

УДК 541(64+15):537.5

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНО ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ<sup>1</sup>

© 2004 г. А. П. Тютнев\*, В. С. Саенко\*, В. А. Колесников\*\*, Е. Д. Пожидаев\*

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

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

Поступила в редакцию 19.01.2004 г.  
Принята в печать 05.05.2004 г.

Подтвержден (неравновесный) дисперсионный характер транспорта дырок (основных носителей заряда) в испытанных образцах ПК, допированного ароматическим гидразоном ДЭШ при нескольких концентрациях последнего (20, 30 и 50 мас. %). Для объяснения концентрационной зависимости дрейфовой подвижности дырок и нестационарной радиационной электропроводности использована обобщенная модель Роуза–Фаулера–Вайсберга.

### ВВЕДЕНИЕ

Молекулярно допированные полимеры являются идеальным объектом для изучения прыжкового транспорта избыточных носителей заряда (электронов и дырок) в конденсированной фазе и имеют к тому же большое практическое значение. Подобные полимеры широко используют в качестве генерационных и транспортных слоев в современных электрофотографических и электролюминесцентных приборах [1–3]. Несмотря на то, что изучение транспорта носителей заряда в молекулярно допированных полимерах ведется уже в течение 30 лет, полного понимания явления до сих пор не достигнуто [4–10].

В работе [11] была разработана комплексная методика для изучения подвижности носителей заряда в полимерах. Она включает в себя регистрацию времяпролетных кривых переходного тока в режимах как приповерхностной, так и однородной генерации, а также измерение нестационарной радиационной электропроводности [11–13]. Ранее полученные результаты для поливинилкарбазола (ПВК) и ПК, допированного 30 мас. % гидразона ДЭШ (в дальнейшем ПК-30), показали,

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

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

что транспорт дырок является дисперсионным (неравновесным) [14].

Цель настоящей работы состоит в проведении исследований, направленных на изучение подвижности дырок в допированном ПК при нескольких концентрациях гидразона ДЭШ, и теоретическая интерпретация полученных результатов в рамках обобщенной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга [15].

### МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

Для проведения испытаний использовали электронно-лучевую установку ЭЛА-50, позволяющую получать одиночные импульсы ускоренных электронов, включая режим непрерывного облучения. Параметры установки: длительность прямоугольных импульсов излучения 20 мкс – 1 мс; ток в пучке – до 3.0 мА; энергия ускоренных электронов ~3–50 кэВ. Остаточный вакуум в рабочей камере установки, в которой располагается измерительная ячейка, порядка  $10^{-2}$  Па.

Переходный ток в образце полимера под напряжением (до  $\pm 1.2$  кВ) как в процессе импульсного облучения, так и после его окончания измеряли в токовом режиме, когда постоянная времени измерения  $RC$  была много меньше характерного времени наблюдения. Дозиметрию

пучка выполняли с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора непосредственно на входе в измерительную ячейку составлял 20 мм. Температура испытаний – комнатная.

Для регистрации измеряемого сигнала использовали универсальное устройство для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации [13], дополненное программными средствами для фильтрации помеховых сигналов.

Центральная задача при планировании и постановке эксперимента заключается в максимально возможном исключении рекомбинационных, дозовых и поляризационных эффектов, сопровождающих прохождение генерированных зарядов через образец полимера. Проведение испытаний в режиме малого сигнала при минимально возможном количестве импульсов, достаточная длительность паузы между двумя последовательными импульсами излучения и контроль текущего состояния полимера с помощью пробного импульса позволяют свести возможные систематические ошибки к минимуму.

Основной объем испытаний выполнен как в постановке классического времяпролетного эксперимента (приэлектродная генерация носителей заряда), так и при равномерном облучении образца полимера. Кроме того, измерена нестационарная радиационная электропроводность полимера при длительности импульса 1 мс в отсутствие пролета, по крайней мере до нескольких миллисекунд. Облучение проведено, как правило, в режиме малого сигнала. Для анализа использовали лишь участок кривых переходного тока после прохождения импульса излучения (т.е. уже на этапе релаксации), исключая тем самым влияние радиационной наводки и постоянной времени измерения на экспериментальные результаты.

