

УДК 541.64:537.31

## ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЬМИ И ХРОМОФОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 1993 г. А. Ч. Саидов, А. Ю. Крюков, А. В. Ванников, С. Нешпурек, И. Кминек

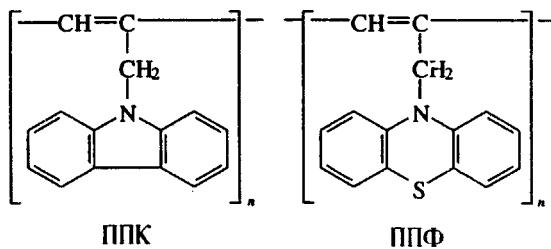
Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

117071 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 29.04.92 г.

Прямыми времязадержательным методом исследовано влияние температуры, напряженности электрического поля и полярности среды на транспорт носителей заряда в поли(N-(2-пропинил)карбазоле) и поли(N-(2-пропинил)фенотиазине). В поли(N-(2-пропинил)карбазоле) и поли(N-(2-пропинил)фенотиазине, где возможно образование узких зон из-за наличия сопряженных двойных связей в основной цепи, реализуется зонный транспорт носителей заряда с многократным захватом на ловушки. В то же время из-за наличия несопряженных с основной цепью карбазолильных и фенотиазиновых групп в боковой цепи, которые могут выступать как локализованные транспортные центры, в поли(N-(2-пропинил)карбазоле) и поли(N-(2-пропинил)фенотиазине), одновременно осуществляется транспорт носителей заряда по полярному механизму. Подвижность носителей заряда и энергия активации не зависят от полярности среды, что объясняется переходом от полярного механизма транспорта к зонному механизму с многократным захватом на ловушки. Поли(N-(2-пропинил)фенотиазин) является одним из немногих полимеров, в котором подвижны и дырки, и электроны.

В последнее время широко изучают виниловые полимеры с карбазолильными и другими хромофорными группами, представляющие большой интерес с точки зрения их уникальных фотоэлектрических свойств, а также их практического применения, прежде всего в электрофотографии [1]. Но полимеры, включающие в себя кроме указанных групп еще и систему сопряженных связей в основной цепи, до сих пор мало изучены. В этих полимерах система π-электронов расширяет спектральный диапазон фоточувствительности в видимую область. Наряду с поли(1,6-бис-(N-карбазолил)-2,2-гексадиеном), который представляет специфический пример топохимической полимеризации диацетиленов [2], подробно изучен только поли(N-этинилкарбазол) (ПЭК) [3 - 5]. Однако нет никакой информации о транспорте носителей заряда в указанных системах. В связи с этим изучение механизмов фотогенерации и транспорта носителей заряда в подобных системах является актуальной задачей. В настоящей работе представлены данные по синтезу и результаты исследования транспорта носителей заряда в поли(N-(2-пропинил)карбазоле) (ППК) и поли(N-(2-пропинил)фенотиазине) (ППФ).



В этих полимерах хромофорные гетероароматические группы отделены от главной сопряженной цепи метиленовыми группами. Большая подвижность боковых групп может способствовать транспорту носителей заряда подобно транспорту в поливинилкарбазоле (ПВК) и полиэпокси-пропилкарбазоле (ПЭПК).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ППК получали по реакции между карбазолидом натрия и 2-пропинилбромидом в растворе NH<sub>3</sub> [6]. Продукт (розовые кристаллы) пятикратно перекристаллизовывали из гептана. Температура плавления кристаллов 109 - 110°C (по лит. данным [6] 108°C, [7] 110°C). ППФ получали аналогичным способом. Продукт (бледно желтые кристаллы) очищали пятикратной кристаллизацией из гексана при -20°C. Температура плавления кристаллов 92.5 - 93.3°C (по лит. данным [7] 92°C).

