

Institut für Angewandte Analysis und Stochastik

im Forschungsverbund Berlin e.V.

Ladungstransport und Oberflächenpotentialkinetik in ungeordneten dünnen Schichten

L. Brehmer¹, A. Liemant², I. Müller³

submitted: 7th April 1993

- ¹ Forschungsgruppe "Dünne organische Schichten"
Universität Potsdam
Kantstr. 55
D - O 1530 Teltow-Seehof
Germany
- ² Institut für Angewandte Analysis
und Stochastik
Hausvogteiplatz 5-7
D - O 1086 Berlin
Germany
- ³ Max-Planck-Institut
für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kantstr. 55
D - O 1530 Teltow-Seehof
Germany

Preprint No. 44
Berlin 1993

Key words and phrases. Charge carrier transport, hopping model, localized states, energetic states distribution, electrical conductivity, surface potential kinetics, transit time.

Herausgegeben vom
Institut für Angewandte Analysis und Stochastik
Hausvogteiplatz 5-7
D - O 1086 Berlin

Fax: + 49 30 2004975
e-Mail (X.400): c=de;a=dbp;p=iaas-berlin;s=preprint
e-Mail (Internet): preprint@iaas-berlin.dbp.de

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung

2. Modellierung des Ladungstransportes
 - 2.1 Das mikroskopische Modell
 - 2.2 Zum makroskopischen Grenzübergang
 - 2.3 Die Ladungstransportgleichung

3. Raumladungsevolution und Oberflächenpotential
 - 3.1 Experimentelle Bedingungen
 - 3.2 Oberflächenpotentialkinetik
 - 3.3 Lösung der Anfangswertaufgabe

4. Literatur

Summary

Starting from a microscopic model of the solid a macroscopic nonlinear partial differential equation describes the space charge evolution process in dependence of the energetic distribution of the localized states, electric field strength a.s.o. Using definite boundary and initial conditions the transport equation can be solved numerically and allows the calculation of important observables. A very useful observable both from the scientific and technological point of view is the surface potential and his kinetic. Therefore, the surface potential kinetics is discussed thoroughly in dependence on material parameters, film thickness, and surface charge. Furthermore, it could be calculated the space charge evolution process, the conductivity, transit time, and the concentration of localized states. The interpretation and the numerical solution of the presented transport equation give a new insight in fundamental problems of charge carrier transport in disordered materials

1. EINFÜHRUNG

Obwohl bereits seit längerer Zeit polymere Festkörper in der Elektronik und Elektrotechnik eingesetzt werden, gibt es noch eine Reihe wichtiger und grundlegender ungelöster Probleme des Ladungstransportprozesses in polymeren Festkörpern und ungelöste Fragestellungen in den Struktureigenschaftsbeziehungen. Dies gilt auch für die vielfältigen Anwendungen der polymeren Festkörper als Ladungsspeichersysteme (Polymerelektrete). Für diesen Anwendungsbereich spielt besonders das Oberflächenpotential und seine Stabilität (Oberflächenpotentialkinetik) die entscheidende Rolle. Die Oberflächenpotentialkinetik ist darüber hinaus ein wertvolles Werkzeug für die quantitative Beschreibung und das Verständnis der Ladungstransportprozesse.

In der vorliegenden Arbeit werden makroskopische Grundgleichungen zur Beschreibung der elektrischen Gleichstromeigenschaften eines von uns entwickelten Hoppingmodells für eine spezielle Klasse von Sprungintensitäten angegeben. Daraus ergibt sich insbesondere eine quantitative Beschreibung der Raumladungsdynamik und der resultierenden Oberflächenpotentialkinetik als direkt berechenbare Größe und deren Vergleichsmöglichkeiten mit den experimentellen Messungen.

Eine Basis der mathematischen Behandlung des Ladungstransportprozesses in ungeordneten Festkörpern ist die Theorie der Ausschlußprozesse. Auf der Grundlage dieser Theorie gelingt bei Vorliegen bestimmter mikroskopischer Bedingungen eine quantitative Beschreibung der makroskopischen Raumladungsevolution. Hieraus können analytische Lösungen für die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration und für die Raumladungskinetik und das Oberflächenpotential abgeleitet werden. Die verschiedenen experimentellen Meßverfahren können durch unterschiedliche Anfangs- und Randbedingungen beschrieben werden. Aus physikalischer Sicht gibt es eine Reihe von Anwendungen für unser Modell. In Spezialfällen können analytische Lösungen angegeben werden, in der Regel sind jedoch aufwendige numerische Rechnungen durchzuführen. Besonders interessante Anwendungen resultieren aus der Oberflächenpotentialkinetik an dünnen organischen Strukturen. Deshalb konzentrieren wir uns in der mathematischen Behandlung auf den eindimensionalen Fall. Diese Behandlung beinhaltet sowohl Anwendungen auf dem Gebiet der Elektrete, der Elektrofotografie und der dünnen isolierenden Schichten. Alle diese Anwendungen können

schematisch durch eine experimentelle Anordnung, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist, wiedergegeben werden. Eine Dünnschichtprobe der Dicke L ist zwischen der geerdeten Rückelektrode und der Frontelektrode angeordnet. Wir betrachten den u.a. für die Elektrofotografie wichtigen Fall, daß die Frontelektrode eine virtuelle Elektrode ist, auf der Ladungsträger aufgebracht sind und diese in das Volumen injiziert werden. Grundsätzlich wird das Material durch die Konzentration und die energetische Verteilung der lokalisierten Zustände und seine Dielektrizitätskonstante beschrieben. Aus Gründen der Vereinfachung konzentrieren wir uns in dieser Arbeit auf die Diskussion der physikalisch besonders relevanten Verhältnisse einer Gaußschen Energieverteilung der lokalisierten Zustände, es können jedoch prinzipiell auch andere Verteilungen einbezogen werden.

Auf der Grundlage unseres Modells - einschließlich der Versuchsanordnung - können die Dynamik des Ladungsdichteprofiles im Volumen und die Oberflächenpotentialkinetik simuliert und numerisch berechnet werden. Für den in einigen wichtigen Anwendungen vorliegenden Kleinsignalfall sind darüberhinaus geschlossene Lösungen als Näherung erzielt worden. Eine besondere Rolle kommt der logarithmischen Ableitung des Oberflächenpotentials nach der Zeit zu. Es stellte sich heraus, daß sie Informationen über Leitfähigkeit, die "Transitzeit" und sogar über die Konzentration der lokalisierten Zustände und die Standardabweichung der Gaußschen Energiezustandsdichte enthält. Schließlich wird bewiesen, daß sich nach einer Anfangsphase eine solche räumlich konstante Ladungsdichte im Volumen einstellt, die einen maximalen Strom gewährleistet. Dies bedeutet, das System nimmt den Zustand maximaler Leitfähigkeit an.

2. MODELLIERUNG DES LADUNGSTRANSPORTS

In diesem Abschnitt wird das mathematische Modell vorgestellt, das wir zur Modellierung des Ladungstransportes in Festkörpern verwendet haben. Es sind zwei Aufgaben zu lösen. Einmal ist es die mathematische Beschreibung der mikroskopischen Verhältnisse, d.h. die Modellierung der kollektiven Elektronenbewegung im mikroskopischen Bereich. Zum zweiten ist es erforderlich, Aussagen über makroskopische Größen, wie die Ladungsträgerdichte, zu erhalten. Dies geschieht mittels eines makroskopischen

Grenzüberganges, dessen Resultat eine Evolutionsgleichung für die Ladungsträgerkonzentration $n(x, t)$ ist.

2.1. Das mikroskopische Modell. Der reale defektbehaftete Festkörper wird für die Behandlung der elektronischen Transportprozesse durch lokalisierte Energiezustände (lokalisierte Niveaus, Traps) beschrieben und quantitativ durch die energetische Zustandsdichte $\omega(q)$ der statistisch räumlich homogen verteilten lokalisierten Zustände mit der makroskopischen Konzentration N charakterisiert.

Dann ist die Wahrscheinlichkeit P , daß sich ein Energiezustand mit dem Energieniveau q in der räumlichen Position x befindet durch

$$P = \omega(q)N \, dq \, dx$$

gegeben. Allerdings ist mit N und ω die statistische Verteilung der Gesamtheit der lokalisierten Energiezustände keineswegs bestimmt. Die mikroskopische Verteilung der räumlichen Position der Energiezustände kann bei gleicher Konzentration N sehr unterschiedlich sein und schließlich zu ganz unterschiedlichen Leitfähigkeiten führen. Wir erwähnen hier zwei wichtige Spezialfälle.

Im Gitterfall liegen die lokalisierten Energiezustände auf einem regelmäßigen dreidimensionalen Gitter. Der Abstand zweier benachbarter Gitterpunkte beträgt $N^{-1/3}$.

Ein anderer wichtiger Fall ist die vollständig ungeordnete räumliche Verteilung der lokalisierten Niveaus mit gleicher Konzentration N , die durch eine homogene Poissonverteilung mit der Intensität N gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit p_k , daß genau k ($k \geq 0$) lokalisierten Niveaus in einem Gebiet Λ anzutreffen sind, beträgt

$$p_k = e^{-N|\Lambda|} \frac{(N|\Lambda|)^k}{k!}.$$

Liegen in Λ genau k lokalisierte Niveaus, so sind ihre räumlichen Positionen unabhängig und identisch nach der Gleichverteilung verteilt.

