

УДК 541.64:537.3

ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРАХ

Абрамов В. И., Пожидаев Е. Д., Тютнев А. П.,
Саенко В. С., Ванников А. В.

В ряде полимеров исследована подвижность носителей заряда методом времени пролета при комнатной температуре. Показано, что в ПС подвижны дырки, в ПЭТФ — электроны. Абсолютные значения дрейфовой подвижности, измеренные в указанных полимерах в режиме дисперсионного транспорта, малы даже в сильных электрических полях $\sim 10^8$ В/м и выше ($\sim 2 \cdot 10^{-13}$ м²/В·с). Полученные результаты хорошо согласуются с данными по влиянию добавок на нестационарную радиационную электропроводность исследованных полимеров. В полипиромелитимиде, ПЭ и ПТФЭ подвижности еще ниже, и в них доминирует проводимость за счет геминальных пар.

Подвижность носителей заряда в полимерах — их важнейшая характеристика, определяющая ток во внешней цепи при их использовании в качестве элементов электроизоляции и совокупность радиационно-химических реакций, происходящих в полимере при его радиолизе по зарядовому механизму.

Классической методикой измерения дрейфовой подвижности носителей заряда в диэлектриках является метод времени пролета [1]. Однако применение этого метода к техническим полимерам встречается с большими трудностями. Поэтому неудивительно, что при общем изобилии работ, посвященных измерению подвижности электронов и дырок в полимерах самыми различными косвенными методами ситуация в этой области остается все еще достаточно запутанной.

В данной работе для комплексного исследования подвижности зарядов в полимерах применяли метод времени пролета, измеряя нестационарную радиационную электропроводность в режиме малого сигнала и используя метод донорно-акцепторных добавок для определения основного носителя заряда в исследуемом полимере.

Для проведения измерений подвижности методом времени пролета нами создана электронная установка. Блок-схема установки представлена на рис. 1. Для импульсной генерации носителей заряда в тонком приэлектродном слое использовали пучок электронов с энергией 4,7 кэВ и током до 0,5 мА. Длительность импульса регулировали от 100 пс до ~ 50 мс. Пучок коллимировали до 10 мм в диаметре. Вакуум в измерительной ячейке $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па, температура испытаний комнатная.

При энергии электронов пучка 4,7 кэВ глубина слоя генерации не превышала $\sim 0,5$ мкм (с учетом слоя металлизации 0,1 мкм). Все измерения проведены в токовом режиме, когда постоянная времени измерения существенно (не менее 10 раз) ниже наименьшего времени регистрации. Уровень электромагнитной наводки был достаточно мал и не превышал 0,2 мВ/10⁶ О. Как правило, большинство измерений выполнены в режиме почти малого сигнала, когда поверхностная плотность инжектированного заряда электронов пучка существенно меньше поверхностной плотности заряда на электродах, хотя поверхностная плотность генерированного заряда в слое может приближаться и даже превышать эту последнюю величину. Действительно, в типичном случае $E_0 = 10^8$ В/м и $e = 3,0$, плотность зарядов на электродах $\sigma_e = ee_0E_0 = 2,65 \cdot 10^{-3}$ Кл/м², поверхностная плотность инжектированного заряда электронов при токе пучка 0,4 мА (типичное значение, 0,8 мА — максимальное), длительность импульса 10 мкс и облучаемой площади 10⁻⁴ м², найдем $\sigma_i = 4,0 \cdot 10^{-5}$ Кл/м². Однако, если учесть, что каждый останавливающийся электрон образует $\sim 4,7 \cdot 10^3$ эВ/100 эВ = 47 пар электрон — дырка, то получим, что $\sigma_i = \sigma_e$. Однако следует учесть, что реально в дрейфовый объем вытягивается лишь незначительная доля этого заряда (большая его часть рекомбинирует в генерационной зоне), так что условие $\dot{E} \approx E_0$ по дрейфовому объему в этом случае приблизительно выполняется. Тем не менее