Полимеризацию проводили следующим способом. Ti(OBr)<sub>4</sub> растворяли в толуоле, затем в раствор при комнатной температуре добавляли триэтилалюминий. Через 15 мин добавляли раствор мономера в толуоле. Полученную смесь перемешивали и охлаждали смесью воды и льда. Полимер начинал выделяться из реакционной смеси через несколько минут. Реакцию прекращали через 1.5 ч добавлением малого количества метанола. Все операции проводили в атмосфере аргона. Полимеры фильтровали, промывали смесью метанол : HCl = 10 : 1 (по объему), затем метанолом, водой, водным раствором NaHCO<sub>3</sub>, снова во-

Таблица 1. Полимеризация ППК и ППФ

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Концентрация компонентов катализатора, моль/л		Выход полимера, %	Цвет	Кристалличность, %
		Ti(OBr) <sub>4</sub>	AlEt <sub>3</sub>			
ППК	0.32	0.08	0.32	68	Желтый	17
ППФ	0.20	0.05	0.20	55	Оранжевый	-

дой, метанолом, диэтиловым эфиром. После промывки полимеры сушили при комнатной температуре в вакууме. В таблице представлены данные по полимеризации ППК и ППФ, растворимых в хлороформе, тетрагидрофуране, нитробензоле, *n*-дихлорбензоле, пиридине. Полимеры стабильны на воздухе при комнатной температуре.

Пленки для измерений готовили нанесением раствора ППК и ППФ в CHCl<sub>3</sub> на кварцевые подложки с электропроводящим слоем SnO<sub>2</sub>. Второй электрод получали термическим вакуумным напылением Au или Ag на полимерный слой. Прямыми времяпролетным методом [8 - 10] регистрировали кривые переходных токов, из которых определяли время пролета *t<sub>n</sub>* носителей заряда через образец под действием приложенной разности потенциалов. Носители заряда генерировали сильно поглощающимся импульсом N<sub>2</sub>-лазера ИЛГИ-503 ( $\lambda = 337$  нм, длительность импульса 10 нс). Для регистрации кривой переходного тока использовали запоминающий осциллограф С8-13. По формуле

$$\mu = \frac{L}{Ft_n} \quad (1)$$

(*L* – толщина образца, *F* – напряженность электрического поля) находили дрейфовую подвижность  $\mu$  носителей заряда.

Введением в пленки дополнительно до 5 мас. % полярного *o*-динитробензола (*o*-ДНБ) (дипольный момент 6 Д) изменяли  $\epsilon$  от 3 до 4.5. Для предотвращения улетучивания из слоя ДНБ при проведении температурных измерений образцы покрывали слоем ПВС.

Толщину слоев измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Значения  $\epsilon$  рассчитывали, измеряя емкость образцов *C* измерителем Е7-8, по формуле

$$\epsilon = CL / \epsilon_0 S, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, *S* – площадь электродов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК-спектров мономера N-(2-пропенил)карбазола, ППК и ППФ показал, что полосы, характерные для тройной связи в мономере

(3260 и 2120 см<sup>-1</sup>), в спектрах полимеров отсутствуют. Это свидетельствует о том, что полимеризация идет с раскрытием тройной связи. Спектр ППК содержит две новые полосы, которые отсутствуют в спектре мономера (875 и 1345 см<sup>-1</sup>). Однако эти полосы слабы и не могут быть отнесены ни к какой возможной конфигурации полимера. При нагревании образца до 290°C ИК-спектры не изменяются. ГПХ хроматограммы ППК показали бимодальное ММР с максимумами при *M* = 600 и  $6 \times 10^4$  (калибровка по ПС). В ППФ обнаружено аналогичное распределение с максимумами при *M* = 550 и  $6.6 \times 10^4$ . Мультимодальное распределение, по-видимому, является типичным для полиацетиленов с гетероциклическими заместителями [3, 4].

