения [30]. Применительно к нашей модели это решение имеет вид

$$T(r, z, t) = T_0 + \frac{4d^2 P \delta}{\lambda R} \sum_{m=1}^{\infty} c_m \varphi_m(z) \times \left[\sin p_m - \frac{\text{Bi}}{p_m} (\cos p_m - 1) \right] \sum_{n=1}^{\infty} c_n \frac{J_1(\mu_n \frac{\delta}{R}) J_0(\mu_n \frac{r}{R})}{\mu_n J_0^2(\mu_n \frac{\delta}{R})} \times \frac{\left\{ 1 - \exp \left[- \left(p_m^2 \frac{R^2}{d^2} + \mu_n^2 \right) \frac{\alpha_T}{R^2} t \right] \right\}}{\left(p_m^2 \frac{R^2}{d^2} + \mu_n^2 \right)}, \quad (2)$$

где T_0 — температура образца, в начальный момент времени равная температуре окружающей среды ($T(r, z, 0) = T_0$), λ и α_T — соответственно коэффициенты теплопроводности и температуропроводности полимерного диэлектрика, p_m и μ_n являются положительными корнями следующих трансцендентных уравнений:

$$\text{ctg}(p_m) = \frac{p_m^2 - \text{Bi}^2}{2p_m \text{Bi}} \text{ и } \frac{J_0(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} = \frac{\mu_n}{\text{Bi}_r};$$

$$\text{Bi}_r = \frac{\alpha_T R}{\lambda}, \quad \text{Bi} = \frac{\alpha_T d}{\lambda},$$

$$c_m = \left[(p_m^2 + \text{Bi}^2) \left(1 + \frac{\text{Bi}}{p_m^2 + \text{Bi}^2} \right) + \text{Bi} \right]^{-1},$$

$$c_n = \frac{\mu_n^2}{\mu_n^2 + \text{Bi}_r},$$

$$\varphi_m(z) = p_m \cos\left(p_m \frac{z}{d}\right) + \text{Bi} \sin\left(p_m \frac{z}{d}\right).$$

Следует отметить, что для анализа быстротекающих и высокоинтенсивных процессов следует применять не классическое, а гиперболическое уравнение теплопроводности [31], учитывающее конечную скорость распространения тепла. Однако решение его наталкивается на существенные математические трудности. Полагаем, что для оценки температуры разогрева канала можно воспользоваться решением (2), но расчеты проводить пошагово, разбив все время разогрева на ряд интервалов

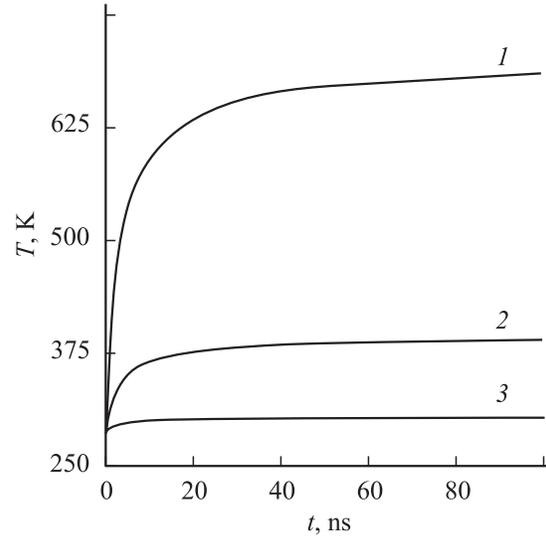


Рис. 2. Зависимость температуры проводящего канала в пленках различной толщины от времени разогрева при $P = 10^5 \text{ MW/cm}^3$. 1 — $6 \mu\text{m}$, 2 — $3 \mu\text{m}$, 3 — $1 \mu\text{m}$.

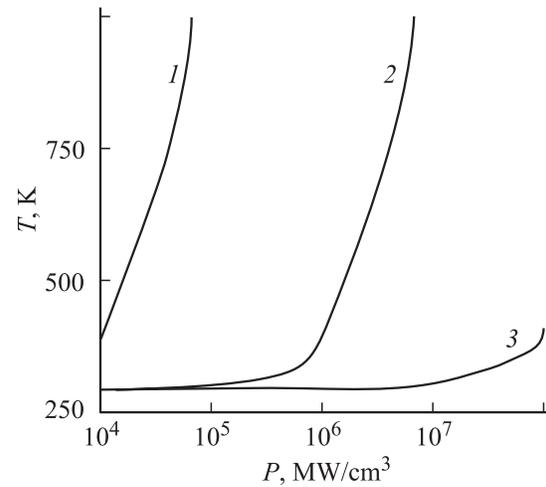


Рис. 3. Зависимость температуры проводящего канала в пленках различной толщины от удельной мощности тепловыделения при времени разогрева 80 ns. 1 — $10 \mu\text{m}$, 2 — $1 \mu\text{m}$, 3 — $0.1 \mu\text{m}$.

