

Радиационная электропроводность нанокпозиционных материалов

© Н.С. Дюрягина, А.П. Яловец

Южно-Уральский государственный университет,
454080 Челябинск, Россия
e-mail: nsdiuriagina@susu.ru

(Поступило в Редакцию 3 марта 2017 г.)

На основе модели Роуза–Фаулера–Вайсберга исследована радиационная проводимость нанокпозиционного материала с включением сферических наночастиц в зависимости от интенсивности и времени воздействия гамма-излучения, концентрации и размера включений. Найден энергетический спектр локализованных состояний, обусловленных включением наночастиц. Исследования проведены для нанокпозиционных материалов полиметилметакрилат (PMMA) с включением наночастиц CdS и α -Al₂O₃ и с включением наночастиц SrO.

DOI: 10.21883/JTF.2018.06.46018.2235

Введение

Нанокпозиционные материалы — материалы, полученные путем внедрения наночастиц в некоторый матричный материал. В качестве матрицы используют полупроводниковые или диэлектрические материалы, в том числе и полимеры, которые позволяют сохранить оптические свойства наночастиц, защищая их от химического воздействия окружения. На основе таких нанокпозиционных материалов (PMMA + CdS или CdSe) создают новые типы фотогальванических приборов, различные оптоэлектронные устройства, методы и средства идентификации и маркировки, а также элементы для перспективных сенсорных и телекоммуникационных систем [1,2]. Важно учесть возможность использования данных приборов в условиях повышенной радиации, например в космонавтике или ядерной энергетике. Поэтому исследование радиационной устойчивости данных нанокпозиционных материалов весьма актуально [3].

Свойства полупроводников и диэлектриков в отношении удержания и переноса зарядов наиболее полно описываются в рамках феноменологической модели Роуза–Фаулера–Вайсберга (РФВ) [4–6]. Как следует из этих работ, данная модель наилучшим образом описывает круг явлений, связанных с радиационной электропроводностью диэлектрических материалов.

Существующие аналитические и численные решения [7–14] получены для вариантов модели, в которых спектр локализованных состояний (ловушек) в запрещенной зоне содержит лишь одно или два состояния, либо ловушки распределены по экспоненциальному закону.

Нанокпозиционные материалы характеризуются наличием в запрещенной зоне дополнительных центров локализации, спектр которых определяется материалом, размером и формой включений. Необходимость описания электрофизических свойств нанокпозиционных материалов требует разработки метода решения системы уравнений РФВ для произвольного спектра локализованных состояний в запрещенной зоне.

Локализованные состояния

Известно, что диэлектрические или полупроводниковые материалы имеют собственные локализованные состояния, обусловленные различными структурными дефектами [7]. Это могут быть нарушения ближнего или дальнего порядка, растянутые химические связи, различные инородные (на молекулярном уровне) примеси, которые приводят к изменению химического строения матрицы. Свойства локализованных состояний хорошо изучены для многих полимеров. Например, в таких полимерах, как PMMA, полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления, полистирол, поликарбонат, политетрафторэтилен установлен дырочный механизм электропроводности, и спектр локализованных состояний описывается экспоненциальным распределением $N(E) = (N_0/kT_1) \exp(-E/kT_1)$, где N_0 — полная концентрация ловушек, T_1 — характеристическая температура распределения, энергия ловушки, E — отсчитанная от границы валентной зоны.

Примером диэлектрика с электронной проводимостью является корунд α -Al₂O₃. Анион-дефектный оксид алюминия используется в дозиметрах, основанных на термолюминесценции [8–11], что обусловлено наличием глубоких ловушек, которые способны хранить информацию о поглощенной дозе достаточно долгое время, пока образец не будет подвержен нагреву (термовысвечивание). В отличие от полимерных диэлектриков, таких как полиметилметакрилат, где дырочные ловушки подчиняются экспоненциальному закону и имеются как мелкие ловушки, так и глубокие, в оксиде алюминия определяющую роль играют глубокие электронные ловушки, из которых термическое освобождение заряда при комнатной температуре маловероятно.

В работах [9–12] оксид алюминия рассматривается как диэлектрик с двумя глубокими ловушками $E_1 = 1.3$ и $E_2 = 1.6$ eV [9]. Здесь E_1 и E_2 отсчитаны от дна зоны проводимости.

Захват свободных зарядов на уровень E ловушки характеризуется коэффициентом захвата $k_E = v\sigma_a(E)$,

где v — скорость свободного носителя заряда, $\sigma_a(E)$ — сечение захвата на соответствующий уровень [7].

Время термического освобождения захваченных на ловушки носителей заряда описывается выражением $\tau_E = \nu_0^{-1} \exp(E/kT)$, где ν_0 — частотный фактор. Для ряда полимеров значения k_E, ν_0 определены в работах [7,12–15], для оксида алюминия — в [8–11]. Для полимеров с дырочной проводимостью характерные значения констант $k_E \sim 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$, $\nu_0 \sim 10^4\text{--}10^{11} \text{ с}^{-1}$, для оксида алюминия (электронная проводимость) — $k_E \sim 10^{-20}\text{--}10^{-25} \text{ м}^3/\text{с}$, $\nu_0 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

При включении наночастиц в запрещенной зоне образуются дополнительные локализованные состояния, на которые могут захватываться электроны и дырки, подобно тому, как примеси в полупроводниках приводят к появлению акцепторных или донорных примесных состояний. Исходя из этой аналогии локализованные состояния, обусловленные внедрением наночастиц, будем называть примесными локализованными состояниями (примесными ловушками).

Найдем энергетический спектр локализованных состояний в нанокomпозите со сферическими включениями, радиус которых R_{pat} . При включении наночастицы в матрицу из-за разницы уровней Ферми материалов на границе наночастица-матрица образуется сферический потенциальный барьер. Обозначим энергию Ферми и работу выхода матрицы и включения соответственно $F_M, W_M, F_{pat}, W_{pat}$.

Если $F_M < F_{pat}$ ($W_M > W_{pat}$) электроны, стремясь к энергетическому минимуму, перетекают из включения в матрицу. В результате включение приобретает положительный заряд $q_{pat} = C_{pat}U_0$, где C_{pat} — емкость включения, $U_0 = W_M - W_{pat}$. Электроны, удерживаемые полем положительно заряженной наночастицы, локализуются в потенциальной яме, глубина которой $-U_0$ относительно дна зоны проводимости матрицы. Данные включения являются включениями донорного типа.

Противоположный случай, когда $F_M > F_{pat}$ ($W_M < W_{pat}$) приводит к перетеканию электронов во включение, которое в равновесном состоянии будет иметь отрицательный заряд q_{pat} , а дырки будут находиться в локализованных состояниях, энергия которых определяется относительно потолка валентной зоны матрицы. В этом случае имеем включение акцепторного типа.

