

УДК 541.64:537.3

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНО-ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 1998 г. А. П. Тютнев\*, В. С. Саенко\*, Е. Д. Пожидаев\*, Д. Н. Садовничий\*\*

\* Московский государственный институт электроники и математики  
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3/12

\*\* Федеральный центр двойных технологий "Союз"  
140056 Дзержинский Московской обл., ул. Советская, 6

Поступила в редакцию 04.11.97 г.

Принята в печать 15.01.98 г.

Исследована подвижность дырок в молекулярно-допированном полимере (поликарбонате, содержащем 30 мас. % гидразона) при комнатной температуре методами нестационарной радиационной электропроводности, времени пролета и импульсной монополярной инъекции. Показано, что при коротких временах после импульсной генерации (порядка сотен микросекунд или единиц миллисекунд) перенос дырок в исследуемой полимерной системе происходит в дисперсионном режиме (дисперсионный параметр ~0.4). Затем следует выход эффективной подвижности на плато и дисперсионный режим транспорта дырок сменяется гауссовым. Время пролета и величина установившейся подвижности сильно зависят от напряженности приложенного электрического поля. При регистрации дисперсионной ветви временного хода эффективной подвижности все три метода практически равнозначны, хотя при изучении гауссова режима транспорта следует отдать предпочтение методу времени пролета.

Молекулярно-допированные полимеры представляют собой интересную с научной точки зрения и важную для практики систему, в которой в широких пределах легко изменять весь комплекс физико-химических и электрофизических свойств путем подбора полимера и допиращей добавки, а также ее концентрации. Считается, что с точки зрения транспорта электронов или дырок основную роль играют молекулы добавки, роль же полимерной матрицы сводится в основном к фиксации той или иной пространственной решетки этих молекул [1–3]. Молекулярно-допированные полимеры – это типичная аморфная система, в которой отсутствует не только дальний (кристаллический) порядок, но, возможно, и ближний, характерный для самих полимеров и неорганических стекол.

Молекулярно-допированные полимеры – идеальный объект для изучения закономерностей прыжкового транспорта избыточных носителей заряда, так как позволяет исследовать влияние трех основных факторов на прыжковую подвижность электронов или дырок: среднего расстояния между прыжковыми центрами, напряженности внешнего электрического поля и температуры. Подобные системы являются неупорядоченными диэлектриками, и в них следует ожидать реализацию дисперсионного транспорта избыточных носителей заряда в широком временном интервале (от

микросекунд до нескольких секунд при 300 К), подобно тому как это наблюдается в большинстве полимеров. При дисперсионном транспорте средняя (эффективная) подвижность уже больше не постоянная величина, а убывает со временем после импульсной генерации по степенному закону  $t^{-1+\alpha}$ , где  $\alpha$  – дисперсионный параметр ( $0 < \alpha < 1$ ). В данном случае применение основного метода измерения подвижности носителей заряда – метода времени пролета, встречается с серьезными методическими трудностями, поскольку измеряемая подвижность (т.е. дрейфовая подвижность) начинает зависеть от отношения  $E_0/L$  ( $E_0$  – внешнее электрическое поле,  $L$  – толщина образца), хотя микроскопические параметры переноса могут и не зависеть от  $E_0$ ! Это означает, что дрейфовая подвижность уже не является характеристикой самого материала (таковой остается лишь эффективная подвижность) [4, 5].

Неучет этого обстоятельства при исследовании переноса дырок (основных носителей заряда) в поливинилкарбазоле – типичном полимерном диэлектрике, привел к накоплению несколько неожиданных и до сих пор необъяснимых результатов по полевой и температурной зависимостям дрейфовой подвижности [6–9]. Вместе с тем расширение экспериментальной базы этих исследований, в частности использование метода нестационарной

радиационной электропроводности [10], позволило успешно преодолеть ограничения метода времени пролета, связанные с дисперсионным режимом транспорта дырок в поливинилкарбазоле, получить физически содержательные результаты и дать им корректное объяснение [11, 12].

Интересно отметить, что если измерения подвижности выполняются в условиях постоянства эффективной подвижности (это достигается как повышением температуры, так и увеличением времени наблюдения), то оба метода дают соглашающиеся результаты [13, 14].

