

УДК 541.64.537.3

О ХАРАКТЕРЕ ТРАНСПОРТА ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРАХ¹

© 2002 г. А. П. Тютнев, Ю. Ф. Кундина, В. С. Саенко, Е. Д. Пожидаев

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

Поступила в редакцию 27.06.2001 г.

Принята в печать 08.10.2001 г.

Рассмотрены общие вопросы переноса избыточных носителей заряда в полимерах. Проанализированы имеющиеся в литературе данные по нестационарной радиационной электропроводности полимеров, включая результаты исследования модельного полимера поливинилкарбазола. Показано, что эти данные свидетельствует в пользу неравновесного (дисперсионного) механизма транспорта носителей заряда во всем экспериментально доступном интервале времен наблюдения (от десятков наносекунд до десятков минут при комнатной температуре). На примере поливинилкарбазола установлено, что дисперсионный транспорт дырок подтверждается и с помощью времепролетной методики, но только при принятии специальных мер предосторожности для исключения нежелательных методических эффектов. Общепринятый взгляд на перенос носителей заряда как на квазиравновесное явление, при котором плато на времепролетной кривой переходного тока трактуется в рамках модели гауссова беспорядка, требует существенного пересмотра. Более детальный анализ в широком временном интервале, особенно при больших временах, а также привлечение результатов изучения нестационарной радиационной электропроводности в молекулярно-допированных полимерах, с очевидностью указывает на дисперсионный характер транспорта носителей заряда и в таких полимерных системах. Образование плато на времепролетной кривой связано, по-видимому, с влиянием приповерхностного слоя полимера, роль которого в методе нестационарной радиационной электропроводности сведена к минимуму, ввиду объемного характера генерации носителей заряда. Приведены параметры переноса для ряда полимеров и рассчитаны дрейфовые смещения основных носителей заряда в них для нескольких промежутков времени. Обсуждены причины уникальных фотоэлектрических свойств поливинилкарбазола.

ВВЕДЕНИЕ

Подвижность избыточных носителей заряда (электронов и дырок) в полимерах обычно очень низка и это обстоятельство отчасти объясняет их высокие электроизоляционные свойства. Даже в упорядоченном состоянии (например, в органических монокристаллах) подвижность не превышает нескольких единиц 10^{-4} м²/Вс. Из этого следует, что она не может быть зонной. Считается, что перенос носителей заряда в полимерах имеет "прыжковую" природу [1–5]. Кроме того, в отли-

чие от газов, жидкостей и кристаллических твердых тел, подвижность электронов и дырок в полимерах не может быть охарактеризована определенным числом, поскольку зависит от времени, истекшего с момента их генерации в полимерной матрице. Подобную временную зависимость естественно связать с влиянием ловушек (уровней захвата, центров локализации), обязанных своим происхождением в первую очередь дефектной структуре полимера (отсутствие дальнего порядка при сохранении ближнего в аморфных гомополимерах, наличие элементов (микропустот) свободного флюктуационного объема) при возможном влиянии различного рода технологических примесей [6, 7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32124).

E-mail: chemics@miem.edu.ru (Тютнев Андрей Павлович).

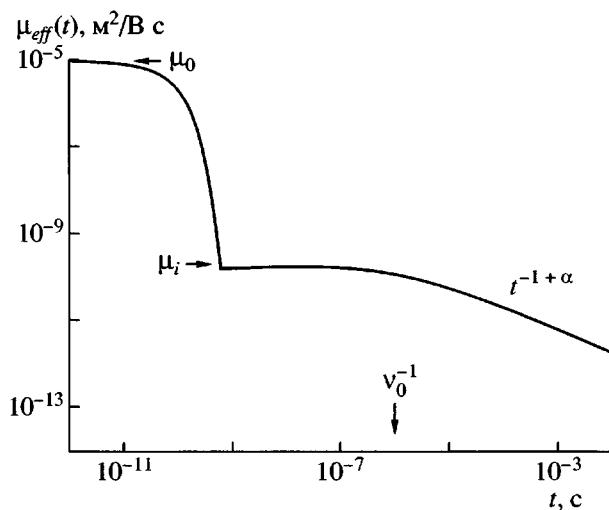


Рис. 1. Зависимость эффективной подвижности от времени в модельном полимере.

В качестве универсальной характеристики свойств переноса заряда в неупорядоченных матрицах вообще и в полимерах в частности используется эффективная подвижность $\mu_{\text{eff}}(t)$ [5, 8]. Она описывает изменение во времени средней подвижности ансамбля носителей заряда того или иного знака, генерированных в момент времени $t = 0$, при условии, что эффекты рекомбинации, инжекции и выхода зарядов на электроды отсутствуют. Очевидно, что эффективная подвижность может быть использована при сравнении различных моделей, предложенных для описания явлений переноса в неупорядоченных материалах [1–5]. Заметим, что в упорядоченных средах $\mu_{\text{eff}}(t) \equiv \mu_0$, где μ_0 – микроскопическая подвижность, не зависящая от времени после генерации носителей заряда.

Существуют два основных метода измерения подвижности носителей заряда. Первый, получивший название метода времени пролета [9], основан на регистрации дрейфового смещения носителей заряда в приложенном электрическом поле и не требует знания их концентрации. Второй связан с регистрацией переходного тока в определенный момент времени после импульсной генерации и предполагает возможность оценки концентрации носителей заряда независимым способом [5]. Наибольшие успехи в рамках этого метода достигнуты при изучении нестационарной радиационной электропроводности. В этом случае оценка концентрации генерированных зарядов может быть проведена с привлечением теоретических результатов, полученных в радиационной химии конденсированной фазы [10–12].

