

УДК 541(64+15):537.3

РАДИАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ СО СЛОЖНЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ ЛОВУШЕК¹

© 2003 г. А. П. Тютнев*, Д. Н. Садовничий**, И. А. Смирнов*,
В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев*

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

** Федеральный центр двойных технологий "Союз"
140090 Дзержинский Московской обл., ул. Ак. Жукова, 42

Поступила в редакцию 19.11.2002 г.

Принята в печать 25.02.2003 г.

Выполнен теоретический анализ радиационной электропроводности в полимерах со сложным энергетическим распределением ловушек в рамках модели Роуза–Фаулера–Вайсберга. При проведении численных расчетов использованы значения параметров модели для ПЭТФ, определенные ранее при исследовании его радиационной электропроводности. Полученные результаты относятся как к режиму импульсного малосигнального облучения, так и к непрерывному облучению, включая стационарное состояние. Предложенный подход позволяет удовлетворительно описать временной ход эффективной подвижности практически во всем интервале времен наблюдения.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из основных допущений как классической (основанной на квазизонных представлениях), так и обобщенной (учитывающей прыжковый характер транспорта носителей заряда при участии молекулярных движений) модели радиационной электропроводности полимеров Роуза–Фаулера–Вайсберга заключается в том, что энергетическое распределение ловушек является строго экспоненциальным [1]. Это в свою очередь приводит к тому, что спад переходного тока спустя очень короткий промежуток времени после импульсного облучения в режиме малого сигнала описывается степенной функцией вида $t^{-1+\alpha}$, где α – так называемый дисперсионный параметр ($0 < \alpha < 1$). Подобную временную зависимость переходного тока отражает эффективная подвижность, которая является основной характеристикой транспорта носителей заряда.

Сказанное выше характерно для большинства полимеров, но известны и исключения. Так, в ПЭТФ спад эффективной подвижности электронов описывается степенной зависимостью, в ко-

торой дисперсионный параметр уже не является больше постоянной величиной, а постепенно снижается от значения, равного ~0.4 при $t < 20$ мкс до 0.05 в области времен $t \geq 1$ мс [2]. Это обстоятельство сильно усложняет интерпретацию экспериментальных результатов при использовании модели Роуза–Фаулера–Вайсберга. Отдельное рассмотрение импульсного или непрерывного режимов облучения, хотя и позволяет качественно правильно описать указанные явления, но приводит к сильно различающимся между собой значениям параметров модели, что вызывает серьезные нарекания.

В настоящей работе предпринята попытка преодоления отмеченного выше противоречия. С этой целью проведены численные расчеты кривых переходного тока как для импульсного, так и непрерывного облучения модельного полимера со сложным энергетическим спектром ловушек, удовлетворительно воспроизводящим наблюданное поведение эффективной подвижности электронов в ПЭТФ.

ТЕОРИЯ

Система уравнений классической модели Роуза–Фаулера–Вайсберга хорошо известна [1]:

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

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

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

В этой системе $N(t)$ – полная концентрация основных носителей заряда (в дальнейшем – электронов); $N_0(t)$ – 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_r – коэффициент объемной рекомбинации подвижных носителей заряда с локализованными противоположного знака дырками, выступающими в качестве центров рекомбинации; M_0 – суммарная концентрация ловушек, экспоненциально распределенных по энергии ($E > 0$ и отсчитывается вниз от дна зоны переноса); v_0 – эффективный частотный фактор выхода носителей заряда с ловушек; T_1 – параметр энергетического распределения ловушек; $\rho(E, t)$ – энергетическая плотность распределения захваченных электронов; T – температура; k_c – константа скорости захвата квазиводородных носителей заряда (обычно принимается, что это электроны) на ловушки.

Используем нулевые начальные условия: при $t=0$ $N_0(0)=N(0)=0$ и $\rho(E, 0)=0$. Из решения этой системы определяется концентрация носителей заряда в зоне переноса $N_0(t)$, по которой рассчитывается радиационная электропроводность полимера: $\gamma_r(t) = e\mu_0 N_0(t)$.