Образцы изготавливали методом полива на горизонтальном столике на алюминиевые подложки раствора компонентов в хлороформе. В качестве подложек применяли алюминиевую фольгу для электрографических печатных форм, имеющую повышенную шероховатость для обеспечения высокой адгезии полимерного слоя. Измерение шероховатости поверхности с помощью оптического микроскопа МБИ-15 и профилографа М-170 показало наличие неровностей с линейными размерами 0.3–1 мкм и высотой менее 2 мкм. В работе использовали ПК фирмы “Ald-

rich” с  $M = (2-2.5) \times 10^4$  и гидразон ДЭШ (дифенилгидразон *n*-диэтиламинонитробензальдегида) фирмы “SynTec GmbH”. В качестве растворителя применяли дважды перегнанный хлороформ. Для получения полимерных слоев разной толщины от 4 до 54 мкм варьировали концентрацию раствора от 70 до 150 мг/мл. Слой диаметром 30 мм сушили при комнатной температуре, прикрыв стандартной чашкой Петри в течение 3 суток. Далее слой помещали в вакуумную камеру ВУП-4, где обычно выдерживали в течение 1 суток для более полного испарения растворителя. Напыление верхнего алюминиевого электрода толщиной 50–100 нм проводили в вакууме  $4 \times 10^{-4}$  Па со скоростью 1–2 нм/с.

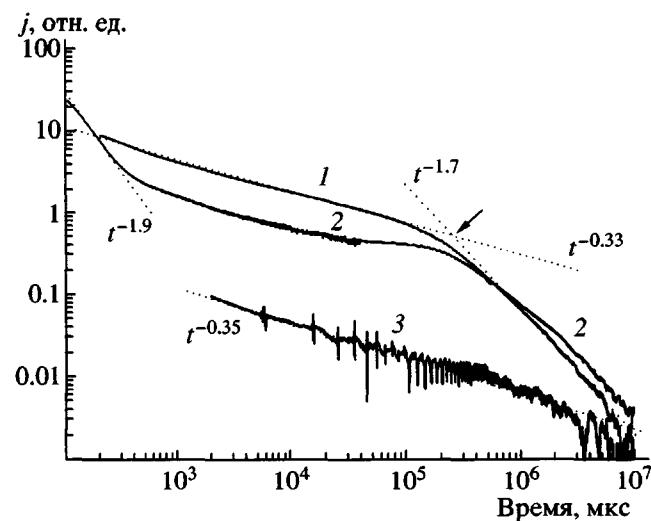
Массовая доля гидразона ДЭШ в твердом растворе составляла 20 (ПК-20), 30 (ПК-30) и 50 мас. % (ПК-50) соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характер транспорта*

Анализ времяпролетных кривых однозначно свидетельствует в пользу неравновесного электронного транспорта в исследованном молекулярно допированном полимере (рис. 1 и 2, кривые 1; рис. 3, кривая 4). Более того, форма кривых переходного тока хорошо согласуется с выводами модели многократного захвата для экспоненциального распределения ловушек по энергии. Действительно, на начальном участке спада  $j \propto t^{-1+\alpha}$ , а на конечном  $j \propto t^{-1-\alpha}$ , где  $\alpha$  – дисперсионный параметр. Наблюдается некоторый разброс экспериментальных значений  $\alpha$  (рис. 1–4), но в целом можно принять, что дисперсионный параметр практически не зависит от степени легирования полимера, составляя  $0.7 \pm 0.05$ . Это обстоятельство сильно упрощает проведение численных оценок, позволяя воспользоваться аналитическими выражениями теории многократного захвата [14, 16].

Степень неравновесности транспорта в исследованном молекулярно допированном ПК заметно меньше, чем в большинстве технических полимеров, у которых  $\alpha$  не превышает 0.5. Продолжительность этапа неравновесного транспорта в исследованном полимере установить не удалось, но она определенно больше нескольких секунд при комнатной температуре. Так, в ПК-20 протяженность начального участка ( $j \propto t^{-1+\alpha}$ ) достига-



