

УДК 621.315.616.9.015.5

© 1992

ИНЖЕКЦИЯ ДЫРОК В ПОЛИМЕРЫ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

В. А. Закревский, Н. Т. Сударь

Анализируется возможность накопления положительного объема заряда (ПОЗ) в полимерах в сильных электрических полях вследствие полевой ионизации макромолекул, находящихся вблизи поверхности металлического анода. Предполагается, что ионизация макромолекул происходит за счет туннельного перехода электрона с валентного уровня макромолекулы на свободный электронный уровень в металле.

Показано, что в электрических полях напряженностью ~ 2 ГВ/м на расстоянии 1—2 нм от поверхности анода возможно возникновение зоны, в которой происходит интенсивная ионизация макромолекул. При анализе процессов инжекции и накопления ПОЗ в полимерах ее можно отождествлять с поверхностью анода и рассматривать последний в качестве эмиттера дырок.

Известно, что в сильных электрических полях вследствие инжекции электронов из катода в полимерах накапливается отрицательный объемный заряд (ООЗ). Имеются данные, указывающие на накопление в полимерах в этих условиях и положительного объемного заряда (ПОЗ). Установлено также, что знак накапливающегося заряда и тип носителей определяются материалом электродов. Так, например, авторы [1] отмечают, что полимеры, имеющие работу выхода $\varphi \leq 4.6$ эВ, инжектируют в поливинилацетат носители n -типа, а при большей работе выхода — носители p -типа. В работе [2] показано, что в электрических полях напряженностью более 100 МВ/м происходит инжекция электронов из алюминиевого катода ($\varphi \approx 4$ эВ) в полиэтилентерефталат, а в случае золотых электродов ($\varphi \approx 5$ эВ) из анода интенсивно инжектируются дырки, причем величина инжектированного заряда достаточно велика и сравнима с емкостным зарядом.

Накопление ПОЗ под действием электрических полей в органических молекулярных телах происходит вследствие ионизации молекул и образования положительных молекулярных ионов (дырок). В настоящее время широко обсуждаются два возможных механизма образования дырок в полимерах: ударно-ионизационный механизм [3] и механизм, основанный на представлении о туннельной ионизации полимерных макромолекул в сильных электрических полях [4]. В соответствии с первым предполагается, что электроны, инжектированные из катода и ускоренные электрическим полем, ионизируют полимерные макромолекулы. В этом случае возрастание автоэмиссионного тока, например за счет снижения работы выхода катода, должно приводить к увеличению концентрации дырок, что не согласуется с приведенными выше экспериментальными данными. При рассмотрении в [4] туннельной ионизации макромолекул в объеме полимера влияние электродов не учитывалось. Вместе с тем очевидно, что условия ионизации макромолекул вблизи анода отличаются от таковых в

объеме. В сильном электрическом поле вблизи металлического анода может реализоваться ситуация, когда макромолекула, находящаяся у его поверхности, способна ионизоваться за счет туннельного перехода электрона с валентного уровня макромолекулы на свободный электронный уровень в металле. При этом вследствие увеличения прозрачности барьера за счет сил зеркального изображения вероятность ионизации макромолекулы у поверхности металла может существенно превосходить вероятность ионизации ее в объеме полимера при том же значении напряженности электрического поля.

На рис. 1 изображена форма потенциального барьера для электрона в макромолекуле, находящейся вблизи металлической поверхности в отсутствие электрического поля (а) и в электрическом поле (б). Поскольку энергия ионизации полимерной молекулы $I > \varphi$, то переход электронов на анод возможен лишь в электрическом поле. Такие процессы в газовой фазе рассматривались ранее в [5, 6]. В отличие от газовой фазы молекулы в полимерах не могут покинуть зону ионизации. Вследствие этого высока вероятность нейтрализации образовавшегося макроиона за счет обратного перехода электрона из металла на свободный электронный уровень в макроионе. Отток заряда из области ионизации в глубь полимера все же возможен за счет протекания ионно-молекулярных реакций, в частности реакции перезарядки (передачи заряда).

