

УДК 541.64:537.31

ВЛИЯНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ЛОВУШЕК НА ТРАНСПОРТ РАДИАЦИОННО ГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРАХ¹

© 2002 г. А. П. Тютнев, Ю. Ф. Кундина, В. С. Саенко, Е. Д. Пожидаев

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

Поступила в редакцию 18.12.2001 г.

Принята в печать 08.05.2002 г.

Проанализированы основные модели, предложенные для описания транспорта носителей заряда в полимерах, применительно к результатам их исследования по методам времени пролета и нестационарной радиационной электропроводности. Показано, что расхождение данных, полученных в ходе этих исследований, нужно отнести на счет различного характера генерации носителей заряда: приповерхностного в первом случае и объемного во втором. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых расхождений, является влияние, которое оказывает приповерхностный слой полимера на форму кривых переходного тока (появление плато), особенно сильное именно в методе времени пролета. Предложена теория этого явления. Проведенные расчеты подтверждают возможность появления плато на кривой переходного тока при импульсной и приэлектродной генерации носителей заряда, используемой в методе времени пролета.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время усилился интерес к проблеме переноса носителей заряда в полимерах. В центре внимания оказался вопрос о возможности наблюдения в них квазиравновесного (гауссова) транспорта [1]. По этому поводу в литературе развернулась оживленная дискуссия (см. статью [1] и комментарий к ней). Данные по радиационной электропроводности полимеров как при импульсном, так и непрерывном облучении (в том числе и очень длительном) однозначно свидетельствуют в пользу сильно неравновесного (дисперсионного) транспорта [2, 3]. Вместе с тем исследования дрейфовой подвижности электронов и дырок в фотопроводящих полимерах (поливинилкарбазоле и молекулярно допированных полимерах) методом времени пролета показывают, что транспорт является в значительной степени гауссовым, начиная с очень коротких времен (порядка нескольких микросекунд при комнатной температуре) [4–10]. Измерения нестационарной радиационной электропроводности в поливинил-

карбазоле и типичном молекулярно допированном полимере, а именно поликарбонате, содержащем 30 мас. % гидразона DEH, противоречат такому заключению [2, 11]. Об этом свидетельствуют и результаты анализа переходного тока в них после импульсной, но однородной по объему генерации носителей заряда. Однако ситуация не столь однозначна. При переходе к приэлектродному способу введения зарядов в полимеры путем их облучения импульсами электронов с энергией 4–7 кэВ (так называемый радиационно индуцированный вариант метода времени пролета [12–15]) в целом воспроизводятся ранее опубликованные данные, полученные с использованием основного варианта данного метода, как в работах [4, 6].

Представляется весьма правдоподобным, что качественно противоречивые данные по транспорту носителей заряда, получаемые по несколько различным методикам, связаны в первую очередь со способом генерации носителей заряда (приэлектродным или объемным).

Можно предположить, что суть отмеченного выше противоречия связана с влиянием структурно модифицированного слоя, возникающего на границе полимер–электрод. Действительно, учет этого фактора окажется наиболее заметным именно в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32124).

E-mail: fit@miem.edu.ru (Тютнев Андрей Павлович).

случае приэлектродной генерации, используемой в методе времени пролета. При объемной генерации влияние приповерхностного слоя существенно ослаблено просто в силу малости соответствующего вклада зарядов, генерированных в тонком приповерхностном слое.

В литературе давно обращалось внимание на возможность искажения экспериментальных результатов, относящихся к подвижности носителей заряда при использовании приповерхностных способов генерации зарядов, вследствие неконтролируемого влияния поверхности или контакта металл-диэлектрик на результаты измерений [16]. Прямое экспериментальное подтверждение этого влияния получено в работах [17, 18].

Известно, что электрофизические свойства приповерхностного слоя у твердых тел, включая полимеры, заметно отличаются от таковых в объеме как из-за появления дополнительного класса уровней захвата (приповерхностные ловушки), так и за счет структурной (и отчасти химической) модификации вещества в слое. В частности, на этом принципе основана работа короноэлектретов и их удивительная устойчивость по сравнению с термополяризованными электретами [19–22].

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу переходных процессов в полимерах при различных способах генерации зарядов (приэлектродном или объемном) и выяснению роли приповерхностного слоя в формировании плато, наблюдавшегося в методе времени пролета.

ТЕОРИЯ

Однородный полимер

Общий анализ проблемы естественно начать с рассмотрения особенностей переходного тока в однородном полимере. В соответствии с монополярным характером проводимости в большинстве полимеров принимаем, что подвижными носителями заряда являются электроны. Приложенное электрическое поле F_0 постоянно и однородно (измерения выполняются в режиме малого сигнала). Толщину полимерного образца обозначим через h .

Пусть $j_s(t, h)$ обозначает переходный ток в методе времени пролета при импульсной генерации плоского слоя электронов σ_0 (м^{-2}). Тогда кривая переходного тока для импульсной, но однородной

по объему генерации зарядов с концентрацией $N_0 = \sigma_0/h$ может быть получена из соотношения

$$j_v(t, h) = \frac{1}{h} \int_0^h j_s(t, h-x) dx \quad (1)$$

Рассматриваемая краевая задача должна быть тесно связана с соответствующей задачей в неограниченной среде. При анализе последней широко применяется концепция эффективной подвижности $\mu_{eff}(t)$, которая характеризует временную зависимость средней по ансамблю подвижности мгновенно генерированных носителей заряда [1–3]. С ее помощью можно определить время пролета t_{dr} , выступающее в качестве характерного временного масштаба в рассматриваемой краевой задаче

$$\int_0^{t_{dr}} \mu_{eff}(t') dt' = \frac{h}{F_0} \quad (2)$$

Со временем пролета связана дрейфовая подвижность $\mu_{dr} = \frac{h}{t_{dr} F_0}$, которая, очевидно, представляет собой средневзвешенную эффективную подвижность на отрезке времени $(0, t_{dr})$. Как таковая она, естественно, зависит от условий измерения (в частности, от h и F_0) и поэтому в отличие от $\mu_{eff}(t)$ не является истинным параметром материала [23, 24]. Переходим теперь к анализу конкретных микроскопических моделей транспорта носителей заряда.