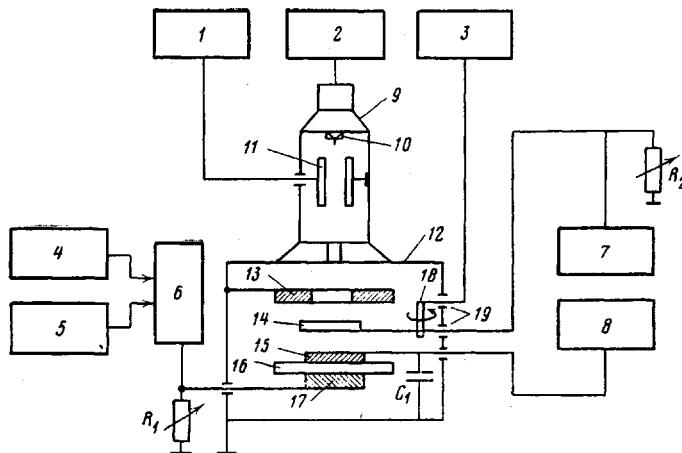


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения подвижности носителей заряда методом времени пролета. 1 – формирователь импульсов, 2 – высоковольтный блок, 3 – блок питания привода заслонки, 4 – самопищущий прибор, 5 – осциллограф, 6 – электронное усиительно-согласующее устройство, 7 – осциллограф, 8 – высоковольтный источник питания, 9 – электронная пушка, 10 – инжектор электронов, 11 – отклоняющие пластины, 12 – вакуумная камера установки с ячейкой для образца, 13 – диафрагма, 14 – заслонка электронного пучка, 15 – верхний электрод, 16 – образец, 17 – нижний электрод, 18 – электромеханический привод заслонки, 19 – вакуумные вводы. R_1 , R_2 – нагрузочные резисторы; C_1 – конденсатор

в ряде случаев это условие явно нарушалось (это происходило при использовании импульсов возбуждения длительностью 1 или 10 мс при токе пучка 0,4 мА при проведении измерений в секундной области времен наблюдения).

Кроме того, часть исследований выполнена на электронной установке ЭЛА-50/5 (энергия электронов 65 кэВ, длительность импульса 300 мкс, мощность дозы 10^3 – 10^5 Гр/с) и электронном ускорителе У-10 (энергия электронов 8 МэВ, длительность импульса 40 нс, ток в пучке до 1 А). Методика измерения в этом случае описана ранее в работах [2, 3].

Все измерения выполнены в вакууме при комнатной температуре. Использовали технические пленки: ПС – 20, ПЭТФ – 6 и 12, полипиромеллитимид (ППМИ (Каптон)) – 25, ПЭНП – 20 и ПТФЭ – 20 мкм. Электроды (Ag) напыляли стандартным способом в вакууме. Емкость образцов не превышала 400 пФ (диаметр перекрывающейся части электродов, нанесенных на противоположные стороны пленки, составлял 10 мм).

Измерения подвижности в ПС и ПЭТФ выполнены в интервале времен $t' = 10$ мкс – 10 с. Подвижным носителем заряда в ПС является дырка, в пленках ПЭТФ толщиной 12 мкм – электроны, а в пленках ПЭТФ толщиной 6 мкм подвижны и электроны и дырки (в поле $E_0 = 2 \cdot 10^8$ В/м и $t' = 1$ мс отношение сигнала от электронов к таковому от дырок ≈ 6).

Спад эффективной подвижности в ПС и ПЭТФ носит степенной характер. Так, в ПС он описывается законом $(t')^{-0.8}$, в ПЭТФ – $(t')^{-0.95}$. Наблюдать излом на этих кривых для этих полимеров очень трудно. Даже в электрических полях $\sim 2 \cdot 10^8$ В/м он наблюдается только в секундной области времен t' (рис. 2). Предельные наклоны составляют $(-1,35)$ в ПЭТФ и $(-1,6)$ в ПС. Дрейфовые подвижности в этих полимерах близки и составляют всего $2 \cdot 10^{-13}$ м 2 /В·с.