Изучение радиационной электропроводности полимеров как при импульсном, так и при непрерывном облучении в широком диапазоне внешних условий (температуры, напряженности электрического поля, дозы и мощности дозы, времени спада проводимости после окончания облучения) привело к разработке обобщенной модели Роуза-Фаулера-Вайсберга, объясняющей практически всю совокупность наблюдаемых явлений [6].

Зависимость $\mu_{\text{eff}}(t)$ обладает рядом особенностей. Здесь и далее нас будет интересовать подвижность уже термализованных носителей заряда, т.е. область времен $\geq 10^{-12}$ – 10^{-11} с после их генерации (подвижность горячих электронов с энергией ≤ 10 эВ рассмотрена в работе [5]). В течение времени жизни τ_0 ($\leq 10^{-9}$ с) до стабилизации в матрице (т.е. до захвата на ловушки) квазисвободные носители заряда одного знака (в дальнейшем для определенности электроны) движутся в зоне переноса с подвижностью μ_0 (10^{-6} – 10^{-4} м²/Вс), близкой к их микроскопической подвижности в моноокристалле низкомолекулярного аналога (реального или гипотетического). Особенности термоактивированного переноса электронов, захваченных в ловушки, распределенные экспоненциально по энергии захвата, таковы, что в интервале $\tau_0 \ll t \leq 0.1 v_0^{-1}$ эффективная подвижность почти постоянна и равна так называемой начальной подвижности μ_i и $\mu_i \ll \mu_0$ (спад подвижности от μ_0 до μ_i происходит приближенно по экспоненте $\exp(-t/\tau_0)$). Эффективный частотный фактор v_0 в полимерах, как правило, не превышает 2×10^7 с⁻¹ при 293 К, так что “полочка” (плато) начальной подвижности надежно регистрируется в эксперименте [5, 6, 8]. При $t \geq v_0^{-1}$ начинается характерный для дисперсионного транспорта спад μ_{eff} по степенному закону

$$\mu_{\text{eff}}(t) \approx \mu_i (v_0 t)^{-1+\alpha}, \quad (1)$$

где $0 < \alpha < 1.0$ – дисперсионный параметр (рис. 1).

Зависимость типа (1) прослеживается в ряде полимеров при комнатной температуре во всем экспериментально доступном диапазоне времен наблюдения (в ПЭНП от 10 мкс до нескольких секунд, в ПС от 100 мкс до ~1 с и в поливинилкарбазоле (ПВК) от 100 мкс до 100 мс) [5].

Применение метода времени пролета оказалось гораздо менее информативным и кроме того привело к противоречивым данным. Интерпретация полученных результатов и их сопоставление с микроскопическими теориями значительно усложняется тем обстоятельством, что (как указа-

но еще в работе [2]), даже при независимости параметров модели переноса от электрического поля в силу временной зависимости эффективной подвижности выполняется соотношение

$$\mu_{dr} \propto \left(\frac{F_0}{L}\right)^{1/\alpha - 1} \quad (2)$$

Здесь μ_{dr} – дрейфовая подвижность, определяемая через время пролета t_{dr} по формуле $\mu_{dr} = \frac{L}{t_{dr} F_0}$ (L – толщина образца, F_0 – напряженность электрического поля). Таким образом, дрейфовая подвижность, как явно зависящая от толщины образца, не может рассматриваться в качестве истинной характеристики материала (таковой является эффективная подвижность). По этой причине прямое сравнение измеренных температурных и полевых зависимостей μ_{dr} с микроскопическими теориями неправомерно.

На первом этапе исследований процессов переноса в ПВК, его комплексах с переносом заряда и молекулярно дипированных полимерах (до 1978 г.) экспериментальные результаты однозначно указывали на дисперсионный характер транспорта основных носителей заряда [3]. Для интерпретации полученных результатов использовали модель случайных блужданий в непрерывном времени [2] или модель многократного захвата [13–15] (в последнем случае для интерпретации данных, полученных для халькогенидных стекол, например As_2Se_3). Но, начиная с 1980 г., намечается резкий поворот во взглядах на проблему транспорта носителей заряда в молекулярных системах (прежде всего в ПВК и молекулярно дипированных полимерах).

Была разработана [4, 16] модель гауссова беспорядка, конкретизирующая на микроскопическом уровне теорию случайных блужданий в непрерывном времени. Показано, что для типичных значений параметров прыжкового транспорта дырок (основных носителей заряда) в ПВК, длительность дисперсионного режима очень мала (не превышает 1 мкс при 293 К). Но это означает, что пролет дырок в пленках ПВК, наблюдающийся при временах от 100 мкс до 1 с, происходит уже в нормальном (гауссовом) режиме с постоянной подвижностью $\bar{\mu}$. В таком случае зависимость дрейфовой подвижности от различных внешних факторов уже может сравниваться с микроскопическими теориями. Согласно этому подходу, появление плато на времязадержке кривой переходного тока считается прямым доказательством гауссова транспорта. Модель гауссова беспорядка стала основной

при интерпретации экспериментальных результатов, полученных с помощью метода времени пролета.

Изучение нестационарной радиационной электропроводности ПВК, базового полимера в модели Bässler [4], показывает, что перенос носителей заряда в нем является дисперсионным ($\alpha = 0.5$ при 293 К) без каких-либо признаков перехода к гауссову режиму даже при временах порядка 1 с! Более того, контрольные измерения нестационарной радиационной электропроводности, выполненные в типичном молекулярно дипированном полимере (поликарбонат + 30 мас. % ароматического гидразона DEH) подтвердили ту же закономерность: транспорт дырок (основных носителей заряда) является дисперсионным в широком временном интервале с близким значением α [17]. Тем не менее, параллельные измерения по методу времени пролета подтвердили существование плато на кривой переходного тока в требуемом временном интервале, как в работах [18–20], хотя и со значительным разбросом данных от образца к образцу. Подобная неоднозначная ситуация обнаружена и в ПЭНП, но при повышенной температуре (~353 К) [21].