Спектры рентгеновского рассеяния ППК и ППФ характеризуются широким аморфным гало и кристаллическим максимумом при  $2\theta = 6.5^\circ$ . Максимум при  $13^\circ$  представляет собой дифракцию второго порядка при двойном угле. Как и в ПЭК [3], этот максимум представляет кристаллическую фазу, в которой жесткие линейные макромолекулы расположены параллельно в псевдогексагональной решетке. Из дифрактограммы ППК получены значения межплоскостного расстояния в решетке *d* и среднего расстояния между макромолекулами *a* (*d* = 13.6 Å и *d* = 15.7 Å). Данные величины хорошо согласуются со значениями указанных параметров, полученных для ПЭК [3]. В ПЭК *a* = 13.4 Å, однако в ППК в боковой цепи присутствует метиленовая группа между основной цепью и карбазолильной группой, которая дает дополнительно 2.5 Å. Это позволяет предположить, что в кристаллической фазе макромолекулы ППК, как и ПЭК, образуют параллельные 3/1 спирали в цис-цис-конформации. В этом случае из сравнения молекулярных моделей ППК и ПЭК можно заключить, что метиленовые группы в боковой цепи способствуют повышению молекулярной подвижности карбазолильных заместителей и в то же время ограничивают ближний порядок карбазолильных групп.

На рис. 1 приведены спектры поглощения ППК и ППФ в УФ- и видимой областях. Для сравнения показан также спектр поглощения ПВК. Как видно, ППК и ППФ поглощают в видимой области, что является следствием сопряжения двойных связей в основной цепи полимеров, в то

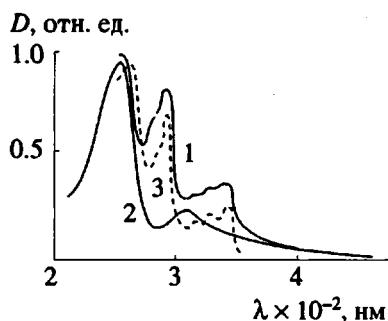


Рис. 1. Спектры оптического поглощения ППК (1), ППФ (2) и ПВК (3).

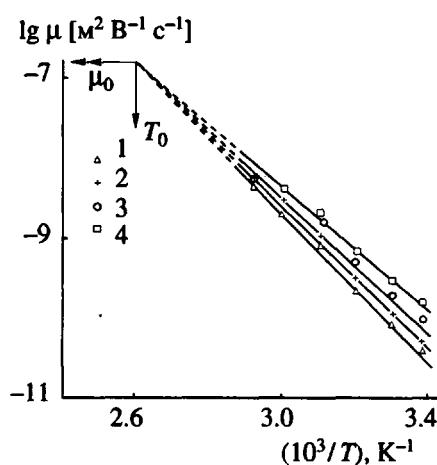


Рис. 3. Температурные зависимости  $\mu$  в пленках ППК при  $F = 7 \times 10^7$  (1),  $8 \times 10^7$  (2),  $9 \times 10^7$  (3) и  $10^8$  В/м (4).

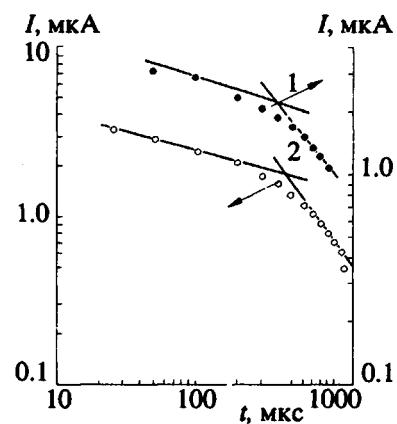


Рис. 2. Кривые переходного тока в пленках ППФ в двойных логарифмических координатах при положительном (1) и отрицательном (2) потенциале на облучаемом электроде.

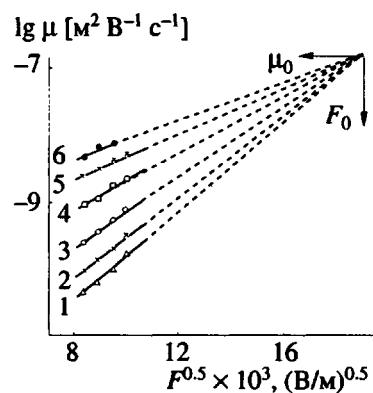


Рис. 4. Полевые зависимости  $\mu$  в пленках ППК при  $T = 21$  (1),  $30$  (2),  $40$  (3),  $50$  (4),  $60$  (5) и  $70^\circ\text{C}$  (6).