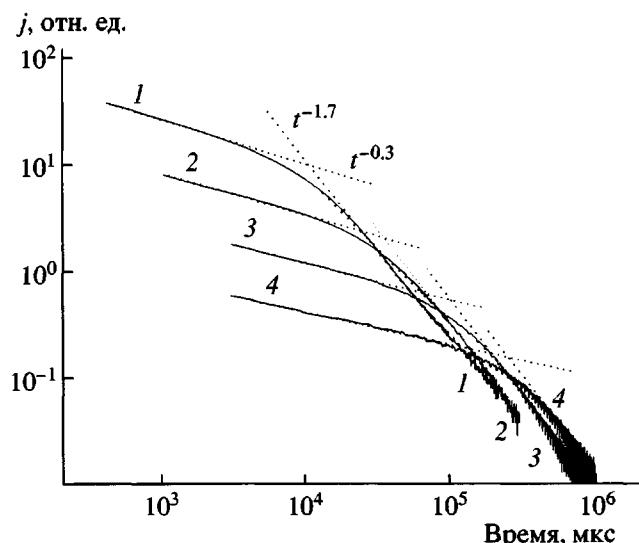
**Рис. 1.** Кривые переходного тока в образце ПК-20 толщиной 31 мкм (298 К). Метод времени пролета при однородной (1, 3) и поверхностной (2) генерации носителей заряда (длительность импульса 20 мкс, плотность тока пучка 16 мА/см<sup>2</sup>). Напряженность электрического поля  $2.6 \times 10^7$  (1, 2) и  $1.6 \times 10^6$  В/м (3), энергия электронов пучка 50 (1, 3) и 6 кэВ (2). Кривые 1, 2 получены за два импульса излучения (момент сшивки 40 мс) и приведены в одном масштабе. Момент времени пролета (указан стрелкой) равен 290 мс. Согласно кривой 3, протяженность дисперсионного транспорта не меньше 2 с (максимальное время регистрации 10 с).

ет 2 с, после чего спад кривой заметно ускоряется даже в относительно слабом электрическом поле  $1.6 \times 10^6$  В/м (рис. 1, кривая 3).

#### Концентрационная зависимость дрейфовой подвижности

Как известно, именно изучение концентрационной зависимости дрейфовой подвижности привело к обоснованию прыжкового транспорта в молекулярно дипированных полимерах.

При однородном облучении дрейфовую подвижность  $\hat{\mu}_{dr}$  рекомендуется определять по времени пролета  $\hat{t}_{dr}$  с использованием половинной толщины образца. Подобный прием позволяет получать близкие значения дрейфовой подвижности независимо от того, каким из двух режимов облучения она определяется. Тем не менее, для корректности будут сохраняться различные обозначения этих величин.



**Рис. 2.** Кривые переходного тока при однородной генерации носителей заряда в образце ПК-30 толщиной 20 мкм (298 К, длительность импульса 20 мкс, доза за импульс 0.4 Гр). Напряженность электрического поля  $4 \times 10^7$  (1),  $2 \times 10^7$  (2),  $10^7$  (3) и  $5 \times 10^6$  В/м (4). Каждая кривая отвечает одному импульсу излучения. Все кривые приведены в одном масштабе. Времена пролета находятся по пересечению соответствующих пунктирных прямых и хорошо описываются выражением  $\hat{t}_{dr} \propto F_0^{-1.42}$ , следующим из формулы (1) для  $\alpha = 0.7$ .

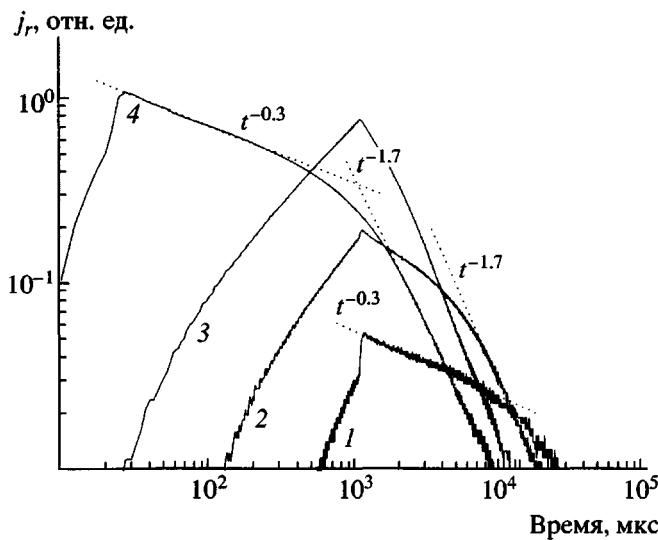
В режиме дисперсионного транспорта дрейфовая подвижность зависит степенным образом от отношения напряженности электрического поля  $F_0$  к толщине образца  $h$

$$\hat{\mu}_{dr} \propto \left( \frac{F_0}{h} \right)^{\frac{1}{\alpha} - 1} \quad (1)$$

