

УДК 541.64:539.199:537.2

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ И ИХ РОЛЬ В ПЕРЕНОСЕ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРАХ¹

© 2000 г. А. П. Тютнев*, Д. Н. Садовничий**, В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев*

* Московский государственный институт электроники и математики
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3/12

** Федеральный центр двойных технологий "Союз"
140056 Дзержинский Московской обл., ул. Советская, 6

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

Принята в печать 10.03.99 г.

Обсуждается влияние молекулярной подвижности полимеров, находящихся в стеклообразном или в высокоэластическом состоянии, на транспорт избыточных носителей заряда в них. Учет несферичности волновых функций молекулярных орбиталей прыжковых центров, а также свободного флуктуационного объема, ближнего порядка в расположении прыжковых центров и заторможенного вращения молекулярных групп позволяет обосновать применимость модели многократного захвата. Согласно этой модели, движение избыточных носителей заряда осуществляется по зоне переноса в присутствии ловушек, распределенных в широком энергетическом интервале. Приведены основные параметры переноса носителей заряда для ряда полимеров. Сделан вывод о том, что трансляционная подвижность сегментов в высокоэластическом состоянии полимеров не играет заметной роли в переносе носителей заряда.

ВВЕДЕНИЕ

Образование избыточных носителей заряда (электронов и дырок) в полимерах осуществляется как путем инъекции с электродов в сильном электрическом поле, так и при облучении образцов ионизирующими излучениями (быстрые электроны, гамма-кванты, протоны и т.д.) или УФ-светом. В результате такого воздействия диэлектрический в исходном состоянии полимер приобретает способность проводить электрический ток. Наведенная электропроводность являетсянеравновесной и исчезает после прекращения внешнего воздействия (хотя постэффект может проявляться достаточно долго). Смещение избыточных носителей заряда при их диффузии и дрейфе во внешнем электрическом поле достигает 0.1–10 мкм, т.е. оказывается макроскопическим эффектом. Радиационная электропроводность – типичное кинетическое свойство полимера.

Основной характеристикой избыточных носителей заряда является их эффективная подвижность, которая в полимерах в отличие от моно-

кристаллов не постоянна, а представляет собой функцию времени $\mu_{eff}(t)$. Если в монокристаллах подвижность носителей заряда весьма велика (10^{-4} – 10^{-5} м²/В с) и слабо зависит от температуры и напряженности электрического поля (при температурах, близких к комнатной [1], то в полимерах во всех физических состояниях, даже при времени регистрации ~10 нс, она составляет только 10^{-8} – 10^{-10} м²/В с. В области больших времен подвижность продолжает снижаться по закону, близкому к степенному $\mu_{eff}(t) \sim t^{-1+\alpha}$ ($0 < \alpha < 1$), обнаруживая при этом сильную температурную чувствительность.

Столь резкое изменение подвижности избыточных носителей заряда в полимерах при изменении их структуры от упорядоченной к неупорядоченной безусловно связано с появлением в неупорядоченной системе дефектов структуры и специфической формы теплового движения – молекулярных движений.

При теоретическом анализе радиационной электропроводности учет неупорядоченности структуры обязателен, и в той или иной форме фигурирует во всех теориях подвижности носителей заряда в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33432).

неупорядоченных твердых телах [1, 2]. Необходимость учета молекулярной подвижности возникла только в последнее время [1–4].

Настоящая статья посвящена критическому анализу имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических результатов исследований радиационной электропроводности полимеров с целью определения роли молекулярной подвижности в переносе носителей заряда.

МОДЕЛИ ПЕРЕНОСА, НЕУЧИТЫВАЮЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ

Модель многократного захвата

В рамках модели многократного захвата учет беспорядка в системе достигается введением набора ловушек с широким распределением по энергии (чаще всего экспоненциальным). Однако считается, что и в неупорядоченном твердом теле существует зона проводимости для электронов и дырок. Обычно рассматривается случай монополярной подвижности, когда в электрическом поле движутся носители только одного знака. Движение носителей заряда (для определенности, электронов) происходит только по зоне проводимости с подвижностью μ_0 , и это движение прерывается захватом электрона в ловушки (среднее время жизни до захвата τ_0). Время жизни захваченного электрона в ловушке определяется глубиной ловушки E и частотным фактором v_0 , который обычно принимается одинаковым для всех ловушек. Обмен захваченными электронами непосредственно между ловушками отсутствует. С учетом генерации носителей заряда в объеме полимера и их бимолекулярной рекомбинации приходим к хорошо известной системе уравнений Роуза–Фаулера–Вайсберга [1, 2]

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN(t)}{dt} = g_0 - k_p N_0(t) N(t) \\ \frac{\partial \rho(E, t)}{\partial t} = k_3 N_0(t) \left[\frac{M_0}{kT_1} \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right) - \rho(E, t) \right] - \\ - v_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \rho(E, t) \\ N(t) = N_0(t) + \int_0^{\infty} \rho(E, t) dE \end{array} \right. \quad (1)$$

Здесь $N(t)$ – полная концентрация основных носителей заряда, $N_0(t)$ – их концентрация в проводящем состоянии с микроскопической подвижностью μ_0 ; g_0 – скорость объемной генерации носителей заряда (в теоретическом анализе принимается постоянной в процессе облучения); k_p – константа скорости рекомбинации основных носителей заряда с локализованными носителями противоположного знака, выступающими в качестве центров рекомбинации; M_0 – суммарная концентрация ловушек, экспоненциально распределенных по энергии ($E > 0$ и отсчитывается вниз от дна зоны переноса); T_1 – некоторая температура, выступающая в качестве параметра энергетического распределения ловушек; T – температура; $\rho(E, t)$ – функция, описывающая зависящую от времени плотность энергетического распределения захваченных носителей заряда; v_0 – эффективный частотный фактор выхода носителей заряда с ловушек; k – постоянная Больцмана и e – элементарный электрический заряд.