же время сохраняются полосы поглощения фенотиазиновых и карбазолильных групп.

Исследование электронного транспорта в пленках ППК и ППФ прямым времязадерживающим методом показало, что при положительном потенциале на облучаемом электроде после фотовозбуждения наблюдается переходный ток, соответствующий транспорту дырок для обоих полимеров. Кривые переходных токов, построенные в двойных логарифмических координатах, имеют два характерных линейных участка (рис. 2, кривая 1), пересечение которых дает  $t_n$  [9]. Углы наклона линейных участков на зависимости  $\lg I$  от  $\lg t$  равны 0.26 и 0.63 для пленок ППК, 0.25 и 1.3 – для пленок ППФ и остаются постоянными при изменении  $F$  от 2 до  $8 \times 10^7$  В/м и  $T$  от 21 до  $80^\circ\text{C}$ . При отрицательном потенциале на облучаемом электроде в ППК и ППФ также наблюдаются переходные токи, однако измерить  $t_n$  удается только в пленках ППФ вследствие большой дисперсии времен пролета в пленках ППК. Кривая 2 на рис. 2 соответствует переходному току, наблюдаемому в пленках ППФ при транспорте электронов. Значения  $t_n$  и характер кривой переход-

ного тока не менялись как при освещении со стороны  $\text{SnO}_2$ , так и полупрозрачного Au-электрода при соответствующем изменении полярности приложенного поля. Интегрированием кривых переходного тока определен нижний предел эффективности фотогенерации  $\eta$  свободных носителей заряда ( $\eta = 1.6 \times 10^4$  при  $F = 6 \times 10^7$  В/м).

На рис. 3 и 4 приведены соответственно температурные и полевые зависимости дрейфовой подвижности дырок  $\mu_d$  в пленках ППК. Из рис. 3 видно, что экспериментальные данные линеаризуются в координатах Аррениуса. При этом продолжения прямых пересекаются в одной точке с координатами  $\mu_0 = 1.5 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и  $1/T_0 = 0.0026$  К<sup>-1</sup>. Полевые зависимости также линеаризуются в координатах  $\lg \mu_d - F^{0.5}$ , а продолжения прямых пересекаются при  $\mu_0 = 1.5 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и  $F_0 = 1.9 \times 10^8$  В/м. При введении  $\sigma$ -ДНБ в пленки ППК становится невозможным измерить  $t_n$  вследствие увеличения дисперсии времен пролета.

Температурные зависимости  $\mu_d$  в пленках ППФ без добавок и с добавкой различной концентрации полярного  $\sigma$ -ДНБ представлены на

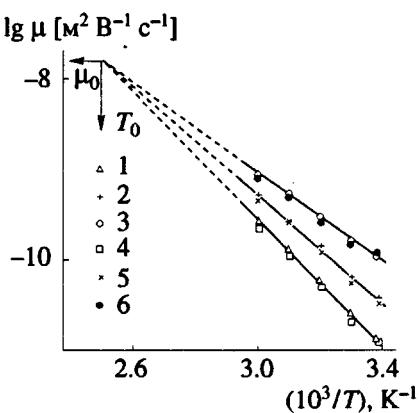


Рис. 5. Температурные зависимости  $\mu$  в пленках ППФ без добавок (1 - 3) и с добавкой 5 мас. % о-ДНБ (4 - 6) при  $F = 2 \times 10^7$  (1, 4),  $4 \times 10^7$  (2, 5) и  $6 \times 10^7$  В/м (3, 6).

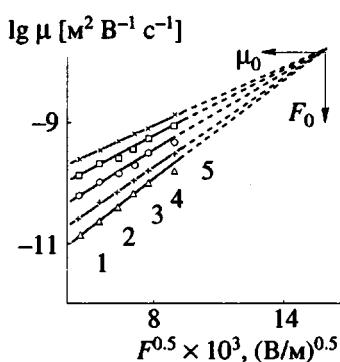


Рис. 6. Полевые зависимости  $\mu$  в пленках ППФ при  $T = 21$  (1),  $30$  (2),  $40$  (3),  $50$  (4),  $60^\circ\text{C}$  (5).

