

На правах рукописи



Никеров Алексей Викторович

Транспорт носителей заряда в молекулярно допированных полимерах

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Национальном исследовательском университете «Высшая школа экономики»

Научный руководитель: Тютнев Андрей Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Официальные оппоненты: Тамеев Алексей Раисович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина, г. Москва

Ормонт Михаил Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита состоится «13» апреля 2016 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.130.04 в НИЯУ МИФИ по адресу:
115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



Чернов И.И.

Актуальность темы

Молекулярно допированные полимеры (МДП) представляют собой твердый раствор низкомолекулярного соединения (допанта) в полимере-связке. В настоящее время подобные полимеры широко используются в качестве транспортных слоев в таких устройствах как множительные аппараты и лазерные принтеры, многослойные полимерные светоизлучающие диоды индикаторов информации большой площади, а также в модуляторах световых пучков.

Для определения подвижности носителей заряда (основной характеристики транспорта) традиционно использовали оптический вариант времени пролета как при прямой ионизации молекул допанта в тонком (порядка 0,2 мкм) приповерхностном слое, так и при инъекции подвижных носителей заряда (обычно, дырок) из специального генерационного слоя. В течение 10 лет, начиная с 1980 г., проведены многочисленные исследования температурной, полевой и концентрационной (относительно молекул допанта) зависимостей подвижности в МДП, предложена модель гауссова беспорядка (МГБ) для интерпретации полученных результатов, а также базирующийся на ней формализм дипольного беспорядка. В 1998 г. предложена модель дипольного стекла (МДС), позволившая впервые обосновать полевую зависимость подвижности по закону Пула-Френкеля, этого краеугольного камня формализма дипольного беспорядка. Полуэмпирические формулы, предложенные в этих моделях для обработки экспериментальных данных, относятся к квазиравновесному режиму транспорта с практически постоянной подвижностью.

Разработанная в МИЭМ радиационно-индуцированная методика времени пролета, использующая пучки моноэнергетических электронов в диапазоне энергий от 1 до 50 кэВ, позволила существенно расширить экспериментальные возможности изучения транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических системах и установить тот факт, что в действительности транспорт носителей заряда в большинстве МДП является неравновесным, при котором подвижность и коэффициент диффузии не являются постоянными величинами.

В литературе этот вопрос так и не получил должного внимания. С точки зрения электрооптического устройства неявная зависимость подвижности от толщины транспортного слоя может быть легко подкорректирована при проведении инженерных испытаний еще на этапе его разработки. С научной точки зрения этот вопрос имеет фундаментальное значение, поскольку определение параметров моделей требует теперь применения не полуэмпирических формул, а полномасштабных численных расчетов моделей с подгоночными параметрами и последующим сравнением полученных результатов с экспериментом. Учитывая многофакторность задачи, мы сталкиваемся при ее решении с проблемой неоднозначности для значений параметров модели.

Перечисленные выше обстоятельства свидетельствуют об актуальности проведения исследований в области транспорта носителей заряда в МДП с особым вниманием к вопросу о роли неравновесности транспорта в этом физическом явлении.

Цель работы

Установление характера влияния неравновесности транспорта на температурно-полевую зависимость подвижности носителей заряда в МДП и бимолекулярную рекомбинацию в них.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- Проанализированы существующие модели транспорта носителей заряда в МДП, используемые для описания температурно-полевой зависимости подвижности носителей заряда в МДП и бимолекулярной рекомбинации в них.
- На основе модели многократного захвата выполнены расчеты времяпролетных кривых с параметрами для модельного МДП в широком интервале полей и температур как для однородного, так и двухслойного образца полимера, и проведено сравнение с существующими экспериментальными данными.
- Определена роль полимерной матрицы в формировании переходного тока в МДП при проведении исследований с использованием радиационно-индуцированного метода времени пролета при коротких временах после прохождения импульса излучения.

Научная новизна

Впервые методом численного моделирования с использованием модели многократного захвата с предписанной полевой зависимостью частотного фактора показано, что неравновесность транспорта оказывает сильное влияние на характер проявления эффекта Пула-Френкеля в МДП. Так, при истинном значении константы Пула-Френкеля $0,39 \text{ (мкм/В)}^{1/2}$ ее значение, найденное обработкой расчетных кривых, заметно выше, а именно $0,52$ и даже $0,7 \text{ (мкм/В)}^{1/2}$ для модели многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии (ММЗ-г) с параметром распределения $\sigma = 0,123$ и $0,165$ эВ соответственно. Это дает основание считать, что при определении параметра Пула-Френкеля необходимо учитывать неравновесный характер транспорта носителей заряда в МДП.

Впервые показано, что модель многократного захвата для двухслойной структуры образца МДП предсказывает постоянство формы горизонтального плато на времяпролетных кривых при изменении электрического поля только для экспоненциального, но не гауссова распределения ловушек по энергии. Подобное различие может быть рекомендовано для дифференциации типа энергетического распределения ловушек в МДП.

Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что бимолекулярная рекомбинация избыточных носителей заряда в условиях неравновесного транспорта является квазиланжевендовской при ее трактовке в рамках модели Роуза-Фаулера-Вайсберга (РФВ) даже в МДП с предельно низкой концентрацией допанта (до 6 мас. %).

Впервые установлено, что ионизация полимерной матрицы в радиационно-индуцированном методе не оказывает заметного влияния на транспорт дырок по молекулам допанта. Показано, что при энергии беспорядка, большей $0,11$ эВ, транспорт носителей заряда в МДП является неравновесным в типичных условиях проведения времяпролетного эксперимента (температура 293 К, поле $5\text{--}60$ В/мкм, толщина образцов $10\text{--}25$ мкм) несмотря на то, что на кривых переходного тока может наблюдаться горизонтальное плато.

