

**КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ А.П. ТЮТНЕВА, Ю.Ф. КУНДИНОЙ,
В.С. САЕНКО, Е.Д. ПОЖИДАЕВА
“О ХАРАКТЕРЕ ТРАНСПОРТА ИЗБЫТОЧНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРАХ”¹**

© 2002 г. С. В. Новиков, А. В. Ваников

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Проведено сравнение двух методов исследования транспорта носителей заряда в неупорядоченных полимерных матрицах: метода времени пролета и метода нестационарной радиационной проводимости. Обсуждены причины, по которым экспериментальные данные, полученные с помощью этих двух методов для одного и того же материала, плохо согласуются между собой. В первом методе носители генерируются вблизи одного из электродов, тогда как во втором происходит объемная генерация зарядов обоих знаков. Разный пространственный характер генерации зарядов с неизбежностью приводит к различиям в транспорте носителей. Приведены доводы в пользу предпочтительности метода времени пролета для определения подвижности носителей.

За последние тридцать лет накоплено большое количество экспериментальных данных о транспорте носителей заряда в неупорядоченных органических материалах самых разных классов [1–3]. Во избежание возможных недоразумений сразу отметим, что мы рассматриваем материалы (полимеры различного строения; полимеры, допированные низкомолекулярными органическими соединениями – органическими аминами, гидразонами и другими; низкомолекулярные органические стекла), которые сами по себе являются изоляторами, но способны обеспечить транспорт инжектированных носителей заряда – электронов или дырок.

Популярной методикой исследования транспорта является метод времени пролета, в котором носители генерируются при воздействии лазерного импульса, поглощающегося в непосредственной близости от одного из электродов либо в самом полимерном слое, либо в так называемом

генерационном слое (материалом которого служат халькогениды или органические красители) с последующей инжекцией в полимерный слой. Исследуемые образцы фактически представляют собой плоские конденсаторы, в которых органический транспортный слой находится между проводящими электродами. Инжектированные носители под действием приложенного постоянного электрического поля E дрейфуют к противоположному электроду, а зависимость тока от времени $I(t)$ и есть измеряемая величина. В условиях квазиравновесного транспорта зарядов ток $I(t)$ после резкого первоначального спада, отражающего релаксацию носителей непосредственно после инжекции, почти не зависит от времени до некоторого момента t_0 (при этом носители движутся с постоянной средней скоростью v , не зависящей от толщины L транспортного слоя), а потом начинает спадать, поскольку носители достигают противоположного электрода. Обычно транспортные свойства носителей характеризуют величиной подвижности $\mu = v/E \approx L/t_0 E$, которая в режиме квазиравновесного транспорта также не зависит от L .

Однако зачастую транспорт не носит квазиравновесного характера, плато на зависимости

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32111) и Международного научно-технического центра (проекты 872 и РР-2207).

E-mail: vanlab@online.ru (Новиков Сергей Витальевич).

тока от времени не наблюдается, и характеризовать транспорт средней скоростью носителей, не зависящей от толщины слоя, не представляется возможным. Такой неравновесный транспорт часто реализуется в форме дисперсионного транспорта [4], для которого

$$I(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)}, & t < t_d \\ t^{-(1+\alpha)}, & t > t_d \end{cases} \quad (1)$$

где $0 < \alpha < 1$ – дисперсионный параметр (зачастую $\alpha \sim 0.4\text{--}0.6$), а характерное время t_d следующим образом зависит от толщины транспортного слоя:

$$t_d \propto L^{1/\alpha}, \quad (2)$$

так что соответствующая дисперсионная подвижность

$$\mu \sim L/t_d E \propto L^{1-1/\alpha} \quad (3)$$

зависит от L . Подобный транспорт возникает, например, в неупорядоченных материалах с экспоненциальным распределением ловушек по глубине [5]. Нередко случается, что квазиравновесный и неравновесный транспорт носителей может наблюдаться в одном и том же материале при изменении внешних условий. Так, уменьшение температуры часто ведет к возникновению неравновесного транспорта [6], тот же эффект иногда наблюдается и при увеличении E [7].

Еще одним методом исследования транспорта является метод нестационарной радиационной электропроводности, в котором носители генерируются в транспортном слое под действием пучка электронов. Обычно генерация идет равномерно по объему слоя, хотя при использовании пучков электронов малой энергии возможно осуществить и приэлектродную генерацию носителей [8], т.е. радиационно-индукционный вариант метода времени пролета.