рис. 5. Видно, что экспериментальные данные линеаризуются в координатах Аррениуса, а продолжения прямых пересекаются в одной точке с координатами  $\mu_0 = 1.6 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$  и  $1/T_0 = 0.0026 \text{ K}^{-1}$ . Из рис. 5 также следует, что  $\mu_h$  не изменяется при введении в пленки ППФ до 5 мас. % о-ДНБ.

Зависимости  $\mu_h$  от  $F^{0.5}$  в пленках ППФ показаны на рис. 6. В этих координатах экспериментальные данные линеаризуются, а продолжения прямых пересекаются в одной точке с координатами  $\mu_0 = 1.6 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$  и  $F_0 = 2.56 \times 10^8 \text{ В/м}$ .

Исследование зависимости дрейфовой подвижности электронов  $\mu_e$  в пленках ППФ от температуры показало, что она аналогична зависимостям для дырок, т.е. можно найти общую точку для аррениусовых прямых с координатами  $\mu_0 = 3 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$  и  $1/T_0 = 0.0025 \text{ K}^{-1}$ .

Продолжения экспериментальных прямых на полевых и температурных зависимостях получены методом наименьших квадратов.

Кривые переходного тока в пленках ППК и ППФ имеют характерную для дисперсионного

транспорта форму. В соответствии с развитыми представлениями о переносе зарядов в неупорядоченных средах экспериментально многократно показано [11 - 14], что в полимерных системах  $I \sim t^{-(1-\alpha_1)}$  при  $t < t_n$  и  $I \sim t^{-(1+\alpha_2)}$  при  $t > t_n$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – дисперсионные параметры. Степенная зависимость  $I$  от времени  $t$  связана со статистическим разбросом времен пролета отдельных носителей. Этот разброс обусловлен при прыжковом транспорте наличием распределения расстояний между транспортными центрами и распределения транспортных центров по энергиям, а при реализации транспорта, контролируемого многократным захватом на ловушки, – энергетическим распределением ловушек. Примечательно, что две различные модели дают одинаковую зависимость  $I$  от  $t$ . Как будет показано ниже, транспорт дырок в ППК и ППФ носит черты как транспорта, контролируемого захватом на ловушки, так и прыжкового транспорта. ППК и ППФ содержат сопряженные двойные связи в полимерной цепи, поэтому можно предполагать возможность образования узких зон. В то же время ППК и ППФ содержат в боковой цепи карбазолильные и фенотиазиновые заместители, которые могут выступать как транспортные центры.

Экспериментальные результаты показывают, что полевые и температурные зависимости дрейфовой подвижности в ППК и ППФ аналогичны зависимостям в полимерных системах, содержащих изолированные транспортные центры (молекулярно-допированные изолирующие полимерные матрицы [14], карбоценные насыщенные полимеры с хромофорными заместителями типа ПВК [15]) и полисопряженным системам типа полифениленвиниленов [16]. Они также подчиняются хорошо известному эмпирическому выражению [13].

$$\mu_h = \mu_0 \exp [(\beta/k)(F^{0.5} - F_0^{0.5})(T^{-1} - T_0^{-1})], \quad (3)$$

где  $\mu_0$ ,  $\beta$ ,  $F_0$ ,  $T_0$  – характеристические для данной системы параметры.

Следует отметить, что формулу (3) можно рассматривать как модифицированное выражение для эффекта Пула–Френкеля, приводящего к полевой зависимости  $\mu$  вида  $\mu \sim F^{0.5}$ ; однако это выражение может быть получено теоретически из других моделей [17, 18], не требующих присутствия в системе заряженных ловушек. В работе [19] высказывается мнение, что в большинстве полимерных фотопроводящих систем транспорт носителей заряда реализуется по одному и тому же механизму, поскольку описывается одним и тем же выражением (3). Однако это утверждение верно только при рассмотрении характера полевых и температурных зависимостей дрейфовой подвижности.

При рассмотрении зависимости  $\mu$  от диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon$  поведение разных полимерных систем оказывается различным.