(шагов). На каждом временном шаге необходимо решать уравнение (2), задавая начальную температуру канала T_0 , являющуюся результатом расчета температуры канала на предыдущем шаге, и ограничивать размеры образца областью эффективного радиуса R , в которую успело (к данному моменту времени t) распространиться тепло. На первом временном шаге ($t = 0$) принималось: $R = \delta$ и $T_0 = 293 \text{ K}$. Временной шаг был выбран равным 1 ns. Приняв скорость распространения тепла равной скорости звука в полимере ($\sim 1500 \text{ m/s}$), получим, что за 1 ns эффективный радиус образца должен увеличиваться на $1.5 \mu\text{m}$.

На рис. 2 представлены результаты расчета разогрева канала в пленках толщиной 6, 3 и $1 \mu\text{m}$ (кривые 1, 2 и 3

соответственно) при удельной мощности тепловыделения 10^5 MW/cm^3 . Видно, что пленки тоньше $3 \mu\text{m}$ в течение $\sim 100 \text{ ns}$ при данной мощности тепловыделения не должны разогреваться до высоких температур. На рис. 3 представлены данные о температуре канала в пленках толщиной 10, 1 и $0.1 \mu\text{m}$ (кривые 1, 2 и 3 соответственно) при разогреве их в течение 80 ns источниками тепла с различной мощностью тепловыделения. Видно, что в пленках субмикронной толщины заметный разогрев канала за указанное время возможен только при интенсивностях тепловыделения, больших 10^8 MW/cm^3 .

Проведенные оценки показывают, что разрушение полимерной пленки (образование канала пробоя) обусловлено протеканием в течение короткого времени токов очень большой плотности ($\sim 10^7 \text{ A/cm}^2$). Такие токи сопоставимы с предельными плотностями токов автоэмиссионных эмиттеров, работающих в вакууме в полях 10^7 V/cm [32]. Очевидно, что высокая плотность инжекционных токов в структуре металл–полимер–металл может наблюдаться только тогда, когда напряженность полей около металлических электродов близка к этой величине. Естественно полагать, что возникновение сильных локальных полей в предпробивном состоянии обусловлено достаточно длительной перестройкой ОЗ в полимерах, формированием и прорастанием в них нитевидных каналов с высокой плотностью ОЗ. Тогда механизм электрического разрушения полимерных пленок (развитие процесса, подготавливающего образование проводящего канала, и собственно пробоя полимера из-за протекания тока высокой плотности) на качественном уровне можно представить следующим образом.

Примем для определенности, что условия для инжекции электронов в полимер более благоприятны, чем для инжекции дырок из анода, например, из-за того, что барьер, сквозь который туннелируют электроны из металла в полимер ниже, чем барьер, сквозь который электроны туннелируют в металл. Тогда при включении напряжения начинается инжекция электронов в полимер. Туннелирование происходит не со всей поверх-

ности катода, а лишь с отдельных расположенных на нем микроострий, на которых величина напряженности электрического поля превосходит среднее значение. Электроны захватываются ловушками. Образующийся отрицательный ОЗ (ООЗ) понижает напряженность поля у вершины микроострий на катоде, в результате чего достаточно быстро, за время $10^{-6} - 10^{-5} \text{ s}$ [33], происходит уменьшение инжекционного тока. При плотности ООЗ $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ поле ООЗ будет сравнимо с полем катода (в отсутствие ООЗ), и инжекционный ток станет очень малым.

По мере прорастания ООЗ в сторону анода напряженность поля у анода будет возрастать. Скорость этого процесса зависит от скорости освобождения электронов из ловушек и плотности инжекционного тока.

Оценим возможное усиление поля на аноде при приближении к нему ООЗ. Будем полагать, что плотность ООЗ такова, что

$$n(x) = \begin{cases} n, & 0 \leq x \leq x_b \\ 0, & x \geq x_b, \end{cases} \quad (3)$$

где x_b — граница прорастания ООЗ (шнура). Воспользуемся простейшей моделью плоского конденсатора (это уместно для тонких пленок), у которого расстояние между электродами d соответствует толщине пленки. Решая уравнение Пуассона для поля $F(x)$ и заряда $n(x)$ и учитывая, что $\int_0^d F(x) dx = U$, получим, что напряженность поля у анода $F(d)$ в зависимости от глубины прорастания x_b определяется соотношением

$$F(d) = F + \frac{en}{2\epsilon\epsilon_0} \frac{x_b^2}{d}, \quad (4)$$

где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, ϵ — диэлектрическая проницаемость полимера.