Научная и практическая значимость работы

1. Полученные в диссертации теоретические результаты можно использовать для оценки работоспособности транспортных слоев в сильных электрических полях в множительных аппаратах, лазерных принтерах и многослойных полимерных светодиодах путем определения оптимальных параметров модели и их проверки на экспериментальных результатах. Результаты можно применять в Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Центре Фотохимии РАН, НИЯУ МИФИ, Физическом институте РАН им. П.В. Лебедева.
2. Дальнейшим развитием численного моделирования транспорта носителей заряда может быть анализ модифицированной модели РФВ в части учета полевой зависимости частотного фактора для описания радиационной электропроводности конденсаторных полимеров типа полистирола в сверхсильных электрических полях.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Физико-математическая модель, объясняющая сильное влияние неравновесности транспорта на характер проявления эффекта Пула-Френкеля в МДП, и показывающая, что при истинном значении константы Пула-Френкеля $0,39 \text{ (мкм/В)}^{1/2}$ ее значение, найденное обработкой расчетных кривых, заметно выше, составляя $0,52$ и даже $0,7 \text{ (мкм/В)}^{1/2}$ для ММЗ-г с $\sigma = 0,123$ и $0,165$ эВ соответственно.
2. Результаты численного моделирования, показывающие, что эффективный параметр σ снижается с увеличением электрического поля, составляя $0,119$ (5 В/мкм) и $0,079$ эВ (100 В/мкм) при неизменном исходном энергетическом распределении ловушек с $\sigma = 0,13$ эВ.
3. Физическая модель многократного захвата для двухслойной структуры образца полимера, объясняющая постоянство формы плато при изменении электрического поля на 2 порядка для экспоненциального, но не гауссова распределения ловушек по энергии.
4. Физико-математическая модель, объясняющая квазиланжевенковский характер бимолекулярной рекомбинации избыточных носителей заряда в условиях неравновесного транспорта в МДП с предельно низкой концентрацией допанта.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на международной конференции "Радиационная физика твердого тела" (г. Севастополь, 2013 г.) и на расширенных научных семинарах (с приглашением специалистов из МГУ и РАН) Учебно-исследовательской лаборатории Функциональной безопасности космических аппаратов и систем МИЭМ НИУ ВШЭ (2014 и 2015 гг.).

Публикации

Материалы, отражающие основное содержание диссертации, изложены в 6 научных публикациях, в том числе 5 статей в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, содержит 99 стр. машинописного текста, включая 25 иллюстраций, 4 таблицы и список цитируемой литературы из 138 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, определены научная новизна и практическая ценность результатов работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по современным проблемам транспорта носителей заряда в молекулярно допированных полимерах и бимолекулярной рекомбинации в них. Рассмотрены основные теоретические модели прыжкового транспорта, включая феноменологическую модель многократного захвата, модифицированную в последнее время для описания пуль-френкелевской зависимости подвижности от электрического поля. Подробно анализируется развитие методологических основ методики времени пролета (оптической и радиационно-индуцированной), включая варианты с объемной генерацией и с регулируемой толщиной зоны генерации.

Во второй главе описывается методика испытаний и приготовления образцов МДП с их краткой характеристикой. Методика испытаний разработана на базе электронно-лучевого агрегата ЭЛА-50. Параметры установки: длительность

прямоугольных импульсов излучения от 20 мкс до 1 мс; ток в пучке до 3,0 мА; энергия ускоренных моноэнергетических электронов от ~1 до 50 кэВ. Остаточный вакуум в рабочей камере установки, в которой располагается измерительная ячейка, порядка 10^{-2} Па. Использовали одиночные импульсы излучения. Испытания проведены в токовом режиме регистрации при комнатной температуре. Диаметр коллиматора непосредственно на входе в измерительную ячейку составлял 30 мм. Схема установки показана на рис. 1.

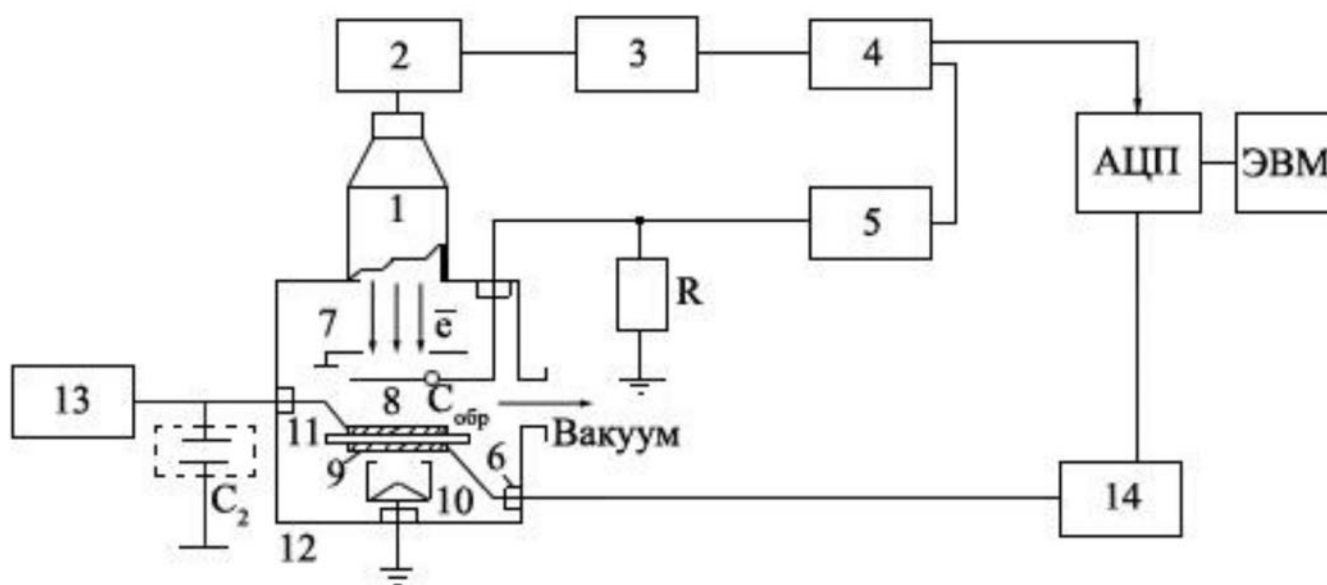


Рис. 1. Блок-схема установки ЭЛА-50: 1 – электронная пушка; 2 – высоковольтный источник питания электронной пушки; 3 – модулятор; 4 – задающий генератор Г5-35; 5 – осциллограф С1-48 Б; 6 – вакуумные электрические разъемы; 7 – диафрагма; 8 – заслонка; 9 – исследуемый образец с напыленными электродами; 10 – цилиндр Фарадея; 11 – вакуумные токовводы; 12 – рабочая камера; 13 – источник питания; 14 – блок предварительного усиления.

В качестве предмета исследования выбраны поликарбонат (ПК), допированный ароматическим гидразоном ДЭГ (дифенилгидразон *p*-диэтиламинобензальдегида) при массовой доле допанта 10–50% и полистирол (ПС), допированный ТТА (тритолиламином) при массовой доле допанта 6–30%. Исходные пленки полимера приготовлены в лаборатории фирмы “Eastman Kodak” (США) по принятой там

технологии. Слои полимера толщиной не более 30 мкм наносили на этиленированную фотобумагу. Дальнейшая обработка пленок и измерения проведены в МИЭМ НИУ ВШЭ. Пленку полимера отделяли от фотобумаги, после чего из нее нарезали образцы диаметром 40 мм, на которые термическим распылением в вакууме наносили электроды из алюминия толщиной порядка 50 нм (диаметр электродов 32 мм).