Для изучения транспорта носителей заряда в молекулярно-допированных полимерах с успехом применяется метод времени пролета, но ожидаемого дисперсионного характера переноса избыточных носителей заряда в них (в основном дырок) практически не наблюдается (типичная форма переходного тока приведена на рис. 1). Исходя из этой формы (наличие ярко выраженной "полочки", иногда слегка нарастающей) и слабой (иногда вообще отсутствующей) зависимости подвижности от толщины образца сделан вывод о реализации в молекулярно-допированных полимерах гауссова (нормального) транспорта. Но молекулярно-допированные полимеры – это типичная неупорядоченная система, содержащая большое количество ловушек различной глубины, и в течение некоторого времени (пусть и весьма короткого) в ней обязан наблюдаваться дисперсионный режим транспорта носителей заряда, как это имеет место в полимерах. К сожалению, во всех работах, цитируемых в обзорах [1–3], анализ начального временного участка на кривой переходного тока отсутствует, поэтому момент перехода от дисперсионного транспорта к нормальному не фиксируется. Тем самым доказательность утверждения о наблюдении именно гауссова транспорта в значительной степени уменьшается.

Более того, согласно результатам наших исследований молекулярно-допированных полимеров методом нестационарной радиационной электропроводности (молекулярно-допированные ПММА и ПВХ) в них реализуется дисперсионный транспорт в широком временном интервале (от 100 мкс до ~10 мс), типичном для метода времени пролета [14]. К сожалению, использование последнего в этом случае оказалось невозможным в связи с очень высокой темновой электропроводностью допированных полимеров.

Цель настоящей работы – всестороннее исследование закономерностей транспорта носителей заряда в типичном молекулярно-допированном полимере с привлечением методов нестационарной радиационной электропроводности, времени пролета и его модификаций, так называемого метода импульсной монополярной инъекции [14, 15], в ко-

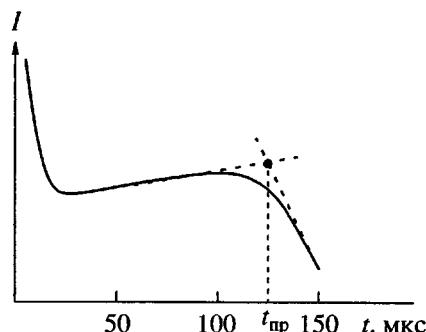


Рис. 1. Общий вид кривой переходного тока в молекулярно-допированном полимере по результатам метода времени пролета [1–3]. Типичные характеристики эксперимента: толщина образца 5–20 мкм, напряженность приложенного электрического поля  $(1–5) \times 10^7$  В/м, концентрация добавок 1–30 мас. %, температура 250–350 К. Измерения проведены в токовом режиме регистрации в однородном электрическом поле. Процедура определения времени пролета показана на рисунке штриховыми прямыми.

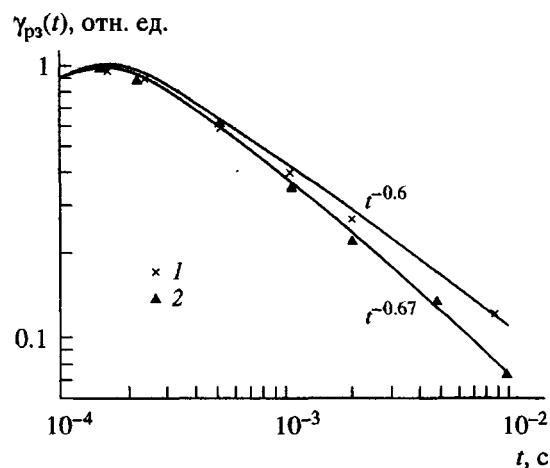
тором специально изучается начальная (допролетная) ветвь кривой переходного тока (путем применения достаточно толстых образцов полимера), дающая прямую информацию об эффективной подвижности.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методические особенности измерения дрейфовой подвижности методом времени пролета и определение временного хода эффективной подвижности методом нестационарной радиационной электропроводности или импульсной монополярной инъекции подробно описаны в литературе [3, 6, 14, 15]. В нашем случае все три методики реализованы на базе электронного ускорителя ЭЛА-50 с регулируемыми энергией электронов (3–65 кэВ), током пучка (<3 мА) и длительностью импульса (от 10 мкс до нескольких секунд). При необходимости все измерения могли быть выполнены даже на одном и том же образце полимера.