Для нахождения спектра локализованных состояний необходимо решать стационарное уравнение Шредингера для частиц с эффективной массой в поле включения. Для определенности рассмотрим включение донорного типа. Для сферических включений потенциальная энергия имеет вид

$$U(r) = -U_0 \text{ при } r \leq R_{pat},$$

$$U(r) = -U_0 \frac{R_{pat}}{r} \exp\left(-\frac{r - R_{pat}}{r_D}\right) \text{ при } r > R_{pat},$$

где r_D — радиус экранирования в окрестности включения, который здесь определяется так, чтобы количество

локализованных состояний с учетом спина было не менее, чем $q_{pat}/2e$. Уравнение Шредингера решается для областей $r \leq R_{pat}$ и $r > R_{pat}$. Условию ограниченности волновой функции при $r = 0$ удовлетворяет лишь решение с нулевым значением орбитального квантового числа. Поэтому в области $r > R_{pat}$ ищется только радиальная часть волновой функции. Поскольку задача одномерная, для решения волнового уравнения применяется ВКБ-метод. Из условия сшивки волновых функций и их производных при $r = R_{pat}$ следует уравнение для нахождения спектра локализованных состояний, решение которого дает E_n ($-U_0 < E_n < 0$). Для включений акцепторного типа спектр локализованных состояний находится аналогично.

Отметим, что более строгое решение задачи о нахождении спектра локализованных состояний требует учета потенциальной энергии взаимодействия захваченных на ловушки носителей заряда, что сильно усложняет решение данной задачи. Поскольку спектры собственных локализованных состояний определены приближенно, на данном этапе потенциальная энергия взаимодействия захваченных зарядов не учитывается.

Захват свободных зарядов на уровень E примесной ловушки характеризуется, как и выше, соответствующим сечением захвата, которое представим в виде $\sigma_a(E) = \pi r_e^2 K_a$, где r_e — радиус потенциальной ямы для состояния с энергией E , который находится из условия: $U(r_e) = E$, K_a — вероятность захвата заряда.

Частотный фактор в выражении для оценки времени жизни заряда в примесной ловушке за счет термического освобождения имеет вид: $\nu_0 \sim v_E/2r_e$, где v_E — средняя скорость захваченного заряда. Из соотношения неопределенности $2r_e m_* v_E \sim h$ следует выражение для частотного фактора $\nu_0 = h/(4r_e^2 m_*)$, где m_* — эффективная масса.

Полагая, что физическая природа захвата и термического освобождения носителей заряда одинакова для собственных и примесных локализованных состояний, можно дать оценку константам K_a и m_* . Собственные локализованные состояния в различных средах обусловлены различного рода дефектами их строения. Пространственные масштабы дефектов для кристаллов составляют единицы — сотни постоянных кристаллической решетки, для полимеров — размеры макромолекул. Если в качестве оценки пространственного масштаба собственного локализованного состояния взять величину порядка 1 nm, то для включений с такими же размерами можно найти искомые константы из условия, что коэффициенты захвата и частотные факторы для собственных и примесных локализованных состояний одинаковы. Найденные таким образом константы для акцепторного включения $K_a \sim 10^{-6}$, $m_* \sim 10^2\text{--}10^9 m_e$, (m_e — масса электрона), для донорного включения $K_a \sim 10^{-9}\text{--}10^{-14}$, $m_* \sim m_e$.

Рассмотрим нанокomпозит на основе РММА ($W_{PMMA} = 4.68 \text{ eV}$) с включением в него наночастиц CdS ($W_{CdS} = 6.05 \text{ eV}$). Данное включение является

акцепторным с глубиной дырочной потенциальной ямы $U_0 = 1.37$ eV. Удобно для дальнейшего анализа выделить в спектре локализованных состояний глубокие ловушки, у которых $|E_n| > 10kT$ и, следовательно, термическое освобождение заряда при температуре T маловероятно.

При внедрении наночастиц CdS с $R_{pat} = 2$ nm в потенциальной яме образуется 3 энергетических уровня для дырок глубиной $|E_n| = 0.52, 0.99$ и 1.27 eV. При 300 K все эти уровни являются глубокими. По мере увеличения размера наночастиц растет количество энергетических уровней: для наночастиц с $R_{pat} = 5$ nm образуется 9 энергетических уровней, причем при 300 K глубокими являются 7, для $R_{pat} = 10$ nm из 19 уровней — 14 глубоких.

При внедрении наночастиц SrO с работой выхода $W_{SrO} = 2.0$ eV в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (работа выхода 3.05 eV) на границе наночастица–матрица образуется электронная потенциальная яма глубиной 1.05 eV, т.е. имеем примесь донорного типа.

Важно отметить, что в отличие от собственных локализованных состояний энергетический спектр примесных локализованных состояний принадлежит определенной наночастице и захваченные на примесные ловушки заряды, стремясь к минимуму энергии, всегда будут занимать наиболее глубокие энергетические состояния при наличии на них вакансий.

В процессе облучения материалов спектр локализованных состояний может изменяться за счет радиационных повреждений. Учет этого фактора выходит за рамки настоящей работы, и исследования радиационной проводимости наноконпозиционных материалов рассматриваются здесь при неизменном спектре локализованных состояний.

Ионизация наноконпозита

Облучение вещества потоками быстрых заряженных частиц (электронами, ионами) или гамма-квантами вызывает возбуждение и ионизацию атомов среды. При ионизации атома происходит освобождение атомного электрона, что приводит к образованию электронно-дырочных пар и, как следствие, к изменению электропроводности облучаемого материала. Для описания радиационной электропроводности материала следует задать скорость объемной генерации пар носителей заряда S . Обычно скорость генерации в однородной среде задается в виде $S = \rho D/w_i$ где ρ — массовая плотность вещества, D — поглощенная в единице массы вещества за единицу времени энергия излучения, w_i — средняя энергия образования пары свободных зарядов. Обычно для твердотельных диэлектриков величина w_i задается так, чтобы исключить из рассмотрения генерацию пар с малым временем рекомбинации (менее 10^{-12} s), и составляет несколько сотен eV [7].

При облучении композиционного материала необходимо учесть различие скоростей генерации пар носите-

лей заряда в матрице и во включениях, что обусловлено различием мощности поглощенной энергии, массовой плотности и энергии ионообразования. Обозначая через f_{pat} объемную долю включений в наноконпозите, запишем скорости генерации пар носителей заряда в матрице и во включениях в виде

$$S = (1 - f_{pat})\rho D/w_i, \quad S_{pat} = f_{pat}(\rho D/w_i)_{pat}.$$

где величины в скобках с индексом „pat“ определены для включений.

