

УДК 541.64:539.199:537.3

## ПЕРЕНОС ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИСТИРОЛЕ И ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛЕ И РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ЭТОМ ЯВЛЕНИИ<sup>1</sup>

© 1999 г. П. А. Павлов, А. П. Тютнев, Е. Д. Пожидаев, В. С. Саенко

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

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

Принята в печать 19.11.98 г.

Проведен анализ существующих экспериментальных данных по переносу носителей заряда в ПС и поливинилкарбазоле. Установлен характер временного хода кривой эффективной подвижности дырок во всем временном интервале (от долей наносекунды до десятков секунд) при 300 К. Показано, что эффективный частотный фактор просто совпадает с частотой заторможенного вращения фенильных групп в ПС и карбазольных групп в поливинилкарбазоле. Установлено, что это единственный канал, по которому осуществляется модуляция прыжковых электронных переходов молекулярными движениями в рассмотренных полимерах.

ПС и поливинилкарбазол относятся к типичным слабополярным полимерам винилового ряда. Наличие боковых ароматических групп в элементарном звене полимера определяет в значительной мере всю совокупность их фотоэлектрических свойств [1]. Однако, если поливинилкарбазол (потенциал ионизации ~4.6 эВ) является типичным фотопроводником, то ПС (потенциал ионизации >7 эВ) слабо чувствителен к свету.

По этой причине перенос носителей заряда в поливинилкарбазоле изучен и раньше и в существенно большем объеме. ПС стал объектом исследований значительно позже с появлением метода нестационарной радиационной электропроводности и модификации времяпролетной методики, основанной на использовании импульсного электронного (3–5 кэВ) излучения вместо лазера [2].

Молекулярные движения в обоих полимерах хорошо изучены [3, 4], и на их примере представляется удобным обсудить наше понимание роли молекулярной динамики в процессах переноса избыточных носителей заряда в полимерах.

### ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что основными носителями заряда в обоих полимерах являются дырки. В нормальных условиях транспорт дырок носит ярко выраженный дисперсионный характер, хотя значения дис-

персионного параметра  $\alpha$  несколько отличаются: 0.2 в ПС и ~0.5 в поливинилкарбазоле [2, 5]. При временах наблюдения  $t \geq 1$  мкс доминирует вклад свободных зарядов, избежавших начальной рекомбинации в парах или треках. Вероятность разделения (диссоциации) ионных пар хорошо описывается теорией Онзагера (в поливинилкарбазоле это продемонстрировано экспериментально еще в работах Hughes [6, 7]).

Основной характеристикой транспортных свойств избыточных носителей заряда в неупорядоченных средах вообще и полимерах в частности является эффективная подвижность  $\mu_{\text{эфф}}(t)$ , явно зависящая от времени [2, 8]. Точное поведение эффективной подвижности в области коротких времен после генерации носителей заряда (<10 нс) неизвестно, но результаты изучения нестационарной радиационной электропроводности этих полимеров при длительности импульсов излучения 8 и 40 нс не противоречат гипотезе о существовании в них зоны переноса (аналог зоны проводимости). Дырка, находясь в этой зоне, имеет микроскопическую подвижность  $\mu_0$  и время жизни  $\tau_0$ . Экспериментально определяется только их произведение  $\mu_0\tau_0$ , т.е. сдвиг термализованных дырок в единичном электрическом поле за время жизни их в зоне до очередного захвата на ловушки. Эта величина равна  $10^{-15}$  м<sup>2</sup>/В с в ПС и  $2.0 \times 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/В с в поливинилкарбазоле (здесь и далее  $T \sim 300$  К). Поскольку  $\tau_0 \leq 1$  нс, величина  $\mu_0$  не ниже  $10^{-6}$  м<sup>2</sup>/В с. При построении рис. 1 принято, что  $\mu_0 = 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/В с в обоих полимерах.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33432а).