Поскольку в нашем случае  $\alpha = 0.7$  независимо от концентрации донора, полученные данные удобно представить в следующем виде (рис. 2):

$$\hat{\mu}_{dr} = \hat{\mu}_{st} \left( \frac{F_0}{2 \times 10^7} \frac{20}{h} \right)^{0.42} \quad (2)$$

Здесь  $\hat{\mu}_{st}$  – дрейфовая подвижность, приведенная к стандартным условиям измерения ( $F_0 = 2 \times 10^7$  В/м и  $h = 20$  мкм). Ее значения составили  $2.2 \times 10^{-12}$  (20%),  $3.1 \times 10^{-11}$  (30%) и  $2.7 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/В с (50%) с точностью до коэффициента 1.5. Таким образом, подтверждается сильная зависимость  $\hat{\mu}_{st}$  от концентрации донора.



**Рис. 3.** Кривые переходного тока в образце ПК-50 толщиной 16.4 мкм при однородном облучении. Длительность импульса излучения 1 мс (1-3) и 20 мкс (4), напряженность электрического поля  $0.6 \times 10^7$  (1),  $1.2 \times 10^7$  (2) и  $2.4 \times 10^7$  В/м (3, 4).

рации донанта, что так характерно для прыжкового транспорта.

К сожалению, измеренная дрейфовая подвижность не может быть использована для определения концентрации дрейфующих дырок по значению переходного тока. Для этого необходимо знать их эффективную подвижность в требуемый момент времени.

Согласно теории [14, 16], при  $v_0 t \gg 1.0$  и  $\alpha \leq 0.7$

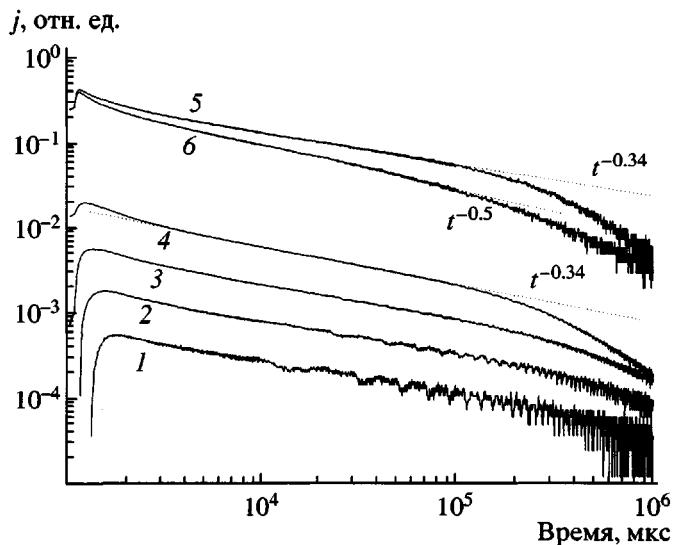
$$\mu_{eff}(t) = \frac{\alpha \mu_0 \tau_0 v_0}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)} (v_0 t)^{-1+\alpha} \quad (3)$$

( $\mu_0$  и  $\tau_0$  – микроскопическая подвижность квазиволнистых дырок и их время жизни до захвата соответственно,  $v_0$  – частотный фактор,  $\Gamma(x)$  – гамма-функция). В свою очередь

$$\hat{t}_{dr} = v_0^{-1} \left( \frac{\Gamma(1+\alpha)h/2}{\sqrt{2}\mu_0\tau_0 F_0} \right)^{1/\alpha} \quad (4)$$

Комбинируя эти два выражения, найдем искомую связь между дрейфовой и эффективной подвижностью

$$\mu_{eff}(\hat{t}_{dr}) = \frac{\alpha}{\sqrt{2}\Gamma(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)} \hat{\mu}_{dr} \quad (5)$$



**Рис. 4.** Кривые переходного тока при однородной генерации носителей заряда в образце ПК-20 толщиной 33 мкм (298 К, длительность импульса 1000 мкс, мощность дозы 1500 Гр/с). Напряженность электрического поля  $3 \times 10^7$  (1),  $6 \times 10^7$  (2),  $1.2 \times 10^7$  (3),  $2.4 \times 10^7$  В/м (4) и  $2 \times 10^7$  В/м (5, 6). Каждая кривая снята за один импульс излучения. Кривые 1–4 приведены в одном масштабе, кривые 5, 6 для удобства представления смещены по оси ординат. Последовательность прохождения импульсов излучения 5, 1–4 и 6 (для этой кривой доза предварительного облучения составила 12.5 Гр).