Geht man davon aus, daß für vorgegebene räumliche Positionen die Energieniveaus unabhängig mit identischen Verteilungsdichten $\omega(q)$ verteilt sind, dann ist bei gegebener Verteilung der räumlichen Positionen die gesamte statistische Verteilung (räumlich und energetisch) der lokalisierten Energiezustände vollständig bestimmt.

Die Bewegung der Elektronen erfolge nur auf der Menge S der lokalisierten Zustände, wobei die "Flugzeit" im Verhältnis zur Verweilzeit in einem lokalisierten Zustand klein ist. Desweiteren seien Sprünge zu einem besetzten Zustand ausgeschlossen (Ausschlußprinzip). Wir nehmen weiter an, daß Sprünge zu niederen Energieniveaus favorisiert sind. Alle diese Forderungen sind physikalisch plausibel und lassen viele Möglichkeiten offen, mathematische Modelle zu entwickeln oder vorhandene Modelle auf ihre Tauglichkeit für die Modellierung des Ladungstransportes zu prüfen.

Die von uns erzielten Ergebnisse bestärken unsere Meinung, daß Ausschlußprozesse eine geeignete Basis für die mikroskopische Behandlung und phänomenologische Beschreibung des Ladungstransportes in ungeordneten Festkörpern sind. Andere Möglichkeiten und Zugänge (z.B. Perkolationstheorie) sind etwa in [BB] untersucht und beschrieben worden. Da Ausschlußprozesse die Grundlage unserer Betrachtungen sind, wollen wir sie hier in knapper Form beschreiben. Für eine ausführlichere und strenge Darstellung verweisen wir auf [L].

Ausschlußprozesse sind Markovsche Prozesse, die die zeitliche Entwicklung eines wechselwirkenden Partikelsystems auf einer vorgegebenen Menge S von diskreten Zuständen beschreiben. Die Wechselwirkung besteht darin, daß jeder Zustand S nur durch höchstens ein Partikel besetzt werden kann. Die Partikel bewegen sich durch Sprünge auf der Zustandsmenge S . Dies entspricht physikalisch dem Hoppingmodell.

Wenn ein Partikel den Zustand a besetzt hat, springt es von a in einen Zustand b aus S mit einer Sprungintensität $w(a, b)$, falls der Zustand b nicht besetzt ist. Die Wahrscheinlichkeit p , daß der Sprung eines Partikels, das sich zur Zeit t im Zustand a befindet, zu einem unbesetzten Zustand b in dem Zeitintervall $(t, t + dt)$ erfolgt, beträgt

$$p = w(a, b)dt.$$

Hierbei ist noch zusätzlich vorausgesetzt, daß die Sprungintensität $w(a, b)$ nur von a und b , nicht jedoch von der Teilchenkonfiguration selbst abhängt. Nach dieser Beschreibung der Prozeßdynamik ist somit eine Ausschlußprozeß festgelegt durch die Wahl des Satzes von Zuständen S (Zustandsraum) und der Übergangintensität $w(a, b)$ für alle a und b aus S . Man spricht von einem Ausschlußprozeß in einem zufälligen Medium, wenn der Zustandsraum S ein zufälliger Satz von Zuständen ist. Ein

Ausschlußprozeß in einem zufälligen Medium ist somit festgelegt durch das Verteilungsgesetz von S und die Sprungintensitäten $w(a, b)$ für alle realisierbaren Zustände a und b . Wir betrachten ausschließlich zufällige Zustandsräume S und heben hervor, daß eine konkrete Realisierung von S zeitlich unverändert bleibt., d.h. wir schließen Alterungsprozesse des Materials aus. Der Ausschlußprozeß selbst kann z.B. durch $(\eta_t) = (\eta_t(a))_{a \in S}$ (für eine Realisierung von S) dargestellt werden, wobei $\eta_t(a)$ den Wert 1 bzw. 0 annimmt, wenn der Zustand a aus zum Zeitpunkt t besetzt bzw. vakant ist.

Im folgenden legen wir den Zustandsraum S und die Sprungintensitäten für unser Modell fest. Der Zustandsraum S wird von der Menge der lokalisierten Niveaus im Festkörper gebildet. Jeder Zustand $a = (x, q)$ hat zwei Komponenten, die dreidimensionale Ortskomponente x und die Energiekomponente q der lokalisierten Niveaus. Wir setzen voraus, daß die Ortskoordinaten gemäß einem räumlich homogenen ergodischen Punktprozeß mit dem Verteilungsgesetz Q (mit der Intensität N) verteilt sind und daß für vorgegebene räumliche Positionen die Energiekomponenten unabhängig mit der Verteilungsdichte $\omega(q)$ verteilt sind. Damit ist der fällige Zustandsraum S durch Q und ω festgelegt.

Die Sprungintensitäten $w(a, b)$ für ein Zustandspaar $a = (x, u)$ und $b = (y, q)$ werden durch den Produktansatz

$$w(a, b) = \gamma w_r(x, y) w_e(u, q)$$

definiert. Die räumliche Sprungintensität $w_r(x, y)$ wird unter Berücksichtigung der Wirkung eines äußeren Feldes durch den Ansatz

$$w_r(x, y) = \exp \left(-\frac{2}{\alpha} |x - y| + \frac{e}{2kT} (\varphi(x) - \varphi(y)) \right) \quad (2.1)$$

festgelegt. Für die energetische Sprungintensität $w_e(u, q)$ ist folgender Ansatz gewählt:

$$w_e(u, q) = \exp \left(-\frac{2}{\beta} |u - q| + \frac{u - q}{2kT} \right) \quad (2.2)$$

Hierbei bedeuten:

k die Boltzmannkonstante,
 e die Elementarladung,
 T die absolute Temperatur,
 φ das elektrostatische Potential und
 a, β, γ Materialparameter des Festkörpers.

Der Parameter α liegt in der Größenordnung zwischen r und $100r$, wenn r den mittleren Abstand zwischen zwei Zuständen bezeichnet. In einem realen ungeordneten Festkörper liegt r in der Größenordnung von $10^{-7}m$ bis $10^{-10}m$. Das bedeutet, daß der Sprungbereich makroskopisch infinitesimal klein ist, während er aus mikroskopischer Sicht ein Gebiet überdeckt, in dem sich viele lokalisierte Zustände befinden. Aufgrund der obigen Festlegung von α kann außerdem die Differenz des elektrostatischen Potentials $\phi(x) - \phi(y)$ durch die Näherung

$$\varphi(x) - \varphi(y) \approx -(x - y) \cdot F(x)$$

ersetzt werden, wobei $F(x)$ das elektrische Feld ist und \cdot das Skalarprodukt bedeutet. Daraus folgt, daß die Sprungintensität w_r in Richtung des elektrischen Feldes am größten ist, wobei die Asymmetrie sehr schwach ist. Sie ist von der Größenordnung $\varepsilon = \alpha$.

Grundsätzlich gibt es auch andere mögliche Modelle zur Beschreibung der Sprungintensitäten $\omega_e(a, b)$, z.B.

$$w_e(u, q) = \begin{cases} 1 & u \geq q \\ \exp(u - q)/kT & u < q \end{cases}$$

Für die folgenden Betrachtungen zum statistischen Gleichgewichts des speziellen Ausschlußprozesses (η_t) können wir die räumlichen Koordinaten wegen der nur schwachen Asymmetrie von w_r unberücksichtigt lassen.

Zunächst sieht man, daß für die gewählten Sprungintensitäten ω_e in (2.2) die Funktion

$$\pi(u) = \exp\left(-\frac{u}{kt}\right)$$

der Gleichung

$$\pi(u)\omega_e(u, v) = \pi(v)\omega_e(v, u) \quad (2.3)$$

genügt. Wenn die Beziehung (2.3) erfüllt ist, gibt es eine sehr einfache einparametrische Familie von Gleichgewichtsverteilungen für die besetzten Energiezustände. Dies ist ein bekanntes Ergebnis aus der Theorie der Ausschlußprozesse. Die Gleichgewichtsverteilungen sind dadurch charakterisiert, daß die Energieniveaus unabhängig voneinander mit der Besetzungsrate

$$f(u) = \frac{a\pi(u)}{1 + a\pi(u)} \quad (2.4)$$

besetzt sind, wobei a mit $0 \leq a \leq \infty$ ein freier Parameter ist. Ersetzen wir den Parameter a durch $\exp(-\zeta/kT)$, dann nimmt die Besetzungsrate $f(u)$ die Gestalt

$$f(u) = \frac{\exp\left(\frac{\zeta-u}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\zeta-u}{kT}\right)} \quad (2.5)$$

an. Wir erhalten so eine Besetzungsrate, die in der Thermodynamik als Fermi-Wahrscheinlichkeit bekannt ist, wenn wir ζ als chemisches Potential auffassen. Wir nennen deshalb die eben beschriebenen Gleichgewichte thermodynamische Gleichgewichte eines Ausschlußprozesses. Die Wahl dieser Bezeichnung wird noch dadurch bestärkt, daß diese Gleichgewichte zwei charakteristische Eigenschaften besitzen:

1. Der sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindende Ausschlußprozeß ist zeitlich reversibel (vgl. [L]) und
2. Thermodynamische Gleichgewichte eines Ausschlußprozesses sind detaillierte Gleichgewichte.