Дозиметрию пучка электронов осуществляли с помощью цилиндра Фарадея. Точность дозиметрии  $\pm 15\%$ . Исследования проводили в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па при комнатной температуре.

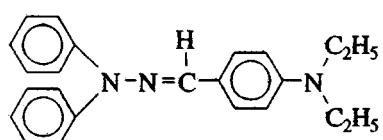
Измерения по всем трем методикам осуществляли в токовом режиме (постоянная времени измерения много меньше времени наблюдения). В случае метода нестационарной радиационной электропроводности использовали малосигнальный режим облучения, позволивший полностью исключить влияние рекомбинации на кривую переходного тока (доза за импульс 0.2–2.0 Гр).



**Рис. 2.** Кривая релаксации задержанной составляющей нестационарной радиационной электропроводности исследуемого молекулярно-допированного полимера. Длительность импульса излучения 150 мкс. Мощность дозы  $2.1 \times 10^4$  Гр/с (доза за импульс 3.1 Гр). Напряженность электрического поля  $1.7 \times 10^7$  (1) и  $2.5 \times 10^7$  В/м (2). Обе кривые нормированы на значение  $\gamma_{p_3}(0)$  в конце импульса излучения. Толщина образца 30 (1) и 18 мкм (2). Время пролета 0.16 (1) и 0.026 с (2).

Регистрацию сигналов методами времени пролета и импульсной монополярной инжекции выполняли как правило в режиме токов, не ограниченных пространственным зарядом (поверхностная плотность избыточного инжектированного заряда не превышала одной сотой от плотности заряда на электродах образца). При увеличении тока пучка в 10 раз от 10 мА (длительность импульса 5 кэВ электронов составила 10 мкс) сигнал возрастает ровно в 10 раз. Даже при последующем увеличении тока еще на порядок сигнал увеличивался в 5 раз, но при этом резко возросла роль поляризационных (и(или) дозовых) эффектов.

Для проведения исследований выбран типичный молекулярно-допированный полимер ПК, содержащий 30 мас. % гидразона следующего химического состава ( $M = 343$ ):



Подобный молекулярно-допированный полимер широко исследовали ранее [1, 16–20]. В отличие от чистого ПК дopedированный полимер имел желтоватую окраску и несколько увеличенную темновую электропроводность ( $\sim 10^{-13}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> в вакууме).

Образцы представляли собой диски диаметром 40 мм с напыленными на обе его стороны электродами (Al, Ag) диаметром 23 мм. Толщина образцов изменялась от ~8 до 40 мкм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как и следовало ожидать, в рассматриваемом молекулярно-допированном полимере подвижны только дырки. Поэтому вся дальнейшая информация относится только к их подвижности.

Метод нестационарной радиационной электропроводности показывает, что в отклике молекулярно-допированного полимера доминирует задержанная составляющая радиационной электропроводности, причем при длительности импульса 300 мкс ее приведенное к единице мощности дозы значение в конце импульса  $K_p(0) = 2.5 \times 10^{-14}$  Ф/(м Гр) (электрическое поле  $E_0 = 2.2 \times 10^7$  В/м) довольно мало (в ПС оно в 1.5, а в поливинилкарбазоле – в 20 раз больше [10, 14]). Измеряемая нестационарная радиационная электропроводность практически полностью обусловлена молекулами допанта (для полимерной матрицы  $K_p(0) \sim 1.5 \times 10^{-16}$  Ф/(м Гр) в тех же условиях). Спад задержанной составляющей радиационной электропроводности  $i_{p_3}$  хорошо описывается степенным законом  $t^{-0.6}$  ( $0.2 \text{ мс} \leq t \leq 10 \text{ мс}$ ). Как известно, эта форма спада указывает на реализацию в изучаемой системе дисперсионного транспорта. Значение дисперсионного параметра  $\alpha$  в нашем случае близко к 0.4. В сильных полях и тонких образцах спад ускоряется и  $\alpha$  снижается до ~0.33 (рис. 2).