Предложенная методика позволяет реализовать все три разновидности времяпролетного эксперимента: классический, с приповерхностной генерацией носителей заряда (ВПМ), с объемной (ВПМ-2) и наконец, недавно предложенный, с регулируемой толщиной зоны генерации (ВПМ-1а). Расчеты температурно-полевой зависимости подвижности и устойчивости горизонтального плато при изменении электрического поля выполнены применительно к методам ВПМ и ВПМ-1а. Изучение роли полимерной матрицы в формировании переходного тока, как и бимолекулярной рекомбинации в МДП, проведено с использованием метода ВПМ-2. Во всех случаях для представления кривых переходного тока использовали логарифмические координаты $\lg j - \lg t$, а время пролета определяли по пересечению асимптот к допролетной и послепролетной ветвям кривых.

На рис. 2 представлены кривые переходного тока, измеренные в чистом и допированном ПС при облучении прямоугольными импульсами электронов с энергией 50 кэВ длительностью 20 мкс (длительность фронтов не более 0,5 мкс, мощность дозы облучения $3,1 \times 10^5$ Гр/с, постоянная времени измерения RC порядка 0,1 мкс).

В ПС существует заметная задержанная составляющая РЭ (кривая 1 на рис. 2). Присутствие молекул ТТА даже в минимальной концентрации (6 мас. %) резко уменьшает ее величину (кривая 2), но что характерно, при этом спад тока резко замедляется (степенной закон спада $t^{-0.8}$ сменяется более мягким $t^{-0.23}$). Это обстоятельство имеет решающее значение, поскольку в чистой полимерной матрице пролет дырок с трудом наблюдается только в очень сильных полях, больших 10^8 В/м и в тонких (меньше 12 мкм) пленках. Пролет дырок в ПС+6% ТТА легко наблюдается в поле $2 \cdot 10^7$ В/м в пленках толщиной 28 мкм.

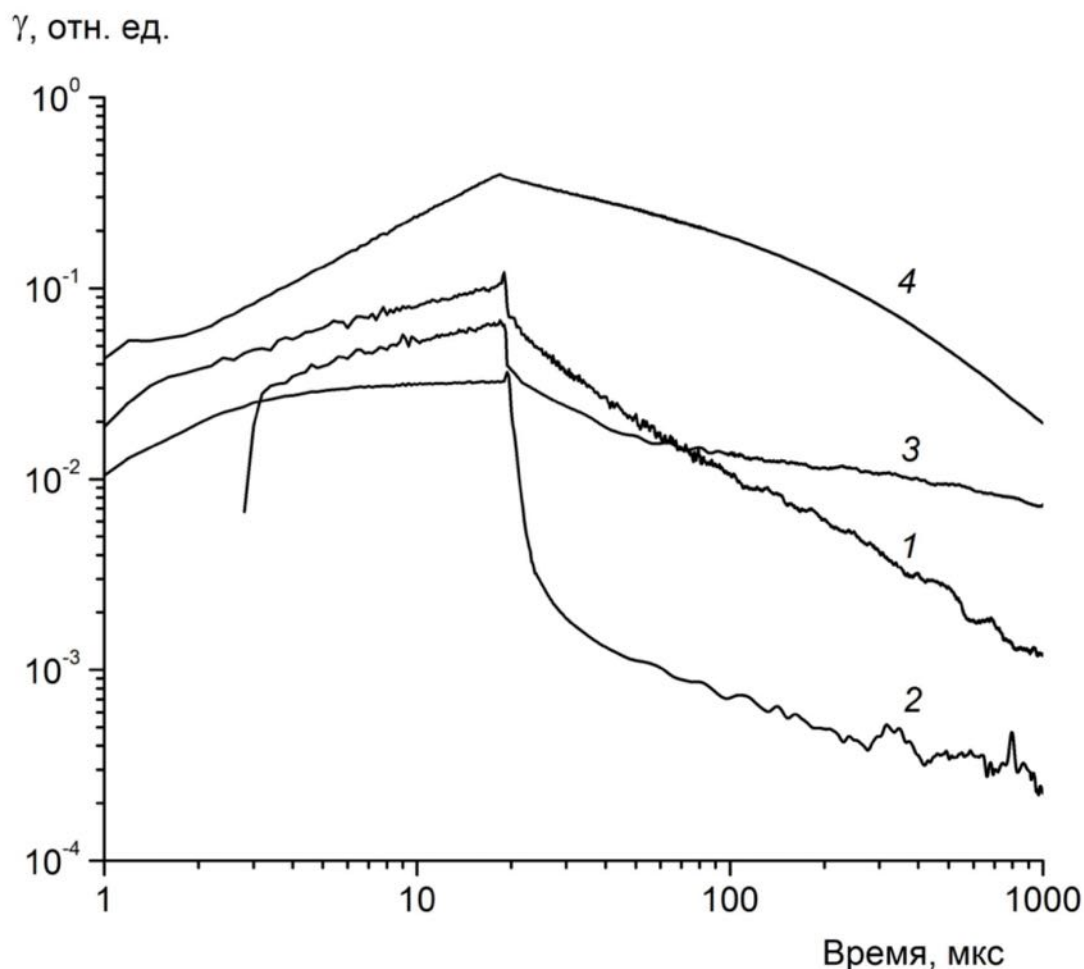


Рис. 2. Кривые переходного тока в чистом (1) и допированном ПС при массовой доле ТТА 6% (2), 10% (3) и 30% (4). Электрическом поле $2 \cdot 10^7$ В/м.

Переход к более высокой степени допирования (10 мас. %, кривая 3 на рис. 2) сопровождается резким ростом задержанной составляющей и дальнейшим замедлением ее спада ($t^{-0.14}$), что приводит к существенному сокращению времени пролета до 80 мс в поле $2 \cdot 10^7$ В/м (толщина пленки 20 мкм). В образцах ПС+30% ТТА уже полностью доминирует задержанная составляющая РЭ (кривая 4), а пролет дырок реализуется при временах порядка 100 мкс даже в поле 10^7 В/м при толщине пленки 30 мкм. ПК обладает очень низкой радиационной электропроводностью, близкой к минимально возможной в твердой фазе и она не оказывает влияния на ход времяпролетных кривых в ПК, допированном ДЭГ.

В главе 3 выполнен теоретический анализ полевой зависимости подвижности носителей заряда в МДП с учетом неравновесности транспорта, а также объемной рекомбинации носителей заряда. Для этого использовали численное решение уравнений модели многократного захвата с гауссовым (ММЗ-г) и экспоненциальным (ММЗ-э) распределением ловушек по энергии при соответствующих начальных условиях (проблема граничных условий решается в каждом конкретном случае отдельно). Концепция транспортного уровня позволяет обосновать возможность описания прыжкового транспорта носителей заряда в МДП в рамках квазизонной модели многократного захвата. При проведении численных расчетов параметры моделей выбраны так, чтобы расчетные результаты воспроизводили опубликованные данные для широко исследованного МДП (30% ДЭГ:ПК).