В рамках обсуждаемой модели дисперсионный параметр $\alpha = T/T_1$, а время жизни квазивозободных носителей заряда в зоне переноса до захвата их в ловушку $\tau_0 = (k_3 M_0)^{-1}$.

Начальные условия зависят от типа решаемой задачи. Наиболее часто используются нулевые начальные условия: при $t = 0$ $N_0(0) = N(0) = 0$ и $\rho(E, t) = 0$.

Из решения этой системы определяется концентрация носителей заряда в зоне проводимости $N_0(t)$, а по ней и радиационная электропроводность диэлектрика

$$\gamma_p = e \mu_0 N_0(t) \quad (2)$$

Относительная простота модели позволяет получить приближенные аналитические решения для различных режимов облучения (импульсное малосигнальное, непрерывное воздействие, релаксация после окончания облучения), которые используют для определения параметров модели.

В настоящее время модель Роуза–Фаулера–Вайсберга может рассматриваться как полуэмпирическая модель радиационной электропроводности полимеров. Модель не учитывает молекулярную подвижность, однако низкие значения частотного фактора ($< 10^8 \text{ с}^{-1}$) и его удивительная температурная зависимость не получили разумного физического объяснения [2, 3]. Поэтому в работах [4, 5] высказано предположение о том, что приведенные факты свидетельствуют об участии молекулярных движений в переносе носителей заряда и, в частности, о прямой связи частоты движений и частотного фактора модели.

Модель Бэсслера

Совсем с других позиций трактует перенос носителей заряда в неупорядоченных средах модель Бэсслера [6]. Бэсслер отказался от квазизонного механизма транспорта электронов и дырок. Взамен были использованы представления о прыжковой проводимости носителей заряда по решетке неподвижных прыжковых центров, координаты и энергия которых подвержены статистическому разбросу. Темп перехода между двумя изолированными точечными центрами задается известной формулой Миллера–Абрахамса

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_0 \exp(-2\gamma r) \exp(-E_{ij}/kT), \quad (3)$$

где Γ_0 – электронный частотный фактор, γ – постоянная затухания волновой функции прыжковых центров, r – расстояние между центрами и E_{ij} – разность энергий центров (положительная при переходе вверх по энергии, при переходе в противоположном направлении энергия активации отсутствует, т.е. $E_{ij} = 0$).

В математическом отношении модель очень сложна, не допускает простых аналитических решений и для ее анализа применяется статистический метод Монте-Карло [6, 7].

При использовании однотипных энергетических распределений для ловушек или прыжковых центров выводы обеих моделей в области больших времен ($t \gg \tau_0, \tau_h$, где τ_h – характерное время прыжка) достаточно близки.

Если применение модели Бэсслера ограничено молекулярно-допированными полимерами и только данными, полученными по времязадежной методике в режиме равновесного транспорта [6–8], то модель Роуза–Фаулера–Вайсберга используют для анализа всего круга вопросов, связанных с переносом носителей заряда в полимерах, включая и сильно неравновесный (дисперсионный) режим транспорта [1, 2].

Недостатки статических моделей

Несмотря на отмеченные выше сильные стороны рассмотренных моделей, обе они имеют один существенный недостаток, состоящий в том, что в них совершенно игнорируются динамические свойства среды. А их учет, как показывает опыт, имеет принципиальное значение [1, 4, 5, 9].

Так, было установлено, что значения частотного фактора в полимерах 10^3 – 10^8 с⁻¹ намного ниже как характерной частоты прыжков носителей заряда по решетке транспортных центров (~ 10^{13} с⁻¹), так и частоты попыток выхода из ловушек (10^{12} – 10^{14} с⁻¹) в квазизонной модели. Более того, вонре-

ки предсказаниям моделей измеренные значения v_0 весьма чувствительны к температуре: энергия активации различных полимеров находится в интервале 0.05–0.6 эВ при комнатной температуре.

Особенно показательны результаты изучения температурной зависимости частотного фактора в ПММА, ПВХ и ПВА. В этих полимерах наблюдали обратимое возрастание энергии активации частотного фактора E_v от очень низких значений (~0.05 эВ) при комнатной температуре до ~0.6–0.7 эВ при повышенных температурах, включая интервал стеклования. При этом, если в ПММА и ПВХ не удалось произвести измерения при $T > T_g$, то в ПВА максимально достигнутая температура измерения равна $T_g + 40$ К ($T_g = 304$ К). Оказалось, что значение энергии активации E_v , измеренное в ПВА при $T_g - 20$ К (0.7 эВ), остается неизменным и в области более высоких температур ($T_g + 40$ К), т.е. в высокоэластическом состоянии.

Если сравнивать как сами абсолютные значения частотного фактора, так и его энергии активации в рассматриваемых полимерах с соответствующими величинами для вращательной подвижности звеньев цепи, то обнаруживается удивительное совпадение.