В статьях [9–11] отмечается, что данные обоих методов плохо согласуются друг с другом для одного и того же класса материалов (зачастую и для одного и того же материала): в то время как метод времени пролета свидетельствует о квазиравновесном характере транспорта, метод нестационарной радиационной электропроводности указывает на его дисперсионный характер (выражения (1)–(3)). В работах [9, 10] утверждается, что такое противоречие свидетельствует о неприменимости метода времени пролета для исследования транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических материалах, тогда как метод нестационарной радиационной электропроводности

дает вполне адекватные результаты. По мнению авторов [9, 10], квазиравновесный транспорт в таких материалах на самом деле не наблюдается, скорее, возникает имитация этого явления. Указаны две возможные причины такой имитации.

Одной из них может быть специфика процессов, протекающих с участием носителей в тонком приэлектродном слое, в котором и происходит их генерация. Например, повышенная концентрация ловушек в таком слое и захват на них носителей, равно как и задержанная генерация и инжекция, могут вызывать нарастание тока на малых временах. Наложение роста тока и дисперсионного убывания (выражение (1)) приводит, по мнению авторов [9], к появлению плато, которое приписывается квазиравновесному транспорту.

Схожее нарастание тока на малых временах может иметь и другую причину. Если полный заряд Q_i , инжектированный в транспортный слой, не мал, а именно если $Q_i \geq CV$ (C – емкость транспортного устройства, а $V = EL$ – приложенная разность потенциалов), то реализуется режим тока, ограниченного пространственным зарядом, причем на малых временах ток растет [12]. Опять-таки, суперпозиция нарастания и дисперсионного спада может дать нечто, похожее на плато [10].

Преимущество метода нестационарной радиационной электропроводности, по мнению авторов [9], заключается в объемной генерации носителей, что сводит к минимуму искажающее влияние приэлектродного слоя и позволяет выявить истинные транспортные свойства материала.

По нашему мнению, полное отрицание существования квазиравновесного транспорта в неупорядоченных органических материалах необосновано. Прежде всего, в большом числе работ (например, [13–18]) специально проверялась (и была установлена) независимость подвижности μ , определенной с помощью метода времени пролета для различных материалов, от толщины транспортного слоя, т.е. временная продолжительность плато t_0 оказалась пропорциональна L . Именно это обстоятельство и послужило решающим доводом в пользу квазиравновесного режима транспорта. Оба предложенных выше механизма принципиально неспособны обеспечить такое поведение: для первого механизма длительность плато определяется характерными временами протекания процессов в тонком переходном слое у электрода и не зависит от L , а для второго механизма продолжительность плато определяется временем $t_d \propto L^{1/\alpha}$, при этом $1/\alpha > 1$. Дополнительно во многих работах специально проверялось отсутствие задержанной генерации и инжекции [15–18].

И, наконец, практически во всех экспериментальных работах последних лет существование плато на зависимости $I(t)$ наблюдалось в режиме малого инжектированного заряда $Q_i < 0.02\text{--}0.05CV$ [7, 15–19], когда развития режима тока, ограниченного пространственным зарядом, ожидать не приходится.

Обсудим подробнее транспорт носителей в поливинилкарбазоле (**ПВК**), коль скоро ему уделено такое внимание в работе [9]. Справедливо отмечается, например, что согласно данным работы [20], при некоторых условиях (для не слишком низкой температуры) в ПВК наблюдается квазиравновесный транспорт, тогда как по данным более поздней работы [21] транспорт носителей в ПВК всегда дисперсионный. В работе [9] утверждается, что это различие объясняется методическими усовершенствованиями (измерениями в условиях малого инжектированного заряда, длительной выдержкой образца между последовательными импульсами), примененными в работе [21]. Однако внимательное ознакомление с этой работой показывает, что ситуация не совсем такая. Было установлено, что отсутствие длительной выдержки между последовательными измерениями, проводимыми на одном и том же образце, как и увеличение инжектированного заряда, приводят к изменению параметров дисперсионного транспорта (величин α , t_d и т.д.), но отнюдь не сводят его к квазиравновесному. Таким образом, строго говоря, причины различия между результатами работ [20] и [21] неизвестны и никак не объясняются методическими усовершенствованиями.