Гауссов транспорт. Он реализуется в материалах с постоянными кинетическими коэффициентами (подвижностью μ и коэффициентом диффузии D). Тогда

$$j_s(t, h) = \frac{\sigma_0 e \mu F_0}{h} \left[1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{h - \mu F_0 t}{\sqrt{4 D t}} \right) \right], \quad (3)$$

где e – заряд электрона, а $\operatorname{erfc}(x)$ – дополнительная функция ошибок (рис. 1а). Форма пакета электронов описывается кривой Гаусса

$$N(x, t) = \frac{\sigma_0}{\sqrt{4 D t}} \exp \left(-\frac{(x - \mu F_0 t)^2}{4 D t} \right) \quad (4)$$

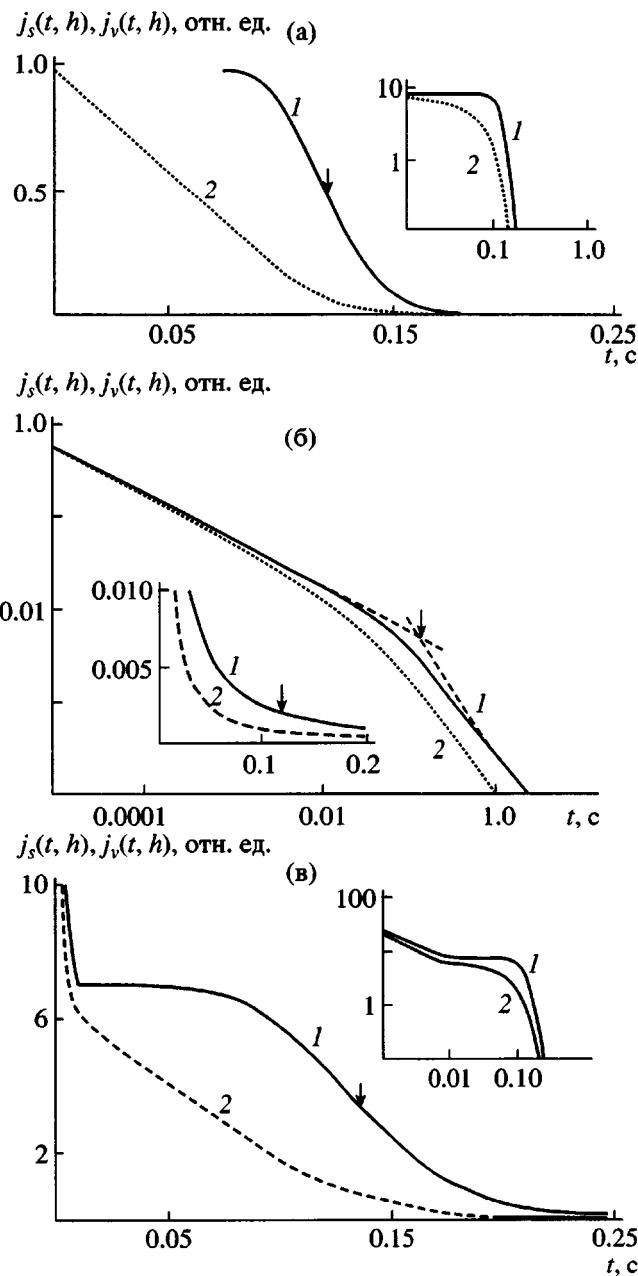


Рис. 1. Кривые переходного тока в методе времени пролета (1) и при однородной генерации носителей заряда (2) для случая гауссова (а) и дисперсионного (б) транспорта, а также для общего случая (в). На вставках приведены те же кривые в логарифмических координатах. Стрелка показывает момент времени пролета. а: $\tilde{\mu} = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В с}$, $D_f = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $h = 20 \text{ мкм}$, $F_0 = 2.5 \times 10^7 \text{ В/м}$; б и в – см. текст.

Здесь $N(x, t)$ – локальная концентрация электронов ($0 < x < h$). При $t = 0$ $j_s = \frac{\sigma_0 e \mu F_0}{h} = j_0$. В момент времени пролета $t_{dr} = \frac{h}{\mu F_0}$ ток падает в 2 раза, что

обусловлено выходом ровно половины из числа начально генерированных электронов на тянувший электрод. В масштабе времени пролета кривая спада с ростом толщины образца все больше приближается к ступенчатой.

Особое значение этому виду транспорта придает тот факт, что во многих теоретических моделях ожидается переход к нормальному транспорту при достаточно больших временах ($t \geq t_{eq}$, где t_{eq} – время достижения квазиравновесного состояния). Тогда в условиях перехода $\mu_{eff} \rightarrow \tilde{\mu} = const$ становятся применимыми формулы (3) и (4), причем в качестве D выступает коэффициент полевой диффузии D_f , много больший коэффициента обычной диффузии [25–27].

