

На правах рукописи

**ГРАЧ ЕВГЕНИЙ ПЕТРОВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ НА ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ  
ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНО ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ**

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва - 2015

Работа выполнена на кафедре физической химии и экологии Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
Тютнев Андрей Павлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
Тамеев Алексей Раисович, ИФХЭ РАН, г. Москва  
кандидат физико-математических наук,  
Ормонт Михаил Александрович, физический  
факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Ведущая организация: Институт химической физики РАН, г. Москва

Защита состоится «25» марта 2015 г. в 15 часов 00 минут 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 “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2015 г.

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

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. Молекулы допанта распределены случайным образом в объеме полимера. В зависимости от потенциала ионизации или сродства к электрону в МДП реализуется или дырочный, или электронный тип транспорта носителей заряда. В настоящее время подобные полимеры широко используются в качестве транспортных слоев носителей заряда в изделиях оптоэлектроники.

МДП являются идеальным объектом для изучения прыжкового транспорта электронов и дырок в неупорядоченных органических средах, так как в этих материалах легко изменять как среднее расстояние между молекулами допанта (варьируя их концентрацию), так и химическую структуру или полярность среды. Для определения подвижности носителей заряда (основной характеристики транспорта носителей заряда) 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. На времяпролетных кривых, как правило, наблюдали горизонтальное или слегка наклонное плато, по длительности которого определяли подвижность. Подобное плато ассоциировали с установлением квазиравновесного транспорта дырок с постоянной подвижностью. Интерпретацию полученных данных проводили с использованием модели гауссова беспорядка.

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 получить ряд новых результатов.

Оказалось, что в образцах МДП с плоским плато при их облучении электронами низких энергий порядка 4–6 кэВ (пробег не более 0,8 мкм) при переходе к объемному облучению не обнаружено характерного треугольного сигнала, предсказываемого теорией (временнó-пролетная кривая в действительности близка к гиперболе). Вместе с тем выяснилось, что плато закономерно образуется при облучении образца МДП электронами со все возрастающей энергией, когда временнó-пролетная кривая последовательно изменяется от горбообразной до монотонно спадающей типа гиперболы, формируя горизонтальное плато при некоторой промежуточной энергии. Таким образом, плато оказалось артефактом временнó-пролетной методики с оптической или электронной генерацией носителей заряда в приповерхностном слое образца (в оптическом варианте речь может идти и об инжекции зарядов из специального генерационного слоя).

Но применение радиационно-индуцированной методики времени пролета вызвало серьезную критику, связанную с тем обстоятельством, что ее неотъемлемой частью является генерация электронов и дырок в объеме образца. Обычно дырки обладают повышенной подвижностью, а малоподвижные электроны выступают в роли заряженных (отрицательных) центров, роль которых в этом вопросе еще не изучена. Этот вопрос важен и для физики конденсированного состояния. В связи с этим настоящая диссертация посвящена решению актуальной задачи – детальному изучению влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП.

### **Цель работы.**

Определение влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП с применением радиационно-индуцированной методики времени пролета и разработка физико-математической модели этого явления.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

- Проанализированы существующие модели транспорта носителей заряда в МДП.
- Разработана методика контролируемого введения заряженных центров в образец МДП и исследовано их влияние на транспорт носителей заряда в молекулярно допированных полимерах.
- Проведен цикл экспериментальных исследований по теме диссертации.
- Создана физико-математическая модель, описывающая влияние заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП.
- Проведено сравнение выводов теории с полученными экспериментальными результатами.

### **Научная новизна.**

1. Предложен метод контролируемого введения заряженных центров, состоящий в облучении образца в электрическом поле электронами, пробег которых значительно превышает его толщину. За счет выноса подвижных носителей заряда (дырок в нашем случае) в объеме образца происходит накопление зарядов противоположного знака (электронов), которые и выступают в качестве отрицательных заряженных центров.

2. Впервые обнаружен эффект аномального влияния объемного облучения образцов МДП с приложенным электрическим полем на форму времяпролетных кривых, состоящий в значительном возрастании тока при коротких (допролетных) временах, противоречащий привычным представлениям радиационной химии о влиянии дозы на радиационную электропроводность.

3. Предложена физико-математическая модель влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП, базирующаяся на двухслойной структуре МДП с гауссовым распределением ловушек по энергии и учитывающая в явном виде поле объемного заряда и мономолекулярную рекомбинацию. В рамках

предложенной модели отмеченный в п. 2 аномальный эффект получил естественное объяснение.

4. Установлено, что введение заряженных центров существенно изменяет форму времяпролетной кривой, и выявлен характер этих изменений в зависимости от концентрации этих центров.

5. Определены параметры предложенной модели для поликарбоната, допированного 30% (по массе) тритолиламина, транспорт дырок в котором является неравновесным.

### **Практическая ценность.**

1. Разработана лабораторная методика, позволяющая в едином цикле, без разгерметизации, проводить исследования транспортных свойств молекулярно допированных полимеров в широком диапазоне энергий воздействующих электронов.

2. Для поликарбоната, молекулярно допированного различными добавками, экспериментально изучено влияние заряженных центров на его транспортные свойства, определены условия эксперимента, позволяющие устранить нежелательные искажения, вносимые этими центрами в форму времяпролетных кривых, и повысить точность определения подвижности носителей заряда в этих материалах.

3. Экспериментальные результаты по измерению подвижности носителей заряда в перспективных для применения в множительной технике молекулярно допированных полимерах рекомендованы для использования разработчиками этой техники.

Полученные практические результаты диссертационной работы являются важным приложением для фото- и радиационного материаловедения, и могут быть использованы для повышения производительности оптоэлектронных устройств нашими партнерами в лаборатории фирмы “Eastman Kodak” (США).

### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Разработанную экспериментальную методику, позволяющую контролируемо вводить заряженные центры (в случае дырочно-проводящих МДП – это электроны) в любой концентрации практически от нуля и до предельно возможной в конкретных условиях радиационного облучения.

2. Результаты исследований влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП при использовании трех вариантов радиационно-индуцированной методики времени пролета (приповерхностная, объемная и регулируемая толщина зоны генерации носителей зарядов).