Обращает на себя внимание сильная нелинейность вольтамперной характеристики нестационарной радиационной электропроводности. Как в области коротких (~100 мкс), так и длинных (~100 мс) времен ток пропорционален напряженности электрического поля в степени 2.3 ( $i_{p_3} \propto E_0^{2.3}$ ), что в общем нетипично для онзагеровской зависимости выхода свободных зарядов от электрического поля [10]. Вероятно, в данном случае мы имеем дело с влиянием электрического поля на подвижность (либо непосредственно на эффективную подвижность, либо косвенно через эффекты пролета).

Наиболее интересные результаты получены методом времени пролета. Как оказалось, спад тока на начальном участке переходного процесса хорошо описывается тем же самым степенным законом, что и в случае метода нестационарной радиационной электропроводности (рис. 3). Однако в отличие от большинства собственно полимеров (ПС, ПЭТФ, полипиромеллитимид, ПЭ, ПГФЭ [14]), где этот участок является очень протяженным (>1 с при 300 К), в изучаемой системе он достаточно короток, а в зависимости от

толщины образца и электрического поля легко наблюдается момент пролета. Его определение в значительной степени облегчается образованием полочки на кривой переходного тока (рис. 3, 4).

Основной вопрос в отношении природы полочки состоит в том, чтобы понять, является ли она косвенным следствием пролета дырок в дисперсионном режиме транспорта или она обусловлена переходом от дисперсионного к нормальному (гауссову) транспорту под влиянием приложенного электрического поля и последующим пролетом образца в условиях постоянства эффективной подвижности дырок?

Как известно, в литературе общепринята вторая точка зрения, основанная на форме переходного процесса и слабой зависимости дрейфовой подвижности от толщины образца. Следующие факты, полученные в настоящей работе, еще больше утверждают нас в правильности подобной интерпретации.

Согласно рис. 3, существует устойчивая корреляция между значением напряженности электрического поля  $E_0$  и временем смены режима транспорта  $t^*$  (таблица).

По нашему мнению, это наблюдение является решающим дополнительным аргументом в пользу предлагаемой интерпретации. В некотором смысле электрическое поле действует подобно температуре. Ранее аналогичное явление наблюдали в ПЭ и ПС с повышением температуры, когда также имел место переход от дисперсионного режима транспорта к гауссову [14].

По величине  $\tilde{\mu}$  можно восстановить и абсолютные значения эффективной подвижности на этапе дисперсионного режима транспорта, а затем сравнить их с аналогичными данными, полученными из анализа кривых спада нестационарной радиационной электропроводности (рис. 2) подобно тому, как это сделано нами ранее [14]. Для определенности выберем момент времени  $t = 10$  мс. Из рис. 3 следует, что в этот момент времени  $\mu_{\text{эф}} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$  (анализируется дисперсионный режим транспорта). Согласно рис. 2,  $\gamma_{\text{рз}}(10 \text{ мс}) = 3.1 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  для импульса излучения длительного 0.15 мс с мощностью дозы  $2.1 \times 10^4 \text{ Гр/с}$  ( $E_0 = 1.8 \times 10^7 \text{ В/м}$ ). Доза за импульс 3.1 Гр. При времени наблюдения 10 мс этот импульс можно рассматривать как бесконечно короткий. Тогда в отсутствие рекомбинации  $\gamma_{\text{рз}} = g_0 \mu_{\text{эф}} e$ , где  $g_0$  – скорость объемной генерации свободных дырок,  $t_0$  – время облучения и  $e$  – заряд электрона. Радиационно-химический выход свободных зарядов в молекулярно-допированном полимере (как и в полимерах) составляет 0.3 на 100 эВ (выход ионных пар  $\sim 3/100$  эВ и вероятность избежать начальной рекомбинации в электрическом поле