Стоит отметить, что сами авторы [21] неоднократно упоминают влияние методики приготовления образцов на функциональную форму импульса переходного тока, а в работах [20] и [21] эта методика различалась. Упомянем, среди прочего, что исследуемые слои ПВК готовили методом полива из раствора, но использовали разные растворители (ТГФ [20] и хлороформ [21]). Известно, что морфология полимерных слоев, полученных из растворов, может существенно зависеть от конкретного вида растворителя. При этом меняются и свойства устройств, использующих такой слой как транспортный элемент [22]. Исследования морфологии слоев ПВК в работах [20] и [21] не проводилось.

Следовательно, мы не можем исключить вероятности того, что в работах [20] и [21] исследовали, строго говоря, разные материалы. Вполне возможно, что и некоторые другие различия в результатах, полученных разными методами, имеют те же самые корни. Видимо, не стоит удивляться чувствительности обсуждаемых материалов к методам приготовления и присутствию

примесей, не зря же их часто именуют органическими полупроводниками.

Отдельного обсуждения заслуживает характер спадания импульса тока $I(t)$ на больших временах $t \geq t_0$, прямо связанный с расплыванием пакета носителей при дрейфе через транспортный слой (проблема “длинных хвостов”). Действительно, достаточно часто данные эксперимента не могут быть описаны с помощью обычного уравнения диффузии, что, по мнению авторов [9], свидетельствует о дисперсионном транспорте. Мы считаем такой вывод слишком радикальным. Известны случаи [23], когда средняя скорость частицы в среде является хорошо определенной величиной, тогда как коэффициент диффузии не существует и, стало быть, классическое уравнение диффузии не применимо (случай аномальной диффузии). Мы нисколько не настаиваем на буквальной применимости моделей [23] к описанию транспорта носителей в неупорядоченных органических матрицах и хотим лишь подчеркнуть, что из наличия длинных хвостов тока никак не следует, что плато на зависимости $I(t)$ является артефактом.

По указанным выше причинам мы считаем, что высказанная в работах [9, 10] резкая критика результатов, полученных методом времени пролета, отнюдь не всегда обоснована, а сами эти результаты (в том числе и сам факт существования квазиравновесного транспорта) вполне надежны.

В чем же причина различия между методами времени пролета и нестационарной радиационной электропроводности? По нашему мнению, эта причина заключается, действительно, в разном пространственном характере генерации носителей, однако предложенное в работе [9] объяснение этой разницы неверно. В первом методе электрон-дырочные пары генерируются в тонком слое материала вблизи электрода, заряды одного знака поглощаются ближайшим электродом, а заряды противоположного знака дрейфуют через весь транспортный слой, их ток и регистрируется приборами. Во втором методе пары зарядов генерируются во всем объеме транспортного слоя. В типичном случае подвижности зарядов противоположных знаков сильно различаются. Подвижные заряды (пусть это будут для определенности дырки; кстати, определить знак заряда носителей можно только используя метод времени пролета), дрейфуют к катоду через матрицу, содержащую захваченные электроны. С течением времени полный заряд слоя (практически нулевой в начальный момент) возрастает. Таким образом, дрейф дырок происходит в нестационарных условиях; неудивительно, что характеристики такого транспорта имеют некоторые

особенности. Далее, присутствие электронов означает наличие кулоновских ловушек для дырок, что и должно увеличивать степень неравновесности транспорта по сравнению с данными метода времени пролета. Наконец, на больших временах проявится и транспорт электронов. Вполне возможно, что затянутые хвосты тока, появляющиеся в методе нестационарной радиационной электропроводности, связаны именно с этим обстоятельством.

Существует и еще одно обстоятельство, значительно осложняющее интерпретацию данных метода нестационарной радиационной электропроводности. Как известно, в не слишком полярных полимерах основная часть зарядов, первоначально генерированных ионизирующим излучением, стабилизируется в виде геминальных пар [24], большинство которых впоследствии рекомбинирует. Ток рекомбинации накладывается на дрейфовый ток свободных зарядов и вносит существенный вклад в суммарный сигнал. При этом время жизни геминальных пар и их концентрация неизвестны. Возможно, что в ряде случаев затянутая асимптотика рекомбинационного тока заметно искажает суммарный сигнал как раз в области времен, характерных для пролета основных носителей через транспортный слой. Для метода времени пролета именно по причине малой толщины области генерации влияние геминальной рекомбинации несущественно, а в случае инъекции носителей из генерационного слоя в транспортный эффект геминальных пар исключается полностью.