Скорость генерации носителей заряда в матрице S определяет скорость генерации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Ионизация включения нанометровых размеров сопровождается, как правило, удалением из него вторичного электрона. Такой вывод можно сделать на основании экспериментальных и теоретических исследований длины ослабления электронов низких энергий в различных материалах [16]. Для металлов, где концентрация свободных электронов велика и, следовательно, велика доля электрон-электронного взаимодействия, минимальная длина ослабления наблюдается в области энергий вторичных электронов $10\text{--}30$ eV и составляет порядка $3\text{--}4$ nm. Длина ослабления в изоляторах существенно больше, что объясняется малой вероятностью испытать неупругое столкновение электрону низкой энергии со связанными электронами.

Поскольку включение является центром локализованного состояния, то удаление из него электрона приведет к изменению заселенности данного локализованного состояния.

В случае донорного включения удаление электрона приведет к увеличению его положительного заряда, что приведет к захвату электрона из ловушки включением, т.е. по сути имеет место освобождение электрона из ловушки. Полагаем, что ионизованное включение захватывает из ловушки электрон с минимальной энергией, т.е. с наиболее глубокого уровня данного локализованного состояния. Образующиеся на глубоких уровнях вакансии заполняются за счет переходов электронов с более высоких уровней. Таким образом, при ионизации донорного включения в единицу времени в единице объема образуется S_{pat} свободных электронов и такое же количество вакансий на примесных электронных уровнях.

В случае акцепторного включения удаление из него электрона приведет для восстановления термодинамического равновесия к перетеканию из матрицы во включение электрона с минимальной энергией, т.е. к генерации дырки с энергией, близкой к границе валентной зоны. Таким образом, при ионизации акцепторного включения в единицу времени в единице объема образуется S_{pat} свободных электронов и такое же количество захваченных на верхний уровень дырок.

Мощности дозы D , поглощенной материалами матрицы и включения, находилась для случая облучения квантами тормозного излучения, генерируемого электронами с начальной энергией 1 MeV в вольфрамовом

поглотителе толщиной 260 μm. Перенос быстрых электронов рассчитывался методом [17]. Дифференциальное макроскопическое сечение рождения тормозных квантов описывалось формулами [18,19]. Перенос тормозных квантов в поглотителе описывался кинетическим уравнением без учета рассеяния с использованием таблиц коэффициентов ослабления [20].

При плотности тока электронного пучка 0.1 kA/cm² в слое PMMA с массовой плотностью 1.14 g/cm³, расположенным за вольфрамовой мишенью, мощность поглощенной дозы вблизи контактной границы составила $D_{PMMA} = 1.9 \cdot 10^8$ W/kg, в слое CdS (плотность 4.82 g/cm³) — $D_{CdS} = 5.58 \cdot 10^8$ W/kg. Для рассмотренного режима облучения при $w_i = 100$ eV и $f_{pat} = 0.05$ имеем $S_{PMMA} = 1.29 \cdot 10^{28}$ m⁻³s⁻¹, $S_{CdS} = 8.4 \cdot 10^{27}$ m⁻³s⁻¹. Таким образом, ионизация наночастиц CdS дает вклад в ионизацию нанокomпозита PMMA + CdS, сопоставимый с ионизацией матрицы.

Уравнения РФВ для нанокomпозита и их решение

Поскольку на данном этапе нас будет интересовать только локальная электропроводность нанокomпозита при облучении, полагаем, что ионизация по объему однородная, эффекты заряжения [6] не существенны и дрейфом носителей заряда можно пренебречь. Отметим, что рассмотренные здесь модель и метод ее реализации без труда обобщаются на случаи неоднородного облучения, учета заряжения и дрейфа носителей заряда, включая многомерное рассмотрение.

Обозначим через n, p концентрации свободных электронов и дырок; n_m, p_l — концентрации захваченных на ловушки электронов и дырок, где $1 \leq m \leq m_0, 1 \leq l \leq l_0, m_0, l_0$ — количество электронных и дырочных локализованных состояний. Пусть состояния $1 \leq m \leq \tilde{m}_0, 1 \leq l \leq \tilde{l}_0$ относятся к локализованным состояниям матрицы нанокomпозита (собственные локализованные состояния), а состояния $\tilde{m}_0 + 1 \leq m \leq m_0, \tilde{l}_0 + 1 \leq l \leq l_0$ относятся к примесным локализованным состояниям, которые образовались в результате внедрения наночастиц. Другие обозначения: α — коэффициент рекомбинации, $K_m = k_m(M_m - n_m), K_l = k_l(L_l - p_l), k_m, k_l$ — коэффициенты захвата на электронные и дырочные ловушки, M_m, L_l — концентрации электронных и дырочных ловушек, $\tau_{m,l} = \exp(E_m)/kT)/\nu_0$ — времена жизни зарядов на электронных и дырочных ловушках с энергией $E_{m,l}$ соответственно. Далее будем рассматривать включения одного сорта, т.е. либо донорные, когда внедренная наночастица имеет положительный заряд ($q_{pat} > 0$), либо акцепторные, когда ($q_{pat} < 0$).

Система уравнений Роуза-Фаулера, описывающая динамику свободных и захваченных на ловушки зарядов,

имеет вид

$$\dot{n} = S - \alpha n \left[p + \sum_{l=1}^{l_0} p_l \right] - n \sum_{m=1}^{m_0} K_m + \sum_{m=1}^{m_0} \frac{n_m}{\tau_m} + S_{pat}, \quad (1)$$

$$\dot{p} = S - \alpha p \left[n + \sum_{m=1}^{m_0} n_m \right] - p \sum_{l=1}^{l_0} K_l + \sum_{l=1}^{l_0} \frac{p_l}{\tau_l}, \quad (2)$$

$$\dot{n}_m = K_m n - \frac{n_m}{\tau_m} - \alpha p n_m - S'_{pat} \delta_{m,m_0}, \quad 1 \leq m \leq m_0, \quad (3)$$

$$\dot{p}_l = K_l p - \frac{p_l}{\tau_l} - \alpha p n_l + (S_{pat} - S'_{pat}) \delta_{l,\tilde{l}_0+1}, \quad 1 \leq l \leq l_0, \quad (4)$$

где $S'_{pat} = S_{pat}$ — для донорного включения, $S'_{pat} = 0$ — для акцепторного.

В начальный момент времени концентрации носителей заряда имеют равновесные (без облучения) значения n^0, p^0, n_m^0, p_l^0 . Эти значения могут быть найдены из решения системы (1)–(4) с нулевыми начальными условиями для концентраций свободных и захваченных на собственные ловушки зарядов и отсутствием вакансий на примесных ловушках при $S = S_{pat} = 0$.

Общая идея решения системы (1)–(4) заключается в нахождении приближенного аналитического решения для некоторого временного интервала $\Delta t = t_{k+1} - t_k$, который выбирается так, чтобы минимизировать отклонение полученного аналитического решения от точного.