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

Для получения требуемой временной зависимости эффективной подвижности энергетическое распределение ловушек выбираем в следующем виде. Оно по-прежнему остается экспоненциальным и непрерывным, но параметр распределения различается на отдельных участ-

ках спектра. На начальном участке от 0 до E_{c1} энергетическое распределение ловушек отвечает дисперсионному параметру $\alpha = 0.4$, в энергетическом интервале от E_{c1} до E_{c2} – величина $\alpha = 0.2$. И наконец, для энергий ловушек, больших E_{c2} , экспоненциальное распределение соответствует $\alpha = 0.05$.

Пороговые значения энергий E_{c1} и E_{c2} рассчитывали по хорошо известной формуле, связывающей текущее значение времени с характерной глубиной ловушек, определяющей локальное равновесие процессов захвата и выброса носителей заряда для всех ловушек, глубина которых удовлетворяет условию $E < E_c$ [3]:

$$E_c = kT \ln(v_0 t)$$

Используя в качестве t_1 и t_2 упомянутые ранее времена 20 мкс и 1 мс, найдем с помощью приведенной выше формулы значения пороговых энергий 0.2073 и 0.305 эВ соответственно (величина частотного фактора принята равной $2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$). Расчет эффективной подвижности выполнен в соответствии с общим подходом по формуле [1]

$$\mu_{eff}(t) = \frac{N_0(t)}{N_0(0)} \mu_0$$

Считается, что в системе в момент времени $t = 0$ генерируется $N_0(0)$ носителей заряда в режиме малого сигнала.

Параметры модели равны: $\mu_0 = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В с}$, $\tau_0 = 1.67 \times 10^{-10} \text{ с}$, $v_0 = 2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, $M_0 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $k_r = 6.0 \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$ и $k_c = 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ ($T = 290 \text{ К}$). Скорость объемной генерации $g_0 = 10^{20}$ и $10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

РАСЧЕТ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены графики временной зависимости эффективной подвижности, рассчитанной для модельного полимера как с чисто экспоненциальным распределением ловушек по энергии при $\alpha = 0.4$ или 0.05 соответственно, так и со сложным энергетическим распределением. Все три кривые хорошо воспроизводят уже известные результаты. При очень коротких временах наблюдения эффективная подвижность совпадает с микроскопической. Затем следует область ее относительного постоянства, когда она становит-

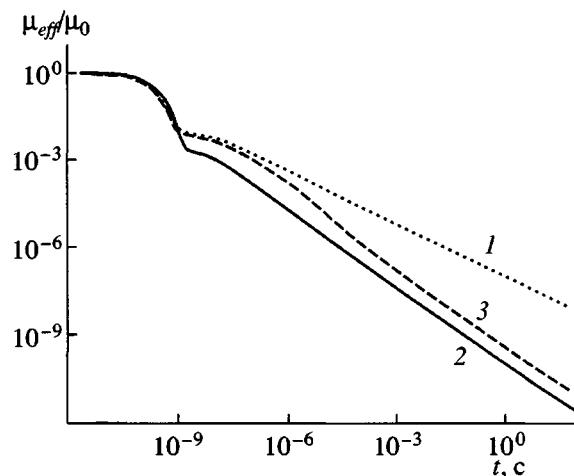


Рис. 1. Зависимость эффективной подвижности от времени для экспоненциального распределения ловушек по энергии при $\alpha = 0.4$ (1) и 0.05(2), а также сложного энергетического распределения (3).