3. Физико-математическую модель влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП, базирующуюся на формализме многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии для двухслойной структуры образца МДП и учитывающую как поле объемного заряда, образование которого связано с введением заряженных центров, так и мономолекулярную рекомбинацию.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались на XIX–XXII Международных конференциях "Радиационная физика твердого тела", г. Севастополь, 2009–2012 гг., а так же на научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ, г. Москва, 2010 – 2012 гг.

**Публикации.** Материалы, отражающие основное содержание диссертации, изложены в 16 научных публикациях, в том числе в 8 журналах из перечня ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов. Содержит 83 страниц машинописного текста, включая 32 иллюстрации, 2 таблицы и списка цитируемой литературы из 88 наименований.

## **Основное содержание работы**

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

**В первой главе** представлен литературный обзор по современным проблемам транспорта носителей заряда в молекулярно допированных полимерах. 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 проанализировано развитие методологических основ методики времени пролета (оптической и радиационно-индуцированной), включая варианты с объемной генерацией носителей заряда и с регулируемой толщиной зоны генерации.

**Во второй главе** описана методика испытаний и приготовления образцов МДП с их краткой характеристикой, а так же предварительные экспериментальные результаты

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. Кроме того, 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.

Компьютерная измерительная система позволяла выводить на принтер регистрируемые кривые и сохранять их в памяти компьютера. Основу компьютерной измерительной системы составляет специальный внешний модуль,

являющийся современным универсальным устройством для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации на персональных IBM PC совместимых компьютерах. Частота работы 14-битного аналого-цифрового преобразователя – 400 кГц. Кривая переходного тока фиксируется в интервале от 2,5 мкс до 10 (или 40) с.

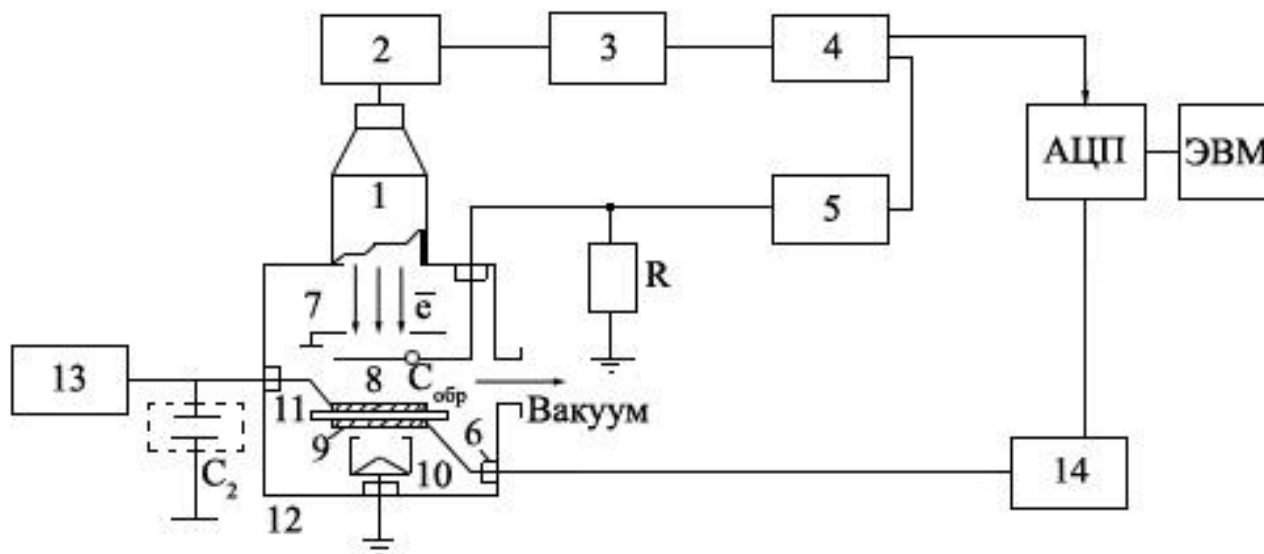


Рис. 1. Блок-схема установки ЭЛА-50: 1 – электронная пушка; 2 – высоковольтный источник питания электронной пушки; 3 – модулятор; 4 – задающий генератор Г5-35; 5 – осциллограф С1-48Б; 6 – вакуумные электрические разъемы; 7 – диафрагма; 8 – заслонка; 9 – исследуемый образец с напыленными электродами;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

Модуль, как и почти любую полупроводниковую схему, необходимо было защищать от выхода из строя из-за возможных значительных перегрузок по напряжению (до 1–2 кВ), которые возникают при несанкционированных пробоях полимерных образцов. В качестве такой защиты в измерительном тракте использован защитный TVS-диод, расположенный в блоке предусилителя.

Для проведения испытаний выбраны два широко исследованных МДП, а именно поликарбонат (ПК), допированный ароматическим гидразоном ДЭШ (дифенилгидразон *p*-диэтиламинобензальдегида) или ТТА (тритолиламином). В обоих случаях массовая доля допанта составляла 30% (в дальнейшем 30% ДЭШ:ПК и 30% ТТА:ПК, соответственно). 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 времяпролетные 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 40 нм (диаметр электродов 32 мм). Таким образом, удалось получить свободные пленки МДП и *впервые* провести времяпролетные измерения на них, облучая пленки с обеих сторон как находившейся в контакте с подложкой (внутренняя сторона), так и обращенной на воздух (внешняя сторона).

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 носителей заряда (ВПМ-1а). Предполагается, что все три варианта используют режим малого сигнала для минимизации возможных нелинейных эффектов. Наибольший интерес представляют данные для двух последних вариантов методики, и, в особенности, третьего варианта, позволяющего получать исходные времяпролетные кривые с плоским плато. В этом случае обеспечивается наибольшая чувствительность измерений и одновременно оказывается возможным работать с времяпролетными кривыми, столь привычными для исследователей, использующих оптический метод времени пролета.