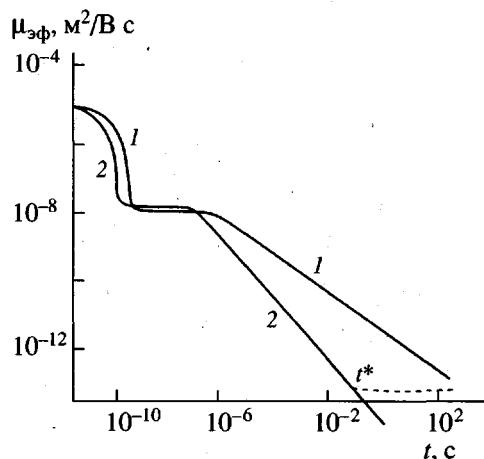


Рис. 1. Зависимость эффективной подвижности от времени для поливинилкарбазола (1) и ПС (2). Штриховой линией показан выход кривой  $\mu_{\text{эфф}}(t)$  на стационарное значение при  $t \sim t^*$ .

При  $t \geq 10\tau_0$ , кривая  $\mu_{\text{эфф}}(t)$  выходит на плато, когда  $\mu_{\text{эфф}} = \mu_i$ , где  $\mu_i$  – начальная эффективная подвижность. Величина  $\mu_i$  и протяженность плато ( $\sim v_0^{-1}$ , где  $v_0$  – эффективный частотный фактор) хорошо известны из эксперимента [2]. В ПС  $\mu_i \approx 8.3 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{В с}$  и  $v_0 = 5 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$  (радиационно-химический выход свободных дырок принят равным  $1.6/100$  эВ поглощенной энергии в электрическом поле  $1.6 \times 10^8 \text{ В/м}$ ). В поливинилкарбазоле  $\mu_i \approx 7.6 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{В с}$  и  $v_0 \approx 10^7 \text{ с}^{-1}$ .

Как видно из рис. 1, при  $t \geq v_0^{-1}$  начинается область дисперсионного транспорта дырок, когда  $\mu_{\text{эфф}} \propto t^{-1+\alpha}$ .

В ПС этот закон спада эффективной подвижности простирается по крайней мере до 1 с. В поливинилкарбазоле картина поведения несколько сложнее, так как в сильных электрических полях может наблюдаться выход эффективной подвижности на стационарное значение (т.е. реализуется переход от дисперсионного режима транспорта к гауссовому) подобно тому, как это происходит в молекулярно-допированных полимерах [9]. Однако в отличие от этих полимеров существование такого перехода в поливинилкарбазоле при 300 К и сильное влияние на него электрического поля являются предметом оживленной дискуссии.

В качестве контрольных (калибровочных) точек на кривой  $\mu_{\text{эфф}}(t)$  в указанной области выбран момент времени  $t = 1 \text{ мс}$  (ПС) и  $1 \text{ с}$  (поливинилкарбазол) и данные по нестационарной радиационной электропроводности, заимствованные из работ [10, 11]. Для электрического поля  $10^7 \text{ В/м}$  радиационно-химический выход свободных дырок

принят равным  $0.3/100$  эВ поглощенной энергии как в поливинилкарбазоле, так и в ПС. Получено, что  $\mu_{\text{эфф}} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{В с}$  при  $t = 1 \text{ с}$  (поливинилкарбазол) и  $1.3 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{В с}$  при  $1 \text{ мс}$  в ПС. Таким образом, мы приходим к виду кривых  $\mu_{\text{эфф}}(t)$ , которые представлены на рис. 1.

Температурная зависимость нестационарной радиационной электропроводности для обоих полимеров хорошо изучена только применительно к дисперсионному участку, хотя при повышенных температурах (в ПС  $\geq 360 \text{ К}$ ) легко реализуется переход к нормальному (гауссовому) транспорту. Однако данные, относящиеся к этой последней области, крайне ограничены (ПС) и несколько противоречивы (поливинилкарбазол).

Показано, что существует очень тесная корреляция между эффективным частотным фактором  $v_0$  и заторможенным вращением молекулярных групп, выступающих в качестве прыжковых центров [12]. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Согласно экспериментальным результатам [2, 12], энергия активации частотного фактора  $U_v$  в ПС составляет  $\sim 0.35$  эВ, а в поливинилкарбазоле –  $0.37$  эВ. Приведенные выше значения  $U_v$  как нельзя более близки к соответствующим величинам для заторможенного вращения фенильных групп в ПС и карбазольных групп в поливинилкарбазоле [3, 4]. Для поливинилкарбазола наблюдается хорошее совпадение и самих абсолютных значений частот (при  $300 \text{ К}$  частота заторможенных вращений  $\sim 3 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ ). В ПС  $v_0$  оказывается заметно выше частоты молекулярного вращения, но, по нашему мнению, это происходит от несколько заниженного значения предэкспонента ( $\sim 2 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ ), сообщенного в литературе [3]. И действительно, в работе [13] показано, что частота заторможенного вращения фенильных групп в ПС при  $293 \text{ К}$   $\sim 3 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$  (энергия активации 0.35 эВ).

## АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зная временной ход эффективной подвижности, можно рассчитать среднее смещение  $l$  пакета носителей заряда во внешнем электрическом поле  $E_0$

$$l = E_0 \int_0^t \mu_{\text{эфф}}(t') dt' \quad (1)$$

Такой расчет легко выполняется аналитически, если принять, что временную зависимость

$\mu_{\text{эф}}(t)$  можно аппроксимировать следующим образом:

$$\mu_{\text{эф}} = \begin{cases} \mu_0, & 0 < t \leq \tau_0 \\ \mu_i, & \tau_0 < t \leq v_0^{-1} \\ \mu_i(v_0 t)^{-1+\alpha}, & t > v_0^{-1} \end{cases}$$

$$\text{и } \mu_i \approx \frac{\alpha}{(1+\alpha)} \mu_0 v_0 \tau_0 [8].$$

При  $t \gg v_0^{-1} \gg \tau_0$  (т.е. на этапе дисперсионного режима транспорта дырок) получим для полного смещения  $l_\alpha(t)$

$$l_\alpha \approx 1.5 l_0 + \frac{l_0}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)} [(v_0 t)^\alpha - 1], \quad (2)$$

где  $l_0 = \mu_0 \tau_0 E_0$  и  $\Gamma(x)$  –  $\gamma$ -функция.

Поскольку  $\mu_0 \tau_0 \sim 10^{-15} \text{ м}^2/\text{В}$ , даже в электрическом поле  $10^8 \text{ В/м}$   $l_0 = 0.1 \text{ мкм}$ , что существенно меньше типичной толщины пленок полимеров ( $3\text{--}100 \text{ мкм}$ ). Поэтому пролет образца полимера дырками реализуется уже в дисперсионном режиме транспорта и  $t_{\text{пр}} \gg v_0^{-1}$ . В данном случае время пролета определяется из условия

$$l_\alpha(t_{\text{пр}}) = L, \quad (3)$$

где  $L$  – толщина образца, и регистрируется по характерному излому на кривой переходного тока в координатах  $\lg j(t) - \lg t$ .

Отсюда сразу получается хорошо известное выражение для дрейфовой подвижности  $\mu_{\text{др}}$  [2].

$$\mu_{\text{др}} \sim \mu_0 v_0 \tau_0 \left( \frac{l_0}{L} \right)^{1/\alpha-1} \quad (4)$$

Даже при  $E_0 = 10^8 \text{ В/м}$  и  $t = 10 \text{ с}$  в ПС  $l_\alpha \sim 5.5 \text{ мкм}$ , хотя в поливинилкарбазоле  $l_\alpha$  составит не меньше 1000 мкм! Отсюда понятно, почему в пленках данного полимера легко осуществляются условия для полного сбора генерированного заряда уже за доли секунды, как было продемонстрировано Hughes еще в 70-е годы [6]. По этой же причине в нем легко наблюдается пролет дырок в дисперсионном режиме транспорта со всеми характерными его проявлениями: свойством универсальности кривой тока при ее представлении в координатах  $\lg j / j_{\text{пр}} - \lg t / t_{\text{пр}}$ , переходом от закона спада  $t^{-1+\alpha}$  к закону спада  $t^{-1-\alpha}$  при  $t \gg t_{\text{пр}}$  и зависимости  $t_{\text{пр}}$  от  $L$  в степени  $(1/\alpha)$  [14].

В случае выхода  $\mu_{\text{эф}}$  на стационарное значение  $\tilde{\mu}$  при  $t \approx t^*$  (рис. 1), условие пролета несколько изменится

$$L = l_\alpha(t^*) + \tilde{\mu} \times (t_{\text{пр}} - t^*) \quad (5)$$

В литературе [9] часто пренебрегают наличием первого слагаемого в формуле (5) и определяют  $\tilde{\mu}$  по соотношению  $\tilde{\mu} \approx \frac{L}{E_0 t_{\text{пр}}}$ , что иногда может привести к заметной погрешности. По всей вероятности, существующий разброс данных по дрейфовой подвижности дырок в поливинилкарбазоле отчасти связан и с этим обстоятельством.