Дисперсионный транспорт. Удобным, к тому же обеспечивающим удивительную простоту математических выкладок при анализе этого вида транспорта, является подход, основанный на модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии и использующий формализм τ -функции [28]. Показано, что

$$\tau(t) = \frac{\tau_0(v_0 t)^\alpha}{\alpha \gamma(\alpha, v_0 t)}, \quad (5)$$

где τ_0 – время жизни квазисвободных электронов до захвата, v_0 – частотный фактор, α – дисперсионный параметр, $\gamma(a, x)$ – неполная γ -функция. Связь между $\tau(t)$ и $\mu_{eff}(t)$ определяется следующим образом:

$$\mu_{eff}(t) = \mu_0 \frac{d\tau(t)}{dt} \quad (6)$$

Здесь μ_0 – подвижность квазисвободных электронов. Формула (6) справедлива для не очень коротких времен ($t \geq (10–20)\tau_0$), когда $\mu_{eff}(t) \geq \mu_i = \mu_0 \lim_{t \rightarrow 0} \frac{d\tau(t)}{dt}$, причем $\mu_i = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \mu_0 v_0 \tau_0$ (имеется в виду случай $v_0 \tau_0 \ll 1$, всегда выполняющийся в полимерах [2, 3]). Тот факт, что метод τ -функции не описывает снижения эффективной подвижности от μ_0 до μ_i по экспоненциальному закону с константой скорости τ_0^{-1} , несуществен для дальней-

шего изложения (средний сдвиг электронов за этот временной интервал $l_0 = \mu_0 \tau_0 F_0$ не превышает 0.1 мкм даже при $F_0 = 10^8$ В/м).

Отличительной чертой дисперсионного транспорта в рамках обсуждаемой концепции является строго степенная зависимость эффективной подвижности от времени ($v_0 t \geq 1$)

$$\mu_{eff}(t) \sim \mu_i (v_0 t)^{-1+\alpha} \quad (7)$$

Отсюда следует степенная зависимость стационарного значения радиационной или фотопроводимости от интенсивности облучения (предполагается постоянной в процессе облучения) с показателем степени $\Delta = (1 + \alpha)^{-1}$ [3].

Расчет $j_s(t, h)$, согласно работе [28], дает

$$j_s(t, h) = \frac{e \sigma_0 \mu_0 F_0 d\tau(t)}{h} \times \\ \times \left\{ 1 - \left[1 + \frac{h}{\mu_0 \tau(t) F_0} \right] \exp\left(-\frac{h}{\mu_0 \tau(t) F_0}\right) \right\} \quad (8)$$

Видно, что функция $\tau(t)$ играет в некотором смысле роль текущего времени. В свою очередь пространственно-временное распределение полной концентрации электронов $N(x, t)$ описывается выражением

$$N(x, t) = \frac{\sigma_0}{\mu_0 \tau(t) F_0} \exp\left(-\frac{x}{\mu_0 \tau(t) F_0}\right) \quad (9)$$

Связь между концентрацией квазиволнистых электронов $n(x, t)$ и их полной концентрацией $N(x, t)$ определяется следующим образом:

$$n(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} [\tau(t) N(x, t)] \quad (10)$$

Численные расчеты с использованием формул для j_s и j_v могут быть произведены с применением стандартного пакета математических программ типа MathCad (рис. 1б).

Общий случай. Наибольший интерес, естественно, представляет процесс переноса, при котором наблюдается переход от дисперсионного режима при малых временах к нормальному (гауссову) при больших. Именно этот тип транспорта описывается моделью гауссова беспорядка Бэслера [5, 6] при прыжковом механизме подвижнос-

ти зарядов или моделью многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии [29]. Подобный переход предсказывается и для других типов распределения ловушек (усеченного экспоненциального, равномерного или моноэнергетического, правда в этом последнем случае стадия дисперсионного транспорта практически отсутствует) [30].

В литературе приведены точные результаты для описания движущегося пакета носителей заряда (т.е. $n(x, t)$ или $N(x, t)$, а также кривой переходного тока $j_s(t, h)$ для моноэнергетического и равномерного распределений ловушек по энергии [31, 32]) и приближенные для гауссова [29]. В работах Bässler и сотр. соответствующие кривые рассчитаны методом Монте-Карло [4, 5]. Прямое использование результатов для нахождения вида кривой $j_v(t, h)$ затруднительно ввиду громоздкости аналитических выражений для $j_s(t, h)$. Поэтому рассмотрение общего случая транспорта нами выполнено только в модельном представлении.

Считаем, что на начальном этапе ($t \leq t_{eq}$) в исследуемой системе реализуется дисперсионный транспорт электронов с параметрами $\mu_0 = 10^{-5}$ м²/В с, $v_0 = 10^6$ см⁻¹, $\tau_0 = 10^{-10}$ с, $\alpha = 0.5$, как раз типичных для фотопроводящих полимеров [11]. Полагаем далее, что $t_{eq} = 10^{-2}$ с. Отсюда $\tilde{\mu} = \mu_{eff}(t_{eq}) = 5.6 \times 10^{-12}$ м²/В с (по результатам численного счета с использованием формулы (6)), так что параметр равновесия $\theta = \frac{n}{N-n}$ может быть найден из соотношения $\tilde{\mu} = \frac{\theta}{1+\theta} \mu_0$, и поскольку в нашем случае $\tilde{\mu} \ll \mu_0$, $\theta \sim \tilde{\mu}/\mu_0 = 5.6 \times 10^{-7}$. Если выбрать $h = 20$ мкм и $F_0 = 2.5 \times 10^7$ В/м, то время пролета образца с подвижностью $\tilde{\mu}$ составит $\tilde{t}_{dr} = 0.14$ с, что заметно больше t_{eq} . Отметим, что, согласно литературным данным, подобная ситуация характерна для соотношения длительностей начального выброса измеряемого сигнала и самого плато в молекулярно дипированных полимерах [9, 10]. Коэффициент полевой диффузии $D_f = 0.16(\mu_0 \tau_0 F_0)^2 v_0 = 10^{-10}$ м²/с.