Рассмотрим мономолекулярный слой толщиной $l \approx 3 \text{ \AA}$, соизмеримый с размерами мономерного звена и находящийся на расстоянии d от анода. Изменение концентрации макроионов в нем, как можно полагать, происходит за счет ионизации макромолекул, нейтрализации макроионов и оттока заряда в глубь полимера. В соответствии с этим изменение концентрации макроионов в монослое описывается уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} n^+ = k_1 (N_0 - n^+) - k_2 n^+ - k_3 n^+, \quad (1)$$

где n^+ — концентрация макроионов на расстоянии d от анода; N_0 — концентрация мономерных звеньев ($N_0 \sim l^{-3}$); k_1 , k_2 и k_3 — соответственно константы скоростей ионизации, нейтрализации и оттока заряда в глубь полимера (переход электронов в близлежащие слои).

Рассмотрим каждое из слагаемых уравнения (1). Очевидно, что

$$k_1 = \nu D(\mathcal{E}_d) [1 - f(\mathcal{E}_d)], \quad (2)$$

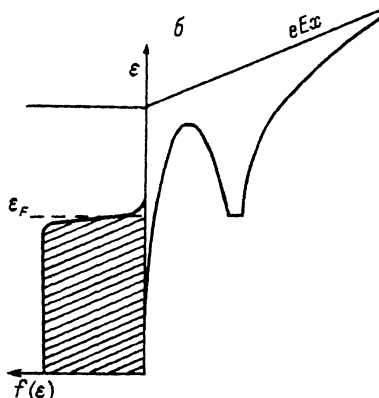
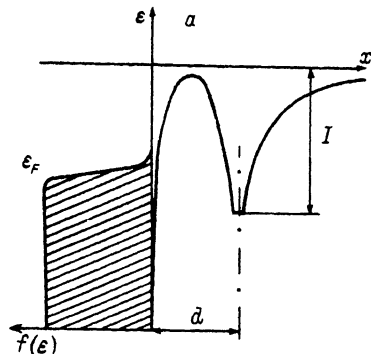


Рис. 1. Форма потенциального барьера для электрона в макромолекуле, находящейся вблизи металлической поверхности в отсутствие поля (а) и в электрическом поле (б).

где ν — частота соударений электрона с барьером, D — прозрачность барьера для электрона с энергией $\mathcal{E}_d = I - edE$ (e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля, f — функция распределения Ферми). Прозрачность барьера оценим по формуле [7]

$$D(\mathcal{E}) \approx \exp \left(\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{|U(x) - \mathcal{E}|} dx \right), \quad (3)$$

где m — масса электрона; \hbar — постоянная Планка; $(x_2 - x_1)$ — ширина барьера; \mathcal{E} — энергия электрона; $U(x)$ — функция, задающая форму потенциального барьера. В соответствии с [5] для электрона, находящегося вблизи металлической поверхности, можно записать

$$|U(x) - \mathcal{E}| = |\mathcal{E}_d - e^2/[4\pi\epsilon\epsilon_0(d-x)] + e^2/[4\pi\epsilon\epsilon_0(d+x)] - e^2/(16\pi\epsilon\epsilon_0x) + eEx|, \quad (4)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полимера, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Обратимся ко второму слагаемому в (1), определяющему изменение концентрации макроионов в монослое за счет их нейтрализации, связанной с туннельным переходом электронов из металла на свободные уровни макроионов. В [8] показано, что число электронов с энергией от \mathcal{E} до $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, падающих в единицу времени на единицу поверхности из объема металла, может быть представлено в виде

$$dN(\mathcal{E}) = mkT/(2\pi^2\hbar^3) \ln \{1 + \exp[(\mathcal{E}_F - \mathcal{E})/(kT)]\} d\mathcal{E}, \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, \mathcal{E}_F — энергия Ферми.