Налицо нерешенная проблема в области переноса носителей заряда в полимерах, касающаяся как методических основ проведения испытаний, так и интерпретации экспериментальных результатов. Настоящая работа посвящена анализу современного состояния этой проблемы.

ДИСПЕРСИОННЫЙ ТРАНСПОРТ

Для проведения сравнительного анализа методов времени пролета и нестационарной радиационной электропроводности рассмотрим модельный полимер с монополярной проводимостью при значениях параметров модели многократного захвата $\alpha = 0.5$, $\mu_0 = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В с}$, $\tau_0 = 10^{-10} \text{ с}$ и $v_0 = 10^6 \text{ см}^{-1}$, близких к соответствующим величинам для ПВК и дипированного поликарбоната при 293 К [17–22]. Именно эти данные использованы при построении рис. 1.

Начальная подвижность $\mu_i \equiv \frac{\alpha}{1+\alpha} \mu_0 v_0 \tau_0 \approx 3.33 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{В с}$. При $t \geq 10^{-6} \text{ с}$ начинается спад эффективной подвижности по степенному закону $\mu_{eff} \propto t^{-1/2}$.

Для проведения численных расчетов воспользуемся очень эффективным методом, справедливым для экспоненциального распределения лову-

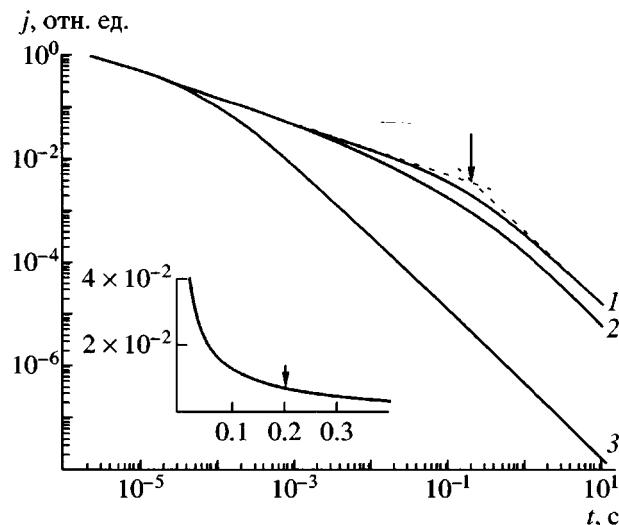


Рис. 2. Расчетные кривые дырочного переходного тока, регистрируемого по методу времени пролета в модельном полимере (см. текст). Дрейф дырок через объем полимера, тип генерации носителей заряда приповерхностный (1) и равномерно по объему образца (2). Кривая 3 соответствует генерации носителей заряда в слое облучения электронами с энергией 6 кэВ при их дрейфе к облучаемому электродру (вариант Мартина–Хирша времепролетной методики). На вставке кривая 1 представлена в координатах $j-t$ (т.е. в линейных координатах). Стрелка указывает время пролета t_{dr} .

шек по энергии и основанным на формализме τ -функции [23]. Тогда

$$\mu_{\text{eff}}(t) \approx \mu_0 \frac{d\tau(t)}{dt}, \quad (3)$$

где $\tau(t) = \frac{\tau_0(v_0 t)^\alpha}{\alpha \gamma(\alpha, v_0 t)}$ и $\gamma(a, x)$ – неполная γ -функция.

При $t \rightarrow 0$ имеем $\mu_{\text{eff}}(t) \rightarrow \mu_i$. Сначала ограничимся режимом малого сигнала (электрическое поле в образце постоянно и однородно, а в методе нестационарной радиационной электропроводности эффекты рекомбинации отсутствуют).

В работе [24] изложен общий алгоритм расчета пространственного пакета дрейфующих носителей заряда, первоначально генерированных в момент времени $t = 0$ в виде плоского слоя, а также кривой переходного тока, регистрируемого во внешней цепи. С его помощью можно рассчитать переходный ток и для произвольного импульса ионизации с заданным распределением концентрации генерированных зарядов по толщине образца [25].

При импульсной генерации (метод нестационарной радиационной электропроводности) $j(t) = N(0)\mu_{\text{eff}}(t)eF_0 \propto \mu_{\text{eff}}(t)$, если $N(0) = \text{const}$ ($N(0)$ – концентрация генерированных зарядов, e – заряд электрона).

На рис. 2 представлены результаты расчета времепролетного переходного тока в образце полимера толщиной 20 мкм при $F_0 = 2 \times 10^7$ В/м. Там же показана процедура определения времени пролета t_{dr} (пересечение асимптот допролетной и послепролетной ветвей переходного тока в координатах $\lg j - \lg t$). На вставке эта же кривая приведена в линейном масштабе, т.е. так, как она видна на экране осциллографа. Обращает на себя внимание практическое отсутствие в данном случае какого-либо излома на кривой, сигнализирующей о пролете носителей заряда [2, 3].

При равномерной объемной ионизации образца эффекты пролета также отчетливо выражены (рис. 2, кривая 2). Допролетная ветвь существенно видоизменяется, что значительно затрудняет определение времени пролета. Тем не менее, асимптотический ход послепролетной ветви полностью сохраняется ($j \propto t^{-1-\alpha} = t^{-1.5}$). Для完整性 картины на рис. 2 (кривая 3) приведена расчетная кривая переходного тока дырок, дрейфующих по слою возбуждения (метод Мартина–Хирша [26]), полученная для глубинного хода дозы излучения от электронов с энергией 6 кэВ (максимальный пробег 0.7 мкм) [25].