На рис. 4 представлена кривая $\Delta F/F = [F(d) - F]/F$, характеризующая относительное усиление напряженности поля у анода, в зависимости от глубины прорастания ООЗ. Оценки проводились для $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при $\epsilon = 2.5$ и $d = 0.1 \mu\text{m}$. Видно, что заметное усиление поля (более 10%) возникает, когда $x_b \approx 40 \text{ nm}$. Отметим, что при увеличении напряженности поля у электрода на 10% ток инжекции, как показывают оценки по формуле Фаулера–Нордгейма для реальных барьеров, возрастает в ~ 10 раз при высоте барьера 2–2.5 eV.

Вследствие прорастания ООЗ к аноду поле у анода достигнет такой величины, когда возникает инжекция дырок в полимер. Сформируется облако положительного объемного заряда, которое начнет двигаться в сторону катода, усиливая поле у этого электрода, что в свою очередь приведет к усилению интенсивности инжекции электронов и т.д. Таким образом, можно говорить о наличии положительной обратной связи, что является необходимым условием резкого усиления тока, приводящего к разрушению полимера. Поскольку инжекционные (туннельные) токи экспоненциально зависят от напряженности поля на границе электрод–полимер, даже

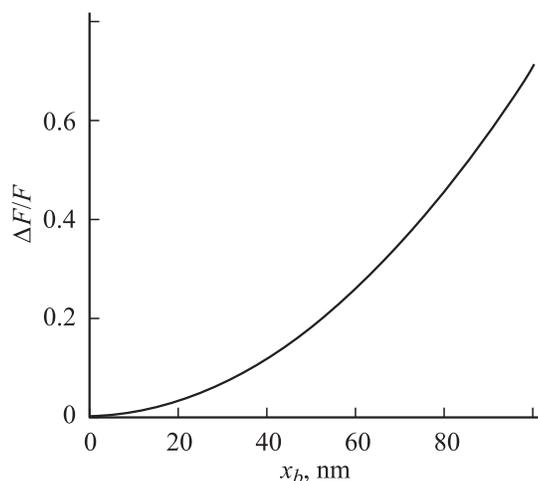


Рис. 4. Относительное усиление поля в зависимости от глубины прорастания ООЗ.

небольшое увеличение напряженности поля у катода приводит к существенному возрастанию плотности инжекционного тока. Это обстоятельство и обуславливает при наличии указанной выше положительной обратной связи наблюдающееся на опыте резкое возрастание тока, приводящее к пробое полимера. Электронно-дырочная рекомбинация способствует ускорению пробоя как вследствие компенсации ОЗ, так и за счет выделения энергии.

По нашему мнению, время жизни полимерной пленки в электрическом поле определяется наиболее длительной стадией рассмотренного процесса — стадией перестройки ОЗ. Отсюда $\tau \approx Q/j$, где Q — перемещаемый заряд ($Q \sim 10^{-6}$ С), j — ток, ограниченный ОЗ в материале с ловушками: $j \approx \epsilon \mu \Theta U^2/d^3$ [19], μ — подвижность носителей, $\Theta = n_0/n_t$, n_0 — концентрация свободных носителей, n_t — концентрация носителей, захваченных на ловушки. $\Theta = q \cdot \exp(E_t/kT)$, где E_t — глубина ловушек, q — безразмерный коэффициент, зависящий от концентрации ловушек, k — постоянная Больцмана, T — температура. В электрическом поле глубина нейтральных ловушек уменьшается на величину $\Delta E = aeF$, где e — заряд электрона, a — ширина ловушки (при напряженности электрического поля $F = 5 \cdot 10^6$ В/см, $a = 0.5$ нм, $\Delta E = 0.25$ эВ). Следовательно, долговечность τ должна экспоненциально зависеть от температуры и напряженности электрического поля, т.е.

$$\tau \sim \exp[(E_t - aeF)/kT]. \quad (5)$$

Зависимости $\tau(F)$, как отмечалось ранее, изучались в работах [6,10] для ПЭ и ПС. Получено, что $\tau \sim \exp(-aF)$. Положив $\alpha = a/kT$, из этих данных можно оценить величину a . Оказалось, что для ПЭ $a = 0.9$ нм, а для ПС 0.7 нм. Такие величины представляются физически вполне оправданными.

Таким образом, предлагаемая схема разрушения тонких полимерных пленок в электрическом поле основывается на следующих положениях.

1) Использование представлений о лавинном усилении тока за счет ионизационных процессов в случае тонких пленок невозможно из априорных соображений, поскольку величина приложенного к пленкам напряжения сопоставима с потенциалом ионизации молекул.