Обозначим полные концентрации носителей заряда для электронов n_t и дырок p_t :

$$n_t = n + \sum_{m=1}^{m_0} n_m, \quad p_t = p + \sum_{l=1}^{l_0} p_l. \quad (5)$$

Уравнения для полных концентраций носителей заряда следуют из системы (1)–(4)

$$\begin{aligned} \dot{n}_t &= S + \tilde{S}_{pat} - \alpha \left(p n_t + n \sum_{l=1}^{l_0} p_l \right); \\ \dot{p}_t &= S + \tilde{S}_{pat} - \alpha \left(n p_t + p \sum_{m=1}^{m_0} n_m \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\tilde{S}_{pat} = S_{pat} - S'_{pat}$.

Из (6) следует, что в отсутствие дрейфа зарядов разница полных концентраций $\rho_t = p_t - n_t$ постоянна, т.е. $\dot{\rho}_t = 0$. Отметим, что для нанокomпозита с концентрацией включений n_{pat} имеем $\rho_t = -q_{pat} n_{pat}$.

Уравнения (6) можно переписать в виде

$$\dot{n}_t + \tilde{\alpha}(n_t + \rho_t)n_t = S_{\Sigma}, \quad \dot{p}_t + \tilde{\alpha}(p_t - \rho_t)p_t = S_{\Sigma}, \quad (7)$$

где

$$S_{\Sigma} = S + \tilde{S}_{pat}, \quad \tilde{\alpha} = \alpha \left(1 - \sum_m n_m/n_t \sum_l p_l/p_t \right).$$

Если положить, что в интервале от t_k до t_{k+1} величина $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(t_k)$ остается постоянной, а значения $n_i(t_k) = n_i^{(k)}$, $p_i(t_k) = p_i^{(k)}$ известны, то решения уравнений (7) имеют вид

$$\begin{aligned} n_i^{(k+1)} &= A(1 - b_n)/(1 + b_n) - \rho_i/2, \\ p_i^{(k+1)} &= A(1 - b_p)/(1 + b_p) + \rho_i/2, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} b_n &= \frac{A - n_i^{(k)} - \rho_i/2}{A + n_i^{(k)} + \rho_i/2} \exp(-2\tilde{\alpha}A\Delta t), \\ b_p &= \frac{A - p_i^{(k)} + \rho_i/2}{A + p_i^{(k)} - \rho_i/2} \exp(-2\tilde{\alpha}A\Delta t), \\ A &= \sqrt{S_\Sigma/\tilde{\alpha} + (\rho_i/2)^2}. \end{aligned}$$

В случае отсутствия облучения ($S_\Sigma \rightarrow 0$) и равенстве концентрации зарядов ($\rho_i = 0$) решение системы (7) имеет вид

$$n_i^{(k+1)} = n_i^{(k)}/(1 + \tilde{\alpha}n_i^{(k)}\Delta t), \quad p_i^{(k+1)} = p_i^{(k)}/(1 + \tilde{\alpha}p_i^{(k)}\Delta t). \quad (9)$$

Для решения уравнений для свободных зарядов перепишем (1) и (2) в виде

$$\dot{n} + A_n n = Q_n, \quad \dot{p} + A_p p = Q_p, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} A_n &= \alpha p_i + \sum_m K_m, \quad Q_n = S = S_{pat} + \sum_m n_m/\tau_m, \\ A_p &= \alpha n_i + \sum_l K_l, \quad Q_p = S + \sum_l p_l/\tau_l. \end{aligned}$$

Аналитическое решение (10) получим в том же приближении, что и решения (8), (9), т.е. в предположении постоянства на шаге интегрирования суммарной заселенности урвней:

$$\begin{aligned} n(t) &= W_n \exp(-A_n(t - t_k)) + V_n, \\ p(t) &= W_p \exp(-A_p(t - t_k)) + V_p, \end{aligned} \quad (11)$$

где $t_k \leq t \leq t_{k+1}$,

$$\begin{aligned} V_n &= Q_n/A_n, \quad W_n = n(t_k) - V_n, \\ V_p &= Q_p/A_p, \quad W_p = p(t_k) - V_p \end{aligned}$$

— вычисляются в момент t_k .

Решение уравнений для локализованных зарядов (3), (4) выполняется в два этапа. На первом этапе учитываются процессы ионизации, захвата на ловушку, рекомбинации и термического освобождения. Запишем уравнения (3),(4) в виде

$$\begin{aligned} \dot{n}_m + a_m(t)n_m &= \beta_m n(t) - S'_{pat} \delta_{m,m_0}, \\ \dot{p}_l + a_l(t)p_l &= \beta_l p(t) + (S_{pat} - S'_{pat}) \delta_{l,\tilde{l}_0+1}, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} a_m(t) &= \alpha p + k_m n + \tau_m^{-1}, \quad \beta_m = k_m M_m, \\ a_l(t) &= \alpha n + k_l p + \tau_l^{-1}, \quad \beta_l = k_l L_l. \end{aligned}$$

Решения уравнений (12) с учетом (11) имеет вид

$$\begin{aligned} n_m(t_{k+1}) &= -\Delta n_m \delta_{m,m_0} + n_m(t_k) \exp(-\gamma_m \Delta t) \\ &+ \beta_m \left(W_n \frac{\exp(-\gamma_m \Delta t) - \exp(-A_n \Delta t)}{A_n - \gamma_m} \right. \\ &\left. + V_n \frac{1 - \exp(-\gamma_m \Delta t)}{\gamma_m} \right), \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} p_l(t_{k+1}) &= \Delta p_l \delta_{l,\tilde{l}_0+1} + p_l(t_k) \exp(-\gamma_l \Delta t) \\ &+ \beta_l \left(W_p \frac{\exp(-\gamma_l \Delta t) - \exp(-A_p \Delta t)}{A_p - \gamma_l} \right. \\ &\left. + V_p \frac{1 - \exp(-\gamma_l \Delta t)}{\gamma_l} \right), \end{aligned} \quad (13b)$$

где $\gamma_m = \alpha g_p + k_m g_n + \tau_m^{-1}$, $\gamma_l = \alpha g_n + k_l g_p + \tau_l^{-1}$,

$$\begin{aligned} g_n &= V_n + W_n(1 - \exp(-A_n \Delta t))/A_n \Delta t, \\ g_p &= V_p + W_p(1 - \exp(-A_p \Delta t))/A_p \Delta t, \\ \Delta g_m &= S'_{pat} [1 - \exp(-\gamma_m \Delta t)]/\gamma_m, \\ \Delta p_l &= (S_{pat} - S'_{pat}) [1 - \exp(-\gamma_l \Delta t)]/\gamma_l. \end{aligned}$$

На втором этапе производится упаковка состояний в ловушке, т.е. все захваченные носители занимают все нижние свободные состояния (переходят в основное состояние), поскольку все состояния инициированы одним включением.