Следует отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с данными по влиянию донорно-акцепторных добавок в ПС и ПЭТФ. Так, введение в ПС легко ионизируемых добавок (ферроцен, дифенилбензиламин) в количестве 0,1 моль/дм 3 полностью подавляет транспорт дырок и резко снижает нестационарную радиационную электропроводность (НРЭ) ПС. Известно, что доноры электронов в ПС выступают в качестве эффективных акцепторов дырок. Аналогично введение в пленку ПЭТФ толщиной 12 мкм акцептора электронов тринитрофлуоренона (ТНФ) практически нацело подавляет НРЭ этих пленок ПЭТФ, хотя их легирование ферроценом или бензидином (арomaticский амин) совершенно не затрагивает радиационную электропроводность. Степень влияния ТНФ

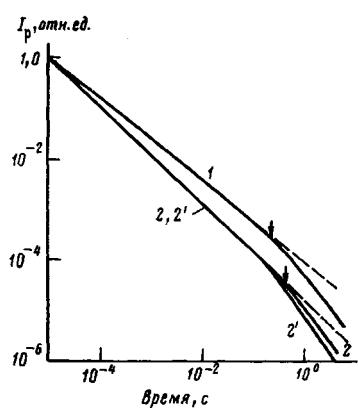


Рис. 2

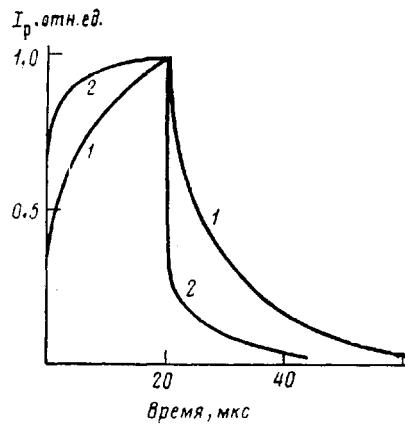


Рис. 3

Рис. 2. Кривые спада переходного тока в пленках ПС (1) и ПЭТФ (2 и 2') при импульсном возбуждении электронами с энергией 4,7 кэВ: 1 – толщина пленки 20 мкм, $E_0=2 \cdot 10^8$ В/м; 2 – толщина пленки 12 мкм, $E_0=3 \cdot 10^8$ В/м; 2' – толщина пленки 6 мкм, $E_0=2 \cdot 10^8$ В/м. Стрелки указывают момент времени пролета

Рис. 3. НРЭ пленки ПЭТФ толщиной 6 мкм. Длительность импульса 20 мкс, мощность дозы $1,4 \cdot 10^4$ Гр/с; 1 – $E_0=0,83 \cdot 10^8$ В/м ($K_p=8,7 \cdot 10^{-14}$ Ф · м⁻¹ · Гр⁻¹); 2 – $E_0=3 \cdot 10^8$ В/м ($K_p=2,4 \cdot 10^{-13}$ Ф · м⁻¹ · Гр⁻¹)

на НРЭ пленок ПЭТФ толщиной 6 мкм несколько мягче, что хорошо согласуется с биполярной природой его НРЭ.

Еще менее определенные результаты получены для пленок ППМИ, ПЭНП и ПТФЭ. Основная сложность измерений с этими полимерами состоит в малой величине полезного сигнала ($E_0 \sim 10^8$ В/м) и больших значениях темнового тока проводимости. Установлено, что в ПЭНП и ПТФЭ сигнал тока при $t'=3$ мс полностью симметричен относительно полярности приложенного напряжения. В ППМИ сигнал при положительной полярности в ~2 раза выше, чем при отрицательной. По всей видимости, при этих временах мы еще не достигли полного разделения изолированных ионных пар в слое возбуждения, и в их отклике при этих временах доминирует вклад проводимости в слое генерации, хотя в ППМИ и наблюдается частичный вынос зарядов (дырок) в дрейфовый объем. В этом направлении требуется проведение дополнительных исследований.