Введение заряженных центров в пленку МДП осуществляли облучением образца с приложенным напряжением (поле в исходном образце  $2 \cdot 10^7$  В/м) серией стандартных импульсов электронов с энергией 50 кэВ и плотностью тока  $0,42 \cdot 10^{-4}$  мкА/м<sup>2</sup> для обеспечения режима малого сигнала. При толщине пленок МДП, не превышающей 25 мкм, и максимальном пробеге электронов порядка 40 мкм облучение носит объемный характер. В дальнейшем рассмотрении оно принимается *однородным*.

Основная идея метода состоит в том, что подвижные носители заряда (в нашем случае дырки) за очень короткое время (порядка нескольких времен пролета) покинут образец, оставив после себя неподвижные (локализованные) электроны, распределенные равномерно по объему образца. После набора требуемого количества импульсов проводится контрольный эксперимент с использованием одной из трех разновидностей радиационно-индуцированного метода времени пролета в режиме малого сигнала.

Средняя по объему концентрация заряженных центров, генерируемых за один стандартный импульс излучения, составляет приблизительно  $5 \cdot 10^{18}$  м<sup>-3</sup>. При этом, отношение поверхностной плотности заряженных центров  $N_-$  для образца толщиной 20 мкм к плотности поверхностного заряда на электродах  $\kappa_p = 0,03$ , подтверждая тот факт, что введение заряженных центров осуществляется в режиме малого сигнала. Максимальное число таких импульсов составляло 50, так что без учета рекомбинационных потерь происходило накопление объемных зарядов с параметром накопления заряженных центров  $\kappa = 1,5$ . Здесь важно то обстоятельство, что для устранения последствий предыдущих измерений достаточно выдержать испытанный образец на воздухе при температуре 65 °С в течение 40 мин.

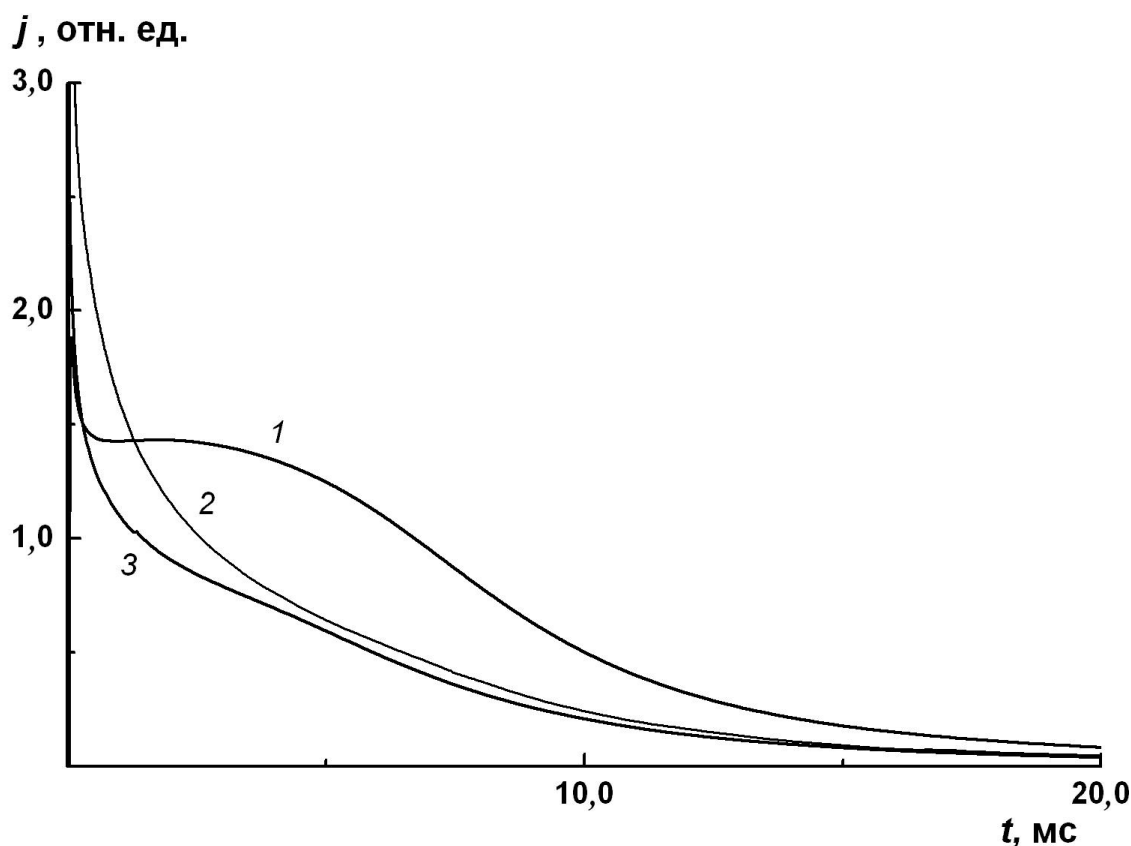
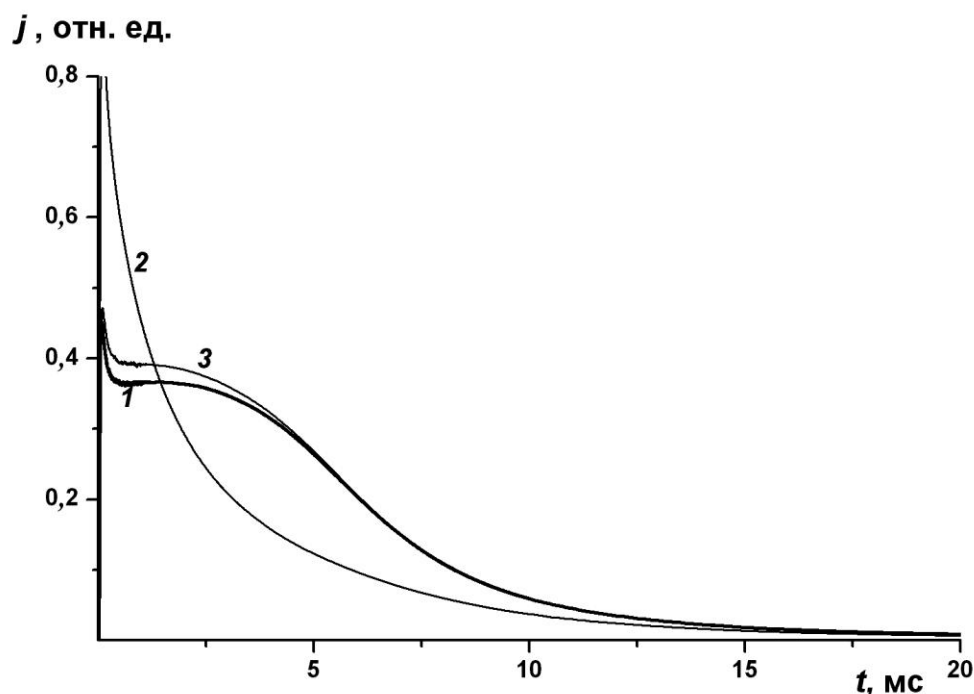