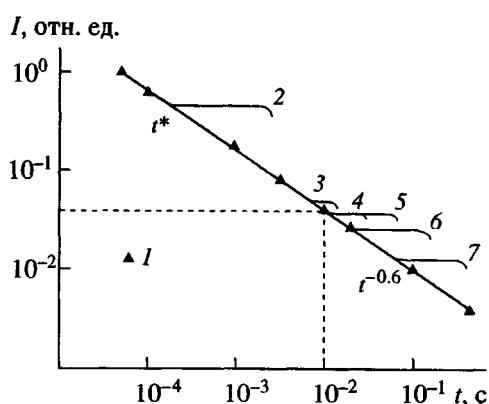


Рис. 3. Кривая спада переходного тока в исследуемом молекулярно-допированном полимере толщиной 40 мкм в электрическом поле  $5 \times 10^6 \text{ В/м}$  (1). Данные метода времени пролета: 2 –  $L = 8 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 5 \times 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\tilde{\mu} = 8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ; 3 –  $L = 8 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 2.5 \times 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\tilde{\mu} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ; 4 –  $L = 18 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 2.7 \times 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\tilde{\mu} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ; 5 –  $L = 30 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 2.7 \times 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\tilde{\mu} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ; 6 –  $L = 18 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 1.7 \times 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\tilde{\mu} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$ ; 7 –  $L = 18 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 1.0 \times 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\tilde{\mu} = 0.5 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$ . Кривые 2–7 построены по моменту времени  $t^*$  (выхода их на стационарное значение и резкого отхода от универсальной кривой 1).

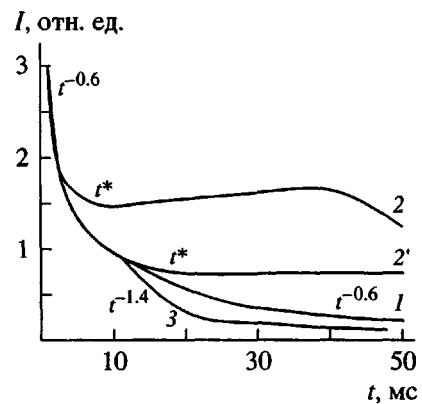


Рис. 4. Переходной процесс в исследованном молекулярно-допированном полимере. Все кривые представлены в линейном масштабе. 1 – универсальная кривая спада тока  $i_{\text{рз}} \propto t^{-0.6}$ ; 2, 2' – реальные кривые переходного процесса в исследованном полимере  $L = 30 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 2.7 \times 10^7$  (2) и  $\sim 1.7 \times 10^7 \text{ В/м}$  (2'); 3 – переходной процесс в случае пролета в дисперсионном режиме транспорта ( $t_{\text{пр}} = 10 \text{ мс}$ ), как в работе [23].

$2.0 \times 10^7 \text{ В/м}$  равна  $\sim 0.1$  [21, 22]. Используя полученные значения, найдем  $\mu_{\text{эф}} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В с})$  при  $t = 10 \text{ мс}$ . Учитывая приближенный характер

Влияние напряженности электрического поля на момент перехода от дисперсионного транспорта к гауссову

$E_0$ , В/м	Время смены транспорта $t^*$ , мс	Эффективная подвижность на стационарном участке $\bar{\mu} \times 10^{11}$ , м <sup>2</sup> (В с)
17	20	1.1
25	10	2.8
50	0.25	8.0

Примечание. Определение  $t^*$  и  $\bar{\mu}$  выполнено с точностью до коэффициента 1.5. Принятая нами процедура определения времени выхода эффективной подвижности на стационарное значение приведена на рис. 3.

сделанной оценки, совпадение можно считать удовлетворительным.

Таким образом, в исследованном молекулярно-допированном полимере легко достигается стационарное значение подвижности, которое подвержено сильному влиянию электрического поля (таблица, рис. 3). Детальный вид этой зависимости нами не исследовался.

