

На правах рукописи

Сударь Николай Тобисович

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
В УСЛОВИЯХ ПОДАВЛЕНИЯ ЧАСТИЧНЫХ РАЗРЯДОВ**

Специальность – 01.04.04. «Физическая электроника»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт – Петербург – 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный консультант
доктор физико-математических наук,
профессор

Закревский Владимир Александрович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор

Звягин Игорь Петрович

доктор физико-математических наук,
профессор

Титов Андрей Иванович

доктор физико-математических наук,
профессор

Ханин Самуил Давидович

Ведущая организация:

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук

Защита состоится 12 марта 2009 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212. 229. 01 ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251 С.-Петербург, Политехническая ул., 29. 2-ой уч. корпус, ауд. 470.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан «_____» _____ 2008 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212. 229. 01
доктор технических наук, профессор

Коротков А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена исследованию процессов электрического разрушения полимерных диэлектрических пленок в постоянном электрическом поле в условиях ограничения частичных разрядов (ЧР).

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. История изучения процессов электрического старения и пробоя полимерных диэлектриков насчитывает много десятилетий. Изменения под воздействием электрического поля их механических и электрических свойств подробно изучались в условиях, когда не принималось специальных мер для подавления частичных разрядов (ЧР), т.е. разрядов в газовых включениях внутри изоляции, зазорах между образцом и электродами, а также поверхностных разрядов. В результате эрозии, возникающей при воздействии ЧР, происходило постепенное разрушение исследуемых образцов, что в конечном итоге и приводило к пробоям. Закономерности электрического старения полимерных диэлектриков в этих условиях были обобщены и систематизированы в ряде монографий.

Вместе с тем всегда существовал интерес и к изучению электрической прочности органических диэлектрических материалов в условиях, исключающих возникновение ЧР. Исследования сдерживались исключительно методическими трудностями.

К началу 80-х годов совершенствование технологии изготовления полимерных изоляционных материалов и изделий из них позволило существенно уменьшить возможность возникновения ЧР в процессе эксплуатации. Полимерные диэлектрические пленки стали рассматриваться, как удобные объекты исследований электрического старения и пробоя полимеров, не связанного с ЧР. Следует отметить, что изучение электрического разрушения полимерных диэлектрических пленок представляет не только научный, но и большой практический интерес. Такие пленки находят широкое применение в качестве высоковольтной изоляции в различных электротехнических устройствах. Развитие техники предъявляет все большие требования к её надежности и долговечности, поскольку часто полимерная изоляция эксплуатируется в достаточно жестких условиях, например, в импульсных конденсаторах энергонакопительных установок, где при ограниченном ресурсе рабочая напряженность достигает 100 – 200 МВ/м. Все эти обстоятельства определили неослабевающее внимание к изучению процессов, происходящих в полимерных диэлектрических пленках при воздействии на них сильных электрических полей. Все чаще стали публиковаться работы, в которых электрическое старение и пробой изучались в условиях подавления ЧР. Полученные в них результаты подтвердили, что ограничение интенсивности ЧР приводит к существенному возрастанию электрической прочности полимерных диэлектрических материалов. Было установлено, что даже при практически полном подавлении ЧР в полимерах под действием электрического поля происходит постепенное изменение структуры и свойств материала, за-

канчивающееся пробоем. Имеющиеся литературные данные позволяли думать, что на стадии подготовки пробоя, определяющей долговечность полимерного образца в электрическом поле, происходит образование полости или разрыхленной области. Ясно, что возникновение пор или разрыхленных областей с пониженной плотностью в полимерах возможно только в результате разрыва макромолекул, но единой точки зрения на возможный механизм их распада под действием электрического поля не существовало.

Таким образом, к началу данных исследований имелись лишь недостаточно систематизированные сведения о кинетике электрического разрушения полимерных диэлектриков в постоянном электрическом поле в условиях ограничения ЧР. Механизм распада полимерных макромолекул в электрическом поле окончательно не был установлен, отсутствовала и физическая теория старения и пробоя полимерной изоляции, не связанная с воздействием ЧР.

Развитие микро- и наноэлектроники, характерное для конца XX — начала XXI века, обусловило стремление разработать новые структуры типа проводник – полимер – проводник на основе полимерных пленок субмикронной толщины, обладающих высокой электрической прочностью, что привело к резкому возрастанию интереса к исследованиям электропрочностных свойств очень тонких полимерных диэлектрических слоёв. Заметно возросло число публикаций по данному вопросу, но физический механизм электрического пробоя таких пленок до сих пор не разработан. Отсутствие физически обоснованных представлений об электрическом пробое полимерных пленок субмикронной толщины затрудняет решение многих практических вопросов.

Вместе с тем, интерес к изучению развития пробоя в таких пленках обусловлен не только очевидной практической значимостью проблемы, но и представляет большое научное значение, поскольку в определенных условиях без видимого разрушения структуры они способны пропускать аномально большие токи. Физический механизм этого явления ещё не установлен.

ЦЕЛЬЮ РАБОТЫ является выяснение общих закономерностей электрического старения и пробоя пленочной полимерной изоляции в постоянном (по знаку) электрическом поле и разработка на их основе положений физического механизма электрического разрушения полимерных диэлектрических пленок.

Для её достижения необходимо решить следующие основные задачи:

- разработать методики, позволяющие проводить электрические испытания полимерных диэлектрических пленок микронной толщины в условиях ограничения ЧР;
- разработать методики электрических испытаний полимерных диэлектрических пленок субмикронной толщины, позволяющие определять их электрическую долговечность и про-

бивную напряженность при различных напряжениях на образце и при различных скоростях его возрастания;

- изучить кинетические закономерности электрического пробоя различных полимерных диэлектрических пленок микронной и субмикронной толщины;

- на основе теоретических исследований установить характер взаимосвязи между локальной напряженностью электрического поля, действующего на макромолекулы и инициирующего их распад, и средней напряженностью поля в полимерных диэлектриках;

- разработать модель физического процесса электрического старения и пробоя полимерных пленок и получить допускающие экспериментальную проверку соотношения для описания зависимости электрической долговечности от средней напряженности электрического поля и пробивной напряженности от скорости возрастания средней напряженности поля.

Данная работа была выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 95-03-08144 и 06-02-17066).

ПРЕДМЕТОМ ИССЛЕДОВАНИЯ в настоящей работе являлись физические процессы, происходящие в полимерных диэлектрических пленках при воздействии на них сильных постоянных электрических полей. К таким процессам относится распад полимерных макромолекул под действием электрического поля, инжекция носителей зарядов из электродов и их транспорт, накопление объёмного заряда (ОЗ) и электролюминесценция (ЭЛ) полимеров. Многие из этих явлений представляют самостоятельный научный и практический интерес, но, развиваясь в сильных электрических полях, они находятся во взаимосвязи с процессами электрического старения, подготавливающими пробой диэлектрика.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА определяется тем, что в процессе проведения исследований получены новые научные результаты.

1. На большом фактическом материале определены кинетические закономерности электрического пробоя в постоянном электрическом поле различных пленочных полимерных диэлектриков в условиях ограничения частичных разрядов. Установлено, что электрическая долговечность (τ) экспоненциально уменьшается при увеличении средней напряженности поля (F), а пробивная напряженность (F_b), определяемая как $F_b = V_b / d$, где V_b — напряжение на образце в момент пробоя, d — его толщина, увеличивается при возрастании скорости возрастания напряженности поля на образце (\dot{F}), причем на зависимостях $\lg[\tau(F)]$ и $F_b[\lg(\dot{F})]$ могут появляться изломы.

2. Выявлены и детально изучены основные стадии развития электрического пробоя в пленочных полимерных диэлектриках.

3. Предложен и теоретически обоснован механизм инжекции дырок из металлических электродов на локальные состояния в полимерном диэлектрике.

4. Теоретически выполнен анализ распределения электрического поля в локальных областях полимерного диэлектрика вблизи микроострий на электродах, учитывающий инжекцию носителей заряда из электродов и захват их на ловушки. Доказан нелинейный характер взаимосвязи между средней напряженностью электрического поля и напряженностью поля, действующего на макромолекулы и определяющего скорость их распада. Оценены реально достижимые напряженности поля в локальных электрически перенапряженных областях полимера вблизи микроострий на электродах. Найдено общее выражение, позволяющее аналитически описать эту зависимость.

5. Рассмотрено влияние, накапливающегося в полимерах ОЗ на закономерности электрического разрушения. Показано, что представления об ионизационном механизме распада макромолекул в электрическом поле и существовании в полимерах локальных электрически перенапряженных областей, выявленный нелинейный характер зависимости локальной напряженности поля от средней позволяют объяснить все известные на сегодняшний день особенности кинетики электрического разрушения полимеров.

6. Предложен и обоснован новый подход для описания электрического разрушения полимерных диэлектрических пленок субмикронной толщины, основанный на современных представлениях о прыжковом транспорте в неупорядоченных органических материалах. Резкое возрастание тока при пробое связывается со структурными изменениями под действием сильного электрического поля, ведущими к упорядочению взаимного расположения молекул.