Процедура расчета $j_s(t, h)$ состоит в следующем. Для $t \leq t_{eq}$ переходный ток может быть найден как

$$j_s(t, h) = \frac{e\sigma_0 \mu_0 F_0 d\tau(t)}{h dt}, \quad (11)$$

поскольку t_{eq} в несколько раз меньше времени пролета t_{dr} в режиме дисперсионного транспорта (~ 0.32 с). К моменту начала своего движения с постоянной подвижностью $\tilde{\mu}$ электроны распределены в объеме по закону

$$N(x, t) = \frac{\sigma_0}{\mu_0 \tau(t_{eq}) F_0} \exp\left(-\frac{x}{\mu_0 \tau(t_{eq}) F_0}\right) \quad (12)$$

Приведенная формула позволяет оценить долю электронов, покинувших образец к моменту времени t_{eq} . Она равна $\exp\left(-\frac{h}{\mu_0 \tau(t_{eq}) F_0}\right) \sim 8.3 \times 10^{-4}$ и действительно мала, что подтверждает корректность использования формулы (11).

При $t \geq t_{eq}$ искомый ток может быть рассчитан с помощью интеграла типа свертки

$$j_s(t, h) = \frac{\sigma_0 e \theta}{h \tau(t_{eq})} \int_0^h \exp\left(-\frac{-x}{\mu_0 F_0 \tau(t_{eq})}\right) \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{h-x-\tilde{\mu} F_0 (t-t_{eq})}{\sqrt{4 D_f (t-t_{eq})}}\right) \right\} dx \quad (13)$$

Естественно, что при $t = t_{eq}$ выражения (11) и (13) совпадают.

Определение $j_v(t, h)$ во многом аналогично приведенному выше расчету. Для $t \leq t_{eq}$ переходный ток рассчитывается как это сделано в работе [33] с учетом выноса электронов из образца (их доля при $t = t_{eq}$ возрастает уже до значимого значения ~ 0.11). Распределение (12) несколько видоизменяется

$$N(x, t_{eq}) = \frac{\sigma_0}{h} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{x}{\mu_0 \tau(t_{eq}) F_0}\right) \right\} \quad (14)$$

При $t \geq t_{eq}$ $j_v(t, h)$ опять определяется интегралом типа свертки, который ввиду его громоздкости здесь не приводится. Результаты вычислений

представлены на рис. 1в в линейных и логарифмических координатах соответственно.

Сравнение моделей. Выполненный анализ показывает, что если рассматривать материал как однородный диэлектрик, то существует жесткая связь между видом кривых переходного тока, относящихся к приповерхностному и объемному способам импульсной генерации носителей заряда. Если допустить, что в системе действительно реализуется переход от дисперсионного транспорта к гауссову, то при $t \geq (2-3)\tilde{t}_{dr}$ как $j_s(t, h)$, так и $j_v(t, h)$ окажутся пренебрежимо малыми (предполагается, что анализируемый полимер обладает монополярным типом проводимости и что \tilde{t}_{dr} по крайней мере в несколько раз больше t_{eq} , как на рис. 1в). Эксперимент не подтверждает этого вывода теории и для объяснения наблюдаемого противоречия требуется выйти за рамки однородного полимера, как указано в работах [1, 34].

Неоднородный полимер

Итак, считаем, что образец полимера макроскопически неоднороден за счет появления в нем двух приповерхностных областей толщиной $l \ll h$. Единственное отличие их от основного объема полимера состоит в том, что энергетическое распределение ловушек в них несколько отличается от такового в объеме образца. Этого можно достичь как изменением дисперсионного параметра α на $\alpha_1 < \alpha$, так и введением дополнительной группы моноэнергетических ловушек с энергией E_1 и концентрацией M_1 [34, 35]. Соответственно выражение для $\tau_1(t)$ в слое отличается от такового в объеме полимера. В первом случае оно принимает вид

$$\tau_{11}(t) = \frac{\tau_0(v_0 t)^{\alpha_1}}{\alpha_1 \gamma(\alpha_1, v_0 t)}, \quad (15)$$

во втором

$$\tau_{12}(t) = \\ = \frac{\tau_0(v_0 t)^{\alpha}}{\alpha \gamma(\alpha, v_0 t) + \frac{M_1}{M_0} (v_0 t)^{\alpha} \exp\left\{-v_0 t \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)\right\}} \quad (16)$$

Здесь M_0 – концентрация ловушек в объеме полимера, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Таким образом, при анализе неоднородного полимера мы отдаляем предпочтение дисперсионному транспорту, пытаясь объяснить появление плато на кривой $j_s(t, h)$ влиянием приповерхностного слоя на результаты измерений.

Согласно общей теории метода времени пролета,

$$j_s(t, h) = \frac{\mu_0 F_0}{h} \int_0^h n(x, t) dx, \quad (17)$$

где $n(x, t)$ – концентрация квазивсвободных электронов в плоскости x в момент времени t .

Разбивая интеграл от 0 до h на три участка интегрирования по x (от 0 до l , затем от l до $h-l$ и, наконец, от $h-l$ до h), получим три слагаемых тока $j_1(t)$, $j_2(t)$ и $j_3(t)$ соответственно.