Рис. 2. Переходной ток в образце 30% ДЭШ:ПК с приложенным к нему напряжением: 1 – переходной ток при отсутствии накопленной дозы (энергия падающих электронов специально подобрана для образования на времяпролетной кривой плато), 2 – переходной ток после предварительного облучения, 3 – теоретическая кривая переходного тока, рассчитанная на основе модели Роуза-Фаулера-Вайсберга (при учете только радиационно-химического аспекта радиолиза).

Так же во второй главе представлены предварительные экспериментальные результаты, полученные на образцах 30% ДЭШ:ПК по зависимости подвижности дырок от температуры, концентрации молекул добавки и их дипольного момента, подтвердившие сообщаемые в литературе данные. Независимость подвижности носителей заряда от толщины образца не получила однозначного подтверждения. В ходе проведения предварительных исследований впервые обнаружен эффект аномального влияния объемного облучения образца МДП с приложенным к нему

напряжением на времяпролетные кривые (рис. 2). Необычность эффекта состоит в увеличении сигнала при коротких временах, хотя согласно радиационно-химическим представлениям он должен уменьшаться с дозой облучения во всем временном интервале и тем сильнее, чем больше доза. Первоначально исследовался даже вопрос о радиационном модифицировании МДП, но малые дозы облучения (до 5 Гр), фигурирующие в этом эффекте, заставили отказаться от этой идеи. Было обращено внимание на то, что при постановке подобного эксперимента без приложенного к образцу напряжения аномальный эффект почти не наблюдается (рис. 3)



*Рис. 3. Времяпролетные кривые, зарегистрированные в исходном образце 30% ДЭШ:ПК (1), облученном с приложенным к образцу напряжением (2) и при его отсутствии (3).*

Предварительный анализ показал, что за наблюдаемый эффект ответственны неподвижные (локализованные) электроны, остающиеся в объеме образца после выхода подвижных дырок на вытягивающий электрод. Поле объемного заряда таково, что оно увеличивает поле у анода, где расположена узкая зона генерации

носителей заряда, и уменьшает его у вытягивающего электрода (катода). Увеличение поля у анода и приводит к росту тока на коротких временах. Из рис. 2 и 3 видно так же, что времяпролетная кривая в результате накопления электронов претерпевает существенное изменение своей формы, превращаясь из кривой с плоским плато, что характерно и для квазиравновесного транспорта, в монотонно спадающую кривую типа гиперболы, типичную для дисперсионного (неравновесного) транспорта. Таким образом, при разработке физико-математической модели влияния заряженных центров на времяпролетные кривые необходимо явно учитывать поле объемного заряда.

В случае однородного распределения заряженных центров пространственная зависимость напряженности электрического поля описывается формулой

$$F(x) = F_0 [1 + \kappa (0,5 - x / L)]. \quad (1)$$

При  $\kappa = 1$  поле на аноде ( $x = 0$ ) возрастает в 1,5 раза по сравнению с исходным, а на катоде ( $x = L$ ), наоборот, снижается в два раза. При  $\kappa = 2$  поле на катоде обращается в нуль.

Для учета влияния рекомбинации на заряженных центрах при выполнении контрольных измерений принято, что она является мономолекулярной и в соответствии с механизмом Ланжевена характерное время рекомбинации дается следующей формулой

$$\tau_a = (k_{rL} N_-)^{-1}, \quad (2)$$

где  $k_{rL} = (e / \varepsilon \varepsilon_0) \mu_0$ ,  $e$  – элементарный электрический заряд,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость полимера,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\mu_0$  – микроскопическая подвижность дырок, а  $N_- = 1,7 \cdot 10^{20} \cdot \kappa \text{ м}^{-3}$  – концентрация накопленных в результате предварительного облучения заряженных центров, которая, как правило, много больше концентрации генерированных за импульс электронов и дырок.

В главе 3 изложена физико-математическая модель влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП. При разработке физико-математической модели сделан упор на уже существующую модель двухслойного полимера с гауссовым распределением ловушек по энергии (ММЗ-г), стартовые параметры которой для объема определены из формализма дипольного беспорядка с последующей корректировкой по результатам контрольных испытаний при объемном облучении. Параметры модели для дефектных слоев определены из независимых измерений по методу ВПМ-1а при получении плато на времяпролетной кривой. Возможность адекватного описания прыжкового транспорта в рамках модели многократного захвата была показана в ряде теоретических работ с использованием концепции транспортного уровня.