При  $\alpha = 0.7$  имеем  $\mu_{eff}(\hat{t}_{dr}) \approx 0.18 \hat{\mu}_{dr}$ . Численный расчет с применением  $\tau$ -функции и последующим графическим нахождением времени пролета позволил уточнить значение коэффициента пропорциональности (0.15), которое и будет использовано в дальнейшем.

#### Определение параметров модели Роуза–Фаулера–Вайсберга

Для импульса электронов длительностью 20 мкс спад переходного тока при временах наблюдения, превосходящих приблизительно 50 мкс, хорошо описывается выражением, справедливым для б-импульса излучения [16]

$$j(t) = N(0)\mu_{eff}(t)eF_0, \quad (6)$$

где  $N(0)$  – концентрация генерированных за импульс свободных (т.е. избежавших начальной рекомбинации в парах) носителей заряда, а  $e$  – заряд электрона.

Измеренная в конце импульса электронов длительностью  $t_0 = 1$  мс нестационарная радиационная электропроводность в расчете на единицу мощности дозы излучения равна [15, 16]

$$K_{rd} = \eta_0 \mu_0 \tau_0 e^{\frac{(v_0 t_0)^\alpha}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)}} \quad (7)$$

Здесь  $\eta_0$  – отношение концентрации свободных носителей заряда к дозе излучения. Приведенное выражение справедливо при  $(v_0 t_0)^\alpha \gg 1$ , что хорошо выполняется в нашем случае.

Формулы (4) и (7) приводятся к виду, особенно удобному для обработки экспериментальных данных:

$$(\hat{t}_{dr})^\alpha = \frac{\Gamma(1+\alpha)h}{2\sqrt{2}F_0} [\mu_0 \tau_0 v_0^\alpha]^{-1} \quad (8)$$

$$K_{rd} = \frac{e h \eta_0}{2\sqrt{2}\Gamma(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)F_0} \left( \frac{t_0}{\hat{t}_{dr}} \right)^\alpha \quad (9)$$

Отметим, что основные параметры модели входят в эти выражения в виде комбинации  $\mu_0 \tau_0 v_0^\alpha$ , значение которой определяется из формулы (8), а  $\eta_0$  – из (9).

Общий вид кривых нестационарной радиационной электропроводности не противоречит тому факту, что дисперсионный параметр постоянен и равен 0.7, хотя наклон кривых в логарифмических координатах в интервале времен от 5 мс и до начала пролета несколько круче, чем ожидалось (рис. 3 и 4). Здесь сказывается довольно большая длительность импульса излучения и влияние эффектов пролета. Действительно, для более короткого импульса спад тока идет уже в полном соответствии с теорией (рис. 3, кривая 4). То же наблюдается при увеличении времени пролета в ПК-20 (рис. 4).

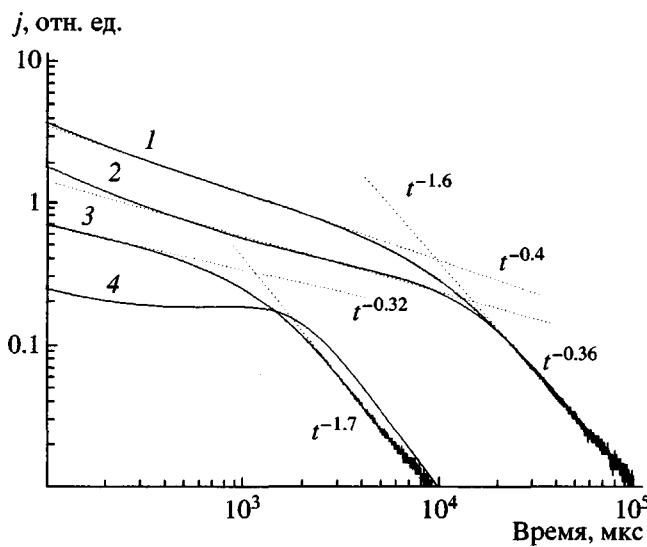
Большое значение для понимания механизма радиационной электропроводности имеет исследование вольтамперных характеристик переходного тока, снятых в малосигнальном режиме облучения. Умеренно сильная зависимость  $K_{rd}$  от электрического поля типа  $K_{rd} \propto F_0^\delta$  при  $0.6 \leq \delta \leq 1.5$  для электрического поля в районе  $F_0 \approx 2 \times 10^7$  В/м служит верным признаком свободно-зарядового ме-