Необходимо отметить, что в рассматриваемой задаче приходится проводить вычисления с величинами, отличающимися на много порядков, что неизбежно влечет появление ошибок округления. Чтобы минимизировать эти ошибки, после каждого временного шага проверяется нормировка, т.е. соответствие полных зарядов, вычисленных по формулам (5) и найденным по формулам (8) или (9). При необходимости выполняется перенормировка решений (11), (13). Вычисления показали, что нормировочный коэффициент всегда близок к единице.

Аналитические решения (8), (11), (13) получены в приближении постоянства на шаге интегрирования Δt суммарного количества носителей заряда на ловушках. Это приближение определяет величину шага интегрирования системы (1)–(4)

$$\Delta t = \xi \min \left(\sum_l p_l / \sum_l \dot{p}_l, \sum_m n_m / \sum_m \dot{n}_m \right),$$

где множитель ξ определяет допустимое относительное приращение суммарной заселенности ловушек, величины $\sum_l \dot{p}_l$, $\sum_m \dot{n}_m$ находятся из уравнений (12). Численные эксперименты показали, что оптимальное значение $\xi \sim 0.001$. Изменение ξ в интервале $10^{-2} - 10^{-4}$

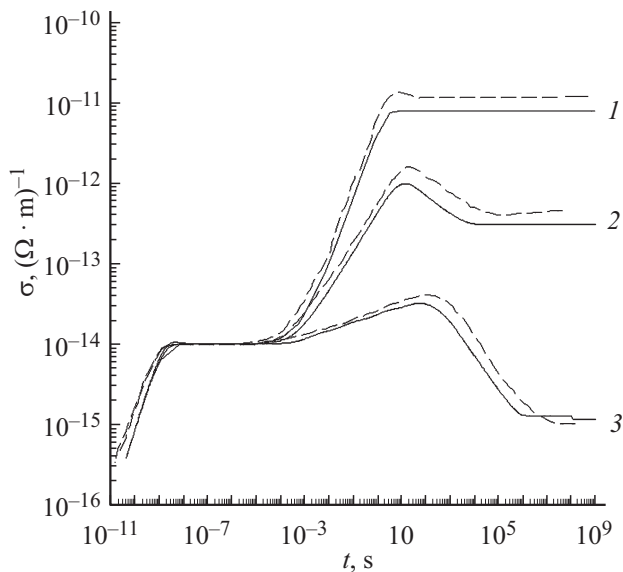


Рис. 1. Радиационная проводимость при непрерывном облучении полимерной матрицы с экспоненциальным распределением ловушек с различным параметром распределения T_1 (К): 1 — 300, 2 — 600 и 3 — 3000. „Штрих“ — работа [13], сплошная линия — наши результаты.

приводит к изменению решения в пределах нескольких процентов во временном интервале $10^{-10} - 10^9$ с.

Таким образом, выражения (8), (11) и (13) позволяют найти концентрации свободных и захваченных носителей заряда во все моменты времени, что позволяет описать влияние облучения на различные электрофизические и оптические свойства нанокomпозитов.

Предложенный здесь метод решения системы (1)–(4) тестировался путем сравнения наших результатов расчетов с результатами аналитического решения задачи о радиационной проводимости диэлектрика для двухловушечной модели (модель Ван-Линта) [7], а также с численными результатами для экспоненциального спектра ловушек [13]. Результаты расчетов по формулам (8), (11) и (13) абсолютно согласуются с результатами, полученными по модели Ван-Линта.

Для экспоненциального распределения ловушек было произведено сравнение с результатами вычислений [13] для параметров распределения $T_1 = 300, 600, 3000$ К при температуре $T = 300$ К (рис. 1). Полная концентрация ловушек составляла $N_0 = 10^{25} \text{ m}^{-3}$; коэффициент захвата $k_E = 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$; коэффициент рекомбинации $\alpha = 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$; частотный фактор $\nu_0 = 10^4 \text{ s}^{-1}$; скорость объемной генерации в режиме непрерывного облучения $S = 6.25 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$. В [13] рассматривался диэлектрический материал с дырочной проводимостью с подвижностью дырок $\mu_p = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. При проведении расчетов предложенным здесь методом экспоненциальный спектр ловушек с непрерывным распределением заменялся дискретным. Численными экспериментами было установлено, что аппроксимация непрерывного

спектра дискретным с равномерной сеткой по энергии с числом разбиений $l_0 = 35$ обеспечивает удовлетворительное согласие с результатами работы [13]. Более подробное описание спектра локализованных состояний (до $l_0 = 100$) не приводит к заметному изменению результатов. Таким образом, представленные на рис. 1 результаты расчетов собственной радиационной проводимости полимера демонстрируют удовлетворительное согласие с расчетами [13].

Радиационная проводимость нанокomпозита

Рассмотрим случай материалов с дырочной проводимостью. Результаты расчетов радиационной проводимости чистого PMMA и нанокomпозита PMMA + CdS в зависимости от размера и концентрации включений приведены на рис. 2.

Собственные локализованные состояния для PMMA имеют экспоненциальное распределение с параметром распределения $T_1 = 2150$ К, а их полная концентрация составляет 10^{25} m^{-3} [15]. Остальные расчетные константы были взяты из [13] ($k_E = 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$; $\alpha = 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$; $\nu_0 = 10^4 \text{ s}^{-1}$). Расчетные константы для включений CdS имели значения $K_a = 10^{-6}$, $m_* = 10^9 m_e$ при которых для наночастиц малых размеров ($\sim 1 \text{ nm}$) коэффициент захвата и частотный фактор были равны соответствующим значениям для матрицы.

Прежде всего были найдены значения темновой проводимости нанокomпозита путем решения задачи о динамике зарядов с начальными условиями: примесные

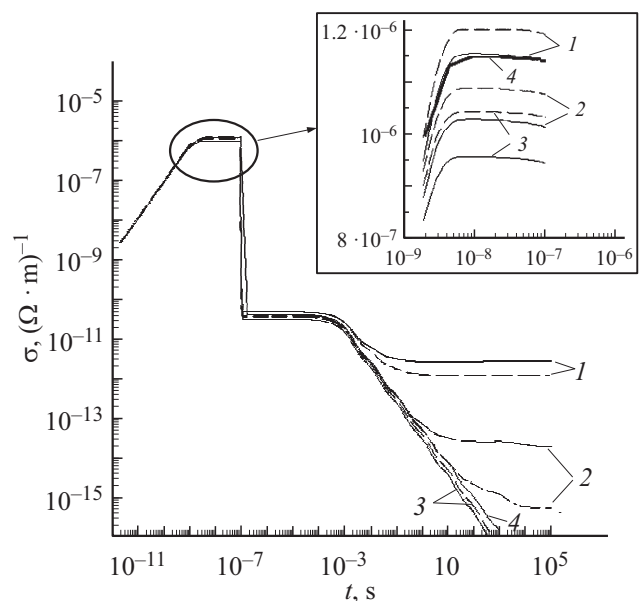


Рис. 2. Радиационная проводимость нанокomпозита PMMA с включением наночастиц CdS различного радиуса: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10 nm, 4 — чистый PMMA. Концентрация включения: Штрихи — 1 vol.%, сплошная линия — 5 vol.%. Мощность дозы в матрице $D = 10^8 \text{ W/kg}$. Время облучения $\tau_{\text{rad}} = 100 \text{ ns}$.