Система интегро-дифференциальных уравнений движения пакета носителей заряда в присутствии процессов захвата-выброса носителей заряда имеет вид:

$$\partial \rho / \partial t = (P_0 / \tau_0) M(E) - \nu_0 \rho \exp(-\frac{E}{kT}), \quad (3)$$

$$P = P_0 + \int_0^{\infty} \rho dE, \quad (4)$$

$$\partial P / \partial t - \mu_0 \partial (FP_0) / \partial x = -P_0 / \tau_a. \quad (5)$$

Здесь  $x \geq 0$  растет в глубину образца,  $t$  – время после генерации  $\delta$  – импульса радиации,  $P(x, t)$  – полная концентрация дырок,  $P_0(x, t)$  – их концентрация в проводящем состоянии с подвижностью  $\mu_0$  и временем жизни  $\tau_0$ . Плотность распределения захваченных дырок описывается функцией  $\rho(x, E, t)$ , где  $E \geq 0$  – энергия ловушек,  $M(E)$  – их энергетическое распределение, причем  $\int_0^{\infty} M(E) dE = 1, 0$ ;  $\nu_0$  – частотный фактор, а электрическое поле в образце  $F(x)$  учитывает поле объемного заряда от предварительно введенных заряженных центров (напряжение

на образце поддерживается постоянным, обеспечивая в исходном образце поле  $F_0$ ).  
Функция  $M(E)$  имеет вид

$$M(E) = (0,5\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left[-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (6)$$

Предполагается, что МДП представляет собой двухслойную структуру, состоящую из обедненного поверхностного слоя толщиной  $d$  и собственно допированного полимера (общая толщина пленки  $L$ ). Оба слоя однородны и граница их раздела не представляет никакой преграды для дырок, пересекающих ее. Граничное условие при  $x = d$  состоит в непрерывности плотности тока дырок. Электрическое поле также непрерывно на границе раздела. Отношение микроскопических подвижностей дырок в объеме образца и в обедненном слое обозначено  $R \geq 1$ .

В таких условиях регистрируемый сигнал дается выражением

$$j(t) = \frac{e\mu_0}{L} \int_0^L dx F(x) P_0(x, t). \quad (7)$$

Начальные условия имеют вид, соответствующий варианту времяпролетного эксперимента. Для  $F(x) \equiv F_0$  и  $\tau_a = \infty$  получается стандартная система уравнений для времяпролетного эксперимента в режиме малого сигнала для двухслойной структуры МДП. Основной переменной является однородная концентрация предварительно введенных отрицательных заряженных центров с концентрацией  $N_- \gg P$ . Это условие обеспечивает возможность линеаризации системы уравнений (3) – (5).

**В главе 4** приведены результаты контрольных измерений на образцах 30% ТТА:ПК и дано сравнение полученных результатов с выводами теории. Сначала проведены измерения по методу ВПМ-2. Затем, используя параметры модели гауссова беспорядка, опубликованные в литературе, после многократных

промежуточных расчетов добились приемлемого совпадения расчетной кривой ВПМ-2 с экспериментальной. Таким образом, определены параметры переноса дырок в объеме исследуемого МДП (табл. 1). О степени соответствия теоретических и экспериментальных результатов можно судить по данным рис. 4.

**Таблица 1.** Параметры ММЗ-г для 30% ТТА:ПК.

| $\mu_0$ , м <sup>2</sup> /(В с) | $\nu_0$ , с <sup>-1</sup> | $\tau_0$ , с          | $\sigma$ , эВ | Источник информации                                                                                |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $5,5 \cdot 10^{-6}$             | $1,2 \cdot 10^{12}$       | $0,48 \cdot 10^{-11}$ | 0,123         | <i>Borsenberger P.M. и др. // Chem. Phys. 1995. V. 195. P. 435–442.</i><br>и настоящая диссертация |

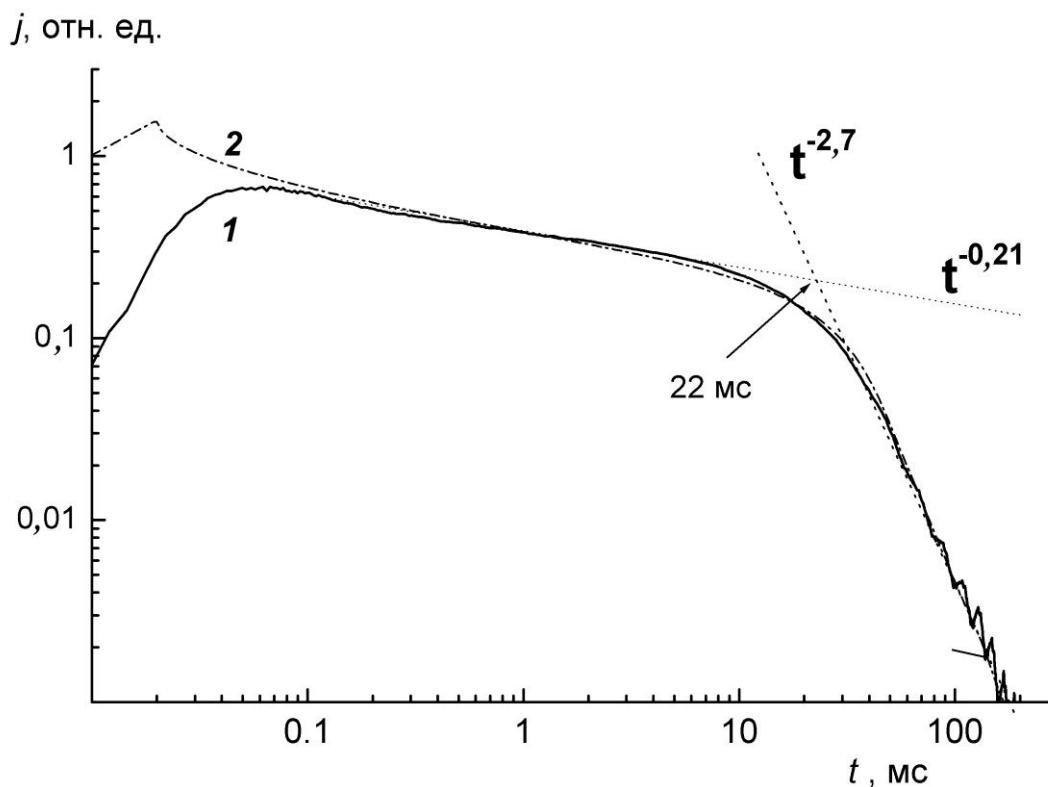


Рис. 4. Сравнение экспериментальной (1) и расчетной кривых (2) в образце 30% ТТА:ПК толщиной 23 мкм (электрическое поле 5 В/мкм, режим объемного облучения). Искривление хода экспериментальной кривой при малых временах обусловлено влиянием RC измерительной цепи. Кривая (2) рассчитана по параметрам ММЗ-г, принятым в настоящей диссертации.