НАУЧНАЯ ЦЕННОСТЬ настоящей работы состоит в том, что в ней получили развитие физические представления о пробое пленочных полимерных диэлектриков как кинетическом процессе накопления повреждений (разрывов макромолекул, инициируемых электрическим полем), приводящих к их разрушению. Они непротиворечивым образом дополняют существующие знания о влиянии сильных электрических полей на органические молекулярные твердые тела и могут быть использованы для интерпретации ряда физических явлений в физической электронике, физике конденсированного состояния, микро- и наноэлектронике. Совокупность полученных в работе результатов является заметным вкладом в исследования процессов электрического старения и пробоя полимерных диэлектрических материалов.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. Результаты настоящего исследования имеют прикладное значение, поскольку данные о пробивной напряженности и долговечности пленочных полимерных диэлектриков могут быть использованы для оценки работоспособности конденсаторов и других устройств с полимерными диэлектрическими пленками и расчета их парамет-

ров, прогнозирования сроков их службы и разработке технологии изготовления пленочной полимерной изоляции с повышенной электрической прочностью.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, выносимые на защиту

1. Электрическое разрушение полимерных диэлектрических пленок микронной и субмикронной толщины в условиях подавления краевых и частичных разрядов является развивающимся во времени (кинетическим) процессом, обусловленным распадом макромолекул в электрическом поле. Скорость его развития зависит от напряженности поля, действующего на макромолекулы, и определяет длительность подготовительной стадии пробоя, на которой происходит накопление дефектов или структурных изменений полимерного диэлектрика, в конечном итоге приводящих к его пробую. Пробой следует рассматривать как завершающую стадию электрического разрушения.
2. Электрическое разрушение интенсивно развивается в локальных областях полимерного диэлектрика, где напряженность электрического поля превосходит среднюю напряженность поля в образце. Области локального усиления поля возникают вблизи микроострий, всегда существующих на электродах. Величина напряженности поля в этих областях обуславливается суперпозицией поля, определяемого геометрией микроострия, и поля объёмного заряда, накапливающегося в полимере в результате инжекции носителей заряда из электродов, и может достигать величины более 1 ГВ/м.
3. Коэффициент электрических перенапряжений зависит от величины приложенного к образцу напряжения. При средней напряженности поля менее 10^8 В/м он определяется геометрическими характеристиками электродной системы и практически не зависит от величины напряжения на образце. В полях напряженностью $(1 - 6) \cdot 10^8$ В/м накапливающийся в полимере ОЗ ограничивает напряженность поля у вершины острия, что приводит к уменьшению коэффициента электрических перенапряжений. При дальнейшем увеличении средней напряженности поля электрическое поле ОЗ компенсирует снижение напряженности поля в объеме полимера, вследствие чего максимум напряженности поля формируется на некотором расстоянии от вершины острия и коэффициент электрических перенапряжений возрастает.
4. Туннельный переход электронов с верхних заполненных электронами орбиталей макромолекул (уровней НОМО) на свободные состояния в металле следует рассматривать как процесс инжекции дырок из металла в полимер. На вольт – амперной характеристике (ВАХ) инжектирующего дырки контакта можно выделить два характерных участка, на которых влияние напряженности электрического поля и температуры проявляются различным образом. Такой характер ВАХ связан с изменением условий туннелирования

электронов с уровней НОМО в металл при изменении напряженности электрического поля и температуры.

5. Экспериментально наблюдаемые изломы на зависимостях $\lg[\tau(F)]$ и $F_b[\lg(\dot{F})]$ связаны с нелинейным характером зависимости напряженности поля, действующего на макромолекулы и определяющего скорость их распада, от средней напряженности поля в образце.
6. Пробой полимерных диэлектрических пленок субмикронной толщины обусловлен образованием в них на подготовительной стадии электрического разрушения проводящего канала, сквозь который могут протекать токи большой плотности. При напряженности поля в проводящем канале $\sim 10^9$ В/м плотность тока, необходимая для его разрушения и возникновения канала пробоя, должна составлять $10^4 - 10^7$ А/см².

ДОСТОВЕРНОСТЬ выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена всесторонним изучением закономерностей электрического старения и пробоя различных пленочных полимерных диэлектриков микронной и субмикронной толщины. Большим объемом и тщательным статистическим анализом результатов экспериментов. Логической увязкой полученных новых результатов с известными ранее опытными данными и положениями известных теорий, а также согласием с литературными данными других авторов, когда это представлялось возможным.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА. Все результаты, изложенные в диссертационной работе, были получены автором и руководимыми им студентами и аспирантами СПбГПУ в сотрудничестве с учеными ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ИВС РАН. В процессе выполнения диссертационной работы автор проанализировал всю совокупность полученных ранее в соавторстве результатов, уточнил совместно разработанные физические модели. Им были сформулированы и обоснованы основные защищаемые научные положения.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, представлялись и обсуждались на Всесоюзных (бывшего СССР), Всероссийских и Международных конференциях (12): Всесоюзной научной конференции «Физика диэлектриков» (Баку, 1982 г.); Всесоюзного научно - технического совещания «Состояние и перспективы развития электрической изоляции» (Свердловск, 1987 г.); 6-ой всесоюзной конференции по физике диэлектриков. (Томск, 1988 г.); 6-ом всероссийском совещании «Повышение качества и улучшение технико-экономических показателей силовых конденсаторов и комбинированных конденсаторных установок» (Серпухов, 1991 г.); Всероссийской с международным участием научной конференции «Диэлектрики -1993» (СПб., 1993 г.); Научно-технической конференции «Электрическая релаксация в высокоомных материалах» (СПб., 1994 г.); Международной научно-технической конференции по физике твердых диэлектриков «Диэлектрики - 1997» (СПб., 1997 г.); 9-ой международной конференции «Физика диэлектриков» (СПб., 2000

г.); 3-ей международной конференции «Электрическая изоляция 2002» (СПб., 2002 г.); 10-ой международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики 2004) (СПб., 2004 г.); 4-ой международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция 2006» (СПб., 2006 г.); 11-ой международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики 2008) (СПб., 2008 г.).

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано 15 статей, в том числе 12 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, 18 тезисов докладов на Всесоюзных (бывшего СССР), Всероссийских и Международных конференциях. Перечень основных публикаций приведен в конце автореферата.

ОБЪЁМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 302 машинописных страницы текста, 21 таблицу, 76 рисунков и библиографию из 305 наименований.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Объектами настоящих исследований являлись полимерные диэлектрические пленки толщиной 0,1 – 10 мкм. Пленки толщиной более 2 мкм являлись конденсаторными пленками промышленного производства, а пленки субмикронной толщины изготовлялись в лаборатории.

При различных температурах изучались: зависимость электрической долговечности от величины воздействующего на образец напряжения и зависимость прибивного напряжения от скорости возрастания (по линейному закону) напряжения на образце. Электрические испытания проводились на образцах пленок с напыленными металлическими электродами или с прижимными сферическими электродами в среде конденсаторного масла.

Исследование ЭЛ проводилось на образцах полимерных пленок толщиной 3 – 4 мкм с напыленными полупрозрачными золотыми электродами. Измерения проводились в вакууме при давлении не выше 10^{-5} мм.рт.ст.

В широком диапазоне изменения напряженности электрического поля (вплоть до момента пробоя) были получены ВАХ полимерных пленок субмикронной толщины. Измерения выполнялись на экспериментальной установке, позволяющей измерять пробивное напряжение тонких пленок при возрастании напряжения на образце по экспоненциальному закону. Синхронно с электрическими измерениями осуществлялась микровидеосъемка области пятна контакта электрода с пленкой.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В первой главе (литературный обзор) излагаются известные к началу настоящей работы данные о закономерностях пробоя полимерных диэлектриков при подавлении ЧР, рассматриваются и анализируются современные представления о механизмах электрического разрушения полимеров.

Полимерные диэлектрические материалы относятся к классу органических молекулярных твердых тел. Для них характерно слабое межмолекулярное взаимодействие, вследствие чего макромолекулы с насыщенными связями в конденсированной фазе сохраняют свою индивидуальность. Попытки расчета электронного спектра полимеров (или молекулярных кристаллов) приводят к ширине зон $\sim 0,01$ эВ. В столь узких зонах транспорт носителей затруднен. В то же время для отдельных (изолированных) макромолекул, как многоатомных многоэлектронных систем с ковалентными связями, подобных одномерным кристаллам, представления о зонной структуре электронного спектра применимы. Отмеченные обстоятельства не позволяют использовать представления зонной теории твердого тела для описания электрических свойств полимерных диэлектриков, что отчасти и обусловило трудности при разработке физической теории старения и пробоя полимерной изоляции, не связанной с воздействием на неё ЧР.

Имеющиеся в литературе данные о закономерностях электрического разрушения полимерных диэлектриков в условиях подавления ЧР позволяют сделать вывод о том, что оно не является критическим событием, происходящим при достижении определенной напряженности поля, и представляет собой развивающийся во времени процесс. На подготовительной стадии, определяющей долговечность полимерного образца в электрическом поле, происходит деградация материала, образование полости или разрыхленной области, в которой может возникнуть ударная ионизация молекул и становится возможным возникновение электронных лавин, что приводит к быстрому разрушению образца, т.е. к его пробоям. Возникновение в полимерах пор или разрыхленных областей с пониженной плотностью возможно только в результате разрыва макромолекул. Поэтому выяснение механизма их распада в электрическом поле является центральной задачей исследований, посвященных разработке физической теории электрического разрушения полимеров. До сих пор эту задачу нельзя считать полностью решенной. Дискуссия по этому вопросу не ослабевает на протяжении последних десятилетий.

Высказывались различные предположения о механизмах распада макромолекул в электрическом поле. Наиболее реалистичным на сегодняшний день представляется механизм, предложенный авторами работы [1]. Они полагают, что в сильных электрических полях может происходить ионизация макромолекул вследствие туннелирования электронов сквозь пониженный потенциальный барьер (полевая ионизация). В результате чего образуется макроион, прочность межатомных связей в котором значительно ниже, чем в нейтральной неповрежденной макромолекуле. На связь в макроионе действует сила eF_{loc} (e — заряд макроиона, F_{loc} — напряженность электрического поля, действующего на макроион). Под действием постоянной растягивающей силы энергия разрыва связи в ионизированном фрагменте мак-

ромолекулы в электрическом поле снижается. Существенное снижение энергии диссоциации связи в молекулярном ионе делает возможным разрыв её по термофлуктуационному механизму. Термофлуктуационный распад макроионов более вероятен, чем разрыв макромолекул, по двум причинам: во-первых, за счет уменьшения энергии диссоциации связей в макроионе по сравнению с энергией диссоциации связей в нейтральной макромолекуле, во-вторых, за счет дополнительного снижения энергии распада макроиона под действием электрического поля.