В ПММА и ПВХ речь идет о стеклообразном состоянии, но для ПВА эта корреляция сохраняется и в высокоэластическом состоянии (при $T_g + 40$ К). В последнем случае мы определенно имеем дело с вращательной диффузией звеньев макромолекулы, а не с сегментальной подвижностью (ее частота на 3–4 порядка ниже, а энергия активации в 3–4 раза выше [10]).

ПС, ПЭТФ и поливинилкарбазол находятся при комнатной температуре в застеклованном состоянии ($T_g \geq 370$ К). Молекулярная природа прыжковых центров в них хорошо известна. Измеренные значения v_0 и E_v прекрасно совпадают с соответствующими величинами для заторможенного вращения молекулярных групп (бензольного кольца в ПС и т.д.) [5].

И, наконец, в ПЭ и ПП (частично кристаллических полимерах) наблюдается удовлетворительная корреляция v_0 и частоты сегментальной подвижности в аморфной фазе. В последнем случае, правда, не совсем ясно, идет ли речь о влиянии только вращательной диффузии прыжковых центров, охватывающих несколько (до трех) звеньев цепи [8], или о трансляционной диффузии непосредственно сегментов Куна.

Безусловно, подобная корреляция частотного фактора v_0 и частот молекулярных движений (прежде всего вращательной подвижности молекулярных групп и звеньев цепи) не случайна и ставит на повестку дня вопрос о дальнейшем развитии теории, объясняющей транспорт носителей заряда в полимерах. Приведенные выше результаты со всей определенностью свидетельствуют о необходимости учета молекулярных движений.

Обобщенная модель Роуза–Фаулера–Вайсберга

Прежде всего считаем, что, как и в модели Бэсслера, транспорт электронов и дырок в полимерах носит прыжковый характер, а темпы перехода по-прежнему задается формулой (3). Это предположение сразу объясняет как величину подвижности в монокристаллах органических соединений вообще, так и низкомолекулярных аналогов полимеров в частности (10^{-4} – 10^{-5} м²/В с) при ее слабой температурной и полевой зависимости [1]. Переход от идеальной структуры органического твердого тела к неупорядоченной сопровождается радикальными изменениями свойств переноса избыточных носителей заряда. Для объяснения этих изменений несколько отойдем от представлений Бэсслера. Дело в том, что в аморфном полимере сохраняется ближний порядок в расположении молекул, характерный для кристалла и охватывающий первую и вторую (частично) координационные сферы. Энергетические уровни подавляющей части прыжковых центров не претерпевают существенных изменений ввиду короткодействующего характера межмолекулярных сил. Для малой доли центров это не так и, как увидим ниже, именно они и будут выступать в качестве ловушек структурного происхождения. Известно, что прыжковая подвижность электронов по системе изоэнергетических центров определяется переходами между ближайшими и следующими за ними соседями и поэтому не должна заметно отличаться от таковой в монокристалле [1]. Таким образом, мы естественно приходим к понятию зоны переноса. Ее свойства определяются параметрами переноса носителей заряда в монокристалле (реальном или гипотетическом) соответствующего полимера.

Центральное место в развивающейся теории принадлежит понятию ловушки. Известно, что аморфное состояние содержит избыточный по сравнению с кристаллом свободный флюктуационный объем.

В связи с этим значительный интерес представляют данные, характеризующие свободный объем и влияние на него внешних условий, в первую очередь температуры [11, 12]. Для нас важны следующие основные результаты. Свободный флюктуационный объем действительно существует в форме элементарных объемов (микропустот), линейный размер которых лежит в пределах 0.2–0.5 нм. В этом отношении они напоминают вакансии в кристаллах или дырки Френкеля. Их концентрация в аморфных полимерах или в аморфной фазе частично кристаллических полимеров составляет величину порядка $(1\text{--}3) \times 10^{25}$ м⁻³, а в кристаллической фазе – на 3–4 порядка ниже. Даже в стеклообразном состоянии повышение температуры сопровождается изменением распределения микропустот по размерам: заметно возрастает доля более крупных полостей, хотя общая концентрация микропустот практически не меняется. Например, в ПС при увеличении температуры от 300 до 400 К общая доля свободного флюктуационного объема изменяется всего от 5.7 до 6.1% [11]. Из приведенного ясно, что аналогия с дырками Френкеля является далеко не полной.

Если теперь принять, что структурная ловушка – это ассоциат элементарного флюктуационного объема и нормального прыжкового центра, то получим как правильный порядок их концентрации ($\sim 10^{25}$ м⁻³), так и возможность объяснения разброса их энергий вследствие вариации размеров элементарных объемов. Попадание носителей заряда в подобный ассоциат (ловушку), по всей видимости, сопровождается конфигурационной перестройкой, которая, несомненно, облегчается наличием свободного объема в ловушке или в ее непосредственной близости. Движущей силой процесса выступает энергия локализации, высвобождающаяся в результате захвата носителей заряда (время реорганизации $\sim 10^{-12}$ с). Определенный таким образом центр локализации действительно является ловушкой, поскольку в него электрону легко попасть, но трудно выйти (критерий Поллака [13]).