При проведении численного анализа использовали одномерное описание классического времяпролетного эксперимента в режиме малого сигнала. Координата x отсчитывается от облучаемого электрода и направлена вглубь полимера нормально к его поверхности. Далее, рекомбинация зарядов отсутствует, а в умеренно сильном электрическом поле ($\geq 10^6$ В/м) пренебрегаем вкладом в регистрируемый сигнал диффузионной компоненты дырочного тока.

В этом случае система уравнений принимает следующий вид:

$$\partial \rho / \partial t = (P_0 / \tau_0) M(E) / M_0 - v_0 \rho \exp(-\frac{E}{kT}) \quad (1)$$

$$P = P_0 + \int_0^{\infty} \rho dE \quad (2)$$

$$\partial P / \partial t + \mu_0 F_0 \partial P_0 / \partial x = 0 \quad (3)$$

Здесь $P(x, t)$ – полная концентрация дырок, а $P_0(x, t)$ – их концентрация в проводящем состоянии с подвижностью μ_0 и временем жизни до захвата τ_0 . Плотность распределения захваченных дырок описывается функцией $\rho(x, E, t)$, где $E \geq 0$ – энергия ловушек, а $M(E)$ – плотность распределения ловушек по энергии при

их полной концентрации M_0). Частотный фактор равен v_0 . И, наконец, T – температура и k – постоянная Больцмана.

Кроме того, начальные условия имеют вид $P_0(x, 0) = P(x, 0) = \sigma_0 \delta(x)$, где $\delta(x)$ – дельта-функция. Рассмотрены два типа распределения ловушек по энергии

$$M(E) = \frac{M_0}{E_0} \exp(-E / E_0) \quad (\text{ММЗ-э}) \quad (4)$$

$$M(E) = \frac{M_0}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-E^2 / 2\sigma^2) \quad (\text{ММЗ-г}) \quad (5)$$

где E_0 и σ параметры распределений. Для ММЗ-э дисперсионный параметр $\alpha = kT / E_0$.

Плотность тока равна (e – элементарный электрический заряд)

$$j(t) = \frac{e\mu_0 F_0}{L} \int_0^L dx P_0(x, t) \quad (6)$$

Использование формулы (6) позволяет обойти необходимость постановки строгих граничных условий на электродах. Для численного решения системы уравнений использовали метод конечных элементов, реализованный в пакете COMSOL Multiphysics, а в случае уравнений с одной пространственной переменной – в ядре пакета Matlab. В качестве вычислительной машины использовали кластерный компьютер НИУ ВШЭ. Время расчета одного варианта занимало в среднем 40 минут.

Для получения полевой зависимости подвижности типа Пула-Френкеля $\mu \propto \exp(\beta_{PF} F_0^{1/2})$ при постоянной температуре необходимо ввести соответствующую полевую зависимость частотного фактора

$$v_0 = v_{00} \exp(\beta_{PF} \sqrt{F_0}) = v_{00} k_{PF} \quad (7)$$

Принято, что $\beta_{PF} = 0,39 \text{ (В/мкм)}^{-1/2} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ (В/м)}^{-1/2}$. Кроме того, $\sigma_0 = 10^{12} \text{ м}^{-2}$ (режим малого сигнала). Все расчеты относятся к температуре 290 К ($kT = 0,025 \text{ эВ}$).

В условиях квазиравновесия подобный выбор обеспечит ПФ-эффект с указанным выше значением β_{PF} , поскольку квазиравновесная подвижность пропорциональна v_0 (остальные параметры предполагаются независимыми от поля). В случае ММЗ-э ситуация усложняется, так как для этого типа модели квазиравновесная подвижность никогда не достигается, поскольку $\mu \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Тем не менее, и в этом случае можно ожидать сильной полевой зависимости подвижности, но уже в режиме неравновесного транспорта. Расчеты проведены для трех моделей с параметрами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1. Параметры теоретических моделей ($T=290\text{К}$, толщина слоя 20 мкм).

Модель	$\mu_0 \cdot 10^5, \text{ м}^2/(\text{В с})$	$v_0, \text{ с}^{-1}$	$\tau_0, \text{ с}$	α, σ
ММЗ-1	1	$6 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{-11}$	$\alpha = 0,5$
ММЗ-2	1	$3,1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$\sigma = 0,165 \text{ эВ}$ ($\alpha \approx 0,5$)
ММЗ-3	0,55	$6,2 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$\sigma = 0,123 \text{ эВ}$

На рис. 3 полевые зависимости подвижности представлены в ПФ-координатах $\lg \mu - F_0^{1/2}$, в которых зависимость $\mu \propto \exp(\beta F_0^{1/2})$ в области полей, превышающих $9 \cdot 10^6 \text{ В/м}$, спрямляется с наклоном $\beta = d \lg \mu / d F_0^{1/2}$. Однако как следует из рис. 3 значения β для всех кривых (0,52 для ММЗ-3 и 0,7 $(\text{В/мкм})^{-1/2}$ для ММЗ-1 и ММЗ-2) значительно больше принятого значения $\beta_{PF} = 0,39 \text{ (В/мкм)}^{-1/2}$. И только в пределе $F_0 \rightarrow \infty$ эти значения стремятся к теоретическому значению.