Переходя к рассмотрению электрического пробоя полимерных пленок субмикронной толщины, следует отметить, что в определенный момент времени под воздействием сильного электрического поля такая пленка теряет свои изоляционные свойства и кратковременно оказывается способной пропускать значительные токи. Поэтому в качестве признака пробоя тонких пленок принимается резкое возрастание в них тока, приводящее, как правило, к разрушению полимерного материала в локальной области, т.е. к формированию канала пробоя.

Одна из точек зрения на возможный физический механизм пробоя полимерных пленок субмикронной толщины изложена в работах [2,3]. По мнению их авторов, 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.

Здесь следует отметить, что образование полости не может являться причиной пробоя столь тонких пленок. Действительно, величина F_b полости субмикронной толщины чрезвычайно высока и превышает напряженность поля в опытах по пробоям полимерных диэлектриков. Следовательно, невозможно использовать представления об электронных лавинах для описания пробоя пленок субмикронной толщины. Кроме того, заметное понижение плотности материала может происходить только в результате массопереноса (перемещения 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.

В конце главы формулируются задачи исследования, состоящие в необходимости всестороннего изучения кинетических закономерностей электрического разрушения пленочных полимерных диэлектриков в условиях подавления ЧР, разработки модели процесса электрического старения, в основе которого лежат представления о распаде макромолекулы в электрическом поле как элементарном акте электрического разрушения полимерного диэлектрика, выяснения особенностей электрического разрушения полимерных пленок.

Вторая глава является методической. В ней рассматриваются методические особенности изучения кинетических закономерностей электрического пробоя пленочных полимерных диэлектриков в условиях подавления ЧР и обработки экспериментальных данных.

Третья глава «Накопление объёмного заряда и его влияние на распределение электрических полей в полимерных диэлектриках». В этой главе приведены оригинальные расчетные данные по исследованию распределения электрических полей в полимерах вблизи микроострий на электродах с учетом инжекции из них носителей заряда и накоплении ОЗ на ловушках в полимере.

Анализ закономерностей электрического разрушения полимеров возможен лишь на основе данных о реальных напряженностях электрического поля. Скорость процессов, вызывающих пробой полимерных диэлектриков, зависит от напряженности электрического поля, которое в реальных полимерах неоднородно, определяется их структурной гетерогенностью, шероховатостью электродов и накапливающимся в объеме полимера зарядом. Причиной появления областей с повышенной напряженностью поля является, прежде всего, наличие микровыступов на поверхности электродов. Оценка величины напряженности поля у вершины микроострия, а также размеров области, где искажения поля достигают наибольших значений, представляются весьма важными для физически осмысленного анализа процессов, развивающихся в полимерах в сильных электрических полях.

Одной из характеристик степени неоднородности поля является коэффициент электрических перенапряжений q . Он определяется как $q = F_{\text{loc}}/F$.

Распределение электрического поля в полимерном диэлектрике и величины q в областях локального усиления поля определяются не только наличием на поверхности электродов микроострий и их формой, но и накапливающимся в нем ОЗ. Концентрация собственных носителей в полимерах невысока, так что в слабых электрических полях они являются диэлектриками. Носители зарядов (электроны и дырки) инжектируются в них из электродов под действием электрического поля. Интенсивность инжекции определяется напряженностью электрического поля и потенциальным барьером, формирующимся на границе металл – диэлектрик. При описании инжекции электронов и дырок в сильных электрических полях обычно используют уравнение типа Фаулера-Нордгейма. Однако использование одних и тех же формул при рассмотрении как инжекции электронов, так и дырок представляется недостаточно обоснованным хотя бы потому, что формы потенциальных барьеров на границе полимера с металлическим катодом и анодом различны.

В настоящей работе рассмотрен процесс инжекции дырок из металлического анода в полимерный диэлектрик. Предполагается, что он обусловлен туннельным переходом электронов с верхних заполненных электронами локальных состояний макромолекул (уровней НО-

МО) на свободные состояния в металле. В отсутствие внешнего электрического поля такие переходы практически невозможны, поскольку уровень НОМО макромолекул большинства полимерных диэлектриков при $F=0$ расположен существенно ниже уровня Ферми в металле, но при воздействии на полимер сильного электрического поля вероятность переходов резко возрастает. Это связано с тем, что в электрическом поле происходит смещение (по шкале энергий) уровней НОМО макромолекул относительно электронных уровней в металле вверх по оси энергий. Данное смещение тем больше, чем выше напряженность электрического поля и чем дальше от анода расположена макромолекула.

Было получено выражение для расчета плотности инжекционного тока дырок (j) из металла в полимер. При его выводе были учтены степень заполнения состояний в металле и распределение уровней НОМО в полимере по энергии. Предполагалось, что барьер на границе анод–полимер, определяющий плотность инжекционного тока, формируется за счет поля сил зеркального изображения электрона с собственным изображением и с изображением иона, энергии взаимодействия электрона с макроионом (дыркой) и с внешним электрическим полем.

На зависимости $\lg j(F)$ можно выделить две характерные области. При относительно невысоких напряженностях поля, когда $F \leq 1000$ МВ/м, наблюдается быстрое возрастание плотности тока при увеличении напряженности электрического поля, причем в этом случае температура оказывает существенное влияние на его величину. По мере увеличения напряженности поля скорость возрастания j замедляется и в очень сильном электрическом поле j слабо зависит от F и практически перестает зависеть от температуры. Такой характер зависимости $j(F)$ обусловлен изменением условий туннелирования электронов с уровнями НОМО в металл при возрастании величины F и температуры.

При $T=0$ К, когда все состояния в металле с энергией меньше энергии Ферми (E_F) заняты электронами, возможны прямые туннельные переходы электронов в металл только с тех уровней НОМО, энергия которых $E_{НОМО} \geq E_F$. В рассматриваемой модели предполагалось, что полимерные молекулы располагаются от металлической поверхности на расстоянии $x_i \geq a$ (a - минимальная длина туннельного перехода, по порядку величины соответствует межмолекулярному расстоянию $\sim 0,6$ нм). При $F=0$ (см. рис. 1а), для $x = a$ ($E_F = 5$ эВ, работа выхода анода $\phi = 5$ эВ и потенциал ионизации молекул полимера $I_c \geq 6$ эВ) максимум плотности локальных состояний $g(E)$ (для описания $g(E)$ использовалась кривая гауссова типа с дисперсией $\sigma = 0,1$ эВ) будет расположен более чем на 1 эВ ниже E_F . Поэтому на таком расстоянии от анода концентрация состояний с энергией, большей E_F , незначительна.

При $F > 0$ (см. рис. 1б) она резко возрастает лишь для молекул, находящихся от анода на расстоянии большем, чем $x_o \approx (I_c - \sigma - \varphi)/eF$. Для $F=100$ МВ/м $x_o \approx 10$ нм. Туннелирование электронов с таких расстояний в металл маловероятно. При увеличении напряженности электрического поля происходит смещение $g(E)$ (по шкале энергий) в направлении уровня Ферми, что приводит к резкому увеличению концентрации состояний с $E_{НОМО} \geq E_F$ в близлежащей к аноду области полимерного диэлектрика. Кроме того, уменьшение x_o , обуславливает увеличение прозрачности барьера при туннелировании электронов с молекул, расположенных от анода на расстоянии x_o , что приведет к существенному возрастанию вероятности их туннелирования.

По мере увеличения напряженности поля все большее число электронов будут способны перейти с уровней НОМО молекул в металл. Напряженность электрического поля, при которой максимум $g(E)$ будет располагаться выше уровня Ферми в металле, можно рассматривать как граничную напряженность поля, разделяющую первую и вторую область зависимости $j(F)$. При дальнейшем увеличении F увеличение j будет связано с незначительным возрастанием концентрации локальных состояний с энергией $E_{НОМО} \geq E_F$ (за счет состояний на «хвосте» распределения) и плотности электронных состояний в металле. Зависимость $j(F)$ станет более полой.

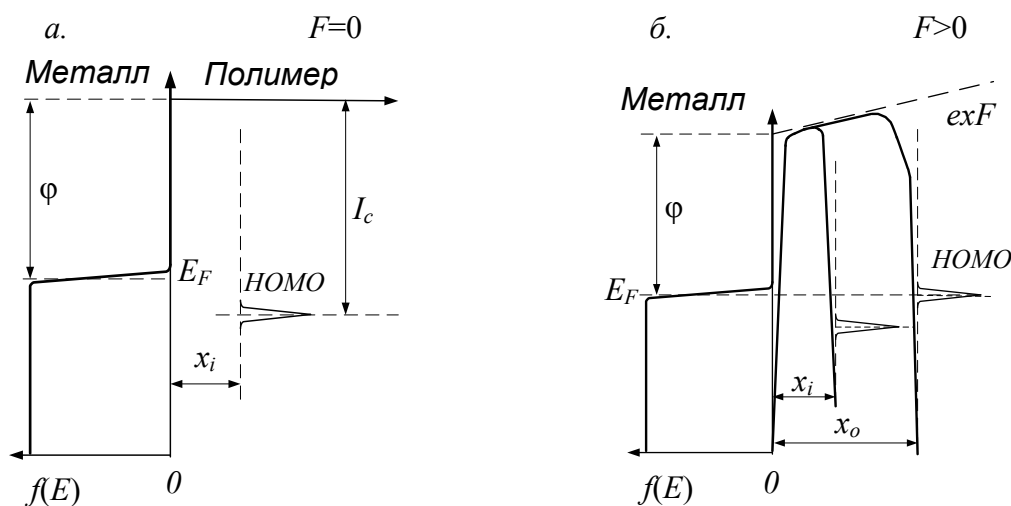


Рис. 1 Энергетическая диаграмма контакта металлический анод – полимер в отсутствие электрического поля (а) и в электрическом поле (б).