Die letzte Aussage bedeutet: Für jedes Paar (u, v) von Energieniveaus verschwindet der Nettostrom zwischen u und v . Um dies zu zeigen, vergleichen wir den Strom $j_{u,v}$ von u nach v mit dem Strom $j_{v,u}$ von v nach u .

$$\begin{aligned} j_{u,v} &= f(u)(1 - f(v))w_e(u, v) \\ &= \frac{a\pi(u)w_e(u, v)}{(1 + a\pi(u))(1 + a\pi(v))} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} j_{v,u} &= f(v)(1 - f(u))w_e(v, u) \\ &= \frac{a\pi(v)w_e(v, u)}{(1 + a\pi(v))(1 + a\pi(u))}. \end{aligned}$$

Auf Grund von (2.3) sind beide Ströme gleich.

Wir erwähnen noch, daß das chemische Potential ζ gemäß (2.5) die Besetzungsrate eines Energieniveaus festlegt. Bei vorgegebener Verteilungsdichte $\omega(q)$ der Energieniveaus erhält man durch Integration die mittlere Besetzungsrate h

$$h = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega(q) \exp\left(\frac{\zeta-q}{kT}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\zeta-q}{kT}\right)\right)} dq \quad (2.6)$$

Auf Grund der Ergodizität des Verteilungsgesetzes Q der räumlichen Position der lokalisierten Niveaus ergibt sich die makroskopische Ladungsträgerdichte n aus

$$n = h \cdot N \quad (2.7)$$

2.2. Zum makroskopischen Grenzübergang. Von großem Interesse ist die Frage, unter welchen Bedingungen es möglich ist, makroskopische Bewegungsgleichungen zu gewinnen. Der Übergang zur makroskopischen Beschreibung kann mathematisch streng formuliert werden und wird als makroskopischer Limes bezeichnet. Die Problematik ist außerordentlich diffizil und Gegenstand einer Reihe von Publikationen in den letzten zehn Jahren für verschiedene wechselwirkende Partikelsysteme (nicht nur für Ausschlußprozesse). Eine Darstellung der Ergebnisse findet man in [Sp]. Im folgenden soll hier vereinfacht erklärt werden, weshalb man makroskopische Gleichungen erwarten kann.

Es wird ein Parameter $\varepsilon < 0$ eingeführt, der das Verhältnis zwischen mikroskopischen und makroskopischen räumlichen Distanzen angibt und im Grenzwert gegen Null strebt. In unserem Fall kann man sich als mikroskopische Längeneinheit die mittlere räumliche Distanz ($\approx 10^{-9}m$) zwischen zwei lokalisierten Zuständen vorstellen, also ε ist etwa 10^{-9} . Einer makroskopischen Längeneinheit 1 entspricht eine mikroskopische Länge 10^9 . Der Unterschied zwischen mikroskopischer und makroskopischer Welt drückt sich auch in den verschiedenen Zeitskalen aus. In unserem Fall ist dieses Verhältnis ε^2 , was wir hier nicht näher begründen wollen.

Eine zentrale Stelle nimmt der Begriff des lokalen Gleichgewichts ein. In der Umgebung eines jeden makroskopischen Ortes x stellt sich zu jedem makroskopischen Zeitpunkt ein thermodynamisches Gleichgewicht (2.5) der sich bewegenden Partikel ein.

Eine makroskopische Umgebung ist in der mikroskopischen Welt "fast" ein gesamter Raum und enthält sehr viele lokalisierte Zustände. In der mikroskopischen Welt um den Ort x verändert sich zwar die Partikelkonfiguration durch Fluktuationen im thermodynamischen Gleichgewicht, die makroskopische Partikelkonzentration $n(x, t)$ bleibt jedoch gemessen in mikroskopischen Zeiteinheiten konstant. Eine geeignete Charakterisierung des thermodynamischen Gleichgewichts in einer Umgebung des Ortes x zum Zeitpunkt t ist durch das chemische Potential $\zeta(x, t)$ gegeben. Die Umgebungen für benachbarte makroskopische Orte x sind in ständiger Wechselwirkung und der Übergang ist fließend. Dies kommt auch in der Stetigkeit des chemischen Potential bzgl. x zum Ausdruck. Die lokalen Gleichgewichte ändern sich nur in "unendlich" langer mikroskopischer Zeit (ε^{-2}) aber in endlicher makroskopischer Zeit durch die Addition von Einflüssen (Konzentrationsgefälle und Potentialgefälle), die in der mikroskopischen Welt nur sehr schwach und sehr langsam wirken. Wichtig ist, daß die genau dosierte schwache Asymmetrie der räumlichen Sprungintensität (2.1) zur Folge hat, daß die Wirkung von Konzentrationsgefälle und Potentialgefälle von gleicher Größenordnung ist. Die Verhältnisse sind mathematisch äußerst subtil. Unter ganz bestimmten Bedingungen an die Sprungintensitäten ist das Ergebnis des makroskopischen Limes eine makroskopische Evolutionsgleichung, die die zeitliche Änderung des chemischen Potentials $\zeta(x, t)$ in jedem Ort x beschreibt und somit die Änderungen der lokalen Gleichgewichte in makroskopischen Zeitspannen wiedergibt. Aufgrund von (2.6) und (2.7) wird natürlich damit auch die zeitliche Änderung der Dichte $n(x, t)$ beschrieben. Für Ausschlußprozesse ohne Energiekomponente mit gitterförmigem Zustandsraum S liegen für eine weitere Klasse von Sprungintensitäten Ergebnisse vor. Hierfür können die makroskopischen Bewegungsgleichungen explizit angegeben werden (in Abhängigkeit von den mikroskopischen Sprungintensitäten). Wir verweisen hier auf die ausführliche Zusammenfassung in [Sp]. Die Gültigkeit eines makroskopischen Grenzüberganges für Ausschlußprozesse in einem zufälligen Medium mit einer Energiekomponente sind noch weitgehend ungeklärt.

Unter gewissen Voraussetzungen an die Parameter in (2.1) und (2.2) ist in [P]¹ eine makroskopische Ladungstransportgleichung über ein Gesetz der großen Zahlen herge-

¹Anmerkung: Die Autoren und E. Platen haben längere Zeit gemeinsam an der Modellierung von Ladungstransportprozessen gearbeitet.

leitet worden. Eine wesentliche Voraussetzung besteht darin, daß beim Grenzübergang der Parameter α so gewählt wird, daß die Reichweite der Sprünge mikroskopisch groß wird. Dies hat vereinfacht gesprochen zur Folge, daß eine Mittelung über die zufälligen Ortskoordinaten der lokalisierten Zustände stattfindet und von der Struktur des zufälligen Mediums nur die Konzentration N und die Energiezustandsdichte $\omega(q)$ in die makroskopische Gleichung eingeht. Wir erwähnen noch, daß in [P] das Potential φ auch noch von der Zeit t abhängen kann.

Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, in welcher Weise der makroskopische Ladungstransport von der Energiezustandsdichte $\omega(q)$ abhängt. Für den allgemeinen Fall gibt es begründete Vermutungen sowohl über die Existenz eines makroskopischen Limes als auch über seine qualitative Natur. Auch darauf werden wir im nächsten Abschnitt eingehen.

2.3. Die Ladungstransportgleichung. Die Grundlage für unsere weiteren Untersuchungen ist die untenstehende Ladungstransportgleichung (2.8). Sie ist das Ergebnis eines makroskopischen Grenzüberganges, wie er in [P] durchgeführt wurde. Ausgangspunkt war die Annahme, daß sich die *Ladungsträger* gemäß einer *Hoppingdynamik* auf lokalisierten Zuständen bewegen. Makroskopisch schlägt sich dies nieder in einer *Evolutionsgleichung* für die *Ladungsdichte*. Das Ausschlußprinzip ist die Ursache dafür, daß die partielle Differentialgleichung (2.8) nicht linear ist. Wir sehen auch, daß die Energiezustandsdichte $\omega(q)$ wesentlich in die makroskopische Gleichung eingeht.

Die Gleichung hat die folgende Form:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \kappa N^2 \operatorname{div} \left(\int_{-\infty}^{\infty} f(\zeta - q)(1 - f(\zeta - q))\omega^2(q) \operatorname{grad}(\zeta + e\varphi) dq \right) \quad (2.8)$$

wobei

$$f(u) = \frac{\exp\left(\frac{u}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{u}{kT}\right)}$$

ist.

Hier ist κ eine Konstante (unabhängig von x und t). N bezeichnet die räumliche Konzentration der lokalisierten Zustände und $\omega(q)$ die Energiezustandsdichte. $\zeta(x, t)$ ist umkehrbar eindeutig mit der mittleren Besetzungsrate $h(x, t)$ durch die Gleichung

$$h = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{\zeta - q}{kT}\right) \omega(q)}{1 + \exp\left(\frac{\zeta - q}{kT}\right)} \cdot dq \quad (2.9)$$

verbunden und ist damit als chemisches Potential interpretierbar. Die Ladungsdichte $\rho(x, t)$ steht aufgrund von

$$\rho(x, t) = e n(x, t) = e h(x, t) N$$

und (2.8) in eindeutiger Beziehung zum chemischen Potential $\zeta(x, t)$. Das bedeutet, in der rechten Seite von (2.9) geht über ζ die Ladungsdichte ρ ein.