Из приведенного обсуждения следует, что наше мнение об относительной методической прозрачности метода времени пролета и метода нестационарной радиационной электропроводности прямо противоположно мнению авторов комментируемой статьи. Метод времени пролета позволяет реализовать монополярный транспорт, допускающий относительно простую трактовку. Высокая чувствительность современной аппаратуры в большинстве случаев позволяет преодолеть осложнения, связанные с эффектами пространственного заряда. Исследование транспорта в слоях различной толщины дает возможность надежно выделить случай квазиравновесного транспорта. В то же время объемная генерация зарядов обоих знаков в стандартном методе нестационарной радиационной электропроводности неизбежно вносит слишком много дополнительных осложняющих обстоятельств, затемняющих сущность транспорта основных носителей. Даже метод нестационарной радиационной электропроводности с использованием пучка электронов малой энергии в действитель-

ности существенно отличается от стандартного метода времени пролета, поскольку поглощенные в приэлектродном слое электроны заметно меняют свойства материала [8].

Таким образом, по нашему мнению, метод времени пролета является полезным и информативным методом исследования транспортных свойств неупорядоченных органических материалов, единственным методом, позволяющим непосредственно определять как знак заряда, так и величину подвижности носителей, ее зависимость от температуры, электрического поля и структуры полимерной матрицы. Во многих случаях этот метод обладает явными преимуществами по сравнению с методом нестационарной радиационной электропроводности. В то же время нельзя отрицать полезность метода нестационарной радиационной электропроводности при исследовании поведения заряженных частиц, генерируемых под воздействием ионизирующего излучения на полимеры.

Авторы благодарны В.А. Колесникову и А.Р. Тамееву за обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borsenberger P.M., Weiss D.S. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*. New York: Marcel Dekker, 1997.
2. Bassler H. // *Phys. Stat. Solidi B*. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
3. Pope M., Swenberg C.E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. New York: Oxford Univ. Press, 1999.
4. Sher H., Montroll E. // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
5. Arkhipov V.I., Rudenko A.I. // *Phil. Mag. B*. 1982. V. 45. № 2. P. 177.
6. Borsenberger P.M., Pautmeier L.T., Bassler H. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46. № 19. P. 12145.
7. Young R.H., Rule N.G. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. № 3. P. 388.
8. Тютнєв А.П., Саенко В.С., Ванников А.В., Кундина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 2. С. 110.
9. Тютнєв А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. Т. 44. № 3. С. 523.
10. Тютнєв А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 21.
11. Titnev A.P., Saenko V.S., Kundina Y.F., Pozhidaev E.D., Vannikov A.V. // J. Imaging. Sci. 2001. V. 45. № 3. P. 297.

12. Many A., Rakavy G. // Phys. Rev. 1962. V. 126. № 6. P. 1980.
13. Stolka M., Yanus J.F., Pai D.M. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 20. P. 4707.
14. Mack J.X., Schein L.B., Peled A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 11. P. 7500.
15. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 11. P. 5682.
16. Borsenberger P.M., Kung T.M., Vreeland W.B. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 8. P. 4100.
17. Borsenberger P.M., Bassler H. // J. Imaging Sci. 1990. V. 35. № 2. P. 79.
18. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 12. P. 6263.
19. Van der Auweraer M., De Schryer F.C., Borsenberger P.M., Fitzgerald J.J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 34. P. 8808.
20. Muller-Horsche E., Haarer D., Scher H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 3. P. 1273.
21. Bos F.C., Guion T., Burland D.N. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12633.
22. Liu J., Guo T.F., Shi Y., Yang Y. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 7. P. 3668.
23. Bouchaud J.P., Georges A. // Phys. Rep. 1990. V. 195. № 4. P. 127.
24. Франкевич Е.Л. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.

Comments on the Article “On the Transport of Excess Charge Carriers in Polymers”

S. V. Novikov and A. V. Vannikov

*Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Two methods for studying charge carrier transport in disordered polymer materials are compared, the time-of-flight technique and transient radiation-induced conductivity. Reasons for which the experimental data obtained using these two techniques disagree with one another for the same material are discussed. In the former mode, carriers are generated in the vicinity of one of the electrodes, whereas the latter method provides the uniform generation of charges of both signs in the bulk. Different spatial patterns of charge generation inevitably lead to differences in the carrier transport. Arguments for the preferable use of time-of-flight measurements for determining the carrier mobility are set forth.