При отличной от нуля температуре в металле появляются не занятые электронами состояния с энергией $E < E_F$, на которые могут туннелировать электроны. Следовательно, на расстоянии от анода $x_i < x_o$, появляется некоторое число электронов, способных туннелировать в него с молекул, уровень НОМО которых расположен ниже уровня Ферми в металле. Концентрация таких электронов зависит от температуры, чем и объясняется её влияние на

плотность инжекционного тока на первом участке зависимости $j(F)$. Отметим, что в этом случае ширина барьера туннелирования не зависит от F , поскольку число электронов, способных перейти в анод, не определяется местоположением x_0 . Действительно, при возрастании температуры будут способны туннелировать в анод электроны с более близко расположенных к нему молекул, что приведет к резкому возрастанию вероятности их туннельных переходов. При напряженности поля, превышающей граничную напряженность поля (когда значения F соответствуют второй области на зависимости $j(F)$), уровни НОМО практически всех молекул при любой температуре будут располагаться выше уровня Ферми в металле, поэтому температура перестает влиять на величину плотности инжекционного тока.

Расчеты показывают, что в сильных электрических полях существует область изменения F , в которой зависимость $\log[j_{inj}(F)F^{-2}]$ от F^{-1} близка к линейной. Отметим, что её протяженность возрастает при уменьшении температуры, а наклон не изменяется. Таким образом, для описания ВАХ анода, инжектирующего в полимерный диэлектрик дырки, в сильном электрическом поле действительно может быть использовано уравнение типа Фаулера – Нордгейма.

Существующие в настоящее время методы зондирования ОЗ не позволяют с достаточной степенью точности определить его пространственное распределение и величины создаваемых ими локальных электрических полей. Практически невозможно зондировать пленочные полимерные образцы. В условиях воздействия на полимерный диэлектрик сильного электрического поля задача зондирования ОЗ еще в большей степени усложняется. Поэтому большое внимание уделяется расчетам распределения поля в полимерном диэлектрике в присутствии ОЗ.

Современные методы численного моделирования позволяют рассчитать стационарное распределение поля практически в любой системе электродов, однако, моделирование процессов инжекции носителей заряда с микроострий, характеризуемых трехмерной геометрией, с учетом перезахвата носителей заряда на ловушки до сих пор не реализовано ввиду существенных математических трудностей. Компромиссным подходом, который можно использовать при анализе инжекционных процессов с микроострий, является выбор упрощенной модели микроострия с одномерной геометрией и возможно более полный учет электродных и объемных эффектов, вызываемых в диэлектрике сильным электрическим полем. В качестве одномерной модели микроострия широкое распространение получил сферический конденсатор, в котором сфера малого радиуса моделирует микроострие.

Такая модель микроострия использовалась и в настоящей работе. Было проанализировано влияние отрицательного ОЗ (ООЗ) на распределение электрического поля вблизи микро-

острия. Средняя напряженность поля F вычислялась как $F=V/(R-r_c)$, где V — напряжение на образце, r_c — радиус катода, R — радиус анода, при этом величина $(R-r_c)$ рассматривалась как толщина образца. Коэффициент электрических перенапряжений определялся как $q=F_{\max}/F$, где F_{\max} — максимальная напряженность электрического поля.

Для расчета распределения поля между электродами $F(r)$ использовалось уравнение Пуассона с граничным условием $F(r_c)=F_c$, где F_c — напряженность поля на границе катод – полимер. Данное уравнение решалось численно. При этом учитывалась, как концентрация свободных электронов, так и электронов, захваченных на ловушки. Принималось, что распределение ловушек по энергии $g(E)$ описывается суперпозицией двух гауссовых пиков. Один (с дисперсией σ_s и центром распределения при $E=E_s$) соответствует энергетическому распределению мелких ловушек, а второй с дисперсией σ_t и центром распределения при $E=E_t$ — глубоких. Концентрация электронов на ловушках при рассмотрении стационарной задачи определялась из условия равенства скоростей захвата электронов на ловушки и их опустошения. Предполагалось, что опустошение ловушек происходит вследствие термически активированного выброса из них электронов с преодолением барьера, рассматриваемого как термическая глубина ловушек. Для описания инжекционного тока из металлического электрода в полимер в сильном электрическом поле использовалось уравнение, подобное уравнению Фаулера–Нордгейма.

Напряжение на образце определялось из условия $V = -\int_{r_c}^R F(r)dr$.

При расчетах принималось, что межэлектродное пространство заполнено однородным полимерным диэлектриком с диэлектрической проницаемостью $\epsilon=3$. Выбранное значение радиуса катода $r_c=0,1$ мкм по порядку величины соответствует размерам шероховатостей на полированной металлической поверхности, а радиус анода $R=2$ мкм – максимально достижимому коэффициенту электрических перенапряжений, равному 20.

Результаты расчетов показывают, что напряженность электрического поля непосредственно у инжектирующего электрода в условиях накопления ООЗ всегда ограничена, т.е. меньше напряженности поля, определяемой в этой точке геометрией электродной системы. Вместе с тем, в зависимости от величины накопившегося ООЗ и его распределения в межэлектродном пространстве, ООЗ может как усиливать, так и ограничивать напряженность поля в области, находящейся на некотором расстоянии от инжектирующего электрода. Поэтому при относительно слабых напряженностях электрического поля ($F \sim 10^8$ В/м) F_{\max} достигается непосредственно у инжектирующего электрода. В сильном поле (при $F \geq 5 \cdot 10^8$ В/м) она смещается вглубь полимера и при благоприятных условиях накопления ОЗ (низкий барьер, определяющий плотность инжекционного тока, высокая концентрация глубоких ловушек,

низкая температура) может превзойти величину q , определяемую геометрией микроострия. Таким образом, при инжекции носителей заряда из микроострий на электроде в полимер и накоплении ООЗ на ловушках, значение q связано с величиной F сложным образом. Величина q зависит также от температуры, высоты инжекционного барьера, концентрации и глубины ловушек в полимере.

На зависимости $F_{\max}(F)$ существуют характерные участки изменения F , на которых влияние ООЗ проявляется различным образом. При высокой концентрации глубоких ловушек (ситуации, типичной для полимерных диэлектриков) зависимость $F_{\max}(F)$ можно представить в виде ломаной, состоящей из трех линейных участков, т.е

$$F_{\max}(F) = \begin{cases} qF, & F \leq F_1 \\ qF_1 + \xi_1 q(F - F_1), & F_1 \leq F \leq F_2 \\ qF_1 + \xi_1 q(F_2 - F_1) + \xi_2 q(F - F_2), & F \geq F_2 \end{cases}, \quad (1)$$

где F_1 — соответствует средней напряженности поля, при которой ООЗ начинает эффективно ограничивать напряженность поля у инжектирующего острия на катоде, F_2 — средней напряженности поля, при которой F_{\max} начинает смещаться от вершины острия вглубь полимера, ξ_1 и ξ_2 — отношение тангенсов углов наклона на втором и третьем участках соответственно к тангенсу угла наклона на первом участке, на котором значение F_{\max} определяется геометрией электродной системы и не зависит от величины ООЗ.

На модели микроострия в виде сферического концентрического конденсатора при подаче на него ступени напряжения, обеспечивающего среднюю напряженность поля 600 МВ/м, была численно проанализирована динамика накопления ООЗ.

Энергетическое распределение ловушек считалось дискретным, но предполагалось, что в полимере существуют две группы ловушек: мелкие и глубокие. Термическая глубина мелких ловушек $E_s=0,15$ эВ при их концентрации $N_s=1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$. Для глубоких $E_t=0,9$ эВ и $N_t=1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$. При расчетах рассматривался термоактивационный механизм опустошения ловушек. Влияние электрического поля на вероятность освобождения электрона из ловушки не учитывалось.

Было показано, что время установления стационарного распределения электрического поля при $T=300$ К не превышает ~ 1 мс. Это дает основание использовать стационарные распределения $F(r)$, рассчитанные при различных значениях средней напряженности поля, для описания распределения поля в полимерном диэлектрике в различные моменты времени при медленно возрастающем напряжении на образце.

Четвертая глава. «Электрическое старение и пробой полимерных диэлектрических пленок микронной толщины в условиях ограничения частичных разрядов» посвящена изучению экспериментальных закономерностей электрического пробоя различных полимерных пленок и рассмотрению модели этого процесса. Получены аналитические соотношения, позволяющие рассчитывать τ и F_b полимеров соответственно при различных значениях F или \dot{F} , а также учесть влияние температуры на величины τ и F_b .

Предполагается, что τ определяется временем, необходимым для образования в результате разрыва макромолекул достаточно крупного канала (поры), в которой могут возникнуть разряды значительной мощности. Долговечность (ресурс) изоляции определяет скорость разрыва макромолекул. В соответствии с [1] при не очень высоких температурах, когда скорость распада макромолекул лимитируется скоростью распада молекулярных ионов, зависимость $\tau(F)$ определяется соотношением

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{D^+ - e l_o F_{loc}}{kT}\right), \quad (2)$$

где D^+ — энергия разрыва связи в ионизированном фрагменте макромолекулы, F_{loc} — действующая на макроион напряженность электрического поля, $l_o \approx 0,5 \text{ \AA}$. — активационная длина.

Анализ закономерностей электрической долговечности полимеров выполнен с учетом её зависимости от средней напряженности электрического поля (F). В предположении, что F_{loc} связано с F соотношением (1), было получено аналитическое соотношение, позволяющее описать ход зависимости $\tau(F)$ в широком диапазоне изменения F . Оно имеет вид

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{D_i^+ - e l_o q \xi_i F}{kT}\right). \quad (3)$$

При $F \leq F_1$: $D_i^+ = D^+$ и $\xi_i = 1$; при $F_1 \leq F \leq F_2$: $D_i^+ = D^+ - e l_o q F_1 (1 - \xi_1)$ и $\xi_i = \xi_1$ и при $F \geq F_2$: $D_i^+ = D^+ - e l_o q F_1 (1 - \xi_1) - e l_o q F_2 (\xi_2 - \xi_1)$ и $\xi_i = \xi_2$.