В системах, в которых транспортные центры локализованы и транспорт реализуется по поляронному механизму, увеличение  $\epsilon$  приводит к уменьшению  $\mu$  и росту энергии активации  $\Delta$  [11, 20]. В системах, где транспортные центры делокализованы вследствие полисопряжения, возможно образование узких зон и реализуется зонный механизм с многократным захватом на ловушки, повышение  $\epsilon$  вызывает увеличение  $\mu$  и уменьшение  $\Delta$  [16, 20]. По-видимому, поведение системы определяется зависимостью  $\beta$  от  $\epsilon$ . Основной результат, полученный при исследовании транспорта носителей заряда в пленках ППК и ППФ, состоит в том, что увеличение  $\epsilon$  от 3 до 4.5 введением в пленки до 5 мас. % полярного  $\alpha$ -ДНБ не приводит к изменению  $\mu$  и  $\Delta$ . Можно предположить, что в этих полимерах реализуются одновременно два механизма электронного транспорта. Как показано в работе [22], в полимерах с полисопряжением в основной цепи энергетическая структура в основном определяется длиной блоков непрерывного сопряжения. При этом условие применимости зонного механизма транспорта имеет вид [23]

$$\mu \geq 0.1 \frac{\beta'}{kTl^\alpha}, \quad (4)$$

где  $\beta'$  – резонансный интеграл в местах нарушения сопряжения ( $\beta' \approx kT$ ),  $2l$  – эффективная длина сегментов сопряжения,  $\alpha$  – коэффициент, изменяющийся от 1 до 3, причем у границы зон, где и происходит транспорт, он равен трем. Точное значение  $l$  неизвестно, однако по различным оценкам оно составляет  $\sim 10$ . Тогда для  $l = 10$  условие применимости зонной модели  $\mu \geq 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . В данном случае  $\mu$  – это микроскопическая подвижность, и ее можно идентифицировать с  $\mu_0$  в выражении (3). Учитывая, что  $\mu_0 = 1.6 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , можно считать, что в таком случае зонная модель применима. Зонная модель применима и в случае замещенных полифениленвиниленов [16], при этом наличие ароматических заместителей, сопряженных с основной цепью, приводит к образованию дополнительных зон, однако качественно зонная структура не изменяется, так как определяется главным образом, резонансным интегралом  $\beta'$  и  $l$ . В ППК и ППФ карбазолильные и фенотиазиновые группы не сопряжены с основной цепью. В этом случае указанные группы представляют собой локализованные транспортные центры, аналогичные центрам в молекулярно-допированных системах. Транспорт по таким центрам осуществляется по поляронному механизму, при этом с увеличением  $\epsilon$ , как отмечалось выше,  $\mu$  уменьшается, а  $\Delta$  возрастает. Независимость  $\mu$  и  $\Delta$  от  $\epsilon$  в ППФ, по-видимому, может быть объяснена тем, что при увеличении  $\epsilon$  происходит переход от одного механизма транспорта к другому. При низких  $\epsilon$  (без добавок  $\alpha$ -ДНБ) транспорт дырок определяется движением носителей заряда по хромофорным заместителям, при высоких  $\epsilon$

поляронная подвижность падает, а зонная возрастает и определяющим становится зонный транспорт с многократным захватом на ловушки. Переход от одного механизма транспорта к другому не отражается в существенном изменении  $\mu$  и  $\Delta$ . Это может быть объяснено тем, что в системах с полярным механизмом транспорта и в системах с зонным механизмом транспорта значения параметров выражения (3)  $\mu_0$  и  $T_0$  близки [15, 16] (для ППК  $\mu_0 = 1.8 \times 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $T_0 = 454 \text{ К}$ , для полифениленвиниленов  $\mu_0 = 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $T_0 = 400 \text{ К}$ ).