Следует указать на одну непонятную особенность отклика ПЭТФ. При измерениях на установке ЭЛА-50/5 наблюдается значительное изменение формы отклика этого полимера, обнаруженное как на тонких (6 мкм), так и более толстых (12 мкм) пленках с ростом электрического поля (рис. 3), явно свидетельствующее о наличии выноса некоторой части носителей заряда на электроды за времена порядка 50 мкс или еще меньше. Подобное явление отсутствует в ПС и ППМИ. Однако все попытки обнаружить этот пролет по времязависимой методике оказались неудачными (измерения при этих временах находятся на пределе чувствительности методики). Интересно отметить, что закон спада в сильном поле ($3 \cdot 10^8$ В/м) даже медленнее ($(t')^{-0,87}$, чем в слабом поле ($(t')^{-0,93}$ (рис. 3).

Выход носителей зарядов, характеризующихся аномальным (не-гауссовским) переносом носителей заряда, на электроды приводит к широкой дисперсии времен пролета t_p . Действительно, минимальное время пролета $t_{\min}=L/(\mu_0 E_0)$ и связано с выходом очень небольшой группы зарядов, не испытавших ни одного захвата за это время. Затем формируется несколько большая группа, пролетающая образец, испытав только один захват на самые мелкие ловушки и т. д. Ясно, что при таком рассмотрении увеличение поля приводит к сокращению времен пролета всех групп, деформируя всю кривую спада тока. Однако экспериментально чувствительность подобной деформации зависит от разрешающей способности метода измерения и не является абсолютной характеристикой. Поэтому необходимо уметь определять некоторое среднее значение времени пролета при

указании закона распределения времен пролета (идеальный случай).

Как известно, такая процедура указана уже в ранних работах по подвижности полимеров (см. [4]). Она включает пересечение асимптотик на начальной и конечной стадиях времепролетного эксперимента, что приводит к следующей, хорошо известной формуле для дрейфовой подвижности μ_d в случае экспоненциального распределения ловушек по энергии [4]:

$$\mu_d = \frac{L}{E_0} v_0 \left[\Gamma^2(1+\alpha) \Gamma(1-\alpha) \frac{L}{\mu_0 \tau_0 E_0} \right]^{-1/\alpha}, \quad (1)$$

так что

$$\mu_d \propto \left(\frac{E_0}{L} \right)^{1/\alpha-1}.$$

где L — толщина образца; E_0 — напряженность внешнего электрического поля; v_0 — частотный фактор; μ_0 — микроскопическая подвижность; τ_0 — время жизни до захвата; α — дисперсионный параметр, описывающий начальную $(t')^{-1+\alpha}$ и конечную $(t')^{1-\alpha}$ асимптотики спада переходного тока; $\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Этот прием особенно удобен для экспоненциального распределения ловушек когда эти асимптоты являются степенными функциями времени и справляются в двойных логарифмических координатах. Однако в случае других распределений применение описанной выше процедуры встречает серьезные трудности. На наш взгляд, следующий подход является в этом смысле перспективным и основан на концентрации эффективной подвижности $\mu_{\text{эфф}}(t)$ [5]. Определим среднюю подвижность следующим образом:

$$\mu_d = L / (E_0 t_n),$$

где

$$E_0 \int_0^{t_n} \mu_{\text{эфф}}(t) dt = L \quad (2)$$

Легко проверить, что для экспоненциального распределения определенная таким образом величина μ_d совпадает с ранее приведенным выражением (1). Видно, что формула (2) учитывает вклад в явление пролета зарядов во всех их промежуточных состояниях. Однако не следует забывать, что это всего лишь удобный математический прием определения некоторой средней величины, обходящий необходимость задания ее закона распределения (т. е. времен пролета t_n).