Остается разрешить проблему частотного фактора, поскольку пока следует, что он должен быть по-прежнему близок к частоте прыжков в зоне переноса ($\sim 10^{13}$ с⁻¹) и не зависеть от температуры. А здесь как раз проявляется вращательная подвижность наименьшего кинетического элемента, содержащего в своем составе молекулярную группу. Последняя выступает в качестве прыжкового центра. Именно этот кинетический элемент характеризуется малой энергией активации и обеспечивает наиболее высокие значения вращательной диффузии центра. Особая роль вращательной

(а не поступательной) диффузии связана с тем фактом, что молекулярные орбитали большинства прыжковых центров в полимерах не являются сферически симметричными, а темп перехода между ними в значительной степени зависит от их взаимной ориентации [14]. Роль вращательной диффузии молекулярных групп или звеньев макромолекул сводится к снятию запрета на обратный переход захваченного носителя заряда в зону переноса, если конечно частота вращательной диффузии $v_r \geq \tilde{v}_0$, где \tilde{v}_0 – низкотемпературный предел частотного фактора [5].

Учитывая все эти соображения, приходим к модифицированной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, в которой все параметры имеют четкий физический смысл. Подвижность μ_0 – это прыжковая подвижность основных носителей заряда в зоне переноса, по порядку величины она равна 10^{-4} – 10^{-6} м²/В·с и характеризуется слабой температурной и полевой зависимостью. Концентрацияловушек в стекле $M_0 \sim 10^{25}$ м⁻³ и не превышает 1% от общего числа прыжковых центров. Их энергия подвержена значительному статистическому разбросу, приводящему к сильно неравновесному (дисперсионному) транспорту носителей заряда в очень широком временном интервале (до нескольких минут при комнатной температуре). Частотный фактор модели v_0 при очень низких температурах не зависит от температуры ($v_0 = \tilde{v}_0$), а в области $v_r \gg \tilde{v}_0$ просто совпадает с v_r . Этот вывод заслуживает самого пристального внимания.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МОДЕЛИ

До сих пор мы рассматривали модели, основанные на традиционных представлениях физики твердого тела о переносе носителей заряда (электронов и дырок) в неупорядоченных средах и наметили пути их дальнейшего развития, приняв во внимание молекулярные движения полимерной матрицы в стеклообразном и в высокоэластическом состояниях. В последнее время предложены подходы, принципиально отличные от рассмотренных выше. Центральное место в них принадлежит трансляционной подвижности сегментов Куна либо как таковой (диффузионная или диффузионно-эстафетная модели), либо опосредованной через дипольно-сегментальный механизм релаксации (релаксационная модель) в полимерах типа ПЭ, ПП и ПТФЭ. Обсудим кратко эти модели.

В диффузионной модели радиационная электропроводность полимера связывается с трансляционной подвижностью ионизированных сегментов, принимающих участие в микроброуновском движении в условной вязкой жидкости в пределах области пространства, ограниченной ближайшими узлами сетки полимера (например, в пределах полиэдров Вороного данной сетки). Поэтому в рамках обсуждаемой модели закономерности транспорта носителей заряда в полимере и его низкомолекулярном аналоге должны быть близки. Рассмотрим ситуацию на примере ПЭНП, для которого имеется практически вся необходимая информация.

Сегмент Куна ПЭНП состоит из 8 звеньев и его ван-дер-ваальсов объем V_s составляет $\sim 0.3 \times 10^{-21}$ см³ [14] (согласно работе [15], 0.5×10^{-21} см³). Из данных, приведенных в работе [15] найдем, что частота сегментальных движений v_α при 300 К равна 3×10^2 с⁻¹. По результатам работы [16] получено, что $v_\alpha = 100$ с⁻¹ при 330 К ($E_a = 1.08$ эВ, $V_\alpha \sim 20$ см³/моль). Данные относятся к ПЭВП со степенью кристалличности 77%, содержащих 0.8 групп СО на 1000 звеньев СН₂ (даные получены методом диэлектрической спектроскопии). Таким образом, v_α при комнатной температуре не превышает 3×10^2 с⁻¹, а реально измеренное значение частотного фактора v_0 на два порядка выше (3×10^4 с⁻¹) [1, 5, 17].

Формула, связывающая время диэлектрической релаксации α -релаксационного процесса, включая вращательную диффузию сегмента Куна, с условной вязкостью η сегментальной жидкости ($\tau_\alpha = v_\alpha^{-1}$) имеет вид

$$\tau_\alpha = \frac{3V_s\eta(\epsilon_0 + 2)}{kT(\epsilon_\infty + 2)}, \quad (4)$$

где V_s – объем сегмента Куна, а ϵ_0 и ϵ_∞ – статическая и оптическая относительные диэлектрические проницаемости полимера соответственно [18].

Зная вязкость η и радиус сегмента Куна R_s , можно рассчитать коэффициент трансляционной диффузии сегментов по формуле Стокса–Эйнштейна

$$D_\alpha = \frac{kT}{6\pi\eta R_s}, \quad (5)$$

Здесь R_s – радиус сегмента ($V_s = \frac{4}{3}\pi R_s^3$), а η – введенная выше вязкость сегментальной жидкости.

Правомерность подобного подхода к расчету коэффициента трансляционной диффузии сегментов подтверждается данными для низкомолекулярного аналога ПЭ – гексадекана $C_{16}H_{34}$.