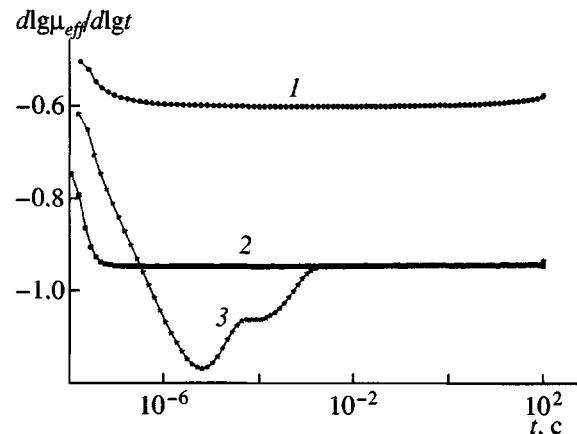


Рис. 2. Изменение во времени величины $d \lg \mu_{eff}(t) / d \lg t$, характеризующей дифференциальную скорость спада эффективной подвижности. $\alpha = 0.4$ (1), 0.05 (2) и $\alpha \neq \text{const}$ (3).

ся равной начальной $\mu_i (\frac{\alpha}{1 + \alpha} \mu_0 v_0 \tau_0)$, при условии, что $v_0 \tau_0 \ll 1$, уже много меньшей микроскопической. И наконец, при $v_0 t \gg 1$ начинается характерный для дисперсионного транспорта степенной спад эффективной подвижности по закону $t^{-1+\alpha}$ (если $\alpha = \text{const}$) или близкий к нему в случае, когда дисперсионный параметр уже больше не является постоянной величиной, как это имеет место для кривой 3 на рис. 1. Для случая постоянного дисперсионного параметра при $v_0 t \geq 20$ совпадение рассчитанных кривых переходного тока с существующими аналитическими формулами очень хорошее и находится в пределах 0.1% [3, 4].

Обращает на себя внимание тот факт, что на участке спада при $t = 10^{-5} \text{ с}$ (рис. 1, кривая 3) величина $d \lg \mu_{eff} / d \lg t = -1.15$, свидетельствует о существенном ускорении темпа спада, когда локально кривая спада приобретает вид $t^{-1.15}$ (рис. 2). Однако к моменту времени 1 мс аномальное поведение этой величины заканчивается, и последующий спад эффективной подвижности (рис. 2, кривая 3) уже строго следует степенному закону с $\alpha = 0.05$.

В соответствии с теорией, процесс радиационной электропроводности при $\alpha < 1$ и $k_c/k_r < 1$, как и в нашем случае, не является монотонным, а проходит через максимум γ_{rm} в момент времени t_m (рис. 3). Последующий спад проводимости до стационарного значения $\tilde{\gamma}$, сильно затянут и занима-

ет по крайней мере 10^5 с . Зависимость как γ_{rm} , так и $\tilde{\gamma}$, от мощности дозы (скорости объемной генерации) степенная ($\propto g_0^\Delta$, где $\Delta = (1 + \alpha)^{-1}$ при $\alpha = \text{const}$). Анализ рис. 3 показывает, что такие же закономерности соблюдаются и в модельном полимере для $\alpha = 0.05$. Это наблюдение хорошо согласуется с тем фактом, что t_m много больше $t_2 = 1 \text{ мс}$ для обоих значений g_0 .

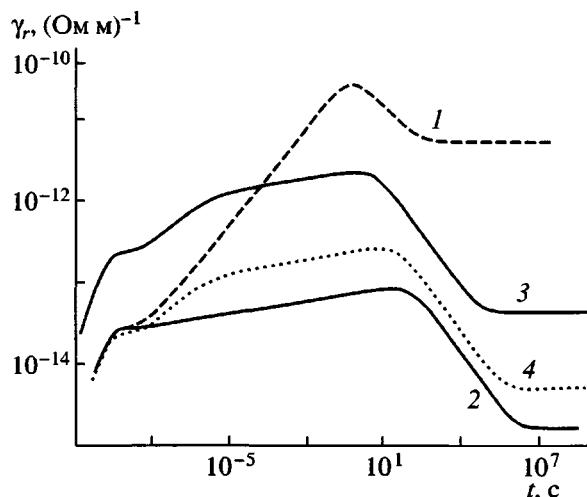


Рис. 3. Переходной процесс радиационной электропроводности при непрерывном облучении для различных энергетических распределений ловушек с $\alpha = 0.4$ (1) и 0.05 (2), а также сложного распределения (3, 4). Скорость объемной генерации 10^{20} (1, 2, 4) и $10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (3) соответственно.