В рассматриваемом случае из металла на свободные уровни в макроионах изоэнергетически могут туннелировать электроны, энергия которых заключена в интервале $|\mathcal{E} - \mathcal{E}_d| \leq \delta/2$, где δ — неопределенность в энергии. Необходимость учета этого обстоятельства связана со многими факторами, например с тем, что d есть некоторая усредненная по всему множеству мономерных звеньев данного слоя величина (действительно, смещение мономерного звена на 0.05 \AA в поле напряженностью $\sim 1 \text{ ГВ/м}$ соответствует $\sim 0.05 \text{ эВ}$). Поэтому необходимо ввести функцию $y(\mathcal{E})$, определяющую возможность туннельного перехода электрона из металла на свободный уровень макроиона. В простейшем случае ее можно записать в виде

$$y(\mathcal{E}) = \begin{cases} 1, & |\mathcal{E} - \mathcal{E}_d| \leq \delta/2, \\ 0, & |\mathcal{E} - \mathcal{E}_d| > \delta/2. \end{cases} \quad (6)$$

Учтем также, что поток электронов из металла в мономолекулярный слой пропорционален степени ионизации этого слоя $\alpha^+ = n^+/N_0$. Таким образом,

$$k_2 n^+ = mkT\alpha^+/(2\pi^2\hbar^3) \int_{\mathcal{E}_d - \delta/2}^{\mathcal{E}_d + \delta/2} D(\mathcal{E}) \ln \{1 + \exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/(kT)]\} d\mathcal{E}. \quad (7)$$

Поскольку $\delta \ll \mathcal{E}_d$, то из (7) получим

$$k_2 \approx mkT\delta / (2\pi^2 \hbar^3 N_0 l) D(\mathcal{E}_d) \ln \{1 + \exp [(\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_F) / (kT)]\}. \quad (8)$$

Третье слагаемое в (1) характеризует отток дырок из рассматриваемого монослоя в глубь полимера (дырочный ток). Плотность дырочного тока $j = e\mu_{др}n^+E$, $\mu_{др}$ — дрейфовая подвижность дырок. Поскольку $ek_3n^+l = j$, то

$$k_3 = \mu_{др}E/l. \quad (9)$$

Рассмотрим стационарный случай, когда $(\partial/\partial t)n^+ = 0$. Подставляя в (1) выражения для K_1 , K_2 и K_3 в виде (2), (8) и (9) и обозначая

$$A = mkT\delta / (2\pi^2 \hbar^3 hN_0 v),$$

получим

$$\alpha^+ = [1 - f(\mathcal{E}_d)] / \{1 - f(\mathcal{E}_d) + A \ln \{1 + \exp [(\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_F) / (kT)]\} + \mu_{др}E / [v l D(\mathcal{E}_d)]\}. \quad (10)$$

На рис. 2 представлены зависимости отношения степени ионизации монослоя к максимально достижимой степени ионизации при данной напряженности электрического поля (α_{\max}^+) от расстояния до поверхности анода. Они рассчитывались при $I = 7.5$ эВ [^{4, 9}], $v = 10^{16}$ с⁻¹, $\mathcal{E}_F = 5$ эВ, $T = 300$ К и $\mu_{др} = 10^{-13}$ м²/(В·с) [¹⁰] для напряженности электрического поля 2.5 (кривая 1), 2.25 (кривая 2) и 2 ГВ/м (кривая 3). Видно, что по мере снижения напряженности электрического поля зона ионизации смещается в глубь полимера. Расстояние d_0 , при котором $\alpha^+(d_0) = \alpha_{\max}^+$, как показывают расчеты (рис. 2), равно $d_0 = (I - \mathcal{E}_F) / (eE)$. Уравнение (10) при $d = d_0$ преобразуется к виду

$$\alpha_{\max}^+ = 1 / \{1 + 2\mu_{др}E / [v l D(\mathcal{E}_d)]\}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что α_{\max}^+ зависит от скорости оттока заряда, определяемого величиной дрейфовой подвижности, от напряженности электрического поля и от работы выхода анода.

На рис. 3 в полулогарифмических координатах представлена зависимость α_{\max}^+ от напряженности электрического поля при различных значениях работы выхода \mathcal{E}_F , равных 5 (кривая 1), 4.5 (кривая 2) и 4 эВ (кривая 3). Видно, что снижение напряженности электрического поля приводит к резкому падению степени ионизации, однако с увеличением работы выхода анода она существенно возрастает.