Из уравнений (3) следует, что зависимость $\tau(F)$, представленная в полулогарифмических координатах, в общем случае должна изображаться ломаной линией, состоящей из трех линейных участков. При $F \leq F_1$ угловой коэффициент её равен $e l_o q$. Если же $F_1 \leq F \leq F_2$, то он уменьшается по абсолютной величине в $1/\xi_1$ раз, но при $F \geq F_2$ вновь возрастает в ξ_2/ξ_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).

Представляет интерес исследование кинетики электрического разрушения полимеров в режиме линейного (с постоянной скоростью) подъема напряжения на образце. Позволяя получить информацию о кинетике разрушения, этот путь является менее трудоемким и по этой причине часто используется при исследовании разрушения различных материалов в электрических полях. В этом режиме испытаний в качестве характеристики электрической прочности выступает пробивная напряженность F_b .

Для расчета зависимости $F_b(\dot{F})$ был использован критерий Бейли

$$\int_0^{t_b} \frac{dt}{\tau[F(t)]} = 1, \quad (4)$$

где t_b — время до пробоя в режиме линейного подъема напряжения; $\tau[F(t)]$ — долговечность при определенном значении напряженности электрического поля $F = \dot{F}t$. Показано, что в течение времени, когда, в основном, и происходит накопление разорвавшихся связей, скорость распада макромолекул лимитируется скоростью распада макроионов, поэтому при расчете зависимости $\tau[F(t)]$ было использовано соотношение (3).

При $F = \dot{F}t$, для не очень больших скоростей подъема напряжения, когда распределение полей и зарядов в полимере близко к стационарному, зависимость $F_{loc}[F(t)]$ может быть представлена в виде

$$F_{loc}[F(t)] = \begin{cases} q\dot{F}t, & t \leq t_1 \\ qF_1 + \xi_1 q\dot{F}(t - t_1), & t_1 \leq t \leq t_2 \\ qF_1 + \xi_1 q(F_2 - F_1) + \xi_2 q\dot{F}(t - t_2), & t \geq t_2 \end{cases}, \quad (5)$$

где $t_1 = F_1 / \dot{F}$, $t_2 = F_2 / \dot{F}$.

С учетом соотношений (2), (4) и (5) было получено, что

$$F_b \approx \frac{1}{\kappa q \xi_i} \ln \dot{F} + B_i, \quad (6)$$

где $\kappa = el_o / kT$. При $t_b \leq t_2$: $\xi_i = \xi_1$ и $B_1 = \frac{\ln[\kappa q \xi_1 \tau_o \exp(D^+ / kT)]}{\kappa q \xi_1} - F_1 \frac{1 - \xi_1}{\xi_1}$,

а при $t_b > t_2$: $\xi_i = \xi_2$ и $B_2 = \frac{\ln[\kappa q \xi_2 \tau_o \exp(D^+ / kT)]}{\kappa q \xi_2} - \frac{(1 - \xi_1)F_1 - (\xi_2 - \xi_1)F_2}{\xi_2}$

Из соотношения (6) вытекает приблизительно линейная зависимость между F_b и $\ln \dot{F}$. При постоянной температуре угловые коэффициенты обратно пропорциональны коэффициентам усиления поля ($q\xi_1$ и $q\xi_2$) и, следовательно, наклоны участков прямых, характери-

зующих зависимость $F_b(\log \dot{F})$, будут различными в разных диапазонах напряженности поля. Для выяснения вида зависимости $F_b(T)$ преобразуем уравнение (6) к виду

$$F_b \approx \frac{kT}{el_o q \xi_i} \ln \left(\frac{el_o q \xi_i \tau_o \dot{F}}{kT} \right) + B'_i. \quad (7)$$

При $t_b \leq t_2$: $\xi_i = \xi_1$ и $B'_1 = \frac{D^+}{el_o q \xi_1} - F_1 \frac{1 - \xi_1}{\xi_1}$, а при $t_b > t_2$: $\xi_i = \xi_2$ и

$$B'_i = \frac{D^+}{el_o q \xi_2} - \frac{(1 - \xi_1)F_1 - (\xi_2 - \xi_1)F_2}{\xi_2}.$$

Как показали расчеты, проведенные в главе 3, при ограничении поля ОЗ величины ξ_1 и ξ_2 практически от температуры не зависят. Множитель $\ln(e l_o q \xi_i \tau_o \dot{F} / kT)$ отрицателен при всех реальных температурах и скоростях возрастания средней напряженности поля и также слабо зависит от температуры. Следовательно, при фиксированном значении \dot{F} величина F_b должна убывать приблизительно по линейному закону, причем, увеличение \dot{F} приводит к уменьшению абсолютного значения величины, стоящей в (7) под знаком логарифма, что эквивалентно уменьшению угла наклона прямой $F_b(T)$. Поскольку $\xi_1 < \xi_2$, то при реализации условия $t_b \leq t_2$ ($F_b < F_2$) зависимость $F_b(T)$, определяемая соотношением (7), должна иметь наклон больше, чем при $t_b > t_2$ ($F_b > F_2$).

Таким образом, проведенные расчеты, основанные на гипотезе об ионизационном распаде полимерных макромолекул в электрическом поле, позволили установить вид аналитических выражений, определяющих взаимосвязь между пробивной напряженностью, скоростью возрастания напряжения на образце и его температурой, электрической долговечностью и напряженностью электрического поля. Показана принципиальная возможность использовать для характеристики кинетических закономерностей электрического разрушения полимерных пленок такие физически осмысленные параметры, как энергия диссоциации макроионов и коэффициент локального усиления поля.

Экспериментально были изучены закономерности $\tau(F)$ полярных и неполярных, аморфных и кристаллических полимерных диэлектрических пленок.

На рис. 2 представлены зависимости $\tau(F)$ пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропилена (ПП) и поликарбоната (ПК) толщиной, соответственно, 3, 4 и 6,1 мкм, на которые термическим напылением в вакууме наносились алюминиевые электроды. Каждая точка на приведенных ниже рисунках представляет собой среднюю величину, рассчитанную на основании 15 испытаний. Коэффициент вариации долговечности не превышал 30%.

В рассматриваемом диапазоне изменения F все они близки к линейным, т.е. электрическая долговечность экспоненциально зависит от напряженности электрического поля. Этот результат согласуется с результатами расчетов $\tau(F)$.

Зависимость $F_b(\dot{F})$ для этих же полимерных пленок представлена на рис.

3. При увеличении \dot{F} для них наблюдается возрастание F_b . Для ПК и ПЭТФ зависимости $F_b(\lg \dot{F})$ близки к линейным во всем исследованном диапазоне изменения \dot{F} . Зависимость $F_b(\lg \dot{F})$ ПП является ломаной линией, отдельные участки которой близки к прямолинейным. В свете изложенного выше излом на зависимости $F_b(\lg \dot{F})$ для ПП может быть связан с переходом от второй к третьей области изменения $F_{loc}[F(t)]$. Обращает на себя внимание то, что на прямой $\lg \tau(F)$ для ПП излом вблизи $F=600$ МВ/м отсутствует.

На рис. 4 представлены температурные зависимости F_b для пленки ПЭТФ и ПП при различных значениях \dot{F} . На величину F_b пленки ПЭТФ температура оказывает наибольшее влияние. С возрастанием температуры её пробивная напряженность уменьшается, причем при увеличении \dot{F} зависимость $F_b(T)$, как и ожидалось исходя из расчетного соотношения, становится более полой.

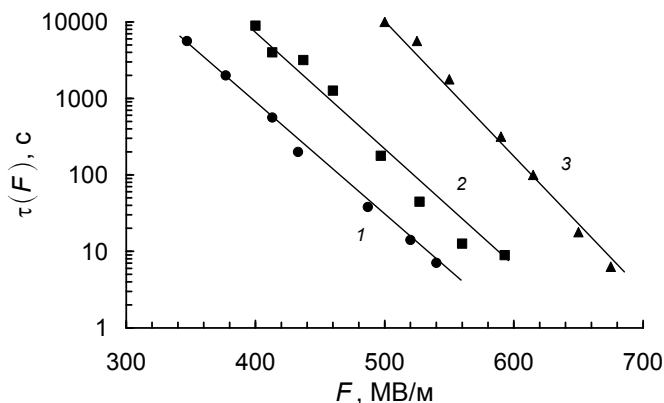


Рис. 2. Зависимость $\tau(F)$ при $T=295$ К ПК (1); ПЭТФ (2); ПП (3).

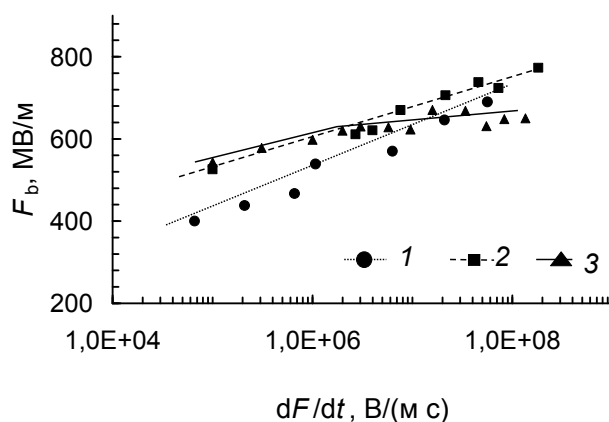


Рис. 3. Зависимость $F_b(\dot{F})$ при $T=295$ К пленок ПК (1); ПЭТФ (2); ПП (3).