При проведении расчетов предполагался ланжевеновский механизм объемной рекомбинации. В соответствии с теорией в случае $\alpha = \text{const}$ имеем [1, 4]

$$\gamma_m t_m = D(\alpha) \epsilon \epsilon_0,$$

где $D(\alpha)$ – численный коэффициент порядка единицы, а $\epsilon \epsilon_0$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 3.0$ и $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$). Приведенное выше соотношение хорошо выполняется не только при $\alpha = \text{const}$ (в нашем случае 0.05 и 0.4), но, что очень важно, и для модельного полимера, относясь, правда, к $\alpha = 0.05$ (согласно расчету, $D(\alpha) = 0.057$, т.е. отличается лишь незначительно от значения 0.062, соответствующего $\alpha = 0.05$ [4]).

Остановимся более подробно на кривой переходного тока при $g_0 = 10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Расчетное значение $t_m = 6.67 \text{ с}$, в то время как зарегистрированное для ПЭТФ в эксперименте $t_m = 5 \text{ с}$ соответствует мощности дозы 3.5 Гр/с и напряженности электрического поля 10^7 В/м . [5]. Отсюда найдем, что расчетная кривая может быть отнесена к мощности дозы 2.9 Гр/с. Таким образом, скорости объемной генерации $10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ отвечает указанное значение мощности дозы. Окончательно, принимая во внимание плотность полимера 1.4 г/см³, получаем радиационно-химический выход свободных электронов $G_f = 0.39$ на 100 эВ поглощенной энергии в электрическом поле $F_0 = 10^7 \text{ В/м}$. Отметим, что согласие расчетов с экспериментом несколько хуже для значений γ_m (2.46×10^{-13} и $3.41 \times 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ соответственно).

Специального внимания заслуживает также следующий результат численного анализа. Срав-

ним расчетные значения проводимости при коротких временах облучения (например, при 1 мкс) и в максимуме с теми, которые регистрируются экспериментально для тех же времен облучения (надежное измерение стационарной радиационной электропроводности вряд ли возможно вследствие влияния неизбежных дозовых эффектов, не учитываемых теорией). Снижение длительности облучения до 1 мкс приводит к уменьшению радиационной электропроводности только в 2.78 раза (рис. 3, кривые 3 и 4). Анализ опубликованных для ПЭТФ данных дает цифру, в несколько раз большую [6]. Расхождение данных достаточно велико и свидетельствует о настоящей необходимости проведения измерений его радиационной электропроводности как при импульсном, так и непрерывном облучении на одних и тех же образцах полимера, чего не сделано до настоящего времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. №1 С. 5.
2. Tyutnev A.P., Kundina Yu.F., Saenko V.S., Doronin A.N., Pozhidaev E.D. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. P. 493.
3. Arkhipov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 163. P. 274.
4. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 2. С. 115.
5. Тютнев А.П., Карпчин А.И., Боев С.Г., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 32.
6. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 121.

Radiation-Induced Conductivity in Polymers with Complex Trap Energy Distribution

A. P. Tyutnev*, D. N. Sadovnichii**, I. A. Smirnov*, 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 Dual Technologies,
ul. akademika Zhukova 42, Dzerzhinskii, Moscow oblast, 140090 Russia

Abstract—A theoretical analysis of radiation-induced conductivity in polymers with complex trap energy distribution in terms of the Rose–Fowler–Vaisberg model was performed. Used in numerical calculations were the model parameters determined previously for poly(ethylene terephthalate) by measuring its radiation-induced conductivity. The results were obtained in both small-signal pulse mode and continuous irradiation mode including the steady-state conditions. The approach proposed makes it possible to satisfactorily describe the time course of the effective mobility virtually over the entire range of observation time.