Для расчета первого слагаемого можно прямо использовать развитую выше теорию для однородного полимера и сразу получить, что

$$j_1(t) = \frac{e\sigma_0 \mu_0 F_0}{h} \frac{d\tau_1(t)}{dt} \times \\ \times \left\{ 1 - \left[1 + \frac{l}{\mu_0 \tau_1(t) F_0} \right] \exp\left(-\frac{l}{\mu_0 \tau_1(t) F_0}\right) \right\} \quad (18)$$

Для нахождения $j_2(t)$ необходимо решить вспомогательную граничную задачу. Согласно общей теории дисперсионного транспорта, пространственно-временная зависимость полной концентрации дрейфующих носителей заряда в области, свободной от объемных источников и стоков, имеет вид

$$N(x, t) = \frac{\sigma(t)}{\mu_0 \tau(t) F_0} \exp\left(-\frac{x}{\mu_0 \tau(t) F_0}\right), \quad (19)$$

где $\sigma(t)$ – некоторая функция, зависящая от времени и определяемая характером начальных и граничных условий (подразумевается, что при $t=0$ $N(x)=0$).

Граничное условие, необходимое для определения $\sigma(t)$ во второй области интегрирования (т.е. в объеме полимера), получается из того факта, что носители заряда проникают в эту область,

пересекая границу $x=l$ с плотностью потока частиц $J(l, t) = \mu_0 F_0 n(l, t)$. Отсюда получается искомое соотношение

$$\int_0^l J(l, t') dt' = \int_l^\infty N(x, t) dx \quad (20)$$

Решая уравнение (20) относительно $\sigma(t)$, найдем

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{l}{\mu_0 F_0 \tau_1(t)}\right) \quad (21)$$

Окончательно

$$j_2(t) = \frac{e\sigma_0}{h} \int_l^{h-l} \frac{d}{dt} \left\{ \exp\left[-\frac{l}{\mu_0 F_0} \left(\frac{1}{\tau_1(t)} - \frac{1}{\tau(t)} \right)\right] \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{x}{\mu_0 F_0 \tau(t)}\right) \right\} dx \quad (22)$$

Метод расчета компоненты $j_3(t)$ тот же, что и для $j_2(t)$, но ввиду громоздкости получающегося выражения оно не приводится. Аналогично расчет тока $j(t)$ для случая однородного облучения трехслойного полимера проводится только численно. Более подробно методика расчета представлена в работе [35].

Для проведения конкретных вычислений нами выбраны прежние значения параметров модельного полимера при $M_0 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Значения параметров энергетического распределения ловушек в приповерхностном слое (α_1, M_1, E_1), его толщина l и толщина образца h изменялись в широких пределах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что даже в условиях отсутствия выхода электронов на тянущий электрод (для чего толщина образца полимера выбрана равной 10^3 мкм) при достаточном различии параметров энергетического распределения ловушек в приэлектродном слое полимера и его объеме на кривой переходного тока действительно наблюдается плато, иногда с легким нарастанием к концу (рис. 2). Определение таких характеристик плато как его начало t_i и конец t_e , а также значение тока на квазистационарном участке хотя и достаточно субъективно, но все же возможно и не должно

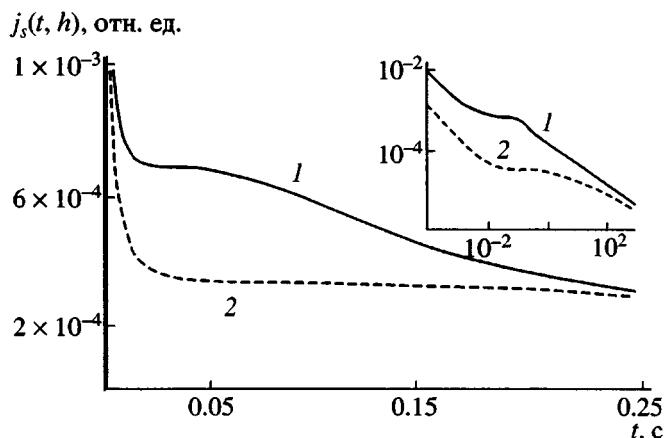


Рис. 2. Временная зависимость переходного тока в достаточно толстом полимере со структурно модифицированным приповерхностным слоем толщиной 1 мкм. Кривая 1 относится к $\tau_{12}(t)$ при значениях параметров $E_1 = 0.27$ эВ, $M_1/M_0 = 1/40$ и $\alpha = 0.5$; кривая 2 — $\tau_{11}(t)$ при $\alpha = 0.5$, $\alpha_1 = 0.2$. Напряженность электрического поля $F_0 = 2.5 \times 10^7$ В/м. На вставке приведены те же кривые в логарифмических координатах.

приводить к серьезным недоразумениям. При $t \geq 3t_e$ кривая спада переходного тока постепенно приближается к кривой спада тока в однородном полимере и принимает асимптотическую форму $t^{-1+\alpha}$. Этот результат показывает, что кривая переходного тока объединяет в себе от части черты нормального (плато) и дисперсионного ($j \propto t^{-1+\alpha}$ при $t \geq 3t_e$) транспорта, на что не раз обращалось внимание в литературе [11, 15, 36].

Из общих соображений очевидно, что образование плато связано с выходом электронов из приповерхностного слоя с затрудненным транспортом в объем полимера, где подвижность электронов заметно выше.