ханизма радиационной электропроводности [15]. В ПК-30 и ПК-50 величина  $\delta \approx 1.1-1.2$ , как это следует из рис. 2 и 3. Однако в ПК-20 значение  $\delta \approx 0.6$  (рис. 4), и этот полимер оказывается на границе применимости свободно-зарядового механизма при временах наблюдения порядка нескольких миллисекунд. С другой стороны, наличие четко обозначенного пролета в области времен порядка 200 мс ( $F_0 \approx 2 \times 10^7$  В/м) с послепролетной ветвью  $j \propto t^{-1.7}$  свидетельствует о том, что при этих временах определенно имеем дело уже со свободными зарядами и соответственно можно воспользоваться приведенными ранее формулами для обработки экспериментальных результатов.

Измеренные значения параметра  $K_{rd}$  при напряженности электрического поля  $2 \times 10^7$  В/м составили  $4 \times 10^{-14}$  (20%),  $2.2 \times 10^{-13}$  (30%) и  $8 \times 10^{-13}$  Ф/м Гр (50%). Если дрейфовая подвижность в указанном ряду увеличилась в 123 раза, то радиационная электропроводность только в 20 раз.

Очень важный результат состоит в том, что рост дрейфовой подвижности с увеличением электрического поля происходит в достаточно хорошем согласии с формулой (2), т.е. без какого либо влияния поля на параметры модели. Это в свою очередь означает, что полевая зависимость  $K_{rd}$  должна быть связана с аналогичной зависимостью  $\eta_0$  или пропорционального ей радиационно-химического выхода свободных зарядов  $G_{fi}$  на 100 эВ поглощенной энергии ( $\eta_0 = 6.24 \times 10^{19} \rho G_{fi}$ , где плотность полимера  $\rho = 1.2$  г/см<sup>3</sup>). Определение  $G_{fi}$  проведено как по формуле (9), так и с применением формул (5) и (6), т.е. исходя из значений переходного тока на допролетной ветви кривой и эффективной подвижности, относящихся к одному и тому же моменту времени. Оба подхода дают согласующиеся результаты, хотя по первому из них значения, как правило, в 1.3 раза ниже. Для электрического поля  $2 \times 10^7$  В/м усредненные значения  $G_{fi}$  с точностью до коэффициента 1.5 равны 1.3 (20%), 1.2 (30%) и 1.4 (50%) соответственно.

При постоянстве  $\eta_0$  рост  $K_{rd}$  в ПК-50 по сравнению с ПК-20 должен составить  $123^{0.7} \approx 29$  раз. Наблюдаемое увеличение несколько ниже (20 раз), что может быть связано все-таки с некоторым уменьшением радиационно-химического выхода в более сильно дипированном полимере.



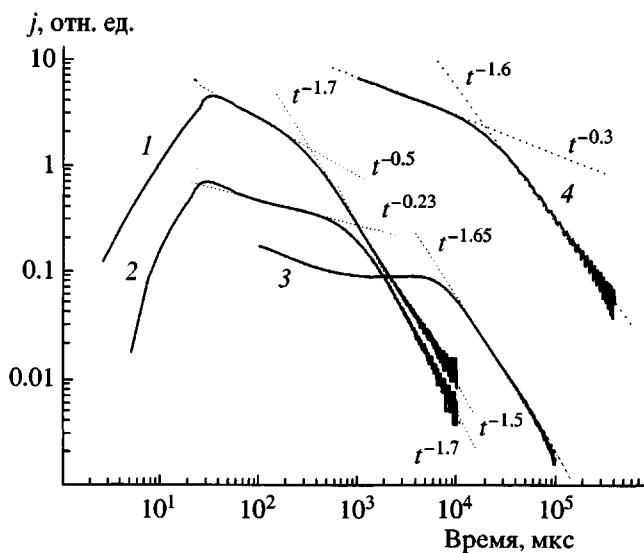
**Рис. 5.** Кривые переходного тока в образцах ПК-30 толщиной 23 мкм (1, 2) и ПК-50 толщиной 16.4 мкм (3, 4). Метод времени пролета при однородной (1, 3) и поверхностной (2, 4) генерации носителей заряда. Длительность импульса 20 мкс, плотность тока пучка 9.5 мкА/см<sup>2</sup> (1, 2), и 4.8 мкА/см<sup>2</sup> (3, 4), мощность дозы для кривой 1 равна  $1.2 \times 10^5$  Гр/с. Напряженность электрического поля  $2.3 \times 10^7$  (1, 2) и  $2.4 \times 10^7$  В/м (3, 4), энергия электронов пучка 50 (1, 3) и 6 кэВ (2, 4). Каждая кривая отвечает одному импульсу излучения, значения кривых 3, 4 снижены в 10 раз. Времена пролета 9.5 мс (1) и 1.1 мс (3).