ловушки полностью заняты, собственные ловушки — свободны. Установившееся значение проводимости принималось за темновое, а соответствующие заселенности уровней локализованных состояний являлись начальным условием для расчета радиационной проводимости нанокompозита. Для чистого РММА темновая проводимость при 300 К составляет $\sim 10^{-20} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Добавление наночастиц приводит к появлению дополнительных носителей заряда и увеличению темновой проводимости нанокompозита, причем ее значение зависит от размеров и объемной доли включений.

В процессе облучения, когда процесс генерации носителей заряда преобладает над процессами захвата на ловушки и рекомбинации, наблюдается существенный (на несколько порядков) рост радиационной проводимости до некоторого значения, которое остается постоянным до конца облучения за счет равновесия между процессами генерации, рекомбинации и захвата (рис. 2). После окончания облучения равновесие нарушается, в результате чего проводимость в течение нескольких десятков наносекунд уменьшается более чем на четыре порядка и устанавливается новое равновесное состояние, обусловленное освобождением носителей заряда с мелких ловушек и их захватом на более глубокие ловушки. Дальнейшее падение проводимости связано с освобождением носителей заряда с глубоких ловушек и их рекомбинацией. Когда носители заряда противоположного знака полностью рекомбинируют, проводимость возвращается к своему темновому значению.

Как видно из рис. 2, проводимость нанокompозита в процессе облучения для наночастиц с радиусом 2 нм превышает значение проводимости чистого РММА, а в случае наночастиц радиуса 5 и 10 нм проводимость нанокompозита, наоборот, становится меньше по сравнению с чистым РММА, что обусловлено ростом сечения захвата на примесные состояния по мере увеличения размера наночастиц.

После окончания облучения проводимость нанокompозита возвращается к темновому значению, причем скорость релаксации зависит от радиуса наночастиц. Для наночастиц CdS радиуса 2 нм время релаксации не превышает 1 с, а для наночастиц 5 и 10 нм это время существенно зависит от объемной доли и достигает 10^3 с. Уменьшение скорости релаксации с ростом радиуса наночастиц обусловлено увеличением доли глубоких ловушек в примесных состояниях.

Отметим, что темновая проводимость нанокompозита при заданной объемной доле включений уменьшается с ростом размера наночастиц, поскольку концентрация наночастиц и соответственно локализованных состояний $\sim R_{\text{part}}^{-3}$.

При увеличении мощности дозы в матрице с 10^8 W/kg до 10^{10} W/kg значение проводимости в момент облучения увеличивается на два порядка, т. е. пропорционально скорости генерации носителей заряда. Динамика релаксации проводимости после облучения качественно соответствует картине, рассмотренной выше, однако времена

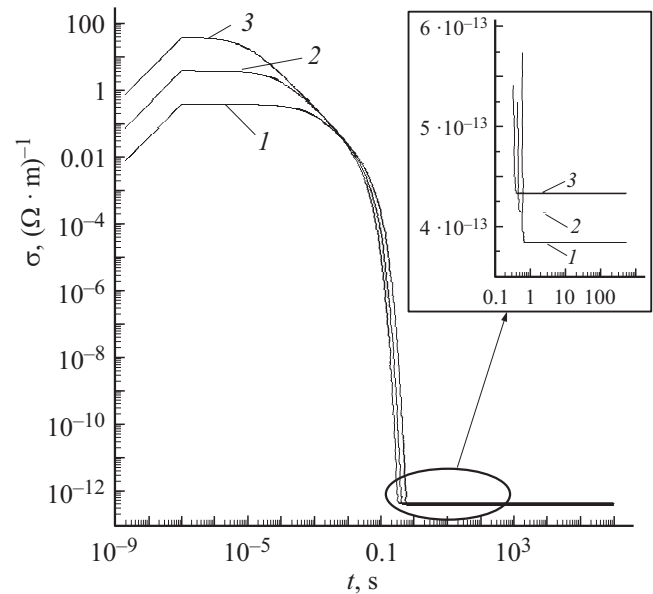


Рис. 3. Радиационная проводимость чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от режима облучения: 1 — 10^8 , 2 — 10^9 , 3 — 10^{10} W/kg. $\tau_{\text{rad}} = 100$ ns.

релаксации к равновесному состоянию существенно меняются. Например, для частиц с радиусом 2 нм время релаксации проводимости к равновесному значению составляет десятки секунд.

Важно заметить, что при рассматриваемых здесь значениях поглощенной энергии ($\leq 10^3$ J/kg) нагрев не превышает нескольких Кельвин, что позволяет пренебречь температурными эффектами.

Приведем результаты исследования радиационной проводимости материалов с электронной проводимостью. Прежде всего рассмотрим проводящие свойства чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Параметры данного материала, используемые для моделирования радиационной проводимости: коэффициенты захвата на ловушки (m^3/s): $k_1 = 10^{-20}$ и $k_2 = 3.59 \cdot 10^{-25}$, коэффициент рекомбинации $\alpha = 10^{-19} \text{m}^3/\text{s}$, концентрации ловушек (m^{-3}): $M_1 = 10^{21}$ и $M_2 = 10^{20}$ [8–11].

На рис. 3 представлена радиационная проводимость $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от мощности дозы при импульсном облучении длительностью 100 ns. В момент облучения, когда процесс генерации носителей заряда доминирует, наблюдается рост проводимости, которая тем выше, чем больше мощность поглощенной дозы.

После отключения облучения в течение нескольких микросекунд проводимость остается постоянной, поскольку концентрация свободных электронов не изменяется из-за малых значений коэффициентов рекомбинации и захвата, а также низкой концентрации собственных локализованных состояний. В дальнейшем процессы рекомбинации и захвата на ловушки приводят к падению проводимости в течение десятых долей секунды, после чего устанавливается новое равновесное состояние,

обусловленное равенством скоростей рекомбинации и термического освобождения носителей заряда. Данное равновесное состояние существует длительное время из-за большой глубины ловушек ($> 1 \text{ eV}$). Как видно из рис. 3, проводимость в данном равновесном состоянии тем больше, чем больше вложенная энергия, поскольку с ростом вложенной энергии увеличивается заселенность ловушек, а следовательно, и скорость освобождения.