Оценка времени пролета $t_{dr}(l)$ электронами приповерхностного слоя по формуле [4]

$$t_{dr}(l) \sim v_0^{-1} \left[\frac{l}{\sqrt{2\mu_0 F_0}} \right]^{1/\alpha_1} \quad (23)$$

дает $t_{dr}(l) = 12.5$ с ($\alpha_1 = 0.25$, $l = 3$ мкм и $F_0 = 3 \times 10^7$ В/м). Как видно из рис. 3, полученное значение заметно больше t_e (~4 с) и тем более t_i (~6 × 10⁻² с). Это сравнение показывает, что плато формируется вследствие выхода из приповерхностного слоя лишь небольшой доли первоначаль-

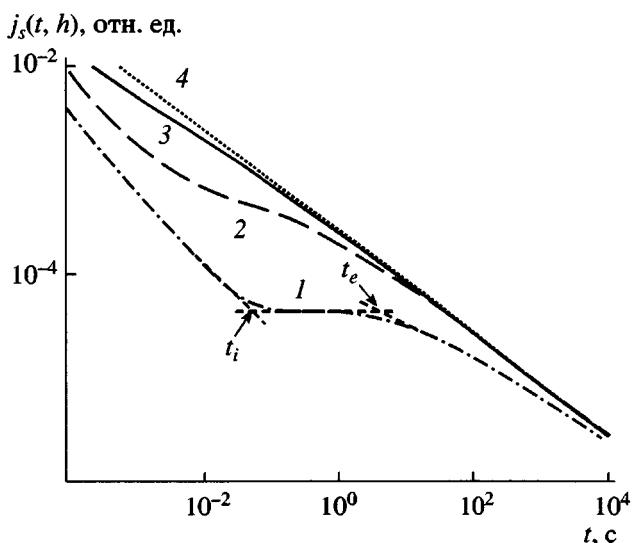


Рис. 3. Временная зависимость переходного тока в достаточно толстом полимере при толщине приповерхностного слоя 3 (1), 2 (2) и 1 мкм (3) для $\alpha = 0.5$ и $\alpha_1 = 0.25$; кривая 4 относится к однородному полимеру ($\alpha = 0.5$). $F_0 = 3 \times 10^7$ В/м.

но генерированных электронов. Например, к моменту времени t_i приповерхностный слой покидает лишь $f\sigma_0$ электронов, где $f = \exp\left(-\frac{l}{\mu_0\tau_1(t_i)F_0}\right) \sim 3.1 \times 10^{-3}$.

Также видно, что использование $\tau_{12}(t)$ приводит к образованию более четко обозначенного плато, чем $\tau_{11}(t)$. В последнем случае определение параметров плато возможно лишь в координатах $\lg j - \lg t$.

Как следует из рис. 3, с уменьшением толщины приповерхностного слоя в значительной степени теряется квазистационарный характер плато, а на кривой переходного тока образуется только плечо. Аналогичное влияние оказывает увеличение напряженности электрического поля (рис. 4). Интересно отметить, что в логарифмическом масштабе $\lg j - \lg t$ кривые переходного тока похожи для $\tau_{11}(t)$, если отношение F_0/l сохраняет свое значение, подобно тому, как это имеет место и в случае однородного диэлектрика при дисперсионном режиме транспорта (так называемое свойство универсальности) [24].

Теперь рассмотрим влияние толщины образца h на полученные выше результаты. Пусть $h = 30$ мкм, так, что в поле 3×10^7 В/м время пролета образца

однородного полимера составит ~ 0.32 с (оценка по формуле (23)). Толщина приповерхностных слоев l принята равной 3 мкм. Соответствующие кривые $j(t)$ представлены на рис. 5. Сравнение с рис. 2 показывает, что основная кривая $j(t)$ претерпевает заметные изменения при переходе к более тонкому образцу. Видно, что горизонтальная часть плато исчезает, хотя участок резкого замедления спада тока (по крайней мере, его начало t_i) хорошо прослеживается и практически не изменяется. Определение момента окончания плеча крайне затруднительно. Спад тока в районе $t_{dr}(l)$ значительно ускоряется (вместо закона $t^{-0.3}$ наблюдается закон $t^{-1.2}$). Однако ожидаемого перехода на закон спада $t^{-1-\alpha}$ ($t^{-1.5}$) при временах наблюдения до 10^3 с так и не происходит (в однородном образце этот переход заканчивается к 2–3 с). Фактически кривая $j(t)$ при $t > 3$ с в трехслойном образце начинает отслеживать кривую спада переходного тока в анодном приэлектродном слое (рис. 5, кривые 1 и 3). Наличие или отсутствие второго (катодного) приэлектродного слоя практически не влияет на ход кривой $j(t)$ в рассматриваемом временном интервале. В этом проявляется особенность влияния пролета через образец в условиях ограниченной (задержанной) эмиссии электронов из первого (анодного) приповерхностного слоя. По всей видимости, влияние второго (прикатодного) слоя в значительной степени нивелируется.