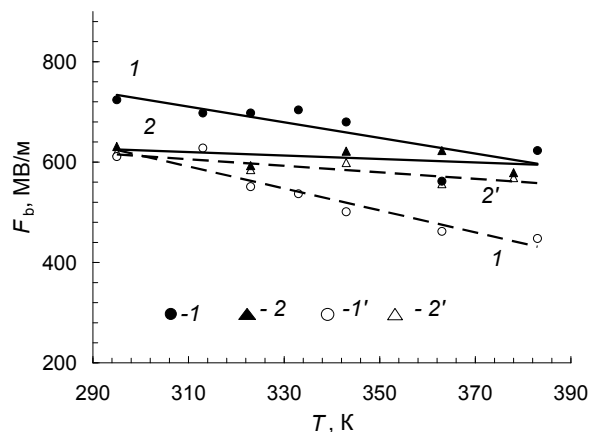


Рис. 4. Зависимости $F_b(T)$ пленки ПЭТФ при $\dot{F} = 1,8 \cdot 10^8$ (1); $2,3 \cdot 10^6$ (1') В/(м·с) и пленки ПП при $\dot{F} = 5,5 \cdot 10^7$ (2); $2,0 \cdot 10^6$ (2') В/(м·с)

Величина F_b пленки ПП также уменьшается с ростом температуры. Однако влияние температуры на F_b пленки этого полимера незначительно и наклон зависимости $F_b(T)$ для пленки ПП существенно меньше, чем для пленки ПЭТФ. Этот результат согласуется с предположением о том, что при $\dot{F} > 2,0 \cdot 10^6$ В/(м·с) значения пробивной напряженности пленки ПП соответствуют третьей области $F_{loc}[F(t)]$. Отметим, что при возрастании \dot{F} наблюдаемая для неё зависимость $F_b(T)$ также становится более полой.

Существование качественного согласия расчетных зависимостей $\lg \tau(F)$, $F_b(\lg \dot{F})$ и $F_b(T)$ с экспериментально наблюдаемыми дает возможность провести численную оценку параметров, характеризующих кинетику электрического разрушения полимеров как при долговременных испытаниях, так и в режиме кратковременной электрической прочности. Сравнивая расчетные соотношения $\lg \tau(F)$ и $F_b(\lg \dot{F})$ с линейными уравнениями соответствующих корреляционных отрезков экспериментальных зависимостей $\lg \tau(F)$ и $F_b(\lg \dot{F})$, можно получить соотношения, позволяющие рассчитать коэффициент ξq и D^+ , основываясь на значениях параметров прямых регрессии. В таблице 1 представлены результаты оценок этих величин, полученные на основании данных о долговечности исследованных пленок. Они согласуются с имеющимися в литературе данными об энергии диссоциации ионов органических соединений. Близкие по величине значения D^+ и ξq были получены и на основании данных о $F_b(\lg \dot{F})$.

Таблица 1

	ПК	ПЭТФ	ПП
ξq	15	20	21
D^+ , эВ	1,2	1,3	1,4
$\Delta \xi q$	3	4	2
ΔD^+ , эВ	0,1	0,1	0,1

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что электрическое разрушение пленочных полимерных диэлектриков в условиях ограничения ЧР носит кинетический характер. Электрическую прочность полимеров в этих условиях можно характеризовать как долговечностью при определенном значении напряженности электрического поля, так и пробивной напряженностью при определенной скорости подъема напряжения на образце. Возникает вопрос об эквивалентности этих характеристик.

Сопоставляя выражение (3) и (6) отметим, что угловые коэффициенты прямых $F_b(\lg \dot{F})$ и $\lg \tau(F)$ взаимно обратны по величине и противоположны по знаку. Поэтому, как можно полагать, возможен расчет $F_b(\dot{F})$ на основании данных о $\tau(F)$ и наоборот, расчет $\tau(F)$, исходя из зависимости $F_b(\dot{F})$. Однако оказалось, что расчетные прямые оказываются смещенными

по оси ординат вверх относительно экспериментальных (расчетные величины F_b примерно в два раза больше определенных экспериментально). Близкий к параллельному сдвиг расчетных прямых свидетельствует о том, что величины ξ_1, ξ_2 при измерении τ или F_b изменяются незначительно. Можно полагать, что наблюдаемые различия не связаны с трансформацией зависимости $F_{loc}[F(t)]$ при изменении режима испытаний, а определяются иными причинами. Их возникновение можно понять, предположив, что при линейном подъеме напряжения появляется дополнительный фактор, ускоряющий электрическое разрушение полимеров, начинающееся с распада макромолекул. Им может являться процесс рекомбинации зарядов, появляющихся в полимере вследствие инъекции носителей заряда и ионизации молекул в сильном электрическом поле. Предположение о влиянии рекомбинации зарядов, сопровождающейся выделением энергии, на электрическое разрушение полимеров высказывалось и ранее [3].

В результате рекомбинации зарядов возникает ЭЛ. Проведенное в настоящей работе исследование ЭЛ полимеров в постоянном электрическом поле показало, что интенсивность её чрезвычайно слаба. В то же время, при возрастании напряжения (даже если оно происходит с небольшой скоростью) ЭЛ надежно регистрируется. Как было установлено, при линейном подъеме напряжения интенсивность ЭЛ полимеров $\sim 10 \text{ с}^{-1}$ при эффективности регистрации 10^{-2} . Оценки показали, что энергия рекомбинации расходуется в основном на возбуждение макромолекул в локальной области полимерной пленки объемом $\sim 10^{-10} \text{ см}^3$. Ясно, что в этой небольшой области, где наиболее интенсивно протекает процесс распада макромолекул, приводящий, в конечном итоге, к пробоя пленки, необходимо учитывать наряду с термоактивным и рекомбинационным распадом макроионов. Очевидно, что в этом случае константу скорости распада связей в макроионах k_2 следует представить в виде: $k_2 = k_t + k_r$, где k_t — константа скорости термофлуктуационного распада связей в макроионах; k_r — константа скорости рекомбинационного распада.

Показано, что формально учет этого обстоятельства при выводе зависимости $F_b(\dot{F})$ должен привести к уменьшению величин B_1 и B_2 в формуле (6) и, следовательно, к смещению прямых $F_b(\lg \dot{F})$ вниз по оси ординат относительно расчетных.

Пятая глава. «Электрический пробой полимерных пленок субмикронной толщины». В этой главе приводятся и анализируются экспериментальные данные о закономерностях электрической прочности различных полимерных пленок субмикронной толщины. Обсуждается возможный механизм электрического пробоя таких пленок.

Были изучены кинетические закономерности электрической долговечности и пробивной напряженности пленок полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА) и полианилина (ПАНИ) толщиной 0,1 – 0,3 мкм. Пленки ПС и ПММА наносились на различные проводящие подложки методом центрифугирования из раствора полимера в дихлорэтано, а пленки ПАНИ были получены путем прямой полимеризации мономера на проводящей подложке, представляющей собой тонкий слой ИТО или золота, нанесенный на поверхность какого-либо диэлектрика (стекла или полимера).

Зависимости $\tau(F)$ пленки ПС, нанесенной на поверхность пластин из кремния *n*-типа представлены на рис. 5. Кремниевая пластина являлась одним из электродов. В качестве другого электрода использовался золотой шарик диаметром 0,6 мм, имевший с пленкой механический контакт. Полярность его относительно нижнего электрода могла быть различной.

Видно, что во всех случаях при увеличении F , наблюдается резкое уменьшение долговечности. Зависимость $\tau(F)$ близка к экспоненциальной. Существует влияние материала и полярности электродов на величину τ . Наименьшей долговечностью характеризуется структура $(n-Si)-PS-Au^+$ (здесь и в дальнейшем знак плюс или минус обозначает полярность золотого электрода), а наибольшей – структура $(n-Si)-PS-Au^-$. Отметим, что пленка ПС, нанесенная на подложку из кремния *p*-типа, по величине электрической долговечности занимает промежуточное положение. Изменение полярности электродов практически не сказывается на её долговечности.

Экспоненциальный характер зависимости $\tau(F)$ был установлен и для структур ИТО-ПАНИ-Аu. Электрическая долговечность структур на основе пленки ПАНИ в исследованном диапазоне изменения средней напряженности поля существенно ниже, чем долговечность структур с пленкой ПС. При напряженности поля ~500 МВ/м величины τ различаются в ~ 10 раз.

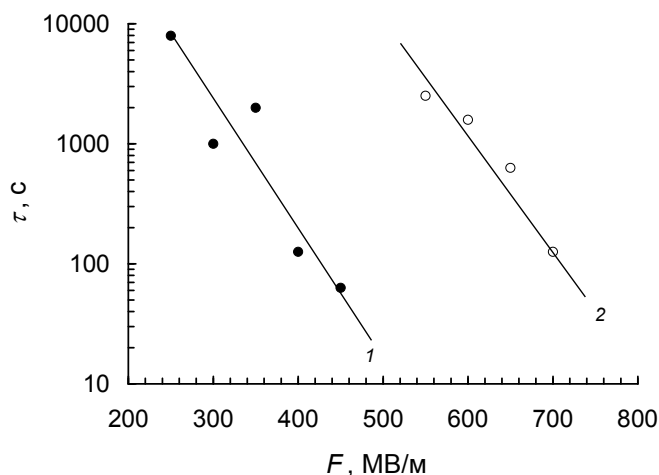


Рис. 5. Зависимость $\tau(F)$ структуры $(n-Si)-PS-Au$ при различной полярности электродов: (1) — золотой анод, (2) — золотой катод.

Изучалось влияние скорости подъема напряжения на величину F_b различных структур на основе пленок ПС, ПММА и ПАНИ. На рис. 6 представлены зависимости $F_b(\lg \dot{F})$ для структуры $(n-Si)-PC-Au$ при различной полярности электродов. Видно, что в рассматриваемых координатах их можно аппроксимировать отрезками прямых. Для структуры $(n-Si)-PC-Au^+$ наблюдается заметное возрастание F_b при увеличении

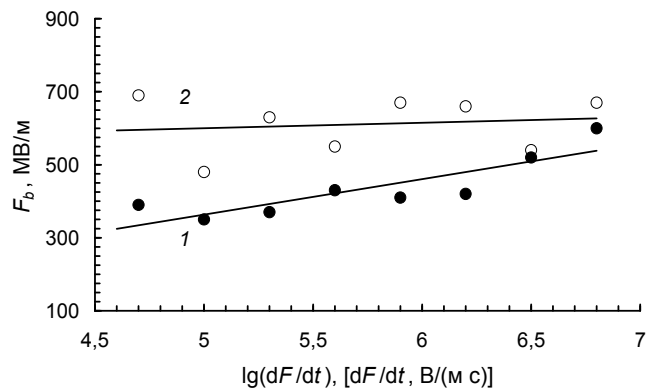


Рис. 6. Зависимость $F_b(\dot{F})$ структуры $(n-Si)-PC-Au$ при различной полярности электродов: (1) — золотой анод. (2) — золотой катод

\dot{F} , в то время как F_b структур $(n-Si)-PC-Au^-$ от величины \dot{F} практически не зависит, причем во всем исследованном диапазоне её изменения пробивная напряженность выше, если золотой электрод является катодом.