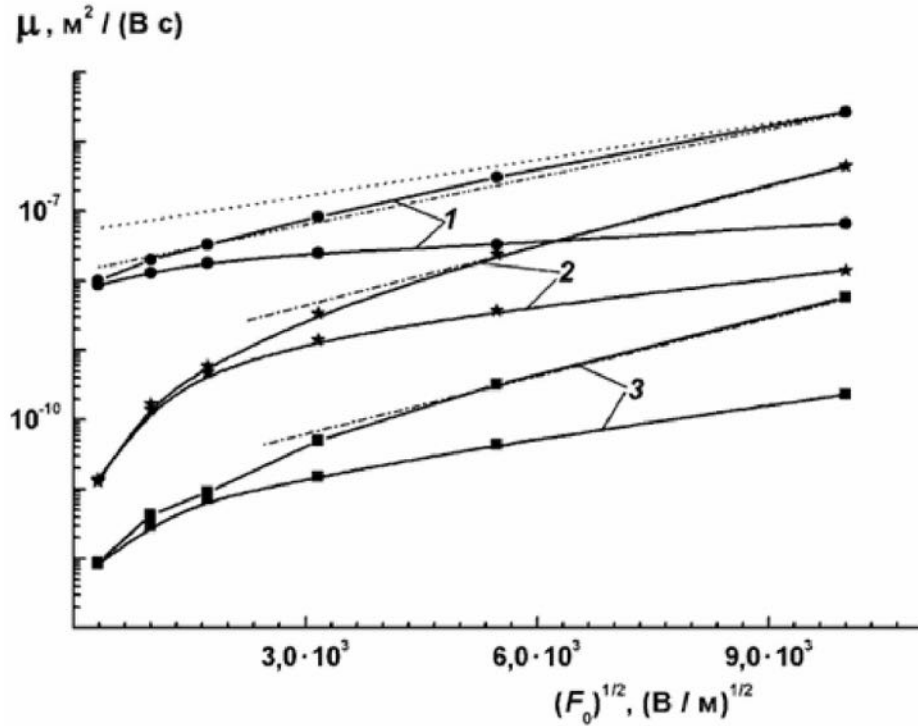


Рис. 3. Верхняя пунктирная прямая соответствует теоретической ПФ-зависимости подвижности. Штрих-пунктирные линии для верхних кривых 1–3 аппроксимируют расчетную полевую зависимость подвижности законом Пула-Френкеля.

Теоретический анализ особенностей температурной зависимости подвижности с учетом эффекта Пула-Френкеля проведено для параметров ММЗ-г, близкими к таковым в 30% ДЭГ:ПК: $\sigma = 0,13$ эВ, $\mu_0 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ м²/(В с), $v_{00} = 5,4 \cdot 10^{10}$ с⁻¹ и $\tau_0 = 0,25 \cdot 10^{-10}$ с. Как и раньше, величина β_{PF} равна $3,9 \cdot 10^{-4}$ (м/В)¹/², но только при комнатной температуре. Общее выражение для постоянной Пула-Френкеля в соответствии с моделью дипольного стекла выбрано в следующем виде

$$\beta_{PF} = 0.78 \left[\left(\frac{\sigma_S}{kT} \right)^{3/2} - 2 \right] (e\rho / \sigma_S)^{1/2} \quad (8)$$

Здесь σ_S – энергия дипольного беспорядка, ответственная за происхождение ПФ-эффекта (она составляет часть полной энергии беспорядка σ), e – элементарный электрический заряд и $\rho = (N_h)^{-1/3}$, где N_h – концентрация молекул допанта. При

проведении расчетов толщина образца принята равной 20 мкм, а поверхностная плотность генерированных дырок в тонком приповерхностном слое, как и прежде, составляет 10^{12} м^{-2} .

На рис. 4 приведены зависимости подвижности от температуры в координатах $\lg \mu - T^{-2}$, типичных для модели гауссова беспорядка. Анализ этих данных показывает, что расчетные кривые для $F_0 = 10^5, 10^6$ и 10^8 В/м хорошо спрямляются в указанных координатах.

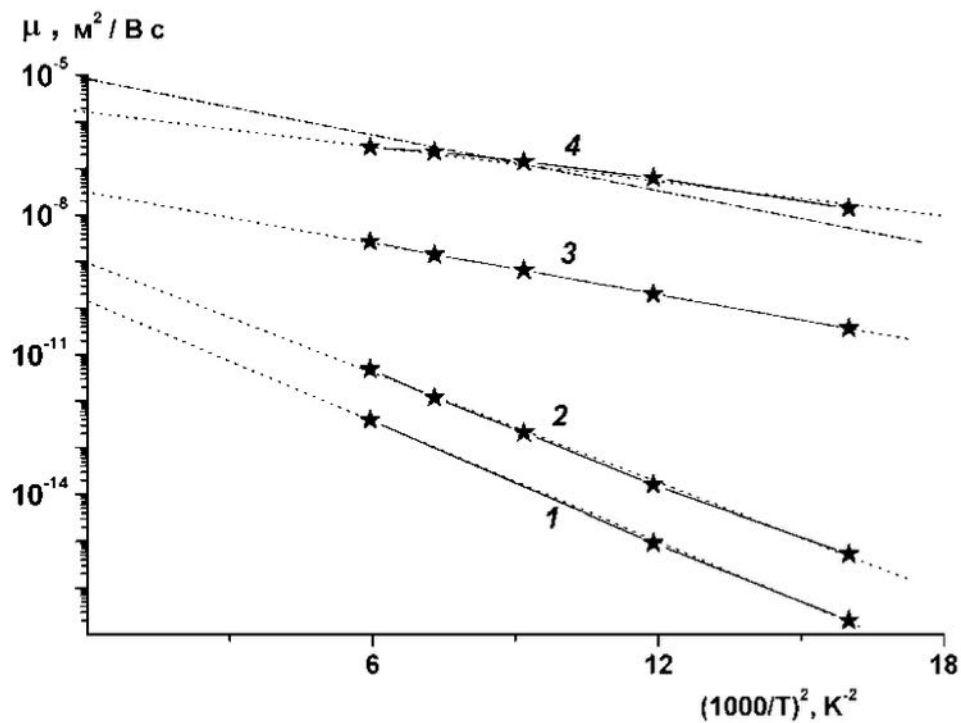


Рис. 4. Температурная зависимость подвижности носителей заряда. Пунктирные линии соответствуют теоретической зависимости с подгоночным параметром σ_{ef} . Электрическое поле 10^5 (1), 10^6 (2) и 10^8 В/м (3, 4).

Значения расчетного параметра σ_{ef} составляют 0,119 (1), 0,116 (2) и 0,079 эВ (3), закономерно снижаясь с ростом электрического поля. Отметим, что при $1/T^2 \rightarrow 0$ аппроксимирующие прямые (на рисунке даны пунктиром) не сходятся в одной точке. Спрямяющая пунктирная прямая для расчетной кривой 4 ($\sigma = 0,083$ эВ, $F_0 = 10^8$ В/м и

$k_{PF} = 40$) приводит к значению $\sigma_{ef} = 0,072$ эВ. Штрих-пунктирная прямая построена для $\sigma = 0,083$ эВ и совмещена с кривой 4 при $T = 330$ К.

Кривые на рис. 5, перестроенные в координатах $\lg \mu - 1/T$, показывают, что теперь они сходятся в одной точке при $1/T \rightarrow 0$, что совместимо с концепцией компенсационного эффекта.

Таким образом, учет предписанной полевой зависимости частотного фактора по закону Пула-Френкеля в условиях неравновесного транспорта позволяет объяснить наблюдаемое снижение эффективной энергии беспорядка с ростом электрического поля при сохранении неизменным исходного энергетического распределения прыжковых центров.