## ТЕОРИЯ

Для всех рассмотренных в литературе концепций подвижности носителей заряда в неупорядоченных средах [15–19] характерно отсутствие зоны переноса (аналога зоны проводимости), а ее заменяет некоторая полоса состояний, зависящая от времени и ответственная за основную долю переходов в текущий момент времени. Отсюда и основная отличительная черта этих моделей – непрерывная релаксация переходного тока от времен  $\sim 10^{-13}\text{--}10^{-12} \text{ с}$  и до стационарного состояния (в случае гауссова распределения центров по энергии). В полимерах, включая ПС и ПВК, спад переходного тока, адекватно описываемый зависимостью  $\mu_{\text{эф}}(t)$ , имеет существенно другой характер (рис. 1), предполагающий существование зоны переноса с характерной микроскопической подвижностью  $\mu_0$ , временем жизни носителя заряда в зоне переноса  $\tau_0$  ( $\leq 1 \text{ нс}$ ) и эффективным частотным фактором  $v_0$  ( $10^3\text{--}10^8 \text{ с}^{-1}$ ), значительно более низким, чем типичная частота перескоков по зоне переноса ( $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ).

Ловушки имеют самое прямое отношение к дыркам (микропустотам) свободного флюктуационного объема (его доля при  $T < T_g$  равна  $\sim 0.02\text{--}0.04$ ). Можно предположить, что ассоциат такой дырки и регулярного прыжкового центра есть ловушка. Ее энергия зависит от объема дырки и оказывается случайной величиной. В рамках развивающихся представлений энергетическое распределение, о котором идет речь в модели Bässler [15, 16], относится теперь только к ловушкам.

Проблема низких значений частотного фактора требует дальнейшего углубления модели. Дело в том, что формула Miller–Abrahams [15] не учитывает того очевидного факта, что реальные молекулярные орбитали прыжковых центров несферичны, а имеют скорее плоское строение (как, например, в случае бензольного кольца и

вообще ароматических систем). Тогда темп перехода начинает сильно зависеть от взаимной ориентации прыжковых центров. Введение дополнительного сомножителя  $\Omega$ , изменяющегося от 0 до 1.0 в зависимости от ориентации прыжковых центров, принципиально меняет всю картину. Возможность изменения  $\Omega$  в пределах от  $10^{-3}$ –1.0 теоретически показана в работе [20] для карбазольных групп, выступающих, как известно, в качестве прыжковых центров в поливинилкарбазоле. Теперь остается только допустить, что после захвата дырки (электрона) в ловушку высвобождающаяся энергия расходуется на быструю ( $\sim 10^{-12}$  с) переориентацию орбитали в положение, невыгодное для перехода обратно в зону переноса. Отметим, что наличие микропустоты по соседству с ловушкой благоприятствует быстрому завершению процесса переориентации. Для неподвижной решетки центров (статический беспорядок) ожидаемое значение частотного фактора составит  $10^3$ – $10^4$  с $^{-1}$ . Это так называемый низкотемпературный предел частотного фактора  $\bar{v}_0$ .

Амплитуда тепловых смещений прыжковых центров мала, и ими можно в первом приближении вообще пренебречь (особенно в стеклообразном физическом состоянии), но учет заторможенного вращения абсолютно необходим. Действительно, уже при первом полном вращении будет снят запрет на переход по чисто ориентационным соображениям; в случае, если частота заторможенного вращения прыжковых групп  $v_r$  окажется большей, чем  $\bar{v}_0$ , то эффективный частотный фактор  $v_0$  просто сравняется с ней, т.е. в этих условиях  $v_0 \approx v_r$ . Именно такая ситуация и реализуется в поливинилкарбазоле и, по всей вероятности, в ПС.

Наша ранняя попытка выяснения роли молекулярных движений (а именно заторможенного вращения в свете результатов работы [20]) оказалась неудачной, поскольку изучалась корреляция между энергией активации заторможенного вращения в указанных полимерах и их нестационарной радиационной электропроводности [21], а не частотным фактором.