В нормальных условиях это жидкость с плотностью $0.84 \text{ г}/\text{см}^3$ (для полимера $0.92 \text{ г}/\text{см}^3$), ее вязкость $3.4 \times 10^{-3} \text{ Па с}$, энергия активации течения 0.17 эВ [19]. Если теперь оценить величину коэффициента диффузии ионов $C_{16}H_{34}^+$ по формуле (5), то при 300 К получим $\mu_+ \sim 0.6 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В с}$ (принято $R_s \sim 4.6 \text{ \AA}$). Подобные расчеты для другой углеводородной жидкости n -октана C_8H_{18} дают хорошее (в пределах 20%) совпадение с экспериментальными данными по подвижности ионов $C_8H_{18}^+$. При этом энергии активации μ_+ и η в жидком n -октане также совпадают [20]. Применяя указанную процедуру расчета, найдем μ_+ для сегментальной жидкости: $\sim 2 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{В с}$. Это – верхняя граница возможных значений. Экспериментально определенная подвижность дырок в ПЭНП при временах порядка $10\text{--}100 \text{ мкс}$ после генерации составляет $\sim 1.3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{В с}$, а в ПЭВП $\sim 0.4 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{В с}$ [17]. Расхождение значений подвижности достигает почти трех порядков величины. Этим подтверждается критика диффузионной модели, высказанная в работе [5] на основе качественных соображений.

Не менее важно и следующее обстоятельство. В жидком n -октане оба иона не только подвижны, то и подвижности их при этом близки. В полимере подвижны в основном дырки, а подвижность электронов очень низка. Введение в ПЭ легко ионизирующихся добавок (люминофор [21] и оксациазол [22]) сильно снижает его радиационную электропроводность при импульсном облучении. В рамках модели сегментальной подвижности подобное поведение удивительно.

Эстафетно-диффузионная модель, предложенная в работе [23] для объяснения сильного влияния сегментальной подвижности на скорость радикальных реакций в каучукоподобных полимерах (ПЭНП, ПП, ПБ), первоначально рассматривалась как базовая [2, 4, 24, 25]: К сожалению, положенные в ее основу представления о характере диффузионного движения сегментов некорректны (например, шаг диффузионной эстафеты в $10\text{--}30 \text{ нм}$ представляется нереальным). Правильная интерпретация приводимых в работе [23] результатов состоит в учете низких частот прыж-

кового транспорта атома водорода (почти в 2000 раз более тяжелой частицы, чем электрон) и малой длины прыжка ($\sim 0.1\text{--}0.2 \text{ нм}$), создающих благоприятные условия для сильного влияния трансляционной подвижности сегментов при $T > T_g + 50 \text{ К}$. Этот подход хорошо согласуется с классическими теориями влияния диффузии на туннельный перенос частиц в твердой фазе [26, 27].

Релаксационная модель [28, 29], основанная на формальном отождествлении переходного процесса тока радиационной электропроводности и переходного тока поляризации при релаксационном α -процессе, в настоящее время не может рассматриваться как модель для описания переноса избыточных носителей заряда в полимерах.

Таким образом, приходится признать, что и в высокоэластическом состоянии полимеров по-прежнему доминирует прыжковый механизм подвижности основных носителей заряда (в ПЭНП – дырок) лишь при косвенном влиянии трансляционной подвижности сегментов. В этом случае снимается ограничение на длину смещения носителей заряда (радиационная электропроводность кинетическое, а не релаксационное свойство), становятся понятными причины высокой чувствительности подвижности носителей заряда к донорно-акцепторным добавкам, и наконец, появляется возможность обоснования концепции зоны переноса и дисперсионного режима транспорта, столь ярко проявляющиеся во всех технически важных полимерах, в том числе и в ПЭНП.

В принципе, можно было бы ожидать повышения роли трансляционной подвижности сегментов при больших временах, близких к установлению в системе стационарного состояния. В этом случае большинство носителей заряда оказывается захваченными на достаточно глубокие ловушки, а эффективная подвижность снижается на многие порядки от своего начального значения. Тем не менее даже в режиме регистрации уставившейся подвижности в ПЭНП сохраняется существенная разница (до 25 раз) между подвижностью дырок и электронов [21]. Сделанный выше вывод хорошо согласуется с тем, что и в другом процессе переноса, а именно, диффузии малых молекул в полимерах, также не наблюдается существенной роли сегментальной подвижности [30, 31]. Скорее всего диффузия малых молекул ($\text{He}, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$) управляет особенностями организации и миграции микропустот свободного флюктуационного объема.

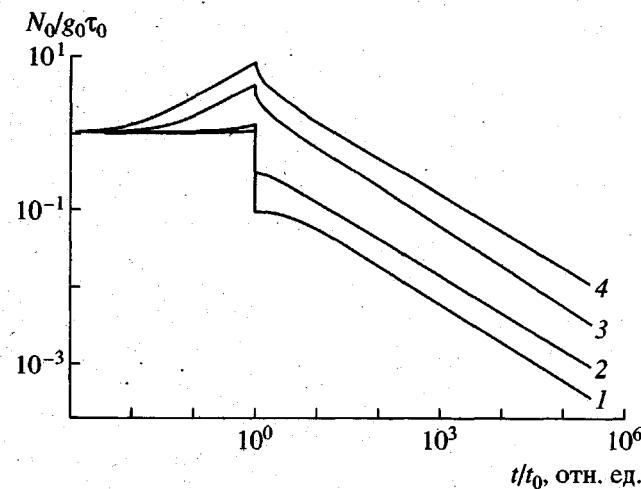


Рис. 1. Результаты численного расчета кинетики радиационной электропроводности (длительность облучения $t_0 = 3 \times 10^{-4}$ с, дисперсионный параметр 0.5 (1, 3), энергия активации частотного фактора 0.5 эВ). Частотный фактор 10^3 с^{-1} (1) и 10^5 с^{-1} (3). Температура облучения 300 (1, 3) и 320 (2, 4).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ РОУЗА-ФАУЛЕРА-ВАЙСБЕРГА