Согласно теории, время пролета t_{dr} определяется из соотношения

$$F_0 \int_0^{t_{dr}} \mu_{\text{eff}}(t') dt' = L \quad (4)$$

Отсюда с помощью выражения (3) находим

$$\tau(t_{dr}) = \frac{L}{\mu_0 F_0} \quad (5)$$

или в окончательном виде

$$t_{dr} = v_0^{-1} \left(\frac{L}{\sqrt{2} \mu_0 \tau_0 F_0} \right)^{1/\alpha} \quad (6)$$

Как показано в работе [27], решение обратной задачи определения параметров переноса по результатам времепролетных измерений невозможно. Тем не менее, эти измерения могут оказаться очень полезными при выборе параметров модели материала по результатам изучения его нестационарной радиационной электропроводности [5, 8].

Уже на самых ранних стадиях исследования дисперсионного транспорта в ПВК и молекулярно-допированных полимерах пришлось столкнуться с проблемами методического характера. Основная из них – это, безусловно, разброс данных измерений от образца к образцу и отсутствие единобразия в зависимостях дрейфовой подвижности от температуры и величины поля. Неудивительно, что для их объяснения предложены различные теоретические модели [9, 28].

Причины такого положения дел частично проясняются из результатов работы [29], посвященной изучению подвижности зарядов в ПВК и его комплексах с переносом заряда. Из результатов ясно, что в режиме малого сигнала во всех изученных системах регистрируется лишь дисперсионной транспорт. Однако Gill [29] предложил работать в режиме большого сигнала, когда на времязпролетной кривой формировалось плато (иногда с выбросом тока) с окончанием предположительно в районе времени пролета в режиме малого сигнала. Однако надежные доказательства справедливости этого допущения в статье отсутствуют. Предполагалось, что в основе этого явления лежит известный эффект Мэни–Ракави для токов, ограниченных пространственным зарядом [30].

Для описания температурной и полевой зависимости дрейфовой подвижности, измеренной в режиме большого сигнала, Gill предложил следующую феноменологическую формулу, получившую впоследствии широкое распространение [29]:

$$\mu_{dr} = \bar{\mu}_0 \exp \left[-\frac{E_a - \beta F_0^{1/2}}{kT^*} \right], \quad (7)$$

где $\bar{\mu}_0$, E_a , β и T^* – некоторые параметры, причем $(T^*)^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$, k – постоянная Больцмана и T – температура.

Формула (7), относящаяся к дисперсионному режиму транспорта, однако, некорректна, поскольку не отражает явной зависимости подвижности от L (см. выше). Тем не менее, следует признать, что с технической точки зрения измеренная даже в дисперсионном режиме транспорта дрейфовая подвижность является полезной характеристикой, особенно если она относится к полимерным слоям с толщиной ~ 10 мкм и фиксированному электрическому полю ($\sim 2 \times 10^7$ В/м). В научном плане ценность таких данных не очень велика (прежде всего установление знака основных носителей заряда) и они должны дополняться информацией о подвижности зарядов, получаемой обработкой результатов по методу нестационарной радиационной электропроводности. Ситуа-

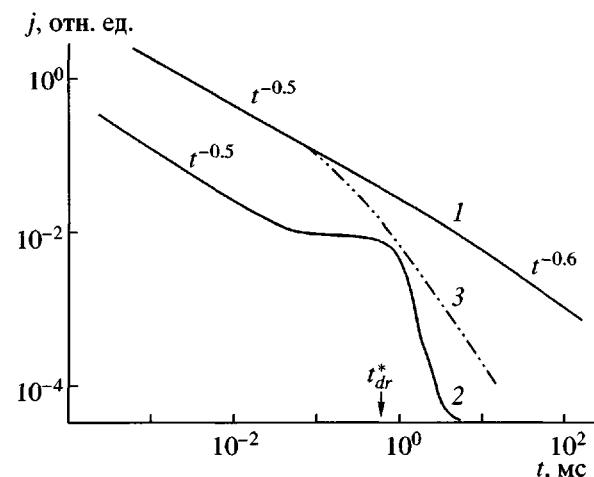


Рис. 3. Сравнительные кривые переходного тока, снятые на одном и том же образце молекулярно-допированного полимера в идентичных внешних условиях, методом нестационарной радиационной электропроводности (1) и по методу времени пролета (3), в последнем случае в предположении гауссова транспорта основных носителей заряда (их время пролета t_{dr}^*). Кривая 2 – ожидаемое в этом случае изменение кривой 1 в области плато (в действительности не наблюдаемое).

ция еще более усложняется, если утверждается, что измеренная дрейфовая подвижность относится к гауссовому режиму транспорта. Однако в этом случае полученные данные важны, поскольку могли бы быть использованы для сравнения с существующими микроскопическими теориями. Обсудим этот вопрос более подробно.

ГАУССОВ ТРАНСПОРТ

Как уже отмечалось выше, начиная с 1980 г. возобладала точка зрения, согласно которой транспорт носителей заряда в молекулярно-допированных полимерах является гауссовым. Обсудим теперь прямые следствия этого подхода.

Из общих соображений очевидно, что время пролета t_{dr}^* , регистрируемое по длительности плато времязпролетного переходного тока, выступает в качестве верхней границы для времен пролета элементарных слоев носителей заряда при их однородной генерации по объему образца в методе нестационарной радиационной электропроводности. Поэтому на кривой переходного тока нестационарной радиационной электропроводности уже при $t < t_{dr}^*$ следует ожидать заметного уменьшения тока, а при $t \geq (3-5)t_{dr}^*$ ток должен практически полностью прекратиться (рис. 3).