Применим теперь эти соображения для оценки полученных данных. Для проведения расчетов по формуле (1) необходимо оценить величины $\mu_0 \tau_0$ и v_0 из независимых экспериментов. Первую из них находим по данным радиационно-импульсной электропроводности. Считая, что радиационно-химический выход изолированных пар составляет 1/100 эВ, найдем, что $\mu_0 \tau_0 = 0,1 K_m$ если измерять $\mu_0 \tau_0$ в $\text{м}^2/\text{В}$, а K_m — в $\Phi \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-1}$. Таким образом, значения $\mu_0 \tau_0 = 3,6 \cdot 10^{-18}$ (ПС) и $3,2 \cdot 10^{-16}$ $\text{м}^2/\text{В}$ (ПЭТФ). Для оценки v_0 воспользуемся формулой Архипова — Руденко

$$N_0(t) = g_0 \tau_0 \frac{(v_0 t)^\alpha}{\Gamma^2(1+\alpha) \Gamma(1-\alpha)} \quad (3)$$

или

$$K_p(t) = K_{m\text{св}} \frac{(v_0 t)^\alpha}{\Gamma^2(1+\alpha) \Gamma(1-\alpha)},$$

где $K_p(t) = \gamma_p(t)/R_0$; R_0 — мощность дозы, $K_{m\text{св}}$ — доля K_m , обусловленная только свободными зарядами. Ограничимся для дальнейшего анализа ПС (в ПЭТФ $\alpha \approx 0$, и возникающая погрешность недопустимо велика). Для $t = t_n = 300$ мкс отношение $K_p/K_{m\text{св}}$ можно принять равным 30 в ПС. Параметр $\alpha = 0,2$. Решая уравнение (3) относительно v_0 , найдем $7,6 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$

(ПС). Тогда по формуле (1) можно оценить μ_d для $L=20$ мкм и $E_0=10^8$ В/м: $3,1 \cdot 10^{-16}$ м²/В·с. Видно, что оценочное значение μ_d несколько ниже полученного экспериментально.

В свете проведенных выше оценок существование выноса электронов в пленках ПЭТФ в области времен 1–100 мкс совершенно непонятно. В этой области необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований.

На наш взгляд, еще преждевременно давать сравнительный анализ существующих данных по подвижности полимеров, поскольку имеющиеся данные, включая и полученные в настоящей работе, не носят еще полностью законченного характера. Можно надеяться, что в ближайшее время чувствительность методики времени пролета будет существенно улучшена, что позволит получить надежные и легко воспроизводимые результаты в этой области, подобно тому, как использование электронных установок на энергию 30–100 кэВ позволило решить аналогичную задачу из области нестационарной радиационной электропроводности полимеров [6].

В заключение авторы выражают искреннюю признательность В. И. Архипову и А. И. Руденко за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971. 136 с.
2. Тютнєв А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 24, № 1, с. 96 и 104.
3. Тютнєв А. П., Шеленин А. В., Сичкарь В. П., Ванников А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1857.
4. Архипов В. И., Руденко А. И., Андриеш А. М., Иову М. С., Шутов С. Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных телах. Кишинев: Штиинца, 1983. 175 с.
5. Тютнєв А. П., Ванников А. В., Мингалеев Г. С., Саенко В. С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 176 с.
6. Тютнєв А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 1, с. 168.

Московский институт
электронного машиностроения

Поступила в редакцию.
3.VII.1985.

Институт электрохимии
АН СССР

MOBILITY OF CHARGE CARRIERS IN POLYMERS

Abramov V. N., Pozhidaev Ye. D., Tyutnev A. P., Saenko V. S.,
Vannikov A. V.

Summary

The mobility of charge carriers in some polymers has been studied by the pass-time method at room temperature. The higher mobility of holes in PS and electrons in PETP has been shown. The absolute values of the drift mobility measured in these polymers in the dispersion transport regime are small even in strong electric fields $\geq 10^8$ V/m ($\sim 2 \cdot 10^{-13}$ m²/V·s). These results correlate with data on the effect of additives on the nonstationary radiation-induced electrical conductivity of these polymers. In polypyromellitimide, PE and PTFE the mobilities are yet lower and the conductivity due to the hemidial pair predominates.