Vergleicht man (2.8) mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} j,$$

dann kann

$$j(x, t) = -\kappa N^2 \int_{-\infty}^{\infty} f(\zeta - q)(1 - f(\zeta - q))\omega^2(q) \operatorname{grad}(\zeta + e\varphi) dq \quad (2.10)$$

als Stromdichte interpretiert werden. Damit bekommt man die Leitfähigkeit $\sigma(h)$ als Funktion der mittleren Besetzungsrate h

$$\sigma(h) = e\kappa N^2 \int_{-\infty}^{\infty} f(\zeta - q)(1 - f(\zeta - q))\omega^2(q) dq. \quad (2.11)$$

Wir werden nun noch berücksichtigen, daß das Potential $\varphi(x, t)$ durch die Ladungsdichte erzeugt wird und deshalb der Poissongleichung

$$\operatorname{div}(\epsilon\epsilon_0 \operatorname{grad} \varphi(x, t)) = -\rho(x, t) \quad (2.12)$$

genügt. Offen bleibt die Frage, wie der makroskopische Limes in Abschnitt 2.2 vollzogen werden kann, wenn die makroskopische Poissongleichung (2.12) mit angekoppelt ist. Wir gehen im weiteren von der Hypothese aus, daß das möglich ist und daß dieselbe makroskopische Gleichung (2.8) das Ergebnis des makroskopischen Limes ist, d.h. wir nehmen das gekoppelte System (2.8) und (2.12) von partiellen Differentialgleichungen als Grundlage für die Untersuchung der Oberflächenpotentialkinetik. Die notwendigen Randbedingungen an Grenzflächen ergeben sich aus (2.8) und (2.12) mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes. Das Gleichgewicht an einer Grenzfläche zwischen den Regionen I und II wird durch die Gleichungen

$$j \cdot \nu = -\frac{\partial \rho_s}{\partial \nu} \quad (2.13)$$

und

$$\epsilon_{II}\epsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \Big|_I = \epsilon_{II}\epsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \Big|_{II} + \rho_s \quad (2.14)$$

beschrieben. Hier bezeichnet ν den äußeren Normalvektor, ϵ_I und ϵ_{II} sind die entsprechenden Dielektrizitätskonstanten der durch die Grenzfläche getrennten Materialien und ρ_s bezeichnet die Oberflächenladung an der Grenzfläche.

Zunächst sollen einige relevante physikalische Größen näher betrachtet werden. Dazu wird die explizite Darstellung (2.10) der Stromdichte genutzt. Zunächst gewinnt man den Feldstrom

$$j_F = -\sigma \operatorname{grad} \varphi \quad (2.15)$$

und den Diffusionsstrom

$$j_D = -\frac{\sigma}{e} \operatorname{grad} \zeta, \quad (2.16)$$

wobei σ die Leitfähigkeit aus (2.8) ist. Aus der Beziehung $\sigma = e\mu n$ erhält man die Ladungsträgerbeweglichkeit μ

$$\mu = \kappa N \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp((\zeta-q)/kT)\omega^2(q)}{(1+\exp((\zeta-q)/kT))^2} \cdot dq}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega(q)dq}{1+\exp((q-\zeta)/kT)}}. \quad (2.17)$$

Den Diffusionskoeffizienten D gewinnt man aus der Beziehung

$$j_D = -eD \text{ grad } n$$

und (2.16).

Es ergibt sich

$$D = \frac{\kappa N}{e} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial \zeta}\right)^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(\frac{\zeta-q}{kT})\omega^2(q)}{(1 + \exp(\frac{\zeta-q}{kT}))^2} dq, \quad (2.18)$$

mit

$$\frac{\partial h}{\partial \zeta} = \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(\frac{\zeta-q}{kT})\omega(q)}{(1 + \exp(\frac{\zeta-q}{kT}))^2} dq.$$

Wenn keine Ladungsträger vorhanden sind, muß die Leitfähigkeit verschwinden. Man sieht in (2.11), daß $\sigma(h) \rightarrow 0$ für $h \rightarrow 0$ (d.h. $\zeta \rightarrow -\infty$) gilt. In der Tatsache, daß die Leitfähigkeit auch verschwindet, wenn die mittlere Besetzungsrate gleich 1 wird (d.h. $\zeta \rightarrow +\infty$), schlägt sich das Ausschlußprinzip nieder. Deshalb wird auch die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu(h)$ gleich 0 für $h = 1$.

Andererseits nähert sich die Beweglichkeit μ für kleine Besetzungsraten h einem positiven Grenzwert μ^* :

$$\mu^* = \lim_{h \rightarrow 0} \mu(h) = \kappa N \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2(q) dq. \quad (2.19)$$

Für den Grenzwert

$$D^* = \lim_{h \rightarrow 0} D(h)$$

bekommt man

$$D^* = \frac{kT}{e} \kappa N \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2(q) dq. \quad (2.20)$$

Ein Vergleich von (2.19) mit (2.20) führt zu dem Resultat

$$\frac{D^*}{\mu^*} = \frac{kT}{e}. \quad (2.21)$$

Dies ist die bekannte Nernst-Einstein-Relation.

Das heißt, unser gewähltes mikroskopische Modell spiegelt diese fundamentale Beziehung in der makroskopischen Gleichung richtig wider. Damit können wir μ^* bzw. D^* als die Boltzmann-Approximation für die Beweglichkeit interpretieren.

Wir bemerken weiter, daß unter der Boltzmann-Approximation (kleine Ladungsträgerkonzentration) die Ladungsträgertransportgleichung (2.8) näherungsweise in die folgende lineare partielle Differentialgleichung übergeht

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \operatorname{div} (D^* \operatorname{grad} \varrho + \mu^* \operatorname{grad} \varphi). \quad (2.22)$$

Somit wird für den Grenzfall $h \rightarrow 0$ die übliche Gleichung für die Raumladungsevolution erhalten.

Kehren wir nun zu unserer Gleichung für die Raumladungsevolution (2.8) zurück. Für alle weiteren Untersuchungen konzentrieren wir uns auf eine Gaußsche Energiezustandsdichte $\omega(q)$ der lokalisierten Niveaus, d.h.

$$\omega(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s} \exp\left(-\frac{(q-m)^2}{2s^2}\right),$$

wobei m der Mittelwert und s die Standardabweichung ist. Die folgenden Abbildungen illustrieren die Abhängigkeit von der mittleren Besetzungsrate h für die Leitfähigkeit, die Ladungsträgerbeweglichkeit und den Diffusionskoeffizienten für unterschiedliche Standardabweichungen $s = (s_1 = 0,05eV, s_2 = 0,1eV, s_3 = 0,2eV)$ und einen Mittelwert $m = 0,5eV$. Die Skalierung der Ordinaten ist jeweils in relativen Einheiten gegeben.

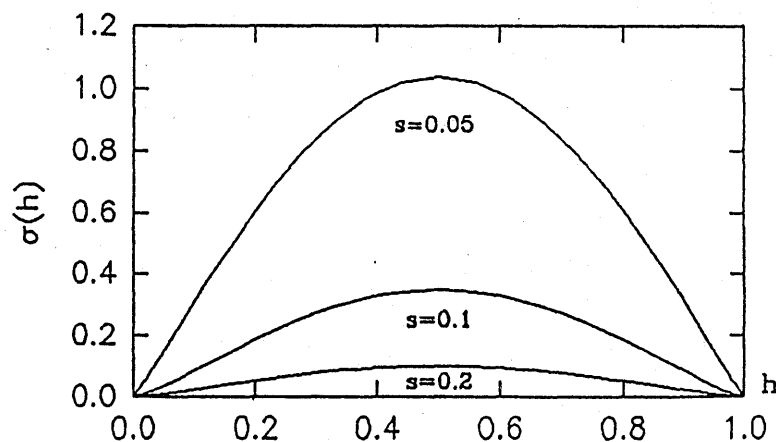


Abbildung 1

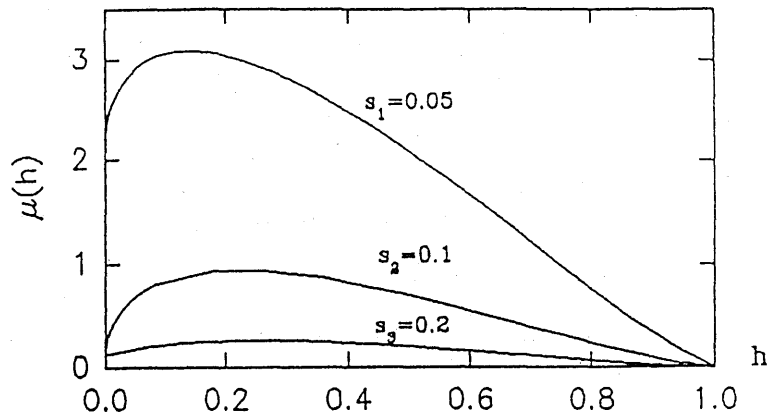


Abbildung 2

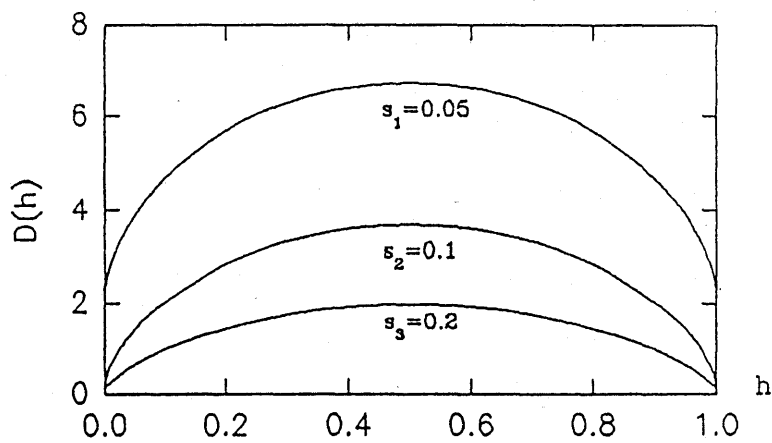


Abbildung 3

Abschließend weisen wir darauf hin, daß auf der Grundlage unseres Modelles folgende allgemeine makroskopische Evolutionsgleichung naheliegend ist