Эксперимент не подтверждает этого вывода модели. Отмеченное противоречие носит принципиальный характер. Как нам представляется, имеются лишь две возможности его разрешения.

Первая состоит в том, чтобы признать, что образование плато на времязпролетной кривой является следствием ряда методических факторов, влияющих на перенос носителей заряда в режиме дисперсионного транспорта.

По всей видимости, именно с этих позиций устраняется отмеченное противоречие для ПВК. Исследование подвижности дырок времязпролетным методом с высоким времененным разрешением ~ 10 нс [31] демонстрирует переход от дисперсионного транспорта к гауссову при временах порядка 100 мкс. Но в работе [32] показано, что в действительности транспорт дырок в ПВК во всем интервале времен (до ~ 1 с при 293 К) является дисперсионным ($\alpha = 0.6$). При этом были указаны конкретные методические факторы, искажающие результаты. В частности, было установлено, что для получения неискаженных результатов необходимо работать с очень низкими интенсивностями света, доводя время отдыха образца между импульсами до 45 мин! Кроме того, анализ кривых переходного тока, приведенных в работе [31], показывает, что даже при временах $t \geq 10^3 t_{dr}^*$ спад тока все еще следует "мягкому закону" $j \propto t^{-1}$. Таким образом, транспорт дырок в ПВК является дисперсионным и по результатам применения метода времени пролета. В работе [22] показано, что можно достигнуть удовлетворительного согласия данных, относящихся к подвижности дырок в ПВК, полученных как по времязпролетной методике, так и по методу нестационарной радиационной электропроводности.

В принципе, подобный подход к разрешению проблемы возможен и в случае молекулярно дипированных полимеров. Действительно, для поликарбоната, дипированного изопропилкарбазолом или трифениламином, это убедительно демонстрируется в цикле ранних исследований на данную тему [33, 34]. Специальное изучение времязпролетной кривой при $t \gg t_{dr}^*$, [17, 21], обнаруживает участок спада тока по закону $t^{-1+\alpha}$, очень близкий к тому, который наблюдается на кривой нестационарной радиационной электропроводности во всем указанном временном диапазоне и характеризующий именно допролетную ветвь кривой переходного тока. Более того, там же показано, что обе кривые переходного тока испытывают переход на закон спада $t^{1-\alpha}$ в момент времени t_{dr} , соответствующий пролету дырками образца в

дисперсионном режиме. Опять же, как и для ПВК, использование параметров переноса, определяющих нестационарную радиационную электропроводность молекулярно дипированного полимера, позволяет удовлетворительно описать как начальный ($t \ll t_{dr}^*$), так и конечный ($t \gg t_{dr}^*$) участки времязпролетной кривой [17]. Образование плато в рамках этих представлений выглядит чужеродным явлением и может отражать, хотя бы частично, вторую возможность разрешения обсуждаемого противоречия.

МЕТОДЫ ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА И НЕСТАЦИОНАРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ – ФИЗИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОГО ТОКА

До сих пор анализ двух методов изучения подвижности носителей заряда в полимерах ограничивался приближением идеального однородного твердого тела, в рамках которого были сформулированы основные микроскопические теории переноса носителей заряда в неупорядоченных твердых телах. На самом деле наличие свободной поверхности образца или границы раздела электрод–полимер приводит к образованию тонкого приповерхностного слоя, электрофизические свойства которого могут существенно отличаться от таковых в объеме образца. В методе времени пролета основная доля зарядов генерируется как раз вблизи поверхности или вообще инжектируется через нее в объем образца, и данное обстоятельство может кардинально изменить форму переходного тока в некотором временном интервале. В методе нестационарной радиационной электропроводности, в связи с объемным характером генерации, влияние поверхности сведено к минимуму. По этой причине именно данные по нестационарной радиационной электропроводности полимеров в первую очередь подлежат сравнению с выводами той или иной теории.

Сильное влияние характера генерации зарядов на форму переходного фототока в системе ПВК + тринитрофлуоренон было продемонстрировано еще в 1972 г. [35]. В работе [36] показано, что, модифицируя фотохимически приповерхностный слой полимера (фактически вводя в него достаточно мелкие ловушки основных носителей заряда), можно добиться появления плато на времязпролетной кривой переходного тока. Возможный механизм этого явления описан в работе [37]. Он основан на теоретическом анализе дисперсионного транспорта в присутствии моноэнергетических ловушек [38, 39].

Установлено, что при достаточной концентрации таких ловушек на кривой переходного тока действительно формируется плато длительностью около одного порядка во времени, центрированное относительно среднего времени жизни захваченных носителей заряда (t_r). При $t \ll t_r$, $j \sim t^{-1+\alpha}$, как и при $t \gg t_r$, при условии, что $t \ll t_{dr}^*$ и t_{dr}^* , т.е. времени пролета образца в чисто дисперсионном или в гауссовом режимах с квазистационарной подвижностью, отвечающей плато соответственно. Связав глубину модифицированного слоя полимера с толщиной приповерхностного слоя (≤ 1.5 мкм [40]) в работе [37] удалось объяснить многие черты реально наблюдаемой формы времязапорного переходного тока. Однако независимость t_{dr}^* от толщины образца L (в рамках обсуждаемой гипотезы времени t_{dr}^* определяется толщиной приповерхностного слоя) противоречит наблюдаемой закономерности $t_{dr}^* \propto L$ [41, 42], хотя существуют указания и на нерегулярный характер такой зависимости [17]. Очевидно, что этот вопрос требует детального изучения.