К сожалению, прямое определение частотного фактора в настоящей работе оказалось невозможным, так что разделение двух сомножителей  $\mu_0\tau_0$  и  $v_0$  в произведении  $\mu_0\tau_0 v_0^\alpha$ , которое находится путем обработки экспериментальных данных, проведено не было.

Известно, что в рамках диффузионно-дрейфового приближения параметр  $\mu_0\tau_0$  практически постоянен, составляя  $\approx(10^{-16}-10^{-15})$  м<sup>2</sup>/В [11]. В этом случае наблюдаемое увеличение дрейфовой подвижности следует связывать с ростом частотного фактора. Для определенности примем, что  $\mu_0\tau_0 = 4 \times 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/В [11]. Тогда найдем следующие значения для частотного фактора:  $0.85 \times 10^5$  (20%),  $1.2 \times 10^6$  (30%) и  $1 \times 10^7$  с<sup>-1</sup> (50%).

#### Приповерхностный способ генерации носителей заряда

Переход к классическому методу регистрации дрейфовой подвижности сопровождается замет-



**Рис. 6.** Кривые переходного тока в образцах ПК-50, измеренные методом времени пролета при резко неоднородном облучении импульсами электронов длительностью 20 мкс. Толщина образцов 4.3 (1), 5.8 (2), 16.4 (3) и 54 мкм (4); электрическое поле  $1.9 \times 10^7$  (1),  $1.4 \times 10^7$  (2),  $1.1 \times 10^7$  (3) и  $1.5 \times 10^7$  В/м (4), плотность тока электронов 16 мкА/см<sup>2</sup>; энергия электронов 3 (1, 2) и 6 кэВ (3, 4). Данные для кривой 4 увеличены в 250 раз (нагрузочное сопротивление 0.5 МОм).

ным изменением кривой переходного тока, которая становится более структурированной (рис. 1, 4 и 5). Несколько ускоряется спад тока на коротких временах после прохождения импульса и наоборот, он существенно замедляется, начиная с  $\sim 0.1\hat{t}_{dr}$ . Это замедление спада тока приводит к образованию плеча (рис. 5, кривая 2, а также рис. 6, кривые 1 и 2), а в редких случаях даже плато (рис. 1, кривая 2) или иногда с подъемом к его концу (рис. 5, кривая 4; рис. 6, кривая 3). Подобное явление, естественно, не имеет никакого отношения к эффекту Мэни–Ракави, поскольку испытания проведены в режиме малого сигнала. Обращает на себя внимание тот факт, что послепролетные ветви кривых близки, а у кривых 1 и 2 просто совпадают (рис. 5). Также отметим резко различный характер поведения времяпролетных кривых для ПК-50 в районе времени пролета (рис. 6).

Первостепенное значение имеет следующее наблюдение. Время пролета  $t_{dr}$ , определяемое по длительности плато, составляет  $(1.5-2.5)\hat{t}_{dr}$ . Этот результат как раз и следует из общей теории дисперсионного транспорта для  $\alpha = 0.7$ , поскольку

дрейфовый путь дырок при переходе от объемного к приповерхностному способу генерации возрастает в среднем в ~2 раза [16]. Таким образом, нет никаких оснований для пересмотра сделанного ранее заключения о дисперсионном характере транспорта дырок в исследуемом полимере, несмотря на появление плато на времязадержках в некоторых образцах. В пользу подобного заключения свидетельствует и степенной закон спада тока на длительном временном интервале, почти в 50 раз превышающем  $t_{dr}$  (рис. 6, кривая 1). Это наблюдение несомненно с предположением о квазиравновесности транспорта, поскольку в данном случае следовало бы ожидать экспоненциального характера спада [17–20].