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \operatorname{div} (e^{-1} \sigma(h) \operatorname{grad} (\zeta + e\varphi)), \quad (2.23)$$

mit

$$\varrho(x, t) = N \cdot h(x, t) \cdot e$$

und

$$h = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega(q) dq}{1 + \exp\left(\frac{q-\xi}{kT}\right)}.$$

Die Bezeichnungen haben die gleichen Bedeutungen wie bisher. Es gibt gute Gründe anzunehmen, daß ein makroskopischer Grenzübergang durchgeführt werden kann und das Ergebnis die obige Gleichung mit einer nichtnegativen Leitfähigkeit $\sigma(h)$ ist, die nur für $h = 0$ und $h = 1$ verschwindet.

Ebenfalls ist auch hier die Nernst-Einstein-Relation unabhängig von der Form von $\sigma(h)$ gültig. Im allgemeinen Fall wird σ von dem Verteilungsgesetz Q der örtlichen Positionen der lokalisierten Niveaus abhängen und nicht nur von der Intensität N von Q , wie es in unserer Gleichung (2.8) der Fall ist.

Es wird in Abschnitt 3 gezeigt, daß einige Ergebnisse auch generell für Ladungstransportprozesse gemäß (2.23) gültig sind.

3. RAUMLADUNGSEVOLUTION UND OBERFLÄCHENPOTENTIAL

3.1. Experimentelle Bedingungen. Mit der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Transportgleichung haben wir die Möglichkeit der quantitativen Beschreibung des Ladungstransportes und aller aus dem Evolutionsprozeß der Ladungsträger folgenden Observablen einschließlich ihres Vergleichs mit experimentellen Meßgrößen realer Festkörper. Der zugrundegelegte Transportprozeß ist auf die Beschreibung ungeordneter hochohmiger Festkörper zugeschnitten, wie sie besonders organische und polymere Festkörper repräsentieren. Die ungeordneten hochohmigen organischen Festkörper werden in einer ganzen Palette von Anwendungen genutzt, die in zwei größere Klassen aufgeteilt werden können: Isolationswerkstoffe und Elektrete.

Beispiele für wichtige Anwendungsfelder sind Dünnschichtisolationen, Passivierungsschichten und dielektrische Schichten in der Mikroelektronik und Elektronik. Elektrete haben ebenfalls bereits großtechnische Anwendungen in der Elektrofotografie und in der Elektronik insbesondere als Mikrofone und Sensoren gefunden [G M K B D].

Unter geschickter Formulierung der Anfangs- und Randbedingungen können dabei mit unserem Transportmodell Einsichten in praktisch alle diese Anwendungsfälle gegeben und damit auch Hinweise für eine Optimierung der Prozesse gefunden werden. Unsere theoretischen Überlegungen lassen sich mit experimentellen Messungen direkt vergleichen. Die experimentelle Anordnung, die sowohl die Isolationsprozesse als auch die Elektretigenschaften zu erfassen gestattet, ist in Abb. 4 dargestellt.

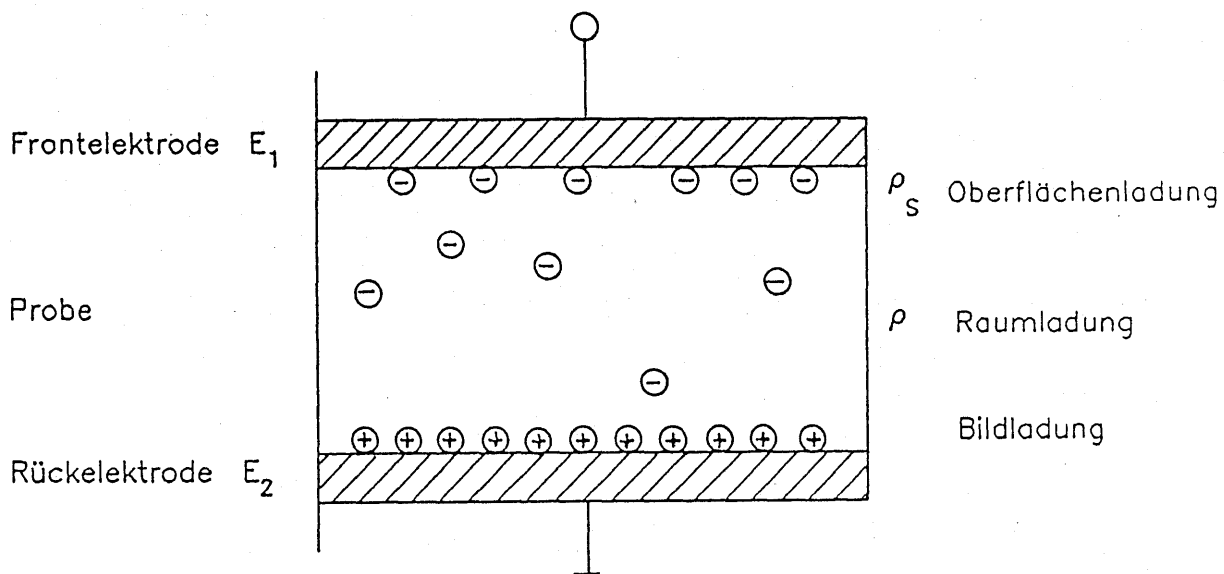


Abbildung 4

Für die meisten Elektretanwendungen werden dünne Schichten ungeordneter hochohmiger Festkörper verwendet, deren Schichtdicke L im Verhältnis zur Breite und Länge der Probe sehr gering ist ($L \leq 100\mu m$), so daß aus phänomenologischer Sicht eine eindimensionale Behandlung des Problems ausreichend ist. Die Probe selbst wird durch die Konzentration N der lokalisierten Niveaus und deren energetische Verteilung und durch die Dielektrizitätskonstante beschrieben.

Den die Proben begrenzenden Elektroden E_1 und E_2 kann eine Potentialdifferenz aufgeprägt werden. Im folgenden konzentrieren wir uns jedoch auf die vielfältigen Elektretanwendungen, bei denen die Elektrode E_1 als eine virtuelle Elektrode zu betrachten ist, wobei durch die aufgeprägte Oberflächenladung eine leicht meßbare

Potentialdifferenz (Oberflächenpotential) zwischen den Elektroden ausgebildet wird. Wir gehen davon aus, daß die sich auf der virtuellen Elektrode E_1 befindenden Oberflächenladungsträger in das Volumen injiziert werden, wobei sich in der unmittelbaren Nähe der virtuellen Elektrode eine hohe mittlere Besetzungsrate über einen längeren Zeitraum einstellt. Die nach verschiedenen Verfahren aufgebrachtene Oberflächenladungen sind für nahezu alle Elektretanwendungen sehr groß. Die daraus resultierenden großen Oberflächenpotentiale (Größenordnung kV) erlauben eine Vernachlässigung des Diffusionsstromes. Auch die zu Beginn des Prozesses im Volumen vorhandenen Raumladungen ρ sind zwar in der Regel nicht zu vernachlässigen, aber relativ gering. Wird die elektrische Feldstärke im Inneren der Probe dominierend durch das äußere elektrische Feld bestimmt, so spricht man vom Kleinsignalfall. Die von inneren Raumladungen herrührenden Felder sind in diesem Fall vernachlässigbar. Diese Verhältnisse sind für die verschiedensten Elektretanwendungen (insbesondere auch in der Elektrofotografie) gegeben und werden für die im folgenden behandelte Oberflächenpotentialkinetik zugrundegelegt.

Bezüglich der räumlichen und energetischen Verteilung der lokalisierten Niveaus sind in der Literatur kaum Angaben zu finden. In unserem Modell ist die Kenntnis der räumlichen Konzentration N der energetischen Niveaus ausreichend. Die energetische Verteilung der lokalisierten Niveaus ist sehr substanzspezifisch. Experimentelle Untersuchungen legen Gaußsche Verteilungen nahe (vgl. [S]).

Im folgenden Abschnitt konzentrieren wir uns auf grundlegende Aussagen, die sich aus der Oberflächenpotentialkinetik ergeben.

3.2. Oberflächenpotentialkinetik. Die im Abschnitt 3.1. begründete eindimensionale Vereinfachung führt unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen (virtuelle Elektrode für $x = 0$ und Rückelektrode $x = L$) zu folgendem System von partiellen Differentialgleichungen, abgeleitet aus (2.8), (2.12), (2.13) und (2.14).