При добавлении в оксид алюминия наночастиц оксида стронция ($K_a = 10^{-9}$) с объемной долей 1% и более концентрация примесных локализованных состояний на несколько порядков превышает концентрацию собственных ловушек и проводящие свойства такого материала будут определяться только примесными состояниями. Поскольку в спектре примесных состояний всегда присутствуют мелкие ловушки, то темновая проводимость данного нанокomпозита составляет $\sim 0.1 - 10 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Моделирование отжига до температур 400–600 К со скоростью нагрева 2 К/с и продолжительностью час и более также не меняет свойства данного нанокomпозита, поскольку освобожденные при нагревании электроны после охлаждения захватываются опять на примесные ловушки, поскольку их концентрация в данном случае на несколько порядков превышает концентрацию собственных ловушек. При облучении данного нанокomпозита его проводимость возрастает до тех же значений, что и при облучении чистого оксида алюминия (рис. 3), т.е. увеличивается в разы в сравнении с темновой проводимостью. Время релаксации проводимости к темновому значению составляет порядка 1 с.

Очевидно, что наибольший интерес представляют материалы с содержанием включений менее 1% объемной доли, т.е. когда концентрации примесных ловушек имеют тот же или меньший порядок в сравнении с концентрацией собственных ловушек.

При внедрении наночастиц оксида стронция с радиусом 10 нм и объемной долей 0.01% концентрация примесных центров составляет 10^{19} m^{-3} . Поскольку один примесный центр для данного размера включения содержит 32 состояния с разной энергией, то общая концентрация примесных состояний сравнима с концентрацией собственных состояний.

Как делалось выше, для нахождения темновой проводимости решалась задача о динамике зарядов с начальными условиями: примесные ловушки полностью заняты, собственные ловушки — свободны. Равновесное состояние при температуре среды 300 К достигнуто за время $\sim 10 \text{ s}$ и характеризуется тем, что верхние 23 уровня (с энергией $\leq 0.7 \text{ eV}$) из 32 являются свободными, а все собственные ловушки — заняты. Данная заселенность уровней связана с тем, что энергетические уровни примесных центров лежат выше 1.05 eV, в то время как собственные состояния составляют 1.3 и 1.6 eV. Темновая проводимость в этом состоянии равна $3 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Моделирование отжига до температуры 600 К не изменило значение темновой проводимости.

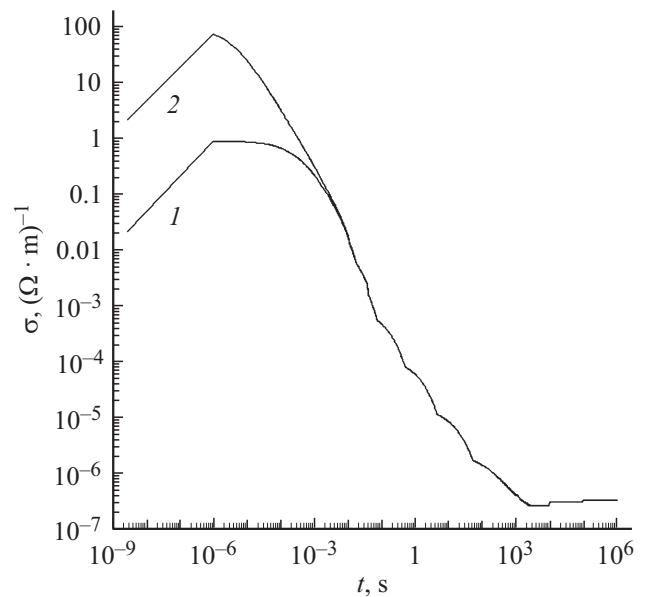


Рис. 4. Радиационная проводимость нанокomпозита $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с включением наночастиц SrO радиуса 10 нм и концентрации 0.01 vol.% ($2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$): 1 — облучение 10^8 , 2 — 10^{10} W/kg . $\tau_{\text{rad}} = 100 \text{ ns}$.

При облучении проводимость возрастает до значений, которые реализуются при облучении чистого оксида алюминия, но время релаксации к темновому значению составляет $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ s}$ (рис. 4). Следует отметить аналогию зависимостей, представленных на рис. 2 и 4. Длительное время релаксации обусловлено большой концентрацией мелких ловушек, на которых носители заряда находятся значительное время. Большая разница в представленных на рис. 2 и 4 значениях проводимости в момент облучения объясняется большой разницей скоростей рекомбинации в полимерах и оксиде алюминия.

При объемной доле наночастиц $10^{-4}\%$ с радиусом 10 нм концентрация примесных центров составляет 10^{17} m^{-3} , что на 4 порядка меньше концентрации собственных ловушек. Установление равновесного состояния при 300 К дает значение темновой проводимости $\sim 3 \cdot 10^{-13} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. В данном состоянии 30 из 32 ловушек примесного центра освобождены полностью, собственные ловушки заполнены лишь на 1.4 и $5 \cdot 10^{-5}\%$. При отжиге практически все примесные центры освобождаются, а собственные ловушки заполнены на 1.5 и $4 \cdot 10^{-4}\%$. Значение темновой проводимости имеет то же значение, что и при установлении равновесия без отжига.

Проведение отжига или его отсутствие отражается на радиационной проводимости нанокomпозита при облучении малыми мощностями. Из рис. 5, а видно, что проводимость не отожженного образца после облучения выше, чем у отожженного. Это различие тем больше, чем меньше время облучения (или доза). Причина такого отличия состоит в том, что у не отожженного