В заключение отметим, что противоречивые результаты для двух способов генерации носителей заряда получаются и при анализе других физических явлений, так или иначе связанных с транспортом носителей заряда [43, 44]. Предлагаемое объяснение основывается на картине микроскопической гетерогенности неупорядоченного материала уже в объеме (концепция крупномасштабных флюктуаций потенциала на мезомасштабе порядка 2–10 нм). На данный момент неясно, насколько она применима к слабополярным молекулярно дипированным полимерам или неполярному ПЭНП.

ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Из проведенного выше рассмотрения ясно, что для понимания процессов переноса избыточных носителей заряда в веществе наиболее ценными и достоверными следует признать данные, полученные из анализа радиационной электропроводности или фотопроводимости, т.е. явлений, обусловленных объемным характером генерации электронов и дырок. Именно изучение этих явлений привело к разработке теории фотопроводимости диэлектриков, основанной на зонном механизме, но в присутствии ловушек экспоненциально распределенных по энергии [45]. Fowler [46], а затем и Вайсберг с сотр. [47] использовали с успехом эту теорию (но уже как чисто феноменологическую модель) для интерпретации радиационной электропроводности полиме-

ров при непрерывном облучении. Уже в 1975 г. [48] было показано, что в рамках данной модели в малосигнальном режиме облучения $j \propto t^\alpha$ на этапе роста и $j \propto t^{1-\alpha}$ на этапе спада, но полное значение этого результата тогда еще не было понято. Понимание пришло с появлением работ Hughes и серии работ, посвященных разработке модели многократного захвата [5].

Опираясь на результаты этих работ и прежде всего на данные изучения нестационарной радиационной электропроводности ПВК, Тютнев [8] поставил под сомнение существующие теоретические и экспериментальные доказательства гауссова режима транспорта в молекулярно дипированных полимерах при комнатной температуре. Последующие исследования подтвердили обоснованность подобной критики [17].

Расшифровка данных по радиационной электропроводности, регистрируемой в широком временном интервале (от наносекунд до десятков минут) также сопряжена с рядом методических трудностей, которые, однако, имеют ясную физическую природу и приводят к неопределеностям лишь количественного плана [5, 8].

На этапе безактивационного движения носителей заряда (мгновенная составляющая радиационной электропроводности) в процессе их термализации и пребывания в квазивозободном состоянии еще до локализаций в полимерной матрице измеряется их суммарный сдвиг в единичном электрическом поле $\mu_0 T_0$ в предположении, что радиационно-химический выход зарядов, дающих вклад в ток, совпадает с таковым для захваченных электронов (~3 на 100 эВ поглощенной энергии). Далее следует этап геминальной электропроводности, когда радиационная электропроводность рассматривается как электрическая поляризация изолированных ионных пар [49–51]. Начальная рекомбинация таких пар – сильно негомогенный процесс и в режиме дисперсионного транспорта удивительно растянут [52] (до 8–10 декад во времени по сравнению с 2-мя при гауссовом транспорте). На большей части этого временного интервала кривая переходного тока при импульсном облучении, хотя в целом и повторяет ход эффективной подвижности, но в некоторой степени все же трансформируется за счет гибели самих пар [53]. И наконец когда процесс начальной рекомбинации уже практически завершен, радиационная электропроводность может трактоваться в рамках обычных представлений гомогенной кинетики, как это и принято в модели многократного захвата. Радиационно-химический выход свободных (т.е. избежавших началь-

Таблица 1. Параметры переноса основных носителей заряда в некоторых полимерах при 293 К

Полимер	α	$\mu_0 \tau_0 \times 10^{15}$, м ² /В	v_0 , см ⁻¹	E_{av}^* , эВ	$\overline{\mu_0 \tau_0} \times 10^{16}$, м ² /В
ПВК	0.5	4.2	2×10^6	0.35	≤ 1.3
ПС	0.3	0.3	2×10^7	0.35	1.3
ПК + 30 мас. % ДЕН	0.5	0.5	1×10^6	—	≤ 1.3
ПЭНП	0.5	0.3	3×10^4	0.55	2.0
	0.63**	0.3**	$1.2 \times 10^{6**}$	0.55	—
ПММА	0.5	1.2×10^{-4}	$\sim 10^5$	—	0.17

* Энергия активации частотного фактора.

** $T = 353$ К.

Таблица 2. Значения r_c и t_{sd} , а также дрейфовые смещения основных носителей заряда для различных промежутков времени (температура комнатная, $F_0 = 2 \times 10^7$ В/м)

Полимер	r_c , нм	t_{sd} , с	l_α , мкм		
			0.01 с	1 с	100 с
ПВК	19.1	6×10^{-6}	13.4	134	1340
ПС	22.4	6.1×10^{-2}	0.260	1.04	4.13
ПК + 30 мас. % ДЕН	~19.1	0.85×10^{-3}	1.13	11.3	113
ПЭНП	26.0	0.27	0.117	1.17	11.7
	22.0*	$0.46 \times 10^{-3*}$	2.48*	45.2*	822*
ПММА	14.5	$\gg 10$	—	—	$\ll 1.0$

* $T = 353$ К.

ной рекомбинации) зарядов может быть оценен исходя из теории Онзагера [1, 5].

Полученные таким образом значения параметров переноса для нескольких полимеров приведены в табл. 1.