Наиболее информативные данные, свидетельствующие о связи молекулярных движений с закономерностями транспорта радиационно генерирован-

Таблица 1. Значения энергии активации задержанной составляющей радиационной электропроводности в момент окончания облучения t_0 для различных значений дисперсионного параметра α и энергии активации частотного фактора E_v

$E_v, \text{ эВ}$	Значения E_a (эВ) при различных $v_0 t_0$					
	0.3	0.9	1.8	3	9	30
$\alpha = 0.2$						
0.2	0.2	0.188	0.17	0.153	0.124	0.109
0.3	0.293	0.269	0.24	0.214	0.17	0.146
0.4	0.383	0.348	0.307	0.273	0.215	0.182
0.5	0.472	0.425	0.372	0.33	0.26	0.218
0.6	0.56	0.50	0.435	0.385	0.302	0.253
1.0	0.902	0.78	0.668	0.59	0.464	0.388
$\alpha = 0.5$						
0.2	0.2	0.2	0.184	0.174	0.157	0.15
0.3	0.3	0.285	0.263	0.247	0.221	0.21
0.4	0.4	0.371	0.342	0.32	0.284	0.268
0.5	0.5	0.456	0.419	0.39	0.346	0.325
0.6	0.6	0.54	0.494	0.46	0.407	0.382
1.0	0.96	0.86	0.782	0.73	0.647	0.605

ных носителей заряда в неупорядоченных материалах можно получить из экспериментального изучения энергии активации радиационной электропроводности. Общий вид кинетики радиационной электропроводности представлен на рис. 1. Данные приведены в безразмерном виде, что позволяет освободить результаты расчета от температурной зависимости выхода свободных зарядов, специфической для каждого полимера и получить, таким образом, универсальные зависимости.

Здесь следует отметить, что наиболее прямую информацию о молекулярных движениях несет задержанная (запаздывающая) составляющая радиационной электропроводности, поскольку она обусловлена носителями заряда, испытавшими хотя бы один захват в ловушки. Что касается второй (мгновенной) компоненты радиационной электропроводности, то она связана с термализованными носителями заряда, не испытавшими захват в ловушки и(или) быстрыми электронами, теряющими свою энергию в процессе термализации. В любом случае мгновенная компонента радиационной электропроводности практически не зависит от температуры и достаточно легко выделяется из измерений радиационной электропроводности при импульсных воздействиях [1, 2]. Известные аналитические приближения относятся к двум предельным случаям $v_0 t \ll 1$ и $v_0 t \gg 1$ [2, 32].

В настоящей работе были выполнены численные исследования базовой системы уравнений модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, которые позволяют восполнить этот пробел (табл. 1, рис. 1 и 2). Для исследования системы уравнений модели Роуза–Фаулера–Вайсберга был использован численный алгоритм, который хорошо зарекомендовал себя при тестировании по известным аналитическим решениям [32].

При проведении расчетов имитировали режим малосигнального облучения (рекомбинацию и заполнение ловушек не учитывали) при длительности импульса излучения $t_0 = 3 \times 10^{-4}$ с, что соответствует условиям большинства экспериментальных работ [1, 9].

Результаты численных расчетов показывают, что наиболее простая ситуация реализуется при использовании импульсов облучения, когда $v_0 t_0 \leq 0.3$ (табл. 1). В этом случае $E_a \sim E_v$ (с точностью порядка 10%). При принятой в расчетах длительности облучения указанный режим соответствует $v_0 \leq 10^3 \text{ с}^{-1}$. В другом крайнем случае (при измерении в конце импульса облучения, когда $v_0 t_0 \gg 1.0$) для получения хорошего согласия с приближенными аналитическими формулами [1, 24] требуется выполнение неравенства $v_0 t_0 > 100$. В интер-

вале значений $1.0 \leq v_0 t_0 \leq 30$ для определения связи энергии активации молекулярных движений с транспортом носителей заряда необходимо использовать численные расчеты обобщенной модели Роза–Фаулера–Вайсберга. Соответствующие данные для нескольких значений дисперсионного параметра приведены в табл. 1. Например, в ПГФЭ при энергии активации радиационной электропроводности 0.13 эВ [9], численно рассчитанное значение энергии активации частотного фактора равно 0.23 эВ.

Ситуация резко осложняется при обработке данных, относящихся к спадающей ветви кривой переходного тока. Чтобы воспользоваться приближенными формулами для расчета E_a в некоторый фиксированный момент времени $t' = t - t_0$ после окончания импульса облучения требуется выполнение еще более жестких условий: $v_0 t_0 > 100$ и $t' > 30t_0$. Сама формула получается применением стандартной процедуры определения энергии активации $E_a = kT^2 \frac{\partial \ln(N_0/g_0 \tau_0)}{\partial T}$, где $N_0(t)$ дается формулой (5) в работе [24]. Окончательно имеем

$$E_a = kT + \alpha E_v + \\ + \alpha kT [\ln(v_0 t) - 2\Psi(1 + \alpha) + \Psi(1 - \alpha)] \quad (6)$$

Здесь $\Psi(x)$ – логарифмическая производная гамма-функции.