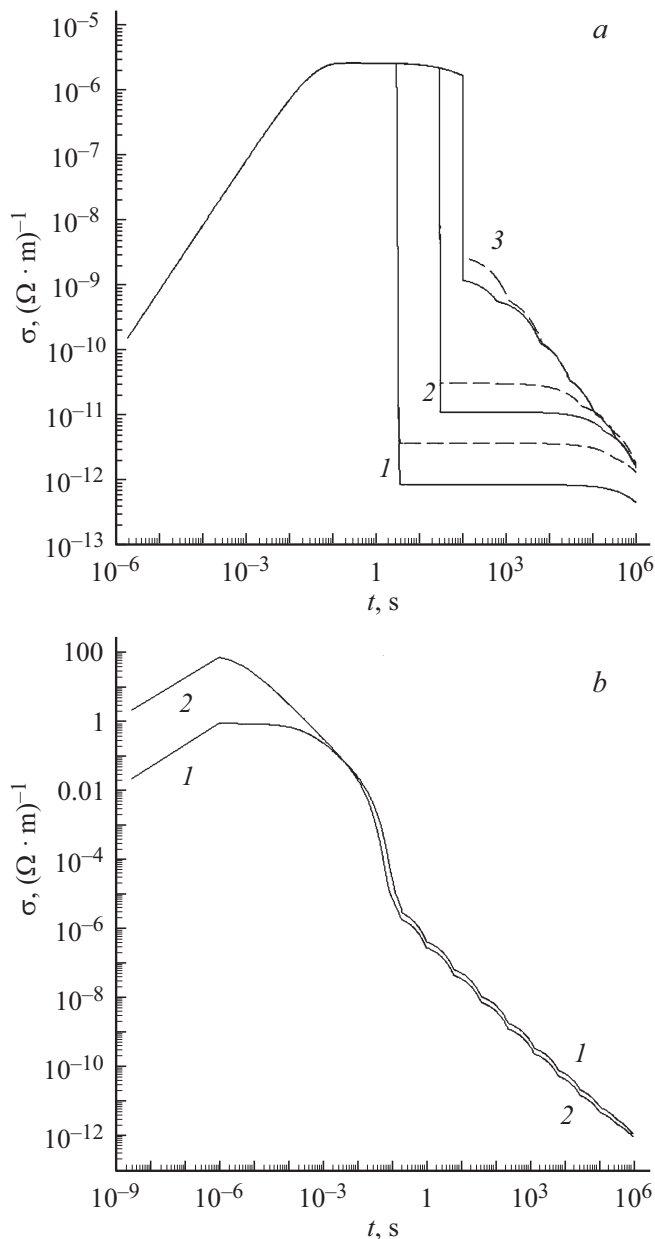


Рис. 5. Радиационная проводимость нанокompозита $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с включением наночастиц SrO радиуса 10 nm и концентрации 10^{-4} vol.% ($2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$). *a*: 1 — облучение в течение 3, 2 — 30, 3 — 100 s. Мощность поглощенной дозы 0.02 W/kg. Штриховая линия — облучение без предварительного отжига, сплошная — облучение после отжига; *b*: 1 — облучение 10^8 , 2 — 10^{10} W/kg. $\tau_{\text{rad}} = 100$ ns.

образца имеется остаточная заселенность примесных уровней. По этой причине при малых дозах облучения заселенность примесных уровней у не отожженных образцов будет оставаться выше, чем у отожженных, что и объясняет приведенные на рис. 5, *a* результаты. При больших дозах облучения роль остаточной заселенности у не отожженных образцов будет не существенной, что и показало численное моделирование.

Поведение радиационной проводимости во времени для больших мощностей дозы приведено на рис. 5, *b*. Важной закономерностью является неизменность значения проводимости во время облучения как для чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и для нанокompозитов с различным объемным содержанием включений. Данная закономерность объясняется тем, что основную роль в формировании проводящих свойств при рассмотренных концентрациях включений ($< 1\%$) играет ионизация матрицы. Другой важной закономерностью является сильная зависимость от концентрации примесных центров как времени релаксации проводимости к темновому значению после выключения облучения, так и значения темновой проводимости. Данные закономерности хорошо видны из сравнения результатов, приведенных на рис. 3–5.

Выводы

Разработан новый метод решения системы уравнений Роуза–Фаулера для произвольного спектра локализованных состояний. Тестовые расчеты продемонстрировали эффективность данного метода.

Найден энергетический спектр примесных локализованных состояний в нанокompозите со сферической наночастицей в зависимости от ее размера.

Предложенная модель ионизации нанокompозита учитывает как ионизацию матрицы, так и ионизацию включений. Показано, что ионизация включений меняет концентрацию свободных носителей заряда и заселенность энергетических состояний.

Наличие наночастиц в матрице приводит к появлению дополнительных носителей заряда и увеличению темновой проводимости нанокompозита. Количество примесных локализованных состояний в нанокompозите при увеличении размера наночастиц увеличивается, причем увеличивается доля глубоких ловушек.

Зависимость радиационной проводимости нанокompозита от мощности дозы облучения определяется соотношением концентраций собственных и примесных локализованных состояний. Наибольший рост проводимости относительно темнового значения наблюдается при облучении нанокompозита, у которого концентрации примесных состояний не превышают концентрацию собственных состояний.

Время релаксации проводимости к темновому значению возрастает с увеличением концентрации мелких ($|E_n| < 10kT$) примесных центров, что обусловлено уменьшением скорости рекомбинации носителей заряда вследствие захвата свободных зарядов на примесные центры.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (научно-исследовательская работа ФГБОУ ВПО „ЮУрГУ“ (НИУ), проводимая в рамках государственного задания № 3.9684.2017/БЧ (№ 2017122-ГЗ), а также при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Список литературы

- [1] Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krotova L.I., Rybal'tovskii A.O., Smith D.C., Timashev P.S., Yang J., Zavorotnyi Yu.S., Howdle S.M. // *Green Chem.* 2011. Vol. 13. N 10. P. 2696–2700.
- [2] Tomczak N., Janczewski D., Han M., Vancso G.J. // *Progr. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34. P. 393–430.
- [3] Давидюк Г.Е., Божко В.В., Мирончук Г.Л., Булатецкая Л.В., Кевшин А.Г. // *ФТП.* 2008. Т. 42. Вып. 4. С. 399–403.
- [4] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 558 с.
- [5] Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966. 192 с.
- [6] Сесслер Г. Электреты. М.: Мир, 1983. 487 с.
- [7] Ваников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.К., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. 273 с.
- [8] Кортвов В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В. // *Изв. Томского политехнического ун-та.* 2000. Т. 303. С. 35–45.
- [9] Мильман И.И., Кортвов В.С., Курна В.И. // *ФТТ.* 1995. Т. 37. Вып. 4. С. 1149–1159.
- [10] Никифоров С.В., Кортвов В.С., Казанцева М.Г. // *ФТТ.* 2014. Т. 56. Вып. 3. С. 536–541.
- [11] Никифоров С.В., Кортвов В.С. // *ФТТ.* Т. 56. Вып. 10. С. 1999–2003.
- [12] Тютнев А.П., Ваников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989. 192 с.
- [13] Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // *Радиационная химия.* 1995. Т. 29. Вып. 2. С. 115–119.
- [14] Tjutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Ikhsanov R. // *IEEE Tr. Plasma Sci.* 2015. Vol. 43. N 9. P. 2915–2924.
- [15] Вайсберг С.Э., Сичкарь В.П., Карпов В.Л. // *Высокомолекулярные соединения.* 1971. Т. (А)13. Вып. 11. С. 2502–2507.
- [16] Ковалев В.П. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, 1987. 177 с.
- [17] Кононов Б.А., Степанов Ю.М., Яловец А.П. // *Атомная энергия.* 1977. Т. 42. Вып. 4. С. 326–328.
- [18] Ferdinande H., Knuyt G., Van De Vijver R., Jacobs R. // *Nucl. Instrum. Meth.* 1971. Vol. 91. P. 135–140.
- [19] Kosh H.W., Motz J.W. // *Rev. Mod. Phys.* 1959. Vol. 31. P. 920–955.
- [20] Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике. Киев: Наук. думка, 1975. 416 с.