Подобно ранее проанализированной модели двуслойного полимера с приповерхностным слоем, содержащим дополнительную группу mono-энергетических ловушек [34], рассмотренный в настоящей работе вариант трехслойного полимера с двумя структурно модифицированными приповерхностными слоями позволяет объяснить возникновение плато на кривой переходного тока при его регистрации по времепролетной методике даже в условиях отсутствия пролета. Предложенная модель позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое плато на кривой переходного тока в случае приповерхностной генерации носителей заряда с последующим переходом к степенному закону спада $t^{-1+\alpha}$, ответственному за затянутый спад тока после окончания плато в большинстве молекулярно дипированных полимеров [4, 9, 15, 24]. Модель объясняет также отсутствие плато в случае объемной генерации [15]. В отличие от работы [34], модель с $\tau_{11}(t)$ предсказывает сильную полевую зависимость t_e , наблюдающуюся экспери-

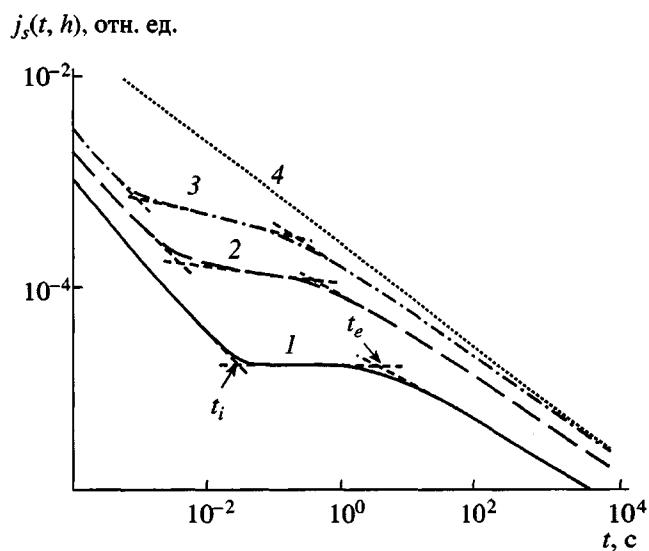


Рис. 4. Временная зависимость переходного тока в достаточно толстом полимере при напряженности электрического поля 1×10^7 (1), 2×10^7 (2), 3×10^7 В/м (3) при $\alpha = 0.5$ и $\alpha_1 = 0.25$; толщина приповерхностного слоя 1 мкм. Кривая 4 относится к однородному полимеру ($\alpha = 0.5$). $F_0 = 3 \times 10^7$ В/м.

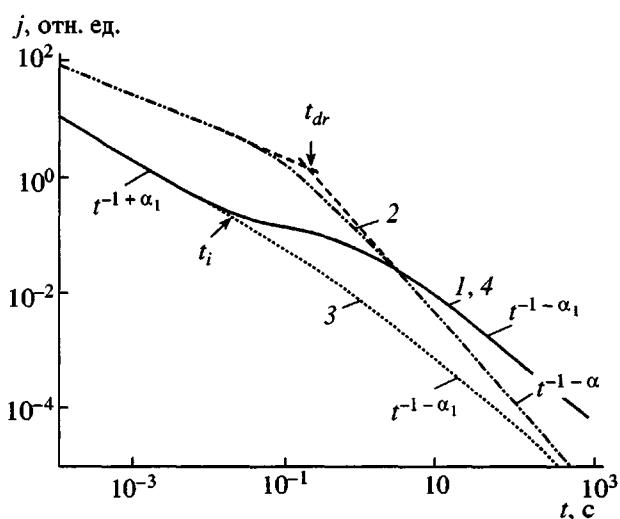


Рис. 5. Временная зависимость переходного тока в полимере толщиной 30 мкм с толщиной приповерхностного слоя 3 мкм (1), однородный образец (2), переходный ток в приповерхностном слое толщиной 3 мкм (3); 4 – то же, что и кривая 1, но с учетом второго приповерхностного слоя. В момент времени $t = 10^3$ с значения кривых 1 и 4 составили 6.889×10^{-5} и 7.009×10^{-5} соответственно (на рисунке не различаются). $F_0 = 3 \times 10^7$ В/м. $\alpha = 0.5$ (1, 2, 4) и $\alpha_1 = 0.25$ (1, 3, 4).

ментально. Однако по-прежнему остаются трудности с описанием как формы плато с достаточно резким фронтом, так и зависимости t_e от толщины образца h , которая, согласно литературным данным, близка к линейной [10, 37–39].

По мнению авторов работы [40], при проведении измерений подвижности основных носителей заряда в полимерах с монополярной проводимостью методом нестационарной радиационной электропроводности необходимо считаться с возможным влиянием статических зарядов-ловушек, образующихся в объеме образца полимера после его облучения импульсом ионизирующего излучения даже в режиме малого сигнала. В данном случае они могут выступать в роли либо кулоновских ловушек, либо объемных зарядов. Первый вопрос подробно рассмотрен теоретически в работах [41, 42], а второй – экспериментально в работе [43]. В обоих случаях показано, что в режиме малого сигнала роль этих зарядов достаточно мала.

При анализе явлений переноса в предположении неоднородного полимера мы остановились на механизме дисперсионного транспорта. Для этого существуют веские аргументы, основанные на изучении радиационной электропроводности полимеров как при кратковременном воздействии [2, 3], так и непрерывном облучении [44]. В большинстве полимеров распределение ловушек по глубине близко к экспоненциальному, но имеются и заметные отклонения от него в определенных энергетических интервалах, как, например, в ПЭТФ [45].

ВЫВОДЫ

Проведенные в данной работе теоретические исследования показывают, что предположение о реализации в полимерах нормального (гауссова) транспорта носителей заряда влечет за собой целый ряд жестких ограничений на возможный ход кривой переходного тока, регистрируемого методом времени пролета. Кроме очевидных требований о наличии плато и пропорциональности его длительности толщине образца, необходимо, чтобы спад тока после окончания плато был достаточно быстрым и при временах наблюдения, в 2–3 раза превышающих время пролета, в полимерах с монополярной проводимостью стал бы пренебрежимо малым. Это последнее требование должно распространяться и на случай переходного тока

при импульсном, но однородном облучении образца, что практически никогда не наблюдается экспериментально.