Следует обратить внимание на то, что практическое использование полученной формулы крайне ограничено, поскольку при $t' \geq 10t_0$ происходит значительное снижение полезного сигнала и резко возрастает погрешность измерений.

Полученные результаты позволили определить наиболее вероятные значения основных параметров переноса для ряда полимеров. Соответствующие данные, относящиеся к комнатной температуре, сведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первое указание на то, что процессы переноса носителей заряда в полимерах могут в значительной мере определяться молекулярными движениями, были получены при изучении явления радиотермолюминесценции [33, 34]. В ходе этих исследований было надежно установлено, что соответствующие пики радиотермолюминесценции (и соответствующие им температуры максимумов свечения) должны связываться именно с тем-

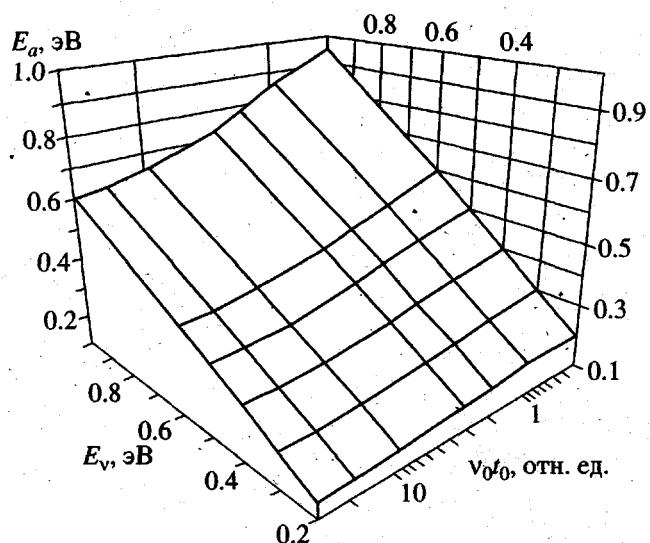


Рис. 2. Зависимость энергии активации задержанной составляющей радиационной электропроводности E_a от энергии активации частотного фактора E_v и произведения $v_0 t_0$ при величине дисперсионного параметра $\alpha = 0.5$.

пературами релаксационных переходов в полимерах.

По нашему мнению, привлечение развитых выше представлений о решающей роли заторможенного вращения звеньев макромолекул в переносе носителей заряда позволяет понять исключительную роль, которую играет температура размораживания этого молекулярного процесса во всех термостимулированных явлениях в облученных полимерах, обеспечивая практически полное расходование зарядов в образце при нагревании [9].

Подобная точка зрения находится в полном согласии с общим взглядом на роль молекулярной подвижности в химической физике конденсированного состояния, в частности в реакциях переноса электрона, протона и свободной валентности, лимитируемых локальными флуктуациями энтропии (упаковки частиц окружения), позволяющими реагентам вступать в контакт между собой в правильной координации [35].

Следует также обратить особое внимание на возможность влияния деформации на молекулярную подвижность и распределение микропустот (элементов) свободного объема по размерам в полимерах [36, 37]. Эти же факторы могут оказать определенное влияние и на процессы переноса избыточных носителей заряда.

Таблица 2. Значения параметров переноса носителей заряда для ряда полимеров ($T = 300$ К)

Полимер	α	$v_0, \text{с}^{-1}$	$E_v, \text{эВ}$	$\mu_0 \tau_0 \times 10^{15}, \text{м}^2/\text{В}$	Основные носители заряда
Поливинилкарбазол	0.5	2×10^6	0.35	4.2	Дырки
Полиэтилентерефталат	0.05	3×10^8	—	8.0	Электроны
Полистирол	0.3	2×10^7	0.35	0.2	Дырки
Полипиromеллитимид	0.25	10^7	0.36	0.3	»
Полиэтилен низкой плотности	0.5	3×10^4	0.55	0.4	»
Полипропилен*	0.5	10^3	0.45	0.4	»
Политетрафторэтилен	0.5	3×10^4	0.23	0.2	»
Полиметилметакрилат*	0.5	10^2	~0	0.5	Информация отсутствует
Поливинилхлорид*	~0	10^2	~0	1.0	То же

* Для указанных полимеров известно только произведение $\mu_0 \tau_0 v_0$. Представленные в таблице значения $\mu_0 \tau_0$ и v_0 оценены в рамках диффузионно-дрейфового приближения, когда $\mu_0 \tau_0 \geq 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}$.

Теперь остановимся на трудностях интерпретации данных для частично кристаллических полимеров вообще и ПТФЭ в частности. Прежде всего отметим, что физико-математическая модель переноса в этих полимерах базируется на предположении об однородности их структуры. На самом деле это не так. Доля кристаллической фазы в них может быть высокой (в ПТФЭ она не ниже 77%). Известно, что многие типы молекулярных движений не присутствуют в кристаллической фазе, и в первую очередь это относится к сегментальной подвижности. В принципе, как уже подчеркивалось выше, зона переноса для носителей заряда практически одна и та же для обоих структурных состояний, и все отличия по свойствам переноса в них связаны с особенностями распределения ловушек. Роль микропустот свободного флюктуационного объема в формировании ловушек в кристаллах, по всей видимости, минимальна, да и их концентрация ($< 10^{22} \text{ м}^{-3}$ [12]), слишком мала. Вероятно, основное значение имеют ловушки, образующиеся на границах раздела кристаллической и аморфной фазы полимера, а их свойства уже в значительной степени контролируются свойствами аморфной фазы.