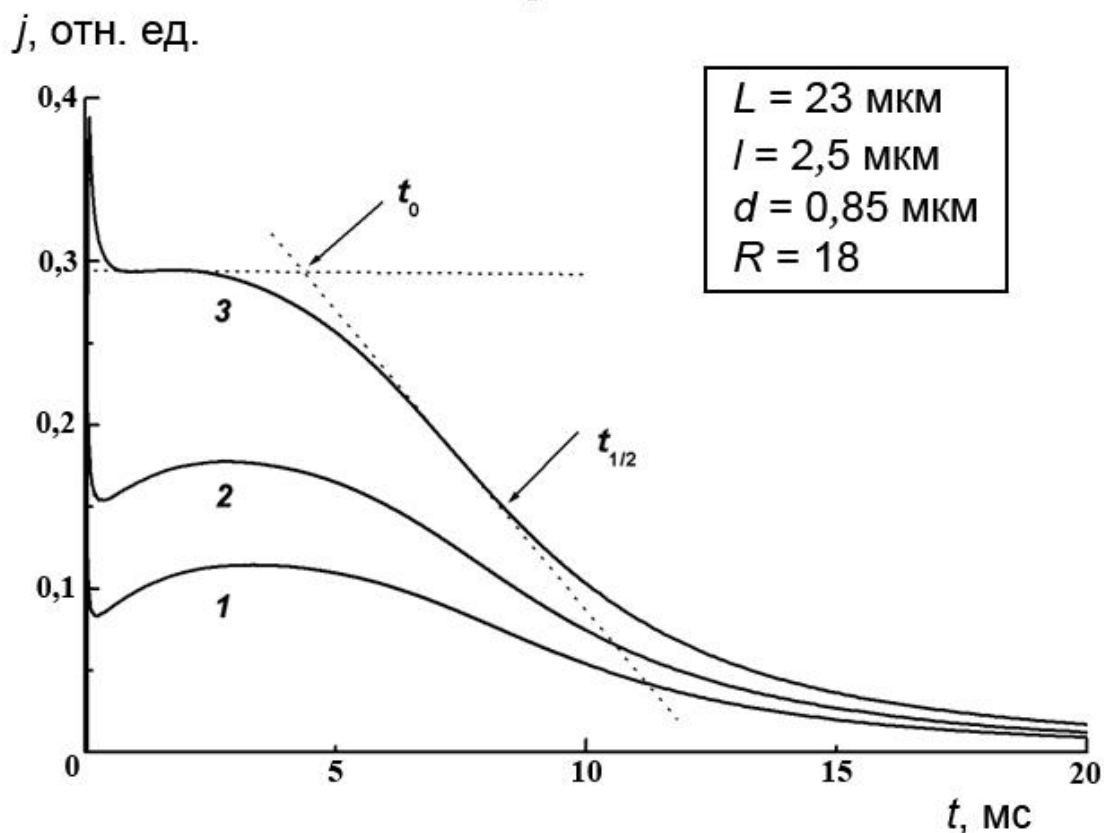


Рис. 5. Кривые переходного тока при облучении образца 30% ТТА:ПК толщиной 23 мкм с внешней стороны при энергии зондирующего импульса 4,9 (1), 5,5 (2) и 11 кэВ (3). Электрическое поле 20 В/мкм, режим малого сигнала.

Варьируя параметры  $d$  и  $R$  дефектного слоя, было достигнуто приемлемое совпадение кривых ВПМ-1а (0,85 мкм и 18,0 соответственно), как это видно из кривых 1 и 2 на рис. 6. После этого исследовано влияние заряженных центров на форму кривых ВПМ-1а, изменяя  $\kappa$  и сравнивая расчетные результаты с экспериментальными (на рис. 6 для  $\kappa = 1,5$ ). Расчетная кривая 5 демонстрирует важность учета рекомбинации при описании влияния заряженных центров на ход времяпролетных кривых.