Теперь уместно обсудить вопрос о полевой зависимости эффективной подвижности на дисперсионном участке. Здесь возможно два подхода. Согласно первому, из них можно сравнивать  $\mu_{\text{эфф}}(t)$  при  $t < t^*$  для двух значений электрического поля, используя величины  $\bar{\mu}$  для определения значений  $\mu_{\text{эфф}}$  в рассматриваемый момент времени. Если бы эта зависимость отсутствовала, то при увеличении электрического поля, приводящего к двукратному росту  $\bar{\mu}$ , следовало бы ожидать сокращения  $t^*$  в  $2^{(0.6)^{-1}} \sim 3.2$  раза. Анализ рис. 3 показывает, что, хотя значения  $\bar{\mu}$  для кривых 2 и 7 различаются в 16 раз, соответствующие моменты времени  $t^*$  разнятся в 163 раза вместо ожидаемых 100 раз. Аналогично, при изменении электрического поля от  $2 \times 10^7$  до  $3 \times 10^7$  В/м ( $L = 40$  мкм)  $\bar{\mu}$  увеличивалась в ~2 раза, а  $t^*$  сократилось в ~4.5 раза. Эти данные свидетельствуют о не очень сильном влиянии электрического поля на дисперсионную эффективную подвижность.

Однако исследование методом нестационарной радиационной электропроводности, выполненное при относительно коротких временах облучения (150 мкс), значительно меньших, чем типичные времена пролета ( $t_{\text{пр}} \approx 1$  мс), обнаруживает существенную нелинейность задержанной составляющей нестационарной радиационной электропроводности, когда  $i_{\text{пр}} \propto E_0^{2.3}$  при  $E_0 \sim 2 \times 10^7$  В/м. Учитывая, что радиационно-химический выход свободных зарядов в исследованном молекулярно-допированном полимере также

зависит от поля (в этой области пропорционально  $E_0^{0.7}$  [14]), найдем  $\mu_{\text{эфф}} \propto E_0^{0.6}$ . Возникает естественное сомнение, а не является ли эта зависимость кажущейся и обусловленной чисто пролетными эффектами? Ведь при объемном возбуждении всегда найдутся слои образца, достаточно близкие к электроду (тянущему дырки, т.е. катоду), для которых в условиях эксперимента реализуется пролет носителей заряда с сильной полевой зависимостью  $\bar{\mu}$ . В целом следует признать, что вопрос о возможном характере полевой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  при  $t < t^*$  остается открытым.

Метод времени пролета позволяет оценить эффективность экстракции дырок из слоя возбуждения. В типичном эксперименте (толщина образцов 8 мкм, электрическое поле  $5 \times 10^7$  В/м) при воздействии импульса (10 мкс) электронов с энергией 5 кэВ (ток пучка ~1.2 А/м<sup>2</sup>) измеренный сигнал составил  $5 \times 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>. Зная подвижность  $\bar{\mu}$ , сразу рассчитаем поверхностную плотность дрейфующего заряда (~ $10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>). Отсюда исходная эффективность экстракции дырок  $f = 0.05$  (принято, что энергия образования пары электрон-дырка равна 30 эВ). При снижении поля до  $2.1 \times 10^7$  В/м она падает до значения ~0.01. Обе полученные оценки хорошо согласуются с приведенными в литературе для ПЭ и поливинилкарбазола [14].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расширение экспериментальной базы при исследовании переноса избыточных носителей заряда в молекулярно-допированном полимере, в частности привлечение метода нестационарной радиационной электропроводности, позволило в значительной мере углубить наше понимание этого сложного явления, подобно тому как в 70-е годы это произошло при изучении фотопроводящего полимера поливинилкарбазола [21, 22] (см. также работы [14, 15]). Интересно отметить, что полученное ними значение дисперсионного параметра  $\alpha$ , равное ~0.4, близко к его значению для напыленных пленок чистого гидразона (0.35) [23], измеренного в условиях дисперсионного режима транспорта дырок. Вполне вероятно, что ввиду крайне малой толщины пленок (~3 мкм) и значительной подвижности (~ $5 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/(В с)) пролет дырок заканчивался уже на этапе дисперсионной ветви переходного тока, как это показано на рис. 4 (кривая 3). Удлинение времени пролета при дипировании ПК гидразоном (толщина пленок ~20 мкм) позволило наблюдать пролет уже в условиях завершенного перехода к гауссовому транспорту с образованием ярко выраженной полочки на кривой переходного тока (полная аналогия с нашими

результатами). К сожалению, и в работе [23] отсутствует анализ начального (дисперсионного) участка, предшествующему гауссовому режиму переноса дырок в молекулярно-допированном полимере.