Время окончания начальной (геминальной) рекомбинации можно оценить с помощью формулы [54]

$$t_{sd} = v_0^{-1} \left(\frac{e r_c^2}{k T \mu_0 \tau_0} \right)^{1/\alpha}, \quad (8)$$

где $r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k T}$ — радиус Онзагера ($\epsilon\epsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость полимера). Видно, что в интересующих нас фотопроводящих

системах $t_{sd} \leq 1$ мс (табл. 2). Для практики большой интерес представляет оценка среднего дрейфового смещения носителей заряда l_α . В табл. 2 приведены расчетные значения $l_\alpha = \mu_0 \tau_0 F_0 \frac{(v_0 t)^\alpha}{\alpha \gamma(\alpha, v_0 t)}$ для нескольких промежутков времени t .

Удивительные свойства ПВК (фотопроводимость в ближнем УФ-диапазоне, возможность полного сбора фото- и радиационно генерированных носителей зарядов, большие дрейфовые смещения дырок без их захвата на глубокие ловушки), обеспечившие этому полимеру и его комплексам с переносом заряда одно из центральных мест при изучении переноса носителей заряда в неупорядоченных средах, а также широкое техническое применение в устройствах электрофотографии [55], получают ра-

зумное объяснение в рамках существующих представлений.

Потенциал ионизации хромофорной карбазольной группировки, выступающей в качестве прыжковых центров, составляет в вакууме 7.6 эВ [1], что заметно ниже, чем в ПС (8.7 эВ), а тем более чем в насыщенных макромолекулах ПЭНП или ПММА (≥ 10 эВ). Благодаря компактности карбазольной группировки и плотной упаковке их в полимере концентрация прыжковых центров в ПВК очень высока ($\sim 3.76 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ или 6 моль/дм³) и значительно выше, чем в поликарбонате +30 мас. % гидразона DEH (~ 1 моль/дм³). Умеренно высокое значение частотного фактора ($2 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$), и прежде всего $\alpha = 0.5$, обеспечивают высокие транспортные свойства носителей заряда в этом полимере. Попытки добиться улучшения фоточувствительности и фотоэлектрических свойств ПС путем увеличения числа бензольных колец в элементарном звене полимера при переходе к фенилированному полифенилену [56], не дали положительных результатов, по всей видимости, из-за снижения концентрации прыжковых центров, в качестве которых теперь выступают громоздкие группы бензольных колец или само элементарное звено полимера ($M \sim 756$).

В принципе в ПВК можно ожидать перехода к гауссову транспорту при повышенных температурах, близких к его температуре стеклования (~ 423 К), о чём уже сообщалось в литературе [57]. Однако ввиду значительного роста α (~ 0.75) установление истинного характера переноса дырок в этих условиях существенно затрудняется.

Предложенные в литературе модели гауссова транспорта, объясняющие универсальную зависимость подвижности от электрического поля и температуры [9, 16, 28], имеют, безусловно, самостоятельное значение, но их отношение к проблеме транспорта носителей заряда как в условиях объемной генерации (наиболее подходящей для тестирования моделей), так и для случая приповерхностной генерации все еще остается не до конца понятым.

ВЫВОДЫ

1. Характер отклика полимеров (форма кривой переходного тока) при их фото- или радиационной ионизации в ряде случаев сильно зависит от способа генерации носителей заряда, т.е. от того, является ли он приповерхностным или объемным. Это обстоятельство объясняет качественно различные результаты, полученные по двум наиболее распространенным методам изучения подвижности но-

сителей заряда – времени пролета и нестационарной радиационной электропроводности. Наиболее однозначна интерпретация данных, полученных с использованием последнего метода, как наименее отягощенного потенциально значимыми факторами методического характера. Именно эти данные подлежат сравнению с выводами существующих теоретических моделей. В методе времени пролета не до конца понята роль приповерхностного слоя, который несомненно оказывает заметное влияние на регистрируемый переходный процесс в определенном временном интервале (роль этого фактора в методе нестационарной радиационной электропроводности сведена к минимуму).

2. Совокупность существующих экспериментальных данных по радиационной электропроводности показывает, что транспорт носителей заряда в полимерах, включая модельный поливинилкарбазол и молекулярно додированные полимеры, является дисперсионным, а не гауссовым, и хорошо описывается в рамках модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии. Однако, в отличие от квазизонного варианта модели применительно к полимерам, физическая сущность ее основных параметров претерпевает существенные изменения. Модель гауссова беспорядка определенно неприменима для описания процессов переноса в полимерах.

3. Существующие теоретические модели, предложенные для интерпретации полевой, температурной и концентрационной зависимости подвижности носителей заряда, измеренной по моменту окончания плато на времяпролетной кривой, следуют рассматривать как чисто феноменологические, предназначенные для описания участка кривой переходного тока в районе плато при приповерхностном характере генерации носителей заряда. Это имеет большое практическое значение для понимания особенностей работы фоторецепторов в электрофотографических устройствах и светоизлучающих диодах, использующих принцип инъекции (в том числе и фототоксикции) носителей заряда из электродов или генерационных слоев.