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\kappa N \partial}{e \partial x} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{\zeta - q}{kT}\right) \omega^2(q)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\zeta - q}{kT}\right)\right)^2} dq \frac{\partial}{\partial x} (\zeta + e\varphi) \right) \quad (t \geq 0, 0 < x < L) \quad (3.1)$$

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\rho \quad (\rho = ehN, t \geq 0, 0 < x < L) \quad (3.2)$$

$$j(0, t) = -\frac{d}{dt}\varrho_s(t) \quad (t \geq 0) \quad (3.3)$$

$$\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\varrho_s(t) \quad (t \geq 0) \quad (3.4)$$

Gemäß unserer Aufgabenstellung können wir davon ausgehen, daß

1. eine hohe Oberflächenladung ϱ_s zu einer zeitlich konstanten hohen Besetzungsrate h an der Frontelektrode führt

$$h(0, t) = 1 \quad (t \geq 0), \quad (3.5)$$

2. die Besetzungsrate an der Rückelektrode gleich 0 gesetzt ist

$$h(L, t) = 0 \quad (t \geq 0) \quad (3.6)$$

und schließlich

3. die Raumladungsdichte $\varrho(x, 0)$ konstant gesetzt ist

$$\varrho(x, 0) = en_0 = eh_0N \quad (0 < x < L). \quad (3.7)$$

Damit bestimmen (3.1) bis (3.7) vollständig die Ladungsträgerdynamik in unserer konkreten Versuchsanordnung.

Der Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen ist das Oberflächenpotential, gegeben durch die Potentialdifferenz

$$V_t = \varphi(0, t) - \varphi(L, t), \quad \text{wobei}$$

$$\varphi(L, t) = 0 \quad \text{gesetzt wurde.}$$

Dieses Oberflächenpotential V_t wird durch die Oberflächenladungsdichte $\varrho_s(t)$ und die Raumladungsdichte $\varrho(x, t)$ erzeugt und über die Poissongleichung (3.2) erhält man

$$V_t = \frac{\varrho_s(t)L}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^L (L-x)\varrho(x, t)dx \quad (3.8)$$

Der für Applikationen in der Regel vorliegende Kleinsignalfall drückt sich dadurch aus, daß die Oberflächenladung gegenüber der Raumladung dominiert.

Das Oberflächenpotential und seine Kinetik kann relativ einfach experimentell gemessen werden. Wir werden sehen, daß aus dem zeitlichen Verlauf des Oberflächenpotential V_t eine Reihe wichtiger Informationen über die Probe gewonnen werden, die wie im folgenden diskutieren werden.

Berechnet man die logarithmische Ableitung $\partial \log V_t / \partial t$ des Oberflächenpotential V_t , so erhält man aus (3.1), (3.3) und (3.8)

$$\frac{\partial V_t}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^L j(x, t) dx \quad (3.9)$$

Für anwenderrelevante Bedingungen (z.B. in der Elektrofotografie) ist die Spannung V_0 sehr groß. Unter dieser Voraussetzung kann der Diffusionsstrom vernachlässigt werden. Wir erhalten somit vereinfacht

$$\frac{\partial V_t}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^L \sigma(x, t) \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} dx \quad (3.10)$$

Darüberhinaus vereinfachen wir weiter, indem wir näherungsweise für einen Anfangszeitraum

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} = \frac{V_t}{L} \quad \text{setzen.}$$

Für den im folgenden betrachteten Kleinsignalfall ist diese Näherung gerechtfertigt. Dann gilt:

$$-\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \log V_t}{\partial t} = \frac{1}{L} \int_0^L \sigma(x, t) dx \quad (3.11)$$

Die logarithmische Ableitung des Oberflächenpotential V_t beschreibt die über die Schichtdicke gemittelte elektrische Leitfähigkeit. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Ladungsdichte und folglich auch die Leitfähigkeit räumlich konstant. Es gilt also

$$-\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \log V_t}{\partial t} \Big|_{t=0} = \sigma_0, \quad (3.12)$$

wobei σ_0 die Leitfähigkeit für die Besetzungsrate h_0 aus (3.7) ist. Für den weiteren Verlauf ($t > 0$) der logarithmischen Ableitung $\partial \log V_t / \partial t$ ergibt sich folgendes

typisches Bild:

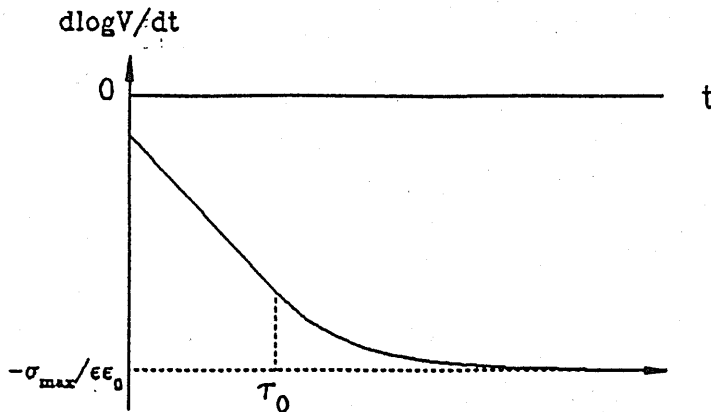


Abbildung 5

Charakteristisch für den Kurvenverlauf in Abb. 5 ist der lineare Verlauf bis zu einem Zeitpunkt τ_0 . Danach nähert sich die Kurve dem Wert für die maximale Leitfähigkeit σ_{\max} ($\sigma_{\max} = \max \sigma(h)$). In unserem Fall, für Gaußsche Zustandsdichten $\omega(q)$, ist dies die Leitfähigkeit für die Besetzungsrates $h = 0,5$.

Eine ebenfalls typische Entwicklung zeigt das Profil der Besetzungsrates $h(x, t)$ innerhalb der dünnen Schicht. Die von uns erzielten numerischen Resultate zur Berechnung von $h(x, t)$ als Lösung des Systems (3.1) bis (3.7) zeigen folgendes Bild.

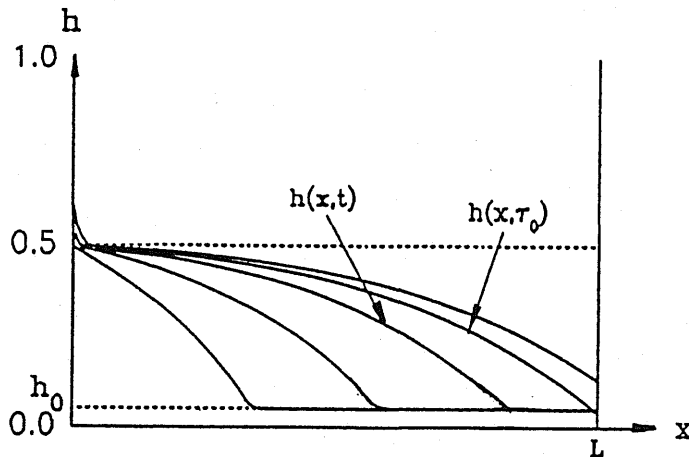


Abbildung 6

Das Profil $h(x, t)$ breitet sich wie eine "Welle" mit konstanter Geschwindigkeit aus. Im Zeitpunkt τ_0 hat sie die Schichtdicke L durchlaufen. Nach τ_0 nähert sich $h(x, t)$ einem konstanten Wert $h = 0.5$. Dies ist diejenige Besetzungsrates h , die zu einer

maximalen Leitfähigkeit $\sigma = \sigma_{\max}$ führt. In der stationären Phase fließt also ein maximal möglicher Strom. Die Gültigkeit dieses Extremalprinzips für den Strom wird im Abschnitt (3.3) gezeigt. Da die Leitfähigkeit σ und auch die Beweglichkeit μ von der Besetzungsrate h abhängig sind, kann man von einer einzigen Transitzeit τ für die Schichtdicke L bei einer angelegten Spannung V_0 nicht sprechen. Bezeichnet man mit h^* die durch $\sigma(h^*) = \sigma_{\max}$ definierte Besetzungsrate, dann erhält man mit

$$\mu^* = \frac{\sigma_{\max}}{eNh^*} \quad (3.13)$$

die Beweglichkeit für $h = h^*$.

Für die Transitzeit τ^* bei dieser Besetzungsrate gilt

$$\tau^* = \frac{L^2}{\mu^*V_0},$$

und mit (3.13)

$$\tau^* = \frac{L^2 e N h^*}{\sigma_{\max} V_0}, \quad (3.14)$$

Der Zeitpunkt τ_0 liegt bei genügend kleinem h_0 vor τ^*

$$\tau_0 < \tau^*, \quad (3.15)$$

was im Abschnitt 3.3 gezeigt wird.