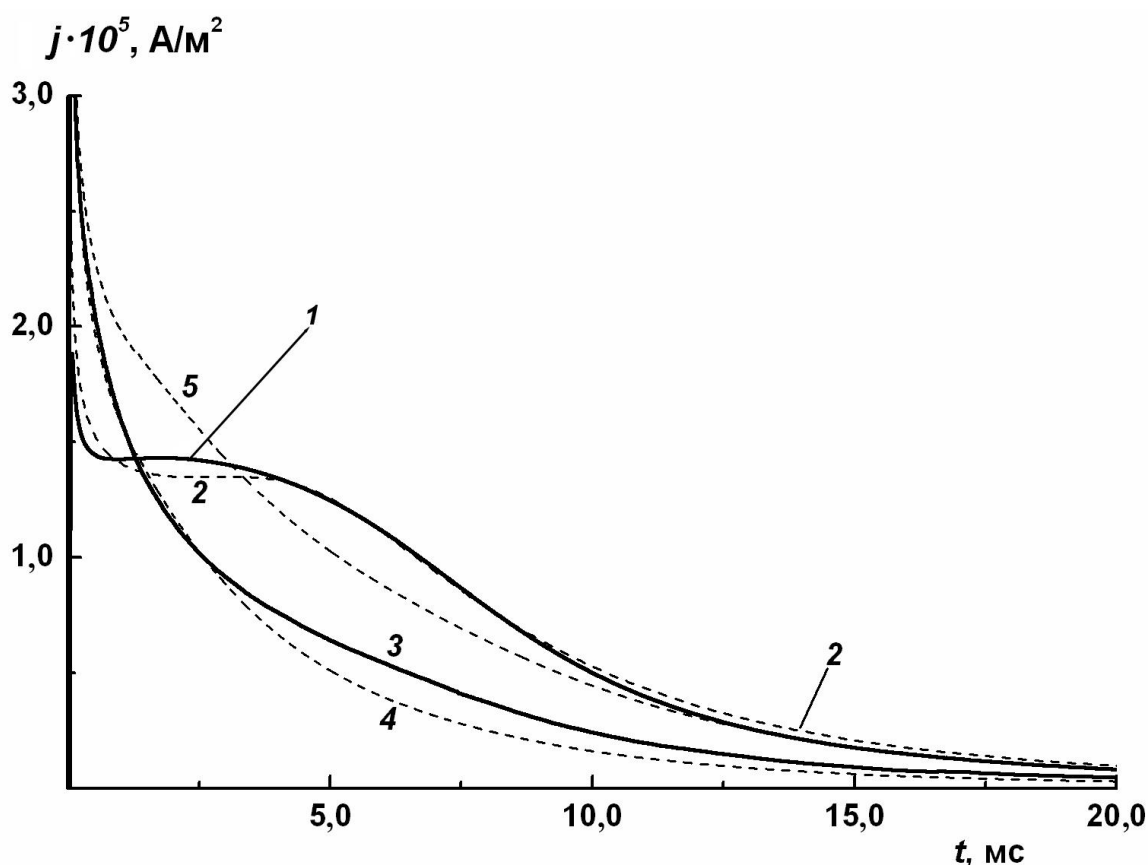


Рис.6. Сравнение экспериментальных (1, 3) и расчетных кривых ВПМ-1а (2, 4, 5) для образца 30% ТТА:ПК. Параметр  $\kappa$  равен 0 (1, 2) и 1,5 (3–5). При расчете кривой (5) влияние мономолекулярной рекомбинации не учитывалось.

Анализ полученных данных показывает, что достигнуто удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных результатов, свидетельствующее о корректности предложенной модели для описания влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП. Характер транспорта в присутствии заряженных частиц не изменяется, а наблюдаемые эффекты полностью объясняются влиянием поля объемного заряда и частично бимолекулярной рекомбинации. При этом практически не изменяется и подвижность носителей заряда, что прямо следует из анализа кривых при их представлении в логарифмических координатах (рис. 7).

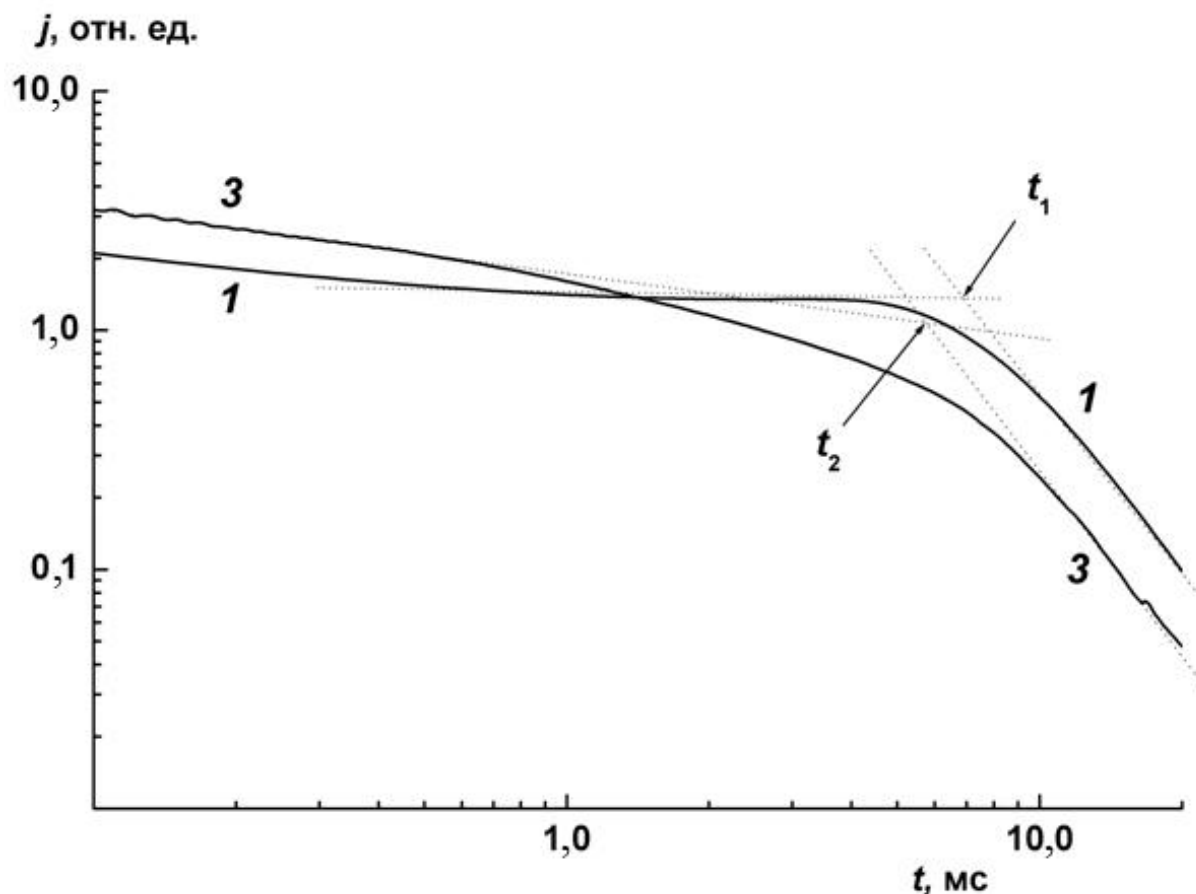


Рис. 7. Времяпролетные кривые 1 и 3 (см. рис. 6) представлены в логарифмических координатах. Времена пролета ( $t_1$  и  $t_2$ ) определяются пересечением асимптот к допролетной и послепролетной ветвям времяпролетных кривых.