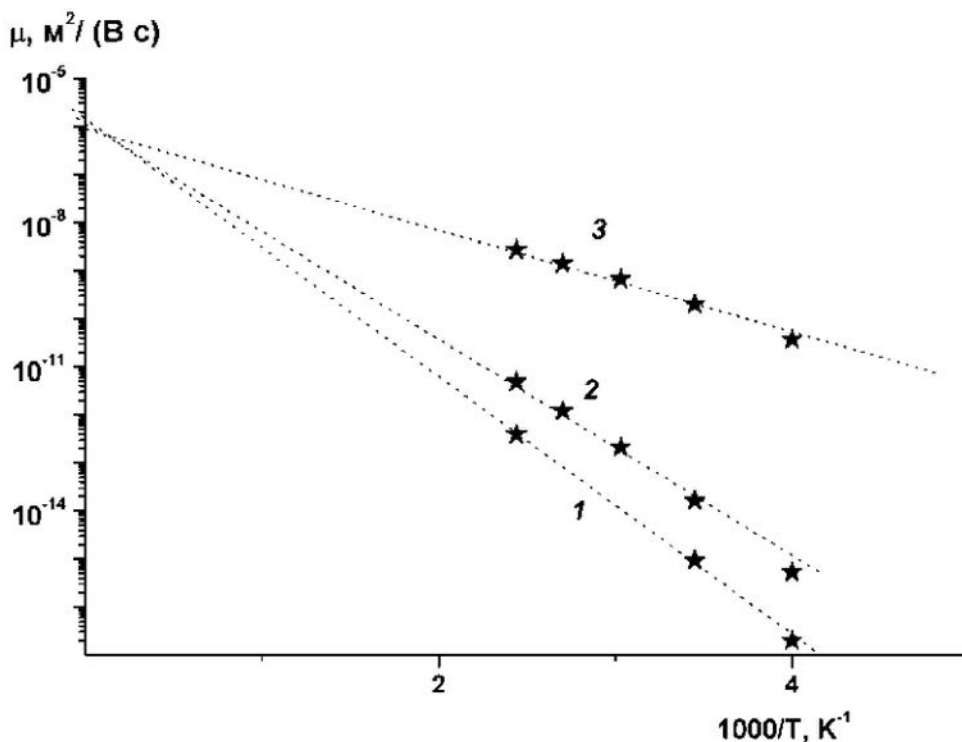


Рис. 5. Температурная зависимость подвижности носителей заряда (см. рис. 4), перестроенная в координатах $\lg \mu - T^{-1}$. Электрическое поле 10^5 (1), 10^6 (2) и 10^8 В/м (3).

Для теоретического анализа устойчивости горизонтального плато на времяпролетных кривых выбраны ММЗ-г и ММЗ-э для двухслойной модели образца МДП с параметрами модели (таблица 2), обеспечивающими появление горизонтального плато на времяпролетных кривых в типичных условиях лабораторного эксперимента (толщина слоя МДП $L = 20$ мкм, электрическое поле $F_0 = 2 \cdot 10^7$ В/м, температура $T = 290$ К). Толщина обедненного приповерхностного слоя (d) и зоны генерации носителей заряда (I), так же, как и отношение микроскопических подвижностей дырок (подвижных носителей заряда) в объеме и обедненном слое $R = \mu_0 / \mu'_0$ подобраны в ходе предварительных расчетов. Коэффициент β_{PF} принят равным $0,39$ (мкм/В)^{1/2}. Параметр k_{PF} зависит от электрического поля и изменяется от $1,74$ (2 В/мкм) до $248,5$ (200 В/мкм).

Таблица 2. Значения параметров моделей, использованных при проведении расчетов (времяпролетные кривые в электрическом поле $2 \cdot 10^7$ В/м практически совпадают).

Параметры	ММЗ-г	ММЗ-э
μ_0 , м ² /В с	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
τ_0 , с	$1.5 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$
σ, E_0 (эВ)	0.13	0.033
v_{00} , с ⁻¹	$2.5 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^6$
β_{PF} , (мкм/В) ^{1/2}	0.39	0.39
R	7.5	12
d , мкм	2.5	2
I , мкм	4	3.3

Примечание. Толщина образца L принята равной 20 мкм.

Из рис. 6 и 7 следует что выбранный набор параметров модели действительно гарантирует появление горизонтального плато в электрическом поле $2 \cdot 10^7$ В/м для обоих видов ловушечного распределения. Однако, если для ММЗ-э плато практически не изменяет свою форму при изменении электрического поля, то для ММЗ-г это не так: в сильных полях плато превращается в наклонное плечо, а в слабых (относительно базового значения) оно становится горбообразным. В последнем случае определение времен пролета оказывается неоднозначным. Обратим внимание на тот факт, что искажение плато зависит только от приложенного электрического поля, но не от конкретного значения частотного фактора (в паре кривых 5 и 6 на рис. 6 это различие достигает ста раз за счет того, что при расчете последней кривой учтен ПФ-эффект).