Аналогичный характер зависимости $F_b(\lg \dot{F})$ был установлен и для структур $(p-Si)-PC-Au$, $Al-PC-Au$ и $Al-PC-W$, а также структур $Al-PMMA-Au$ и $ITO-ПАНИ-Au$. Однако, для этих структур влияние \dot{F} на величину F_b более слабое, чем для структуры $(n-Si)-PC-Au^+$, что проявляется в меньшем угле наклона корреляционной прямой зависимости $F_b(\lg \dot{F})$.

Наблюдаемое влияние напряженности электрического поля на τ и скорости подъема напряжения на F_b представляется весьма важным фактом, поскольку его можно рассматривать как указание на то, что электрическое разрушение тонких полимерных пленок является следствием постепенного накопления повреждений (изменений), завершающегося пробоем. В ходе этого процесса создаются условия, при которых в определенный момент времени под воздействием сильного электрического поля полимерный диэлектрик теряет свои «диэлектрические свойства» и оказывается способным пропускать значительные токи, приводящие вследствие выделения тепла к его разрушению (пробою). Выяснение причины способности тонких полимерных пленок пропускать в определенных условиях большие токи следует рассматривать как основную задачу при разработке физического механизма пробоя пленок субмикронной толщины. Влияние материала электродов и их полярности на электрическую прочность исследуемой пленки свидетельствует о важной роли инжекционных процессов в разрушении тонкопленочных полимерных диэлектриков в электрическом поле.

Оценка плотности тока, протекающего сквозь образующийся проводящий канал и способного его разрушить, была выполнена на основании данных о размерах и свойствах каналов пробоя, возникающих в пленках ПС и ПАНИ толщиной ~ 200 нм. Пленки формировались на прозрачной полимерной подложке толщиной 0,1 мм, на которую предварительно термическим распылением в вакууме был нанесен тонкий полупрозрачный слой золота, используемый в качестве электрода. Вторым электродом служил металлический шарик диаметром $\sim 0,2$ мм. На образец через ограничивающий резистор сопротивлением более 10^7 Ом подавалось возрастающее напряжение. При нарушении электрической прочности пленки ПС в области её касания с шаровым электродом ток, протекающий через ограничивающее сопротивление, резко возрастал, что приводило к изменению напряжения на образце. Посредством видеокамеры, совмещенной с микроскопом, осуществлялась визуализация области контакта электрода с пленкой и производилась непрерывная запись изображения, синхронизованная с измерением напряжения на образце.

Было установлено, что каких-либо заметных изменений поверхности пленки в области контакта в течение всего времени электрического нагружения, вплоть до момента пробоя, не происходит. При пробое наблюдается всплеск тока и происходит разрушение пленки на площади ~ 200 мкм² (вне зависимости от величины пробивного напряжения), после чего электрическая прочность образца восстанавливается. Это даёт основание полагать, что карбонизации стенок канала не происходит (отметим здесь, что и исследование стенок канала пробоя в пленках ПАНИ с помощью методов рамановской спектроскопии не обнаружило на них свободного углерода). Каждый последующий пробой происходил при более высоком напряжении, чем предыдущий, причем он всегда наблюдался в непосредственной близости от предыдущего и имел с ним общую границу.

Формирование канала пробоя, т.е. разрушение материала в проводящем канале, в полимерных пленках обусловлено термической деструкцией материала канала. Она становится возможной вследствие значительного тепловыделения при протекании сквозь проводящий канал тока большой плотности. Термодеструкция полимеров происходит при сравнительно низких температурах, существенно меньших, чем температура карбонизации полимеров (~ 1000 °C).

На основании данных о размерах канала можно оценить энергию, затрачиваемую на нагрев соответствующего объема полимерного материала до температуры термодеструкции, равной ~ 600 С°. Приняв теплоемкость и плотность полимера равными соответственно 2 Дж/(г·град) и 1 г/см³, получим, что эта энергия составляет $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ Дж. Полагая, что при пробое пленки ПС $F \approx 500$ МВ/м, а время развития пробоя равно 1 мс, получим, что плотность тока в канале при пробое должна быть не менее 10 А/см². Очевидно, что данная величина

соответствует нижней границе оценки плотности тока. Здесь не учитывается, например, интенсивное рассеивание тепла, выделяемого в микрообъеме при его нагреве, а площадь канала пробоя принимается равной площади проводящего канала.

Расчеты величины плотности тока, разогревающего канал при пробое тонких пленок до температуры 600 °С, выполненные с учетом оттока тепла в окружающую среду, для времени развития пробоя ~100 нс, приводят (для пленок толщиной 0,1 мкм) к значению $\sim 10^7$ А/см². Следует отметить, что необходимая для разрушения канала плотность тока резко уменьшается при увеличении толщины пленки и времени развития пробоя. Приведенное выше расчетное значение плотности тока при пробое, по-видимому, следует рассматривать, как верхнюю границу оценки его возможной величины. Такие токи сопоставимы с предельными плотностями токов автоэмиссионных эмиттеров, работающих в вакууме в полях 10^9 В/м. 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.

На основе представлений о прыжковом транспорте в неупорядоченных материалах, с учетом инжекции носителей заряда из электродов и захвата их на ловушки проведены расчеты ВАХ структур с тонкопленочными полимерными диэлектриками. Сравнение расчетных и экспериментально измеренных ВАХ в пленках ПАНИ показывает их удовлетворительное согласие в достаточно широком интервале напряжений (при изменении напряженности поля в ~2 раза от 95 до 195 МВ/м) вплоть до момента пробоя. Этот результат свидетельствует о целесообразности использования изложенного выше подхода для объяснения электрических свойств тонких диэлектрических пленок при воздействии на них сильных электрических полей на подготовительной стадии электрического пробоя, но он не позволяет объяснить причину резкого возрастания тока перед пробоем. Вместе с тем, расчеты показали, что в качестве такой причины можно рассматривать быстрое возрастание подвижности носителей заряда перед пробоем.

Поскольку пробой представляет собой локальное явление, то можно предположить, что проводящая область, а затем и канал пробоя будут формироваться в «особых» точках полимерной пленки. Такими точками, например, можно считать микроострия на поверхности электродов, у вершин которых напряженность электрического поля превосходит среднее значение. Поскольку область пленки, в которой в дальнейшем сформируется канал пробоя, вплоть до момента пробоя является непроводящей и подвергается воздействию сильного электрического поля, в ней происходит деструкция макромолекул. Известно, что разрывы макромолекул (снижение молекулярной массы) инициируют повышение уровня молекулярной подвижности [4]. Электрическое поле оказывает ориентирующее действие на дипольные

моменты химических связей и атомных групп. В рассматриваемом случае поворот диполей облегчен в тех областях, где протекает процесс деструкции макромолекул и высока интенсивность молекулярной подвижности, т.е. в областях локального усиления поля. Таким образом, можно полагать, что в предпробивном состоянии в сильном электрическом поле в полимере появляются структурно упорядоченные области, в которых взаимное расположение отдельных участков макромолекул изменено по сравнению с исходным. Это обстоятельство представляется весьма важным в связи с выяснением причин резкого повышения подвижности носителей в предпробивном состоянии полимера.

В полимерах так же, как и в других неупорядоченных молекулярных телах, из-за слабого межмолекулярного взаимодействия реализуется прыжковый механизм проводимости, обеспечивающий межмолекулярный перенос носителей зарядов. При постоянной температуре темп перехода между локальными состояниями зависит от степени перекрытия их волновых функций, определяемой фактором $\exp(-2\gamma R)$, где γ — обратный радиус локализации, R — среднее расстояние между локальными состояниями. Однако, вследствие несферичности этих функций частота переходов зависит от взаимной ориентации соответствующих атомных групп. Учет этого обстоятельства авторами [5] показывает, что перекрытие волновых функций следует характеризовать произведением $f(\xi)\exp(-2\gamma R)$, где ξ — обобщенный угол поворота, характеризующий взаимную ориентацию молекул. При этом значение функции $f(\xi)$ может изменяться в 100 раз. Следовательно, за счет ориентации фрагментов молекул в электрическом поле подвижность носителей также может измениться примерно на два порядка величины.

Соответствующее увеличение тока вызовет повышение температуры, что в свою очередь приведет к усилению тока. Разогрев проводящего канала, как можно полагать, не единственное следствие увеличения подвижности носителей заряда. Для дальнейшего важно отметить, что инжекция зарядов в полимерный диэлектрик всегда приводит к накоплению в нем ОЗ. В основном, ОЗ сосредоточен в непосредственной близости от инжектирующего электрода. Он уменьшает напряженность поля у электрода и ограничивает плотность инжекционного тока. Увеличение подвижности носителей заряда приведет к ускоренному прорастанию ОЗ в направлении противоположного электрода, что в свою очередь вызовет увеличение напряженности электрического поля у этого электрода.

Вследствие прорастания ОЗ к противоположному электроду, напряженность поля у его поверхности за счет усиления поля ОЗ достигнет такой величины, что произойдет переход от монополярной к биполярной инжекции, сопровождающийся скачком величины плотности тока, протекающего сквозь образец, на несколько порядков величины [6].