Вопрос о возможных причинах образования плеча или плато на времязадержках в кривых остается открытым [13, 14]. В этом направлении требуется проведение дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

Следует также отметить, что потери дырок в слое генерации в результате бимолекулярной рекомбинации до их выхода в дрейфовый объем достаточно малы, как это следует из сравнения времязадержек в кривых при резко неоднородной и равномерной генерации носителей заряда при временах в районе пролета (рис. 5). Согласно данным работы [21] для  $a$ -Se и их анализу в статье [22], в случае использования импульсов сильно поглощаемого света ситуация прямо противоположная.

В соответствии с общими положениями прыжковой проводимости, равновесная подвижность носителей заряда в системе изоэнергетических центров, образующих кубическую решетку с параметром  $a$ , описывается выражением [23, 24]

$$\bar{\mu} \propto a^2 \exp(-2\gamma a), \quad (10)$$

где  $\gamma$  – обратный радиус локализации носителей заряда на прыжковом центре. В молекулярно додированных полимерах молекулы добавки распределены в пространстве случайным образом. Тем не менее, формула (10) по-прежнему широко используется. При этом вместо  $a$  подставляется среднее расстояние между молекулами допанта  $\rho = N^{-1/3}$ , где  $N$  – концентрация молекул. Законность подобной процедуры в случае изоэнергети-

ческих прыжковых центров показана в работе [25] в рамках перколяционной модели дисперсионного транспорта с недиагональным беспорядком. Учет энергетического (диагонального) беспорядка существенно усложняет нарисованную выше картину.

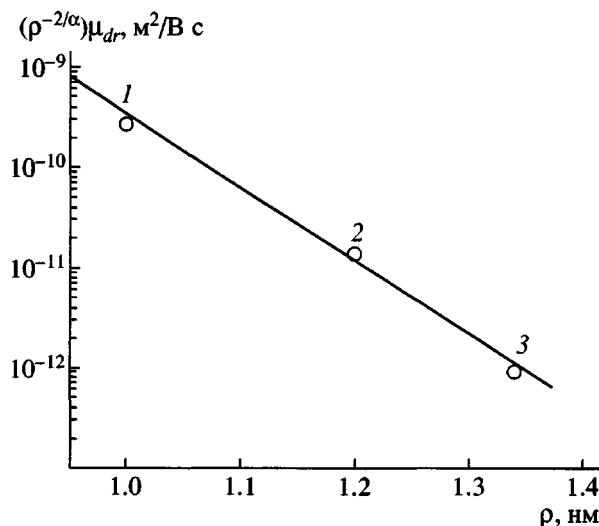
В этом случае протяженность начального нестационарного участка транспорта резко возрастает и может достигать больших значений, а для экспоненциального энергетического распределения и вообще длиться неограниченно долго.

Расчеты, выполненные в работе [26] для полностью неупорядоченной системы точечных прыжковых центров (беспорядок газового типа) с экспоненциальным энергетическим распределением, подтвердили неравновесный (дисперсионный) характер транспорта с постоянным значением дисперсионного параметра, как и в модели многократного захвата. Однако полученная концентрационная зависимость дрейфовой подвижности оказалась неожиданной

$$\mu_{dr} \propto N^{1/\alpha} \left( \frac{F_0}{h} \right)^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad (11)$$

Вместо экспоненциальной, как в выражении (10), она оказалась степенной. Отметим, что в соответствии с дисперсионным характером транспорта дрейфовая подвижность зависит явным образом от отношения  $F_0/h$ . Неудовлетворительность полученного результата заставила авторов пересмотреть процедуру усреднения темпов перехода в приближении парных переходов. В результате введения нижней границы  $r_{min} \approx 3N^{-1/3}$  межцентровых расстояний, принимаемых во внимание в процедуре усреднения, была получена требуемая концентрационная зависимость типа (10) [27, 28].

С существенно иных позиций этот вопрос трактуется в рамках обобщенной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга [15, 29]. Молекулярно додированные полимеры являются, безусловно, неупорядоченными