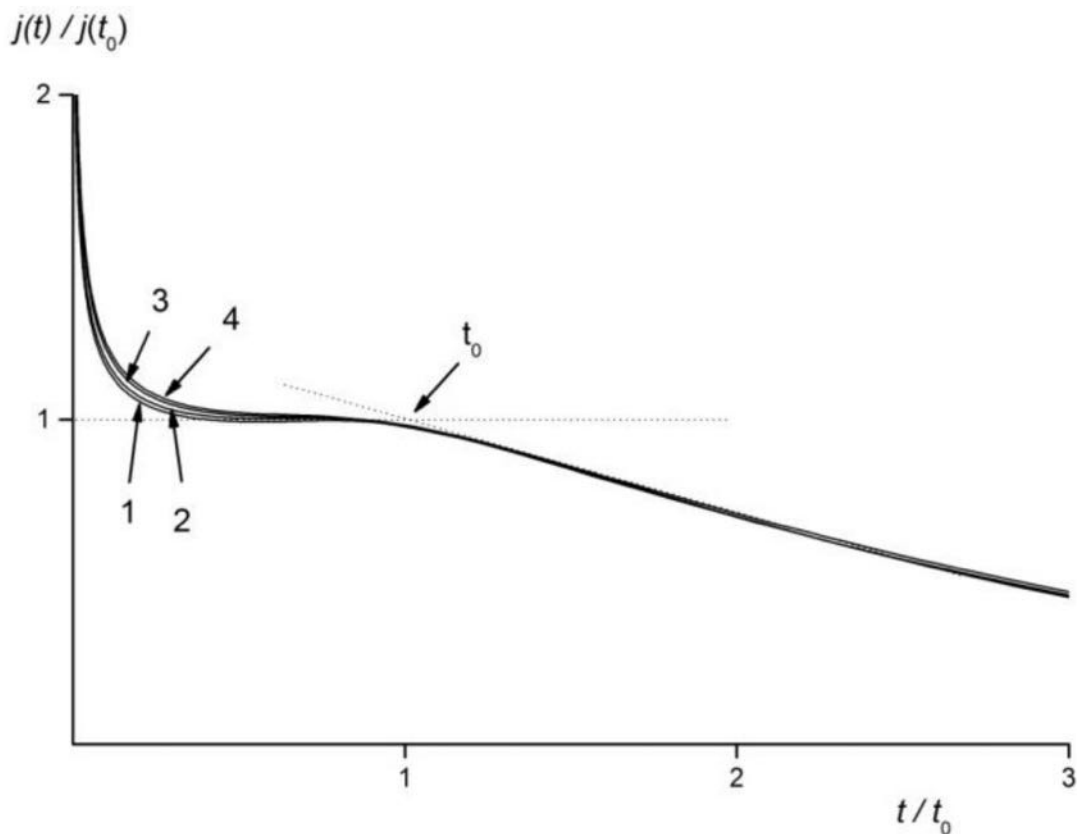


Рис. 6. Времяпролетные кривые, рассчитанные с учетом ПФ-эффекта для двухслойной модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии. Электрическое поле $2 \cdot 10^6$ (1), $2 \cdot 10^7$ (2), $5 \cdot 10^7$ (3) и 10^8 В/м (4).

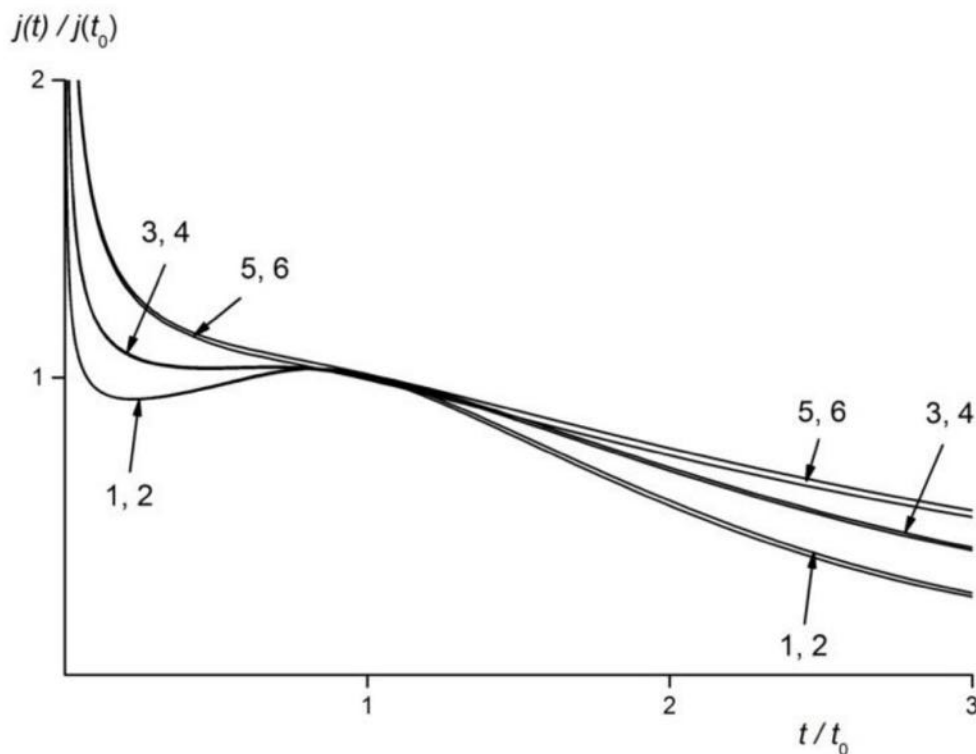


Рис. 7. Времяпролетные кривые, рассчитанные с учетом (1, 3, 5) и без учета ПФ-эффекта (2, 4, 6) для двухслойной модели многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии. Электрическое поле $2 \cdot 10^6$ (1, 2), $2 \cdot 10^7$ (3, 4) и $2 \cdot 10^8$ В/м (5, 6).

В главе 4 изучена бимолекулярная рекомбинация носителей заряда в МДП с предельно низкой концентрацией допанта (10% ДЭГ:ПК и 6% ТТА:ПС), далее на примере первого из них. Для анализа бимолекулярной рекомбинации в рамках модели РФВ рассчитываются кривые переходного тока для нескольких значений скорости генерации носителей заряда g_0 ($\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$), кратных десяти и охватывающих диапазон значений, при которых влияние рекомбинации в интересующей нас области времен (заметно меньших времени пролета) как практически отсутствует, так и надежно проявляется. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых позволяет определить коэффициент бимолекулярной рекомбинации k_r и сделать заключение о ее

механизме. В качестве пробного значения k_r выбрано его ланжевеновское значение

$$k_{rl} = (e / \varepsilon \varepsilon_0) \mu_0, \text{ где } \varepsilon \varepsilon_0 - \text{абсолютная диэлектрическая проницаемость пленки МДП.}$$

На рис. 8 приведены основные экспериментальные результаты. Теоретические и экспериментальные кривые переходного тока при минимальной скорости объемной генерации $2.0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ совмещались при 10 мс и служили эталоном сравнения для остальных кривых. Видно, что влияние плотности тока электронов (мощности дозы) на вид кривых переходного тока хорошо прослеживается.