Таким образом мы приходим к модели многократного захвата при описании явлений переноса в ПС и поливинилкарбазоле (или модели Роуза–Фаулера–Вайсберга при рассмотрении нестационарной радиационной электропроводности [2]), в которой учет молекулярных движений достигается путем задания специальной температурной зависимости эффективного частотного фактора.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изложенная выше концепция участия молекулярных движений в переносе избыточных носителей заряда в полимерах основывается на следующих моментах:

- на последовательном развитии теории прыжкового транспорта (учет несферичности волновых функций прыжковых центров);
- на более детальном рассмотрении особенностей топологического беспорядка пространственной решетки центров (существование только ближнего порядка, наличие свободного флюктуационного объема, новое понимание структурной ловушки как ассоциата нормального центра и дырки свободного флюктуационного объема);
- на обнаруженной тесной корреляции эффективного частотного фактора модели Роуза–Фаулера–Вайсберга и частоты заторможенного вращения молекулярных групп, выступающих в качестве прыжковых центров.

Существенно другой подход к указанной проблеме реализован в работах Хатипова и др. [22–25]. Ими использована релаксационная функция типа дробной экспоненты

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_w}\right)^\beta\right], \quad (6)$$

где  $\beta$  ( $0 < \beta < 1.0$ ) и  $\tau_w$  – параметры распределения. Но при этом авторы совершенно упускают из вида тот факт, что, имея дело с релаксационным процессом при непрерывном (а не  $\delta$ -импульсном) облучении, необходимо использовать запаздывающее ядро в интегро-дифференциальном уравнении. Поэтому ими получен физически некорректный результат, когда при  $t \ll \tau_w N_0(t) \propto t^{1+\beta} (\beta > 0)$ .

Простейшая физическая схема процессов позволяет сохранить указанный подход, но избежать явных ошибок из-за использования предписанных (и не всегда корректных) зависимостей. Предположим, что излучение создает первоначально электроны в проводящем состоянии (их подвижность  $\mu_0 = \text{const}$ ). Однако с течением времени после генерации вероятность пребывания электронов в этом состоянии понижается по закону  $\phi(t)$ . Тогда при непрерывной генерации

$$N_0(t) = g_0 \int_0^t \phi(t-t') dt' \quad (7)$$

Здесь  $g_0$  – скорость объемной генерации носителей заряда.

Интегрируя, найдем

$$N_0(t) = g_0 \frac{\tau_w}{\beta} \gamma \left[ \frac{1}{\beta}; \left( \frac{t}{\tau_w} \right)^{\beta} \right] \text{ и } \tilde{N}_0 = g_0 \tau_w \Gamma \left( \frac{1}{\beta} + 1 \right), \quad (8)$$

где  $\gamma(a, x)$  – неполная  $\gamma$ -функция.

Теперь при  $t \ll \tau_w N_0 \propto t$ , что соответствует действительности.

В работе [25] введена реакция полимера на  $\delta$ -импульс излучения, и  $\gamma_p(t)$  представлена в виде запаздывающего ядра и функции источника ( $g_0 = \text{const}$ ). Попытка авторов [23] развить полную аналогию переходного процесса во времязаполненном эксперименте (типичная краевая задача) и абсорбционного тока в диэлектрике (задача Коши), на наш взгляд, только удаляет нас от решения анализируемой проблемы.

Таким образом, предложенный нами подход для описания влияния молекулярных движений на перенос избыточных зарядов в полимерах является на данный момент наиболее перспективным, хотя и нуждающимся в дальнейшей теоретической и экспериментальной проработке.

Раскрытие роли, которую играют молекулярные движения в электронном транспорте носителей заряда в полимерах, позволяет углубить наше понимание термостимулированных явлений – термостимулированной проводимости и радиотермolumинесценции [26, 27].

Как известно, именно экспериментальные исследования люминесцентных, электрических и оптических свойств облученных при низких температурах (<77 К) полимеров, выполненных в основном учеными России, позволили установить, что кинетика рекомбинации зарядов и радикалов в них определяется в первую очередь молекулярной релаксацией [28–32]. Более того, метод радиотермolumинесценции стал одним из основных методов изучения спектра молекулярных движений в полимерах или их смесях [33–36].