Таким образом, в ППК и ППФ, где возможно образование узких зон из-за наличия сопряженных двойных связей в основной цепи, реализуется транспорт носителей заряда по зонному механизму. В то же время из-за наличия несопряженных с основной цепью карбазолильных и фенотиазиновых групп в боковой цепи, которые могут выступать как локализованные транспортные центры, в ППК и ППФ осуществляется транспорт носителей заряда по поляронному механизму. Независимость  $\mu$  и  $\Delta$  от  $\epsilon$  объясняется переходом от поляронного механизма к зонному с многократным захватом на ловушки. Следует также отметить, ППФ является одной из немногих полимерных систем, в котором регистрируется электронный и дырочный транспорт одновременно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biswas M., Uryin T. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1986. V. 26. N. 3. P. 249.
2. Enkelmann V., Schleier G., Wegner G., Eichele H., Schwoerer M. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 168. N. 3. P. 314.
3. Dumihuscu S., Percec V., Simionescu S.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. N. 6. P. 2893.
4. Simionescu S.I., Percec V. // Prog. Polym. Sci. 1982. V. 8. P. 133.
5. Okamoto Y., Kundu S.K. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 4250.
6. Hubert A.J., Reimlinger H. // J. Chem. Soc. C. 1968. N. 4. P. 606.
7. Dumont J.L., Chodkiewicz W., Cadot P. // Bull. Soc. Chem. Fr. 1967. V. 4. P. 1197.
8. Mott N., Davis E. // Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford; Clarendon Press. 1974. 220 p.
9. Pfister G., Scher H. // Advances in Physics. 1978. V. 27. N. 5. P. 747.
10. Marshall J.M. // Rep. Prog. Phys. 1983. V. 46. P. 1235.
11. Vannikov A.V., Kryukov A.Yu., Tyurin A.G., Zhuravleva T.S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 115. N. 1. P. K47.
12. Vannikov A.V., Kryukov A.Yu., Tyurin A.G., Zhuravleva T.S. // Mater. Sci. Forum. 1989. V. 42. N. 1. P. 29.
13. Gill W.D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N. 12. P. 5033.
14. Schein L.B., Peled A., Glatz D. // J. Appl. Phys. 1989. V. 6. N. 6. P. 686.

15. Sasakawa T., Ikeda T., Tazuke S. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. N. 11. P. 4253.
16. Kryukov A.Yu., Saidov A.Ch., Vannikov A.V. // *Thin Solid Films*. 1992. V. 209. N. 2. P. 84.
17. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bässler H. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. N. 8. P. 5447.
18. Novikov S.V., Vannikov A.V. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 182. N. 6. P. 598.
19. Stolka M., Abkovitz M.A. // *Synt. Met.* 1991. V. 41. P. 3385.
20. Borsenberger P.M., Bässler H. // *Phys. Stat. Sol.* 1992 (in press).
21. Крюков А.Ю., Саидов А.Ч., Ванников А.В., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 348.
22. Меркулов Е.И., Ванников А.В., Михайлов И.Д., Банцырев Г.И., Черкашин М.И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 381.
23. Меркулов Е.И., Ванников А.В., Михайлов И.Д. // Физика твердого тела. 1971. Т. 31. № 9. С. 2679.

## Transport of Charge Carriers in Polymers with Conjugated Double Bonds and Chromophore Substituents

**A. Ch. Saidov, A. Yu. Kryukov, A. V. Vannikov, S. Neshpurek, and J. Kmínek**

*Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii Prospekt 31, Moscow, 117071 Russia*

**Abstract** – Direct time-of-flight measurements were used to study the effects of temperature, electric field strength, and polarity of the medium on the transport of charge carriers in poly(*N*-(2-propynyl)carbazole) (PPC) and poly(*N*-(2-propynyl)phenothiazine) (PPP). In these compounds, the formation of narrow bands is possible due to conjugated double bonds in the main chain, and the transport of charge carriers proceeds via the band mechanism with the repeated trapping of carriers on the traps. At the same time, the carbazolyl and phenothiazine side-chain groups, which are not conjugated with the main chain, can act as localized transport centers to realize the polaron mechanism of charge transfer. The mobility of charge carriers and the charge transfer activation energy prove to be independent of the polarity of the medium, which is explained by the transition from the polaron transport to the band transfer with multiple trapping. PPP is found to be one of the few polymers in which both holes and electrons are mobile.