4. Существует настоятельная необходимость исследования возможных механизмов влияния приповерхностного слоя полимера на особенности переходного тока в режиме приповерхностной генерации избыточных носителей заряда как в связи с потребностями практики, так и для повышения информативности и достоверности классического метода времени пролета применительно к неупорядоченным материалам, включая полимеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1982.
2. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
3. Pfister G., Scher H. // Adv. Phys. 1978. V. 27. № 5. P. 747.
4. Bässler H. // Phys. Status Solidi (B) 1981. V. 107. № 1. P. 9.
5. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалиев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
6. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 16.
7. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
8. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
9. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
10. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986.
11. Hummel A. // Adv. Rad. Chem. 1974. V. 4. № 1. P. 1.
12. Kinetics of Non-Homogeneous Processes / Ed. by Freeman G.R. New York: Wiley, 1987.
13. Noolandi J. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 10. P. 4474.
14. Silver M., Cohen L. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 6. P. 3276.
15. Arkhipov V.I., Iovu M.S., Rudenko A.I., Shutov S.D. // Phys. Status Solidi (A). 1979. V. 54. № 1. P. 67.
16. Bässler H. // Phys. Status Solidi (B). 1993. V. 175. № 1. P. 15.
17. Тютнев А.П., Саенко В.С., Ванников А.В., Кундина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 2. С. 110.
18. Schein L.B., Rosenberg A., Rice S.L. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 12. P. 4287.
19. Mack J.X., Shein L.B., Peled A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 11. P. 7500.
20. Juh H.J., Pai D.M. // J. Imag. Sci. Technol. 1992. V. 36. № 5. P. 477.
21. Тютнев А.П., Саенко В.С., Кундина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д., Колесников В.А., Ванников А.В. // Хим. физика (в печати).
22. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 21.
23. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 1. С. 98.
24. Arkhipov V.I. // J. Non-cryst. Solids. 1993. V. 163. P. 274.
25. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 6. С. 21.
26. Martin E.H., Hirsch J. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 3. P. 1001.
27. Архипов В.И., Руденко А.И. // Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. № 9. С. 1594.
28. Schein L.B. // Phil. Mag. B. 1992. V. 65. № 4. P. 795.
29. Gill W.D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
30. Lampert M., Mark P. Current Injection in Solids. New York; London: Acad. Press, 1970.
31. Muller-Horsche E., Haarer D., Scher H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 3. P. 1273.
32. Bos F.C., Guion T., Burland D.N. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12633.
33. Mort J., Pfister G., Grammatica S. // Solid State Comm. 1976. V. 18. № 6. P. 693.
34. Pfister G. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 8. P. 3676.
35. Hughes R.C. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. № 5. P. 196.
36. Тюрин А.Г., Крюков А.Ю., Журавлева Т.С. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1988. Т. 33. № 6. С. 418.
37. Никитенко В.Р., Николаенков Д.В., Кундина Ю.Ф., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 4. С. 44.
38. Monroe D. // Solid State Commun. 1986. V. 60. № 5. P. 435.
39. Архипов В.И., Никитенко В.Р. // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. № 6. С. 978.
40. Harridos S., Perlman M.M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 5. P. 1332.
41. Borsenberger P.M., Mey W., Chowdry A. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 1. P. 273.
42. Stolka M., Yanus J.F., Pai D.M. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 20. P. 4707.
43. Emelianova E.V., Song H.-Z., Arkhipov V.I., Adriaenssens G.J. // J. Non-cryst. Solids. 2000. V. 266–269. P. 884.
44. Adriaenssens G.J., Arkhipov V.I. // Solid State Comm. 1997. V. 103. P. 541.
45. Rose A. // RCA Rev. 1951. V. 12. № 3. P. 362.
46. Fowler J.F. // Proc. Roy. Soc. London. 1956. V. 236. № 1204. P. 464.
47. Вайсберг С.Э. // Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 376.

48. Тютнев А.П., Сичкарь В.П., Городской Д.Д. // Пласт. массы. 1975. № 4. С. 9.
49. Франкевич Е.Л. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
50. Яковлев Б.С., Новиков Г.Ф. // Физика твердого тела. 1975. Т. 17. № 10. С. 3070.
51. Yakovlev B.S., Lukin L.V. // Adv. Chem. Phys. 1985. V. 60. № 1. P. 99.
52. Архипов В.И., Никитенко В.Р., Руденко А.И. // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. № 6. С. 1125.
53. Тютнев А.П., Саенко В.С., Кундина Ю.Ф., Никитенко В.Р., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 4. С. 57.
54. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 90.
55. Penwell R.C., Ganguly B.N., Smith T.W. // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1978. V. 13. P. 63.
56. Тютнев А.П., Кештров М.Л., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Русанов А.Л., Сезонов Ю.И. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 5. С. 911.
57. Pfister G., Griffiths C.H. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 10. P. 659.

On the Transport of Excess Charge Carriers in Polymers

A. P. Tyutnev, Yu. F. Kundina, V. S. Saenko, and E. D. Pozhidaev

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

Abstract—The general aspects of the transport of excess charge carriers in polymers are considered. Published data on transient radiation-induced conductivity of polymers, including the model polymer poly(vinylcarbazole), are analyzed. It was shown that these data provide evidence for the nonequilibrium (dispersive) transport of charge carriers over the entire experimentally accessible range of observation time (from tens of nanoseconds to tens of minutes at room temperature). Using poly(vinylcarbazole) as an example, it was found that the dispersive transport of holes is also supported by the time-of-flight measurements, provided, however, that special precautions are taken to exclude undesirable methodological effects. The generally accepted treatment of charge transport as a quasi-equilibrium phenomenon for which the plateau on the time-of-flight current transient is treated in terms of the Gaussian disorder model requires substantial revision. More detailed analysis over a broader time interval, especially at long times, and the involvement of data on radiation-induced conductivity in molecularly doped polymers in consideration evidently show the dispersive nature of charge carrier transport in such polymer systems as well. The formation of the plateau on the time-of-flight curve seems to be due to the effect of the near-surface polymer layer whose role in the radiation-induced conductivity is reduced to minimum because of the bulk generation of charge carriers. The transport parameters are given for some polymers and the drift displacements of the majority carriers in them are calculated for several time intervals. Reasons for the unique photoelectric properties of poly(vinylcarbazole) are discussed.