Установлено, что на результаты измерений в методе времени пролета заметное влияние может оказывать приповерхностный слой с отличными от объема свойствами переноса носителей заряда. Для физически разумного выбора параметров энергетического распределения ловушек в слое удается объяснить как возникновение плато на кривой переходного тока, так и довольно затянутый характер спада с последующим выходом на закон $t^{-1+\alpha}$, характерный для движения зарядов в объеме полимера. Этот вывод теории находится в хорошем согласии с экспериментом. Известно, что сильно затянутый спад тока после окончания плато наблюдается в большом числе экспериментальных работ, посвященных исследованию дрейфовой подвижности в молекулярно дипированных полимерах. Вместе с тем подобный подход позволяет объяснить и то обстоятельство, что в случае объемного характера генерации зарядов плато не наблюдается. Значительный разброс данных, относящихся к параметрам плато, может быть также обусловлен влиянием приповерхностного слоя, свойства которого на данном этапе исследований не поддаются надежному контролю.

Тем не менее сохраняются трудности, связанные с описанием времяпролетных кривых переходного тока в органических стеклах и некоторых молекулярно дипированных полимерах с четко обозначенным плато, длительность которого пропорциональна толщине образца. В этом направлении необходимо проведение дальнейших как экспериментальных, так и теоретических исследований.

Для получения более полной информации необходимо осуществлять регистрацию переходного тока как при временах, предшествующих образованию плато, так и при существенно большей его длительности (как минимум в 10^2 – 10^3 раз). Более того, метод времени пролета желательно применять совместно с одним из методов, обеспечивающих импульсную, но равномерную по объему генерацию носителей заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 523.
2. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 21.
3. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
4. Bässler H. // Phys. Status Solidi (B). 1981. V. 107. № 1. P. 9.
5. Bässler H. // Int. J. Mod. Physics. 1994. V. 8. № 7. P. 847.
6. Bässler H. // Phys. Status Solidi (B). 1993. V. 175. № 1. P. 15.
7. Pai D.M. // Rev. Mod. Physics. 1993. V. 65. № 1. P. 163.
8. Schein L.B. // Phil. Mag. B. 1992. V. 65. № 4. P. 795.
9. Borsenberger P.M., Weiss D.S. // Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
10. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
11. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 5. С. 93.
12. Spear W.E. // Proc. Phys. Soc. B. 1957. V. 70. P. 669.
13. Martin E.H., Hirsch J. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 3. P. 1001.
14. Абрамов В.Н., Пожидаев Е.Д., Тютнев А.П., Саенко В.С., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 260.
15. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Kundina Yu.F., Pozhidaev E.D., Vannikov A.V. // J. Imaging Sci. Techn. 2001. V. 45. № 3. P. 297.
16. Silver M., Dy K.S., Huang I.L. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. № 1. P. 21.
17. Hughes R.C. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. № 5. P. 196.
18. Тюрик А.Г., Крюков А.Ю., Журавлева Т.С., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1988. Т. 33. № 6. С. 418.
19. Губкин А.Н. Электреты. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
20. Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
21. Бойцов В.Г., Рычков А.А. // Журн. техн. физики. 1985. Т. 55. № 5. С. 881.
22. Haridoss S., Perlman M.M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 5. P. 1332.
23. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 16.
24. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
25. Rudenko A.I., Arkhipov V.I. // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. № 2. P. 177.
26. Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М., Иошу M.C., Шутов С.Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев: Штиинца, 1983.
27. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984.
28. Arkhipov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 163. № 1. P. 274.
29. Arkhipov V.I., Kolesnikov V.A., Rudenko A.I. // J. Phys. D. 1984. V. 17. № 8. P. 1241.
30. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Павлов П.А., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 821.
31. Arkhipov V.I., Rudenko A.I. // Phys. Lett. A. 1977. V. 61. № 1. P. 55.
32. Rudenko A.I., Arkhipov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 1978. V. 30. № 3. P. 163.
33. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 6. С. 21.
34. Никитенко В.Р., Николаенков Д.В., Кундина Ю.Ф., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 4. С. 44.
35. Кундина Ю.Ф., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 45.
36. Архипов В.И., Лебедев Э.А., Руденко А.И. // Физика и техника полупроводников. 1981. Т. 15. № 5. С. 712.
37. Stolka M., Yanus J.F., Pai D.M. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 20. P. 4707.
38. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 12. P. 6263.
39. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 11. P. 5682.

40. Новиков С.В., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 534.
41. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 9. С. 90.
42. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 1. С. 95.
43. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 104.
44. Вайсберг С.Э. // Радиационная химия полимеров/Под. ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 376.
45. Tyutnev A.P., Kundina Yu.F., Saenko V.S., Doronin A.N., Pozhidaev E.D. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. № 3. P. 493.

Effect of Surface Traps on the Transport of Radiation-Induced Charge Carriers in Polymers

A. P. Tyutnev, Yu. F. Kundina, V. S. Saenko, and E. D. Pozhidaev

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

Abstract—Basic models proposed to describe carrier transport in polymers are inspected as applied to the results obtained by time-of-flight and radiation-induced conductivity techniques. It was shown that discrepancy between data obtained in these measurements should be attributed to different modes of generation of charge carriers; the surface generation in the former case and the bulk generation in the latter case. The most likely reason for the observed discrepancy is the effect exerted by the surface layer of a polymer on the shape of transient current curves (appearance of plateau), especially strong in the time-of-flight technique. A theoretical explanation of this phenomenon is proposed. Calculations showed the possibility of appearance of a plateau in the transient current curve upon pulse generation and electrode injection of charge carriers used in the time-of-flight method.