Таким образом, можно говорить о наличии (на завершающей стадии пробоя) положительной обратной связи, что является необходимым условием резкого усиления тока, приводящего к разрушению полимера. Электронно-дырочная рекомбинация способствует ускоре-

нию развития пробоя как вследствие компенсации ОЗ, приводящей к усилению напряженности поля, так и за счет выделения энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе было проведено всестороннее изучение закономерностей электрического старения и пробоя пленочных полимерных диэлектриков микронной и субмикронной толщины в условиях ограничения ЧР. Комплекс экспериментов был выполнен на различных полимерных материалах. Электрическая прочность исследуемых пленок была изучена в разных режимах электрических испытаний. Был установлен характер зависимостей $\tau(F)$ и $F_b(\dot{F})$. Результаты экспериментов подвергались тщательному статистическому анализу. Была разработана методика регистрации ЭЛ пленочных полимерных диэлектриков в постоянном электрическом поле, поскольку развиваясь в сильных электрических полях, это явление связано с процессами старения, подготавливающими пробой. Экспериментально и теоретически были изучены ВАХ полимерных пленок субмикронной толщины в условиях воздействия на них сильных электрических полей, проанализирована динамика образования каналов пробоя в таких пленках и их структура. Было показано, что для рассмотрения процессов электрического старения и пробоя принципиально важным является выяснение вопроса о реально достижимой напряженности поля в полимерах, а также установлении закономерностей, связывающих напряженность внутренних электрических полей с величиной приложенного к образцу напряжения. Особое внимание в работе уделялось расчетным методам, позволяющим выяснить роль ОЗ при формировании электрического поля, действующего на макромолекулы.

Итогом исследований, проведенных по теме диссертации, стала физическая модель процесса электрического разрушения полимерных диэлектрических пленок в постоянном электрическом поле. Она объясняет все известные в настоящее время особенности кинетики электрического разрушения таких пленок в условиях ограничения ЧР в постоянном электрическом поле при комнатных и повышенных температурах. На основании данных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Кинетический характер электрического разрушения полимерных диэлектрических пленок микронной и субмикронной толщины обусловлен существованием подготовительной стадии, определяющей долговечность образца в электрическом поле. На этой стадии пробоя в локальных областях образца полимерной пленки, где напряженность электрического поля превышает средние значения, происходит распад макромолекул, инициируемый электрическим полем.

2. Физический механизм разрушения полимерного диэлектрика на завершающей стадии пробоя в пленках микронной и субмикронной толщины различен. В достаточно толстых пленках в результате распада макромолекул формируется полость, в которой становится возможным возникновение разрядов значительной мощности, приводящих к быстрому раз-

рушению материала пленки. В пленках субмикронной толщины полости не могут быть причиной их пробоя, поскольку пробивная напряженность полостей субмикронной толщины чрезвычайно высока и превышает напряженность поля в опытах по пробое полимерных диэлектриков. Электрический пробой столь тонких пленок обусловлен резким возрастанием тока, протекающего сквозь пленку на завершающей стадии пробоя, что приводит к термической деструкции материала в проводящем канале.

3. На основании гипотезы об ионизационном распаде полимерных макромолекул в электрическом поле и существовании в полимерах локальных электрически перенапряженных областей, нелинейного характера зависимости локальной напряженности поля от средней разработана физическая модель процесса электрического пробоя и разрушения полимерных диэлектриков в условиях ограничения ЧР. Получены аналитические соотношения для расчета долговечности образцов в зависимости от напряженности электрического поля и пробивной напряженности от скорости подъема напряжения на образце. Показано соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей $\tau(F)$ и $F_b(\dot{F})$.

4. Впервые предложено рассматривать инжекцию дырок как следствие ионизации молекул вблизи анода в результате туннельных переходов электронов в металл сквозь реальный потенциальный барьер, образованный действием внешнего поля, силами изображения и взаимодействием электронов с ионами и их изображением в электроде.

5. Высказано и обосновано предположение о влиянии инициированных электрическим полем разрывов макромолекул на электропрочностные свойства полимеров. Деструкция макромолекул рассматривается как причина усиления молекулярной подвижности, облегчающая благоприятную ориентацию фрагментов молекул, рассматриваемых в качестве локальных электронных состояний. За счет оптимальной ориентации фрагментов молекул в электрическом поле подвижность носителей резко возрастает, что приводит к увеличению тока в проводящем канале, его разогреву, ускорению прорастания ОЗ по направлению к противоположному электроду и, в конечном итоге, к переходу от монополярной к биполярной инжекции, сопровождающейся усилением тока на несколько порядков величины.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Возможные механизмы распада макромолекул в механических и электрических полях / Закревский В.А., Слуцкер А. И. // ВМС. – 1984. – Т. 26(А), №6. – С.1201 – 1206.
2. Theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators / Kao K.C. New. // J. Appl. Phys. – 1984. – V. 55. N 3. – P. 752 – 755.
3. Charge injection and electroluminescence as a prelude to dielectric breakdown / Lebey T., Laurent C. // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68. N1. – P.275-282.
4. Молекулярная подвижность и процессы разрушения в предельно вытянутом полиэтилене высокой плотности / Егоров Е. А., Жиженов В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // ВМС. А. – 1987. – Т. 29. № 3. – С. 630.

5. Effect of molecular rotation upon charge transport between disordered carbazole units / Slowik J. H., Chen I. // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. № 8. – P. 4467 - 4473.
6. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Часть 2, 368 с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Электрическое старение полимерной изоляции в условиях линейного возрастания напряжения и отсутствия частичных разрядов / Закревский В.А., Кабин С.П., Сударь Н.Т. // Краткие тезисы докладов Всесоюзного научно - технического совещания "Состояние и перспективы развития электрической изоляции. Свердловск, 1987 г. Л., 1987. – с. 71-72.
2. Влияние объемного заряда на распределение электрического поля в полимерах / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Тезисы докладов 6-ой Всесоюзной конференции по физике диэлектриков. Томск, 1988. С. 33-34.
3. Электрическая прочность полимеров в условиях линейного подъема напряжения / Жуков С.В., Закревский В.А., Кабин С.П., Сударь Н.Т. // Известия ВУЗов. Физика. – 1988. – № 4. – с. 86-90.
4. Влияние инжектированного заряда на распределение электрического поля в полимерном диэлектрике / Бережанский В.Б., Быков В.М., Городов В.В., Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ВМС. – 1989. – Т. 31(Б), № 4. – с. 272-281.
5. Влияние объемного пространственного заряда на напряженность электрического поля в полимерных диэлектриках / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ЖТФ. – 1990. – Т. 60, № 2. – с. 66-81.
6. Инжекция дырок в полимеры из металлических электродов в сильных электрических полях / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ФТТ. – 1992. – Т. 34, № 10. – с. 3228-3232.
7. Влияние объемного заряда на закономерности электрического разрушения полимеров / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ЖТФ. – 1996. – Т. 66, вып. 4. – с. 105-113.
8. Влияние объемного заряда на напряженность действующих электрических полей в полимерах / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Тезисы докладов международной научно-технической конф. по физике твердых диэлектриков «Диэлектрики - 97» СПб. 1997 г.
9. Методы оценки работоспособности полимерных диэлектриков в сильном электрическом поле / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Тезисы докладов Международной научно-технической конф. по физике твердых диэлектриков «Диэлектрики - 97». СПб. 1997 г.
10. Отрицательный объемный заряд и напряженность электрического поля в полимерных диэлектриках при низких температурах / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 6 – с. 1167-1172.
11. Электрическая прочность сверхтонких полимерных пленок / Азаров А.Ю., Закревский В.А., Поздняков О.Ф., Сударь Н.Т. // Тезисы докладов 9-ой международной конф. «Физика диэлектриков». Т. 1. СПб. Изд.: РГПУ им. А.И. Герцена 2000.

12. . **Электрическая прочность сверхтонких полимерных пленок / Закревский В.А., Поздняков О.Ф., Сударь Н.Т. //Материаловедение. – 2001. – №7. – с. 2-6.**
13. **Электрическое старение и пробой полимерных диэлектриков / Закревский В.А., Сударь Н.Т.// Научно-технические ведомости СПбГТУ. – 2001. – №2(24). – с. 154-160.**
14. Влияние электрических перенапряжений на ресурс долговечности полимерной изоляции / Закревский В.А., Степанов Е.А., Сударь Н.Т.// Труды 3-ей международной конф. «Электрическая изоляция 2002» СПб., 2002, с.63-65.
15. **Mechanism of electrical degradation and breakdown of insulating polymers / Zakrevskii V.A., Sudar N.T., Zaopo A., Dubitsky Yu. A.// J. Appl. Phys. – 2003. – V.15. – p. 2135-2139.**
16. Тепловые разрушения полимерных пленок в сильных электрических полях. / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Материалы X международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики 2004) СПб., 2004 с. 147-148.
17. **Электрическое разрушение тонких полимерных пленок / Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ФТТ. – 2005. – Т. 47. вып. 5. – с. 931-936.**
18. Электрическая прочность тонких полимерных диэлектрических пленок / Ажоткин А.В., Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Труды 4-ой международной научно-технической конф. «Электрическая изоляция 2006» СПб., 2006, с.63-64.
19. Electrical strength of thin polyaniline films / Kuzmin S.V., Saha P., Sudar N.T., Zakrevskii V.A., Sapurina I., Solosin S., Trchova M., Stejskal J.// Thin solid films. 2008. V. 516. No 8. – p. 2181 – 2187.
20. **Электрические свойства и электрическое разрушение тонких пленок недопированного полианилина / Закревский В.А., Кузьмин С.А., Сударь Н.Т.// ВМС. – 2008. – Т. 50 (А), № 4. – с. 635 – 643.**
21. Характер разрушений тонких пленок полистирола при электрическом пробое / Сударь Н.Т., Закревский В.А.// Материалы XI Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики 2008). СПб. 2008. Т.1. С. 326 – 327.
22. Электропроводность и пробой пленок недопированного полианилина / Сударь Н.Т., Закревский В.А. // Материалы XI Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики 2008). СПб. : Изд-во РГПУ им. А.И.Герцена, 2008. Т.1. с. 328 – 329.
23. **Электрический пробой тонкопленочных полимерных структур / Сударь Н.Т.// Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2008. – № 3(59). – с. 144 – 151.**