Низкотемпературные пики связаны с размораживанием мелкомасштабных движений молекулярных групп, приводя к уничтожению прежде всего близких радикальных пар. Начало интенсивных крутильных колебаний и вибраций сопровождается гибеллю ионных пар. Размораживание заторможенного вращения молекулярных групп, звеньев и сегментов Куна вызывает практически полное расходование макрорадикалов и зарядов в объеме аморфной фазы полимера. И, наконец, при температуре плавления кристаллитов частично кристаллических полимеров наблюдается рекомбинация зарядов, захваченных глубокими

ловушками на границах кристаллитов. При этой температуре образец полимера высвобождает всю запасенную в нем избыточную энергию, и для наблюдения термостимулированных явлений требуется повторное облучение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
2. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
3. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
4. Pochan J.M., Hinman D.F., Nash K.J. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4115.
5. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Флоридов А.А. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 3. С. 109.
6. Hughes R.C. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1971. V. 18. № 6. P. 281.
7. Hughes R.C. // Proc. 2nd Ind. Conf. on Electrophotography / Ed. by White D.R. Washington, D.C., 1974. P. 147.
8. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 8/9. С. 54.
9. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
10. Тютнев А.П., Ванников А.В., Саенко В.С., Лиховидов В.С., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. № 6. С. 500.
11. Tyutnev A.P., Dubenskov P.I., Saenko V.S., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi A. 1984. V. 84. № 2. P. 585.
12. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 876.
13. Froix M.F., Williams D.J., Goedde A.O. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4166.
14. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
15. Bässler H. // Phys. Status Solidi B. 1981. V. 107. № 1. P. 9.
16. Bässler H. // Phys. Status Solidi B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
17. Arkhipov V.I., Bässler H. // Philos. Mag. B. 1993. V. 67. № 5. P. 343.
18. Arkhipov V.I., Bässler H. // Philos. Mag. B. 1996. V. 72. № 5. P. 505.
19. Плюхин А.В. // Физика и техника полупроводников. 1993. Т. 27. № 4. С. 688.
20. Slowik J.H., Chen I. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 8. P. 4467.
21. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Dubenskov P.I., Vannikov A.V. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 1. S. 52.
22. Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 101.

23. Хатипов С.А., Едрисов К.М., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1665.
24. Хатипов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1384.
25. Khatipov S.A., Sichkar V.P. // Proc. 7th Int. Symp. on "Materials in Space Environment". Toulouse, France, 1997. P. 107.
26. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985.
27. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н. // Тез. докл. V Всерос. конф. "Физика и химия элементарных химических процессов". Черноголовка, 1997. С. 170.
28. Никольский В.Г., Точин В.А., Бубен Н.Я. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 8. С. 2248.
29. Никольский В.Г., Чхеидзе И.И., Бубен Н.Я. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 1. С. 82.
30. Алфимов М.В., Никольский В.Г., Бубен Н.Я. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 2. С. 268.
31. Франкевич Е.Л. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
32. Никольский В.Г., Златкевич Л.Ю., Константинопольская М.Б., Осинцева Л.А., Сокольский В.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 1. С. 134.
33. Nikolskii V.G. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. Р. 493.
34. Аулов В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1987.
35. Златкевич Л.Ю. Радиотермолюминесценция и переходы в полимерах. М.: Наука, 1988.
36. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимерных материалов. М.: Химия, 1991.

## Transport of Excess Charge Carriers in Polystyrene and Poly(vinylcarbazole) and the Role of Molecular Motions in This Phenomenon

P. A. Pavlov, A. P. Tytnev, E. D. Pozhidaev, and V. S. Saenko

*Moscow State University of Electronics and Mathematics,  
Trekhsvyatitel'skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia*

**Abstract**—An analysis of the existing experimental data on the charge carrier transport in PS and poly(vinylcarbazole) is performed and the character of temporal behavior of the effective hole mobility is established for the entire time range (from the fractions of nanosecond up to tens of seconds) at 300 K. The effective frequency factor is demonstrated to simply coincide with the frequency of hindered rotation of carbazole groups in poly(vinylcarbazole). This rotation is established to be the only channel for the modulation of electron hopping by the molecular motions in the polymers under discussion.