В ПТФЭ энергия активации частотного фактора v_0 при 300 К составляет только 0.23 эВ. Само значение v_0 равно $3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Определение энергии активации частотного фактора выполнено в рамках модели Роуза–Фаулера–Вайсберга с использованием ЭВМ по методике, изложенной выше, ис-

ходя их данных, приведенных в работах [1, 9]. Согласно последним литературным данным, $T_g \sim 370$ К [30, 38], но по этому поводу до сих пор ведется дискуссия. Энергия активации $E_\alpha \sim 4.3$ эВ так что при комнатной температуре $v_\alpha \leq 10^6 \text{ с}^{-1}$ (сегмент Куна включает в себя 17–18 звеньев). γ -Релаксационный переход в ПТФЭ уже при 300 К характеризуется частотой переходов более 10^8 с^{-1} при энергии активации ~0.7 эВ [38, 39]. Видно, что ни один из релаксационных переходов в аморфной фазе не может контролировать перенос основных носителей заряда в этом полимере. По всей видимости, именно кристаллическая фаза определяет свойства переноса носителей заряда. Заметим, что в ПТФЭ особенно сильно проявляется заторможенность рекомбинации избыточных носителей заряда, получившая название неланжевеновской [2]. По одной из версий объяснение данного явления связано с особенностями прыжкового транспорта в нем [40].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 39. №1. С. 5.
3. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физики. 1994. Т. 13. № 8/9. С. 54.

4. Тютнев А.П., Субботин А.В., Чекунаев Н.И., Абрамов В.Н., Ванников А.В. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 342.
5. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 2. С. 99.
6. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 107. № 1. P. 9.
7. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
8. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
9. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985.
10. Mashimo S., Nozaki R., Yagihara S., Takeishi S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6259.
11. Lin J., Deng Q., Jean Y.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7149.
12. Шантарович В.П., Клейнер В.И., Алентьев А.Ю., Кевдина И.Б., Азаматова З.К., Филимонов М.К. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 1. С. 54.
13. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984.
14. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
15. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
16. Sayre J.A., Swanson S.R., Boyd R.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 10. P. 1739.
17. Тютнев А.П., Саенко В.С., Мингалеев Г.С., Дунадеев А.Ф., Карпичин А.И. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 3. С. 219.
18. Havriliak S., Havriliak S.J. // J. Polym. Sci. B. 1995. V. 33. № 16. P. 2245.
19. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
20. Hummel A., Schmidt W.F. // Rad. Res. Rev. 1974. V. 5. P. 199.
21. Abramov V.N., Tyutnev A.P., Pozhidaev E.D., Saenko V.S., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi A. 1986. V. 93. № 2. P. 655.
22. Tyutnev A.P., Sadovnichii D.N., Boev S.G. // Acta Polymerica. 1996. V. 47. № 2/3. S. 119.
23. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
24. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 2. С. 85.
25. Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 101.
26. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
27. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985.
28. Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1665.
29. Хатипов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1384.
30. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers. Correlation with Chemical structure. London; New York: Elsevier, 1972.
31. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
32. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 2. С. 115.
33. Nikolskii V.G. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 493.
34. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимерных материалов. М.: Химия, 1991.
35. Бурштейн А.И. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 212.
36. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Rakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
37. Шантарович В.П., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Кевдина И.Б., Саламатина О.Б., Азаматова З.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1985.
38. Sauer B.B., Avakian P., Starkweather H.W.Jr. // J. Polym. Sci. B. 1996. V. 34. № 3. P. 517.
39. Starkweather H.W.Jr., Avakian P., Fontanella J.J., Wintersgill M.C. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 26. P. 7145.
40. Архипов В.И., Тютнев А.П., Никитенко В.Р. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 3. С. 100.

The Effect of Molecular Motions on the Transport of Excess Charge Carriers in Polymers

A. P. Tyutnev*, D. N. Sadovnichii**, V. S. Saenko*, and E. D. Pozhidaev*

*Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,
Trekhsvyatitel'skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

**Soyuz Federal Center of Double-Purpose Technologies,
ul. Sovetskaya 6, Dzerzhinskii, Moscow oblast, 140056 Russia

Abstract—Effect of the molecular mobility of polymers, occurring in the glassy or rubberlike state, on the transport of excess charge carriers in these systems is considered. The nonspherical character of the wavefunctions of molecular orbitals in the hopping centers, the presence of a free fluctuation volume, the short-range order in the arrangement of hopping centers, and the retarded rotation of molecular groups are factors justifying the application of a multiple trapping model. According to this model, the transport of excess charge carriers takes place in the charge-transfer band in the presence of traps distributed within a broad energy interval. The main parameters of charge transfer in a number of polymers are presented. An analysis of these data leads to a conclusion that the translational mobility of segments in polymers in the rubberlike state plays no significant role in the charge carrier transfer.