Существующие теории прыжковой проводимости избыточных носителей заряда предсказывают существование сильных полевых эффектов для стационарной прыжковой подвижности [24–28]. В связи с этим наблюдение в настоящей работе сильной полевой нелинейности именно стационарной подвижности  $\bar{\mu}$ , по крайней мере качественно, не противоречит существующим теоретическим представлениям в данной области. Вопрос о характере полевой зависимости подвижности на этапе дисперсионного режима транспорта остается открытым.

Для большинства полимеров в нормальных условиях (ПЭ, ПТФЭ, ПП, ПММА, ПВХ, полиоксациазол, ПС, ПЭТФ и др.) зависимость  $\mu_{\text{эф}}(t)$  от напряженности электрического поля практически отсутствует ( $E_0 \leq 5 \times 10^7$  В/м), хотя в поливинилкарбазоле и полинафтоиленбензимидазоле ситуация гораздо менее определенная [13, 14] и близка к той, с которой мы столкнулись в настоящей работе.

Нами получено хорошее согласие по виду универсальной кривой спада эффективной подвижности  $\mu_{\text{эф}}(t)$  на участке дисперсионного транспорта двумя существенно различными методами, использующими приповерхностную (метод времени пролета) и объемную (нестационарная радиационная электропроводность) генерацию носителей заряда, подобно тому, как это сделал Hughes применительно к поливинилкарбазолу еще в 70-е годы [21, 22]. Обсудим теперь вопрос об их эквивалентности.

В первом методе исследуются движение пакета дырок по объему невозмущенного образца путем их переноса по соседним молекулам допанта. Во втором, получается весь объем образца, но при дозе 1 Гр среднее расстояние между свободными (т.е. избежавшими начальной рекомбинации) дырками составит  $\sim 2.5 \times 10^{-3}$  см. Среднее расстояние между молекулами допанта (при принятой степени легирования 30 мас. %) окажется несравненно меньшим ( $\sim 2.5 \times 10^{-7}$  см). При радиационном воздействии (метод нестационарной радиационной электропроводности) первоначально большая часть актов ионизации локализуется на молекулах полимерной матрицы (3 мономерных звена ПК в среднем на каждую молекулу гидразона). Но уже спустя очень короткое время (по-видимому,  $\ll 1$  мкс) положительный заряд с макроионов переходит на одну из ближайших молекул гидразона, потенциал ионизации которого на несколько электроновольт ниже. В принципе, эффективность процесса передачи заряда может

оказаться и меньше единицы, но в нашем случае, как это ясно из хорошего совпадения значений эффективной подвижности при определении ее двумя методами (методом времени пролета и нестационарной радиационной электропроводности) она близка к единице.

Оба метода имеют ограничения со стороны как коротких, так и длинных времен. Интервал регистрации  $\mu_{\text{эф}}$  в дисперсионном режиме транспорта ограничивается, во-первых, характерным временем окончания начальной (парной и трековой) рекомбинации (метод нестационарной радиационной электропроводности) или выходом основных носителей заряда из слоя возбуждения (генерационного слоя) в объем образца (метод времени пролета), а также, естественно, постоянной времени измерения. В настоящей серии экспериментов это время оказалось порядка 20 мкс и связано целиком с аппаратурными ограничениями. Со стороны больших времен получение искомой информации осложняется влиянием рекомбинации и(или) эффектами пролета (нестационарная радиационная электропроводность) и только эффектами пролета в случае метода импульсной монополярной инжекции. Нам удалось продлить этот интервал до  $\sim 0.4$  с путем применения достаточно толстых образцов ( $\sim 40$  мкм) и умеренно больших значений  $E_0$ . Таким образом, на этапе исследования эффективной подвижности в дисперсионном режиме транспорта для области времен, далеких от времени пролета (короче его по крайней мере на 2 порядка) оба метода дают в некотором смысле эквивалентные результаты.

Однако ситуация осложняется, когда изучается нестационарная радиационная электропроводность в условиях ярко выраженного (по результатам метода времени пролета) пролета носителей заряда всей толщины образца. В такой ситуации предпочтение должно быть отдано методу времени пролета, поскольку он позволяет естественным образом разделить переходной процесс на нестационарную (дисперсионную) ветвь и установленный режим (гауссов транспорт) и раздельно исследовать свойства подвижности в обоих режимах. Метод нестационарной радиационной электропроводности, к сожалению, дает картину, усредненную по обеим ветвям переходного процесса. Интерпретация полученных этим методом данных, например, по полевой зависимости задержанной составляющей радиационной электропроводности в таких условиях, требует проведения предварительного теоретического анализа.