Таким образом, можно полагать, что в электрических полях напряженностью ~2 ГВ/м (такие напряженности поля могут достигаться, например, вблизи микровыступов на аноде) на расстоянии 1—2 нм от поверхности анода возможно возникновение зоны, в которой происходит интенсивная ионизация макромолекул. При анализе процессов инжекции и накопления ПОЗ в полимерах ее можно отождествлять с поверхностью анода и рассматривать последний в качестве эмиттера дырок подобно тому, как катод рассматривают в качестве эмиттера электронов. Вблизи анода формируется ПОЗ, т. е. возникает область с повышенной концентрацией дырок. Вследствие понижения прочности связи в ионизированных

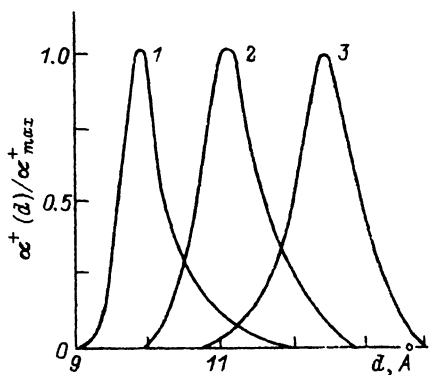


Рис. 2. Зависимость степени ионизации монослоя от расстояния до анода при различных напряженностях электрического поля.

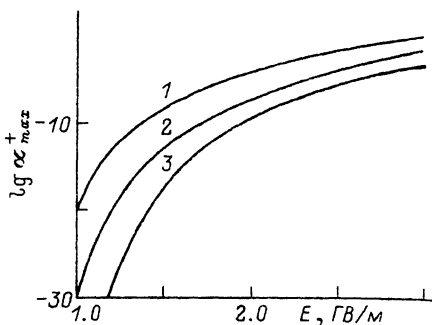


Рис. 3. Зависимость степени ионизации монослоя от напряженности электрического поля при различных значениях E_F .

фрагментах макромолекулы резко снижается сопротивление молекул разрыву, в результате чего в областях, где наблюдается повышенная концентрация дырок, происходят разрыв макромолекул, образование и разрастание пор, рассматривающихся как начальные стадии электрического разрушения полимеров. Поэтому можно думать, что наблюдавшееся в [11] снижение электрической прочности полипропилена при замене алюминиевого анода на золотой связано с ускорением ионизационных процессов, поскольку, как следует из вышеизложенного, интенсивная инжекция дырок из золотого анода возникает при меньших напряженностях поля, чем из алюминиевого.

Таким образом, полученные в работе данные соответствуют известным закономерностям накопления ПОЗ в полимерах в сильных электрических полях.

Список литературы

- [1] Mehendru P. C., Jain K. // Proc. Nucl. Phys. and Solid State Phys. Simp. Ahmedabob. 1976. V. 19. Solid State Phys. s. a. 97.
- [2] Hirsch J., Ko A. Y.-Y., Irfan A. J. // Proc. 1 Int. Conf. Conduct. and Breakdown Solid Dielec. Toulouse, 4—8 Juli, 1983. P. 82.
- [3] Riehl N., Baessler H., Hinklinser S., Spanurins W., Vauwel G. Z. // Ann. Phys. 1969. Bd 27. H. 4. S. 261—267.
- [4] Закревский В. А., Слуцкер А. И. // Высокомолекулярные соединения. А. 1981. Т. 26. № 6. С. 1201—1206.
- [5] Суворов А. Л., Требуховский В. В. // Успехи физических наук. 1972. Т. 107. № 4. С. 657—669.
- [6] Король Э. Н., Лобанов В. В., Назаренко В. А., Покровский В. А. Физические основы полевой масс-спектропии. Киев: Наукова думка, 1985. 313 с.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: ГИФМЛ, 1963. 209 с.
- [8] Модинос А. Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. М.: Наука, 1990. 320 с.
- [9] Вилесов Ф. И., Заглубский А. А., Сухов Д. А. // ФТТ. 1969. № 11. С. 3409—3416.
- [10] Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. 269 с.
- [11] Masayuki N., Masamitsu K., Juji H. // Annu. Rept. Conf. Elec. Insul. and Dielec. Phenom (Ottava, Oct. 16—20, 1988). New—York, 1988. P. 448.