Setzt man für σ_{\max} den Wert aus Abb. 5 ein

$$\sigma_{\max} = -\epsilon\epsilon_0 \left. \frac{\partial \log V_t}{\partial t} \right|_{t=\infty},$$

dann gewinnt man aus (3.14) und (3.15) die Abschätzung

$$n^* = Nh^* > -\left. \frac{\partial \log V_t}{\partial t} \right|_{t=0} V_0 \tau_0 \frac{\epsilon\epsilon_0}{eL^2}. \quad (3.16)$$

aus der Oberflächenkinetik bekommt man mit (3.16) ein Information über die optimale Ladungsträgerdichte n^* . Wenn h^* bekannt ist, wie in unserem Fall $h^* = 0.5$, sogar über die Konzentration der lokalisierten Niveaus. Wie numerische Rechnungen zeigen, kann die rechte Seite von (3.16) als Näherung für $n^* = Nh^*$ verwendet werden. Das Ablesen der "Transitzeit" τ_0 aus der Oberflächenpotentialkinetik in Abb. 5 ist zwar nicht exakt möglich, aber Rechnungen für unterschiedliche Standardabweichungen s der Gaußschen Dichte $\omega(q)$ ergaben in den gerechneten Beispielen eine recht deutliche quadratische Abhängigkeit der "Transitzeit" τ_0 von s :

$$\tau_0 \sim s^2$$

Eine detailliertere Diskussion der numerischen Lösung ist in einer späteren Arbeit vorgesehen.

3.3. Lösung der Anfangswertaufgabe. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß nach einer rigorosen Vereinfachung die Lösung $h(x, t)$ exakt angegeben und als Näherung für unsere Problemstellung genutzt werden kann. Mit dieser Vereinfachung kann auch der lineare Verlauf der logarithmischen Ableitung nach der Zeit erklärt werden. Außerdem wird nachgewiesen, daß sich in der stationären Phase generell eine optimale Leitfähigkeit einstellt.

Die Vereinfachung besteht darin, daß der Diffusionsstrom vernachlässigt wird und die Anfangs- und Randwertaufgabe (AR) (3.1) bis (3.7) als reine Anfangswertaufgabe (A) ohne Poissongleichung formuliert wird.

Voraussetzung für die Vereinfachung ist ein hohes Anfangspotential V_0 . Dann ändert sich das Oberflächenpotential V_t in einer für uns ausreichenden Anfangsphase nur wenig relativ zu V_0 . Denn wegen (3.11) und (3.14) hat

$$(V_0 - V_t)/V_0$$

die Größenordnung $\text{const. } t/\tau^*V_0$. Wir können somit $\partial\varphi(x, t)/\partial x$ (in der zeitlichen Anfangsphase) näherungsweise konstant gleich V_0/L setzen. Damit braucht auch die Poissongleichung nicht mehr berücksichtigt werden.

Eine geeignete Zeittransformation führt (3.1) über in eine Gleichung vom Typ

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial\sigma(h)}{\partial x} + \epsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right) \quad (3.17)$$

mit den Rand- und Anfangsbedingungen

$$h(0, t) = 1 \quad (t \geq 0), \quad (3.18)$$

$$h(L, t) = 0 \quad (t \geq 0), \quad (3.19)$$

$$h(x, 0) = 0 \quad (0 < x < L). \quad (3.20)$$

$\sigma(h)$ und $D(h)$ sind stetig differenzierbare nichtnegative Funktionen, definiert auf dem Intervall $[0, 1]$ mit $\sigma(0) = \sigma(1) = 0$ und $D(h) \geq d > 0$.

Wir zeigen zunächst:

Der stationäre Strom j_∞ wird für $\epsilon \rightarrow 0$ maximal:

$$j_\infty \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} \sigma_{\max} = \max_{0 \leq h \leq 1} \sigma(h) \quad (3.21)$$

Um dies zu sehen, beachte man, daß die stationäre Lösung $h(x) = h(x, \infty)$ der Aufgabe (AR) (3.17) bis (3.20) die Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$j_\infty = \sigma(h) - \epsilon D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.22)$$

mit $h(0) = 1$ und $h(L) = 0$ ist.

Aufgrund der Randbedingungen ist $h(x)$ streng monoton fallend. Die Berechnung der Umkehrfunktion $x(h)$ der Funktion $h(x)$ ergibt

$$x(h) = \epsilon \int_h^1 \frac{D(h)dh}{j_\infty - \sigma(h)} \quad (0 \leq h \leq 1), \quad (3.23)$$

wobei j_∞ durch die Gleichung

$$L = \epsilon \int_0^1 \frac{D(h)dh}{j_\infty - \sigma(h)} \quad (3.24)$$

bestimmt ist.

Die Differenz $j_\infty - \sigma_{\max} = \delta$ ist positiv. Da (3.23) für alle $\epsilon > 0$ erfüllt ist, muß $\delta \rightarrow 0$ eintreten, d.h. (3.21) ist gezeigt.

Wir betrachten nun folgende Anfangswertaufgabe (A):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial \sigma(h)}{\partial x} \quad (t \geq 0, -\infty < x < +\infty) \quad (3.25)$$

mit den Anfangswerten

$$h(x, 0) = \begin{cases} 1 & x \leq 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases}$$

Wir setzen voraus, daß $\sigma(h)$ eine stetige differenzierbare nicht negative konkave Funktion auf $[0, 1]$ mit $\sigma(0) = \sigma(1) = 1$ ist. Eine Lösung von (A) gewinnt man auf folgende Weise. Durch die Bestimmungsgleichung

$$z = \sigma'(u(z)) \quad (\sigma'(u) = \frac{d\sigma(u)}{du}) \quad (3.26)$$

erhält man eine monoton fallende Funktion $u(z)$ auf $[\sigma'(1), \sigma'(0)]$ mit $u(0) = \sigma_{\max}$ und $u(\sigma'(0)) = 0$. (3.26 ist eindeutig lösbar, weil $\sigma(u)$ eine konkave Funktion ist.

Wir setzen nun

$$h(x, t) = \begin{cases} u(x/t) & t\sigma'(1) < x < t\sigma'(0) \\ 0 & x > t\sigma'(0) \\ 1 & x < t\sigma'(1) \end{cases} \quad (3.27)$$

$h(x, t)$ ist eine Lösung der Anfangswertaufgabe (A). Die Lösungskurven sind in Abb.7 für $x \geq 0$ dargestellt.

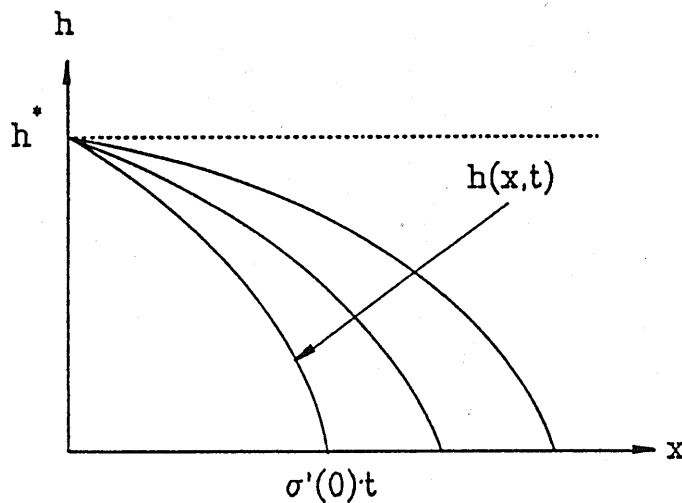


Abbildung 7

Die Fußpunkte der Kurven laufen mit konstanter Geschwindigkeit $\sigma'(0)$. Die stationäre Lösung ist konstant $h(x, \infty) = h^*$, wobei

$$\sigma(h^*) = \sigma_{\max} \quad (3.28)$$

gilt. Der Vergleich dieser Lösungen $h(x, t)$ der Anfangswertaufgabe (A) mit numerischen Lösungen $h_\epsilon(x, t)$ der Anfangs- und Randwertaufgabe (AR) für kleine ϵ zeigte, daß $h(x, t)$ die Lösung $h_\epsilon(x, t)$ sehr gut in $(0, L)$ approximiert. Dies legt die Vermutung nahe, daß

$$h_\epsilon(x, t) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} h(x, t) \quad (t > 0, 0 < x < L) \quad (3.29)$$

$$(3.30)$$

gilt. Die Vermutung (3.29) läßt sich folgendermaßen einordnen. Es ist bekannt, daß die Anfangswertaufgabe (A) aufgrund der Nichtlinearität von $\sigma(h)$ nicht eindeutig lösbar ist (vgl. [Sm]). die spezielle Lösung (3.27) ist dadurch ausgezeichnet, daß sie

als Grenzwert (3.29) der Lösung von Aufgabe (AR) gewonnen werden kann und die physikalisch relevante Lösung von (A) ist. Wir berechnen nun das Integral

$$\frac{1}{L} \int_0^L \sigma(h(x, t)) dx \quad (3.31)$$

für die Lösung (3.27) und benutzen es als Näherung in (3.11). Für $t < L/\sigma'(0)$ erhält man über eine Kette von Substitutionen

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L} \int_0^L \sigma(h(x, t)) dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^{\sigma'(0)t} \sigma(h(x, t)) dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^{\sigma'(0)t} \sigma\left(u\left(\frac{x}{t}\right)\right) dx \\ & \qquad \qquad \qquad x/t = z \\ &= \frac{t}{L} \int_0^{\sigma'(0)} \sigma(u(z)) dz \\ & \qquad \qquad \qquad u(z) = u \\ &= \frac{t}{L} \int_{h^*}^0 \sigma(u) \sigma''(u) du \\ &= \frac{t}{L} \int_0^{h^*} (\sigma'(u))^2 du. \end{aligned}$$

Für $t \geq L/\sigma'(0)$ erhält man

$$\frac{1}{L} \int_0^L \sigma(h(x, t)) dx = \sigma(h(L, z)) + \frac{t}{L} \int_{h(L, t)}^{h^*} (\sigma'(u))^2 du \quad (3.32)$$

Die rechte Seite konvergiert für $t \rightarrow \infty$ gegen $\sigma_{\max}(= \sigma(h^*))$. Die Funktion

$$\frac{1}{L} \int_0^L \sigma(h(x, t)) dx$$

verläuft linear bezüglich t bis zur "Transitzeit"

$$\tau_0 = \frac{L}{\sigma'(0)}. \quad (3.33)$$

Man beachte, daß in diesem Abschnitt zur Vereinfachung die elektrische Feldstärke in (3.17) und (3.24) gleich 1 gewählt wurde. Das heißt für die "Transitzeit" τ_0 in Abb.6 und (3.15) gilt

$$\tau_0 = \frac{L^2}{V_0 \sigma'(0)}.$$

Die Ungleichung (3.15) $\tau_0 < \tau^*$ ist stets erfüllt wegen $\sigma'(0) > \sigma(h^*)/h^*$ (Konkavität!).