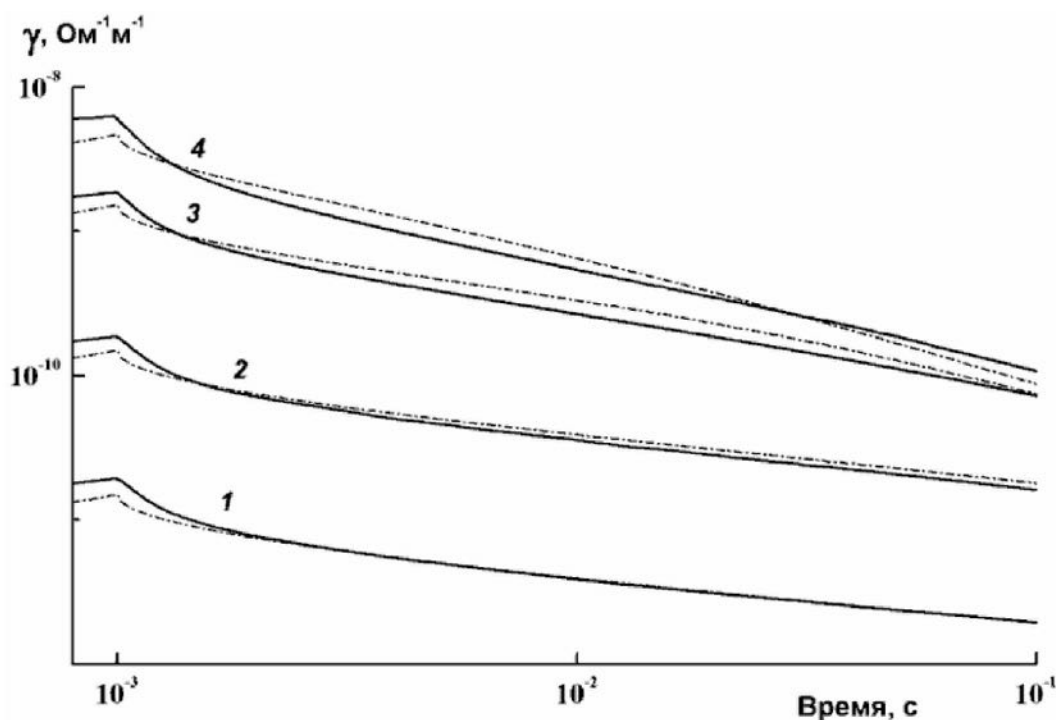


Рис. 8. Экспериментальные (сплошные) и теоретические (штрих-пунктирные) кривые переходного тока в 10% ДЭГ:ПК при скорости объемной генерации $g_0 = 3 \cdot 10^{23}$ (1), $3 \cdot 10^{24}$ (2), $3 \cdot 10^{25}$ (3) и $9 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ (4).

Представляло интерес выяснить, не влияет ли концентрация допанта (или определяемая ей дрейфовая подвижность дырок) на характер бимолекулярной рекомбинации. Снижение весовой доли допанта ДЭГ от 30% до 10%, когда дрейфовая подвижность дырок упала более чем в 300 раз, практически не сказалось на характере

бимолекулярной рекомбинации. Как и следовало ожидать, для этого пришлось снизить параметр μ_0 ММЗ-г в 500 раз от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В с})$.

Показано, что бимолекулярная рекомбинация избыточных носителей заряда, генерированных в объеме образца молекулярно допированного поликарбоната, близка к квазиаланжевенской даже при *предельно низкой* весовой доле допанта (6–10 мас. %), и может быть успешно описана в рамках модели многократного захвата при параметрах модели, определенных независимо времяпролетным методом.

В диссертации также выполнен теоретический анализ данных по радиационно-импульсной электропроводности (РИЭ) ПС в сверхсильных электрических полях, так и не получивших разумного объяснения. Учет предписанной полевой зависимости частотного фактора по закону Пула-Френкеля в модели РФВ позволяет объяснить наблюдаемую нелинейную зависимость электропроводности от электрического поля и одновременно объяснить существенное ускорение спада задержанной составляющей без привлечения рекомбинации, которая была полностью устранена.

Основные выводы.

1. Выявлено сильное влияние неравновесности транспорта на температурно-полевую зависимость подвижности носителей заряда в МДП и их бимолекулярную рекомбинацию. Проведено численное моделирование сильного влияния неравновесности транспорта с использованием модели многократного захвата с предписанной полевой зависимостью частотного фактора от электрического поля.
2. Методом численного моделирования показано, что неравновесность транспорта носителей заряда оказывает сильное влияние на характер проявления эффекта Пула-Френкеля в МДП. Так, при истинном значении константы Пула-Френкеля $0,39 (\text{мкм/В})^{1/2}$ ее значение, найденное обработкой расчетных кривых, заметно выше, составляя 0,52 и даже 0,7 $(\text{мкм/В})^{1/2}$ для ММЗ-г с $\sigma = 0,123$ и 0,165 эВ соответственно. Показано, что при определении параметра Пула-Френкеля необходимо учитывать неравновесный характер транспорта носителей заряда в МДП.
3. Численное моделирование показало, что эффективный параметр σ снижается с увеличением электрического поля, составляя 0,119 (5 В/мкм) и 0,079 эВ (100 В/мкм)

при неизменном исходном энергетическом распределении ловушек с $\sigma = 0,13$ эВ. Полученными расчетами объяснены имеющиеся экспериментальные данные.

4. Установлено, что постоянство формы плато при изменении электрического поля на 2 порядка наблюдается только для экспоненциального, но не гауссова распределения ловушек по энергии. Подобное различие может быть использовано для дифференциации типа энергетического распределения ловушек в МДП.

5. Показано, что бимолекулярная рекомбинация избыточных носителей заряда в условиях неравновесного транспорта является квазилапласовской при ее трактовке в рамках модели РФВ, даже в МДП с предельно низкой концентрацией допанта (до 6 мас. %).

6. Экспериментально доказано, что ионизация полимерной матрицы в радиационно-индуцированном методе не оказывает заметного влияния на транспорт дырок по молекулам допанта. Подтверждено, что при энергии беспорядка, большей 0,11 эВ, транспорт носителей заряда в МДП является неравновесным в типичных условиях проведения времяпролетного эксперимента (температура 293 К, поле 5–60 В/мкм, толщина образцов 10–25 мкм) несмотря на то, что на кривых переходного тока может наблюдаться горизонтальное плато.

7. Предложена модификация модели РФВ радиационной электропроводности полимеров путем введения в нее полевой зависимости частотного фактора по закону Пула-Френкеля и продемонстрирована эффективность этого приема на примере радиационно-импульсной электропроводности полистирола в сверхсильных электрических полях.

Основные публикации по теме диссертации.

1. Тютнев А.П., Никеров А.В., Саенко В.С., Линецкий Б.Л. Особенности температурно-полевой зависимости подвижности в рамках модели многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57. № 1. С. 90–96.

2. Тютнев А.П., Линецкий Б.Л., Никеров А.В., Саенко В.С. Радиационно-импульсная электропроводность полимеров в сильных электрических полях // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 58–61.
3. Тютнев А.П., Никеров А.В., Четвериков В.М., Саенко В.С. Транспорт дырок и бимолекулярная рекомбинация носителей заряда в поликарбонате, молекулярно допированном ароматическим гидразоном // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т. 56. № 2. С. 152–157.
4. Тютнев А.П., Никеров А.В., Абрамешин А.Е., Саенко В.С. Особенности полевой зависимости подвижности носителей заряда в молекулярно допированных полимерах в режиме неравновесного транспорта // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т. 56. № 5. С. 719–724.
5. Тютнев А.П., Никеров А.В., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. К вопросу о природе плато на времяпролетных кривых в молекулярно допированных полимерах // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 8. С. 55–58.
6. Никеров А.В., Ихсанов Р.Ш. Особенности времяпролетных кривых в поликарбонате, молекулярно допированном тритолиламином // Труды XXIII международной конференции «Радиационная физика твердого тела»: тезисы докл. междунар. конф. (г. Севастополь, 8–13 июля 2013 г.), Москва, 2013 г. С. 319–324.