2) Локальное усиление поля в небольших объемах полимера, вызывающее его пробой, обусловлено эволюцией ОЗ.

3) Необходимое условие для развития пробивных явлений — наличие положительной обратной связи — выполняется вследствие резкой зависимости интенсивности биполярной инжекции от напряженности поля.

Дальнейшее развитие и уточнение изложенных представлений об электрическом разрушении полимеров возможно, в частности, путем использования представлений о распределении ловушек по энергиям для описания транспорта носителей в этих материалах и количественного описания всех стадий этого процесса с учетом рекомбинации зарядов и ионизации макромолекул в сильных электрических полях.

Список литературы

- [1] K.W. Plessner. Proc. Phys. Soc. **60**, 3, 243 (1948).
- [2] P.P. Budenstein, P.J. Hayes, J.L. Smith, W.B. Smith. J. Vac. Sci. Technol. **6**, 2, 289 (1969).
- [3] В.Я. Айвазов, Б.О. Бертуш, В.Г. Кобка. Электронная техника. Сер. VI. Микроэлектроника **1**, 94 (1971).
- [4] C.A. Hogarth, T. Iqbal. Thin Solid Films **51**, 3, L45 (1978).
- [5] K. Kitagawa, G. Sawa, M. Ieda. Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 2, (1980).
- [6] D. Lin, K.C. Kao. J. Appl. Phys. **69**, 4, 2489 (1991).
- [7] N.R. Tu, K.C. Kao. J. Appl. Phys. **85**, 10, 7267 (1999).
- [8] D. Linfu, Kao. J. Appl. Phys. **85**, 2, 1089 (1999).
- [9] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, Y.H. Tak, H. Bässler. J. Appl. Phys. **84**, 2, 848 (1998).
- [10] В.А. Закревский, О.Ф. Поздняков, Н.Т. Сударь. Материаловедение **7**, 2 (2001).
- [11] K. Miyairi. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **47**, 8, 5153 (2003).
- [12] K. Miyairi. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **40**, 3A, 1297 (2001).
- [13] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. ЖТФ **66**, 4, 105 (1996).
- [14] В.Б. Бережанский, В.В. Городов, В.А. Закревский, В.И. Рудь. Электротехника **7**, 27 (1990).
- [15] С.В. Жуков, В.А. Закревский, С.П. Кабин, Н.Т. Сударь. Изв. вузов. Физика **31**, 4, 86 (1988).
- [16] Г.И. Скани. Физика диэлектриков (область сильных полей). ГИФМЛ, М. (1958). 908 с.
- [17] K.C. Kao. J. Appl. Phys. **55**, 3, 752 (1984).
- [18] M. Nikita, I. Kanno, G. Sawa, M. Ieda. Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 8, 984 (1985).
- [19] K. Kao, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах. Часть 1, 2. Мир, М. (1984). 718 с.
- [20] Y. Segui, Bai Ai, H. Carchano. J. Appl. Phys. **47**, 1, 140 (1976).
- [21] R.W. Hare, R.M. Hill. J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 3, 398 (1991).
- [22] Л.М. Баскин, Г.Г. Владимиров, В.Н. Шредник. Поверхность **7**, 67 (1999).
- [23] S.H. Jo, Y. Tu, Z.P. Huang, D.L. Carnahan, D.Z. Wang, Z.F. Ren. Appl. Phys. Lett. **82**, 20, 352 (2003).
- [24] И.Н. Сливков. Процессы при высоком напряжении в вакууме. Энергоатомиздат, М. (1986). 256 с.
- [25] D.L. Jaeger, J.J. Hren. J. Appl. Phys. **93**, 1, 691 (2003).
- [26] В.А. Невровский, В.Н. Ярославский. ЖТФ **52**, 2, 278 (1982).
- [27] Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабаева. МИСИС, М. (2002). 381 с.
- [28] N. Riehl, H. Baessler, S. Hunklinger, W. Spanning, G. Vaubel. Z. Angew. Phys. **27**, 7, 261 (1969).
- [29] О.Г. Мартыненко, Ю.А. Соковишин. Свободно-конвективный теплообмен. Справочник. Наука и техника, Минск. (1982). 245 с.
- [30] Э.И. Ермолина, А.А. Ступаченко, Е.В. Харитонов, В.Н. Черкасов. Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты **3(34)**, 3 (1979).
- [31] А.В. Лыков. Теория теплопроводности. Высшая школа, М. (1967). 675 с.
- [32] А. Модинос. Авто-, термо и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия, Наука. М. (1990). 320 с.
- [33] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. ФТТ **40**, 6, 1167 (1998).