Wir gehen nun zu dem allgemeineren Fall über, daß die Leitfähigkeit $\sigma(h)$ nicht auf dem gesamten Intervall $[0, 1]$ konkav ist, sondern in $[0, a_1]$ und $[a_2, 1]$ konvex und

dazwischen in $[a_1, a_2]$ konkav ist, für $0 < a_1 < a_2 < 1$. Dann tritt folgendes Phänomen auf: die relevanten Lösungen der Anfangswertaufgabe (A) haben eine Unstetigkeit und das h -Profil läuft ähnlich einer Schockwelle mit konstanter Geschwindigkeit in die positive x -Richtung.

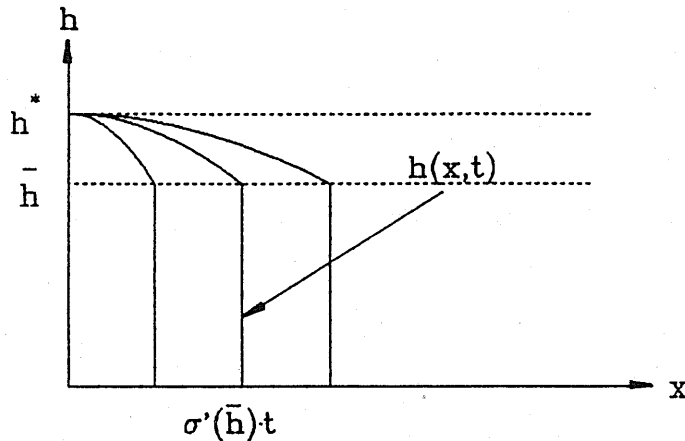


Abbildung 8

Die Besetzungsrate \bar{h} (die Treppenhöhe der Unstetigkeit), liegt zwischen h_0 und h^* und ist durch die Gleichung

$$\sigma'(\bar{h}) = \frac{\sigma(\bar{h})}{\bar{h}} \quad (3.34)$$

eindeutig bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Treppe beträgt $\sigma'(\bar{h})$. Bis zum Zeitpunkt $\tau_0 = L/\sigma'(\bar{h})$ verläuft auch hier

$$\frac{1}{L} \int_0^L \sigma(h(x,t)) dx$$

linear bezüglich der Zeit. Es gilt auch hier die Ungleichung (3.15).

Wir bemerken noch, daß im letzten Fall die Lösung $h(x,t)$ ($x \geq 0$)

$$h(x,t) = \begin{cases} u(x/t) & 0 \leq x \leq t\sigma'(h) \\ 0 & x > t\sigma'(h) \end{cases}$$

der Anfangswertaufgabe (A) wegen der Unstetigkeit keine Lösung im klassischen Sinn ist, sondern eine schwache Lösung (vgl. [Sm] Kapitel 15).

4. LITERATUR

- [B,B] Böttger, H., Bryskin, V.V.: Hopping Conduction in Solids. Akademie Verlag, Berlin, 1985.
- [L] Ligett, A.: Interacting particles systems. Springer, 1985.
- [M,K,B,D] 7th International Symposium on Electrets (ISE 7). Proceedings, Berlin 1991, ISBN 0-7802-0113-7. Editor: R. Gerhard-Multhaupt, W. Künstler, L. Brehmer, R. Danz.
- [P] Platen, E.: A stochastic approach to hopping transport in semiconductors. Journal of Statistical Physics, 59, No. 5/6, pp. 1329-1353 (1990).
- [S] Silinich, E.A.: Electronic States in Organic Molecular Crystals. Springer 1981.
- [Sm] Smoller, J.: Shock Waves and Reaction-Diffusion Equations. Springer, 1983.
- [Sp] Spohn, H.: Large Scale Dynamics of Interacting Particles. Springer, 1991.

Veröffentlichungen des Instituts für Angewandte Analysis und Stochastik

Preprints 1992

1. D.A. Dawson and J. Gärtner: Multilevel large deviations.
2. H. Gajewski: On uniqueness of solutions to the drift-diffusion-model of semiconductor devices.
3. J. Fuhrmann: On the convergence of algebraically defined multigrid methods.
4. A. Bovier and J.-M. Ghez: Spectral properties of one-dimensional Schrödinger operators with potentials generated by substitutions.
5. D.A. Dawson and K. Fleischmann: A super-Brownian motion with a single point catalyst.
6. A. Bovier, V. Gayrard: The thermodynamics of the Curie-Weiss model with random couplings.
7. W. Dahmen, S. Prößdorf, R. Schneider: Wavelet approximation methods for pseudodifferential equations I: stability and convergence.
8. A. Rathsfeld: Piecewise polynomial collocation for the double layer potential equation over polyhedral boundaries. Part I: The wedge, Part II: The cube.
9. G. Schmidt: Boundary element discretization of Poincaré-Steklov operators.
10. K. Fleischmann, F. I. Kaj: Large deviation probability for some rescaled superprocesses.
11. P. Mathé: Random approximation of finite sums.
12. C.J. van Duijn, P. Knabner: Flow and reactive transport in porous media induced by well injection: similarity solution.
13. G.B. Di Masi, E. Platen, W.J. Runggaldier: Hedging of options under discrete observation on assets with stochastic volatility.
14. J. Schmeling, R. Siegmund-Schultze: The singularity spectrum of self-affine fractals with a Bernoulli measure.
15. A. Koshelev: About some coercive inequalities for elementary elliptic and parabolic operators.
16. P.E. Kloeden, E. Platen, H. Schurz: Higher order approximate Markov chain filters.

17. H.M. Dietz, Y. Kutoyants: A minimum-distance estimator for diffusion processes with ergodic properties.
18. I. Schmelzer: Quantization and measurability in gauge theory and gravity.
19. A. Bovier, V. Gayrard: Rigorous results on the thermodynamics of the dilute Hopfield model.
20. K. Gröger: Free energy estimates and asymptotic behaviour of reaction-diffusion processes.
21. E. Platen (ed.): Proceedings of the 1st workshop on stochastic numerics.
22. S. Prößdorf (ed.): International Symposium "Operator Equations and Numerical Analysis" September 28 – October 2, 1992 Gosen (nearby Berlin).
23. K. Fleischmann, A. Greven: Diffusive clustering in an infinite system of hierarchically interacting diffusions.
24. P. Knabner, I. Kögel-Knabner, K.U. Totsche: The modeling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents.
25. S. Seifarth: The discrete spectrum of the Dirac operators on certain symmetric spaces.
26. J. Schmeling: Hölder continuity of the holonomy maps for hyperbolic basic sets II.
27. P. Mathé: On optimal random nets.
28. W. Wagner: Stochastic systems of particles with weights and approximation of the Boltzmann equation. The Markov process in the spatially homogeneous case.
29. A. Glitzky, K. Gröger, R. Hünlich: Existence and uniqueness results for equations modelling transport of dopants in semiconductors.
30. J. Elschner: The h - p -version of spline approximation methods for Mellin convolution equations.
31. R. Schlundt: Iterative Verfahren für lineare Gleichungssysteme mit schwach besetzten Koeffizientenmatrizen.
32. G. Hebermehl: Zur direkten Lösung linearer Gleichungssysteme auf Shared und Distributed Memory Systemen.
33. G.N. Milstein, E. Platen, H. Schurz: Balanced implicit methods for stiff stochastic systems: An introduction and numerical experiments.
34. M.H. Neumann: Pointwise confidence intervals in nonparametric regression with heteroscedastic error structure.

35. M. Nussbaum: Asymptotic equivalence of density estimation and white noise.

Preprints 1993

36. B. Kleemann, A. Rathsfeld: Nyström's method and iterative solvers for the solution of the double layer potential equation over polyhedral boundaries.
37. W. Dahmen, S. Prössdorf, R. Schneider: Wavelet approximation methods for pseudodifferential equations II: matrix compression and fast solution.
38. N. Hofmann, E. Platen, M. Schweizer: Option pricing under incompleteness and stochastic volatility.
39. N. Hofmann: Stability of numerical schemes for stochastic differential equations with multiplicative noise.
40. E. Platen, R. Rebolledo: On bond price dynamics.
41. E. Platen: An approach to bond pricing.
42. E. Platen, R. Rebolledo: Pricing via anticipative stochastic calculus.
43. P.E. Kloeden, E. Platen: Numerical methods for stochastic differential equations.