Авторы выражают глубокую признательность А.В. Ванникову за проявленный интерес к работе, а также В.А. Колесникову и А.Р. Тамееву

за изготовление образцов молекулярно-допированного полимера, которые были использованы в работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schein L.B. // Phil. Mag. B. 1992. V. 65. № 4. P. 795.
2. Abkowitz M.A. // Phil. Mag. B. 1992. V. 65. № 4. P. 817.
3. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
4. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
5. Arkhipov V.I., Iovu M.S., Rudenko A.I., Shutov S.D. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 54. № 12. P. 67.
6. Gill W.D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
7. Penwell R.C., Ganguly B.N., Smith T.W. // Macromol. Rev. 1978. V. 13. P. 63.
8. Bos F.C., Guion T., Burland D.M. / Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12633.
9. Hepburn A.R. // Phil. Mag. B. 1995. V. 72. № 1. P. 19.
10. Tyutnev A.P., Dubenskov P.I., Saenko V.S., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi. A. 1984. V. 84. № 2. P. 585.
11. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
12. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 876.
13. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 8/9. С. 54.
14. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
15. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров М.: Энергоатомиздат, 1985.
16. Nomura S., Nishimura K., Shirota // Thin Solid Films. 1996. V. 273. № 1. P. 27.
17. Mack J.X., Schein L.B., Peled A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 11. P. 7500.
18. Schein L.B., Rosenberg A., Rice S.L. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 12. P. 4287.
19. Schein L.B., Mack J.X. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 149. № 1. P. 109.
20. Колесников В.А., Козлов А.А., Кошелева О.К., Тамеев А.Р., Ванников А.В. // Тез. докл. 17 Науч.-техн. конф. "Высокоскоростная фотография и фотоника". М.: Всесоюзный научно-исследовательский ин-т оптико-физических исследований, 1995. С. 15.
21. Hughes R.C. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1971. V. 18. № 6. P. 281.
22. Hughes R.C. // II Int. Conf. on Electrophotography / Ed. by White D.R. Washington D.C., 1974. P. 147.
23. Mori T., Sugimura E., Mizutani T. // J. Phys., Appl. Phys. 1993. V. 26. № 2. P. 452.
24. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bässler H. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 5. P. 5447.
25. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
26. Arkhipov V.I., Bässler H. // Phil. Mag. B. 1994. V. 69. № 4. P. 241.
27. Плюхин А.В. Дис. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1993.
28. Плюхин А.В. // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 28. № 9. С. 1656.

### Methodological Problems of Determining the Mobility of Excess Charge Carriers in Molecularly Doped Polymers

A. P. Tyutnev\*, V. S. Saenko\*, E. D. Pozhidaev\*, and D. N. Sadovnichii\*\*

\* Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,  
Trekhsvyatitel'skii per. 3/12, Dzerzhinsk, Moscow oblast, 140056 Russia

\*\* SOYUZ Federal Center of Double-Purpose Technologies,  
ul. Sovetskaya 6, Dzerzhinsk, Moscow oblast, 140056 Russia

**Abstract**—The room-temperature mobility of holes in a molecularly doped polymer (polycarbonate containing 30 wt % of hydrazone) was studied by methods of nonstationary radiation-induced electric conductivity, time-of-flight measurements, and pulsed monopolar carrier injection. It was established that the hole transport in the polymer system studied during short periods of time (hundreds of microseconds or a few milliseconds) after the pulsed generation of carriers occurs in a dispersion regime (with a dispersion parameter of ~0.4). Then the effective mobility attains a plateau, and the transport regime changes from dispersion to Gaussian. The time-of-flight and stationary mobility values are strongly dependent on the strength of applied electric field. All three methods are virtually equally informative in studying the dispersion branch of the time variation of the effective mobility, while the Gaussian transport regime is more conveniently studied by the time-of-flight technique.