Сравнение рис. 6 и 7 показывает, что эффект введения заряженных центров, резко выраженный в линейных координатах, заметно сглаживается при переходе к логарифмическим координатам, а времена пролета  $t_1 = 6,8$  мс (исходный образец) и  $t_2 = 5,7$  мс ( $\kappa = 1,5$ ) отличаются не более, чем на 20%.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана лабораторная методика, позволяющая в едином цикле, без разгерметизации, проводить исследования транспортных свойств молекулярно допированных полимеров в широком диапазоне энергий воздействующих электронов и внешних воздействующих факторов.
2. Предложен новый метод контролируемого введения заряженных центров, состоящий в облучении образца в электрическом поле электронами, пробег которых значительно превышает его толщину. За счет выноса подвижных носителей заряда (дырок в нашем случае) в объеме образца происходит накопление зарядов противоположного знака (электронов), которые выступают в качестве отрицательных заряженных центров.
3. Обнаружен эффект аномального влияния приложенного поля при объемном облучении образцов МДП на форму времяпролетных кривых, состоящий в значительном возрастании тока при коротких (допролетных) временах, противоречащий привычным представлениям радиационной химии о влиянии дозы на радиационную электропроводность.
4. Предложена физико-математическая модель влияния заряженных центров на транспорт носителей заряда в МДП, базирующаяся на двухслойной структуре МДП с гауссовым распределением ловушек по энергии и учитывающая в явном виде поле объемного заряда и мономолекулярную рекомбинацию. Предложенная модель способна объяснить обнаруженный аномальный эффект.
5. Установлено, что введение заряженных центров существенно изменяет форму времяпролетной кривой, и выявлен характер этих изменений в зависимости от концентрации заряженных центров.

6. Контрольные эксперименты, поставленные на образцах поликарбоната, допированного 30 мас.% тритолиламина, показали удовлетворительное согласие с выводами разработанной модели.
7. Используемый в диссертации радиационно-индуцированный метод времени пролета позволяет однозначно решить вопрос о характере транспорта носителей заряда при наличии горизонтального плато на времяпролетных кривых. В исследованных МДП (30%ДЭШ+ПК и 30% ТТА+ПК) транспорт носителей заряда определенно неравновесный, а образование плато является артефактом времяпролетного метода с приповерхностной генерацией носителей заряда.
8. Неравновесный характер транспорта в присутствии заряженных центров не изменяется, а наблюдаемые эффекты полностью объясняются влиянием поля объемного заряда и частично бимолекулярной рекомбинации. Подвижность носителей заряда при этом практически не изменяется.
9. Экспериментальные результаты по зависимости подвижности носителей заряда от температуры, концентрации молекул допанта и их дипольного момента (а также толщины образца) в молекулярно допированных полимерах, перспективных для применения в множительной технике, рекомендованы для использования разработчиками этой техники.

### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Ихсанов Р.Ш., Грач Е.П., Королев Н.А., Востриков А.В. Теоретическое описание электронного транспорта в молекулярно допированных полимерах. – Труды XIX Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 2009 г., с. 553–558.

2. Грач Е.П., Белик Г.А., Ихсанов Р.Ш. Квазиравновесный транспорт в рамках модели гауссова беспорядка. – Труды XIX Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 2009 г., с. 613–618.
3. Тютнев А.П., Саенко В.С., Грач Е.П., Пожидаев Е.Д. Подвижность носителей заряда в молекулярно допированных полимерных пленках различной толщины. – Химическая физика, 2010, т. 29, № 4, с. 90–93.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Грач Е.П., Пожидаев Е.Д. Влияние температуры на транспорт носителей заряда в молекулярно допированном поликарбонате. – Химия высоких энергий, 2010, т. 44, № 4, с. 302–306.
5. Тютнев А.П., Саенко В.С., Грач Е.П., Абрамов В.Н., Белик Г.А., Пожидаев Е.Д. Влияние предварительного электронного облучения на транспорт дырок в молекулярно допированном поликарбонате. – Химия высоких энергий, 2010, т. 44, № 5, с. 394–401.
6. Грач Е.П., Доронин А.Н., Саенко В.С. Стойкие к эффектам электризации металло-тканые материалы экранно-вакуумной теплоизоляции космических аппаратов. – Труды XX Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 2010, с. 485–489.
7. Тютнев А.П., Саенко В.С., Грач Е.П., Пожидаев Е.Д. О влиянии заряженных центров на транспорт носителей заряда в молекулярно допированных полимерах. – Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2010, т. 52, № 7, с. 1122–1132.
8. Грач Е.П., Лаценова А.Р., Якубов Э.С. Толщинная зависимость подвижности носителей заряда в молекулярно допированных полимерах. – Труды XXI Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 2011, с. 292–297.
9. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Грач Е.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Радиационно-физические аспекты переноса носителей заряда в молекулярно

допированном полистироле. – Химия высоких энергий, 2011, т. 45, № 3, с. 233–240.

10. Тютнев А.П., Грач Е.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Транспорт дырок в полистироле и поликарбонате, допированных полярными допантами. – Высокомолекулярные соединения, 2012, т. 54, № 2, с. 273–280.

11. Тютнев А.П., Абрамешин А.Е., Грач Е.П., Саенко В.С. О природе дефектного слоя в образцах молекулярно допированных полимеров. – Высокомолекулярные соединения, 2012, т. 54, № 12, с. 1743–1747.

12. Грач Е.П., Величко А.В., Доронин А.Н. Влияние дефектного слоя на подвижность носителей в молекулярно допированных полимерах. – Труды XXII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 2012, с. 229–236.

13. Грач Е.П., Величко А.В., Нерето М.О. Электронный транспорт в молекулярно допированных полимерах при наличии заряженных центров. – Труды XXII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 2012, с. 237–242.

14. Грач Е.П. Квазиравновесный транспорт в рамках модели гауссова беспорядка. – В сб.: Тез.докл. Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов, МИЭМ, г. Москва, 2012.

15. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Грач Е.П., Кочетов И.В., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Влияние заряженных центров на электронный транспорт в молекулярно допированных полимерах: Теория и эксперимент. – Высокомолекулярные соединения, 2013, т. 55, № 2, с. 211–200.

16. Грач Е.П., Тютнев А.П., Нерето М.О. Влияние заряженных центров на транспорт дырок в молекулярно допированных полимерах – Труды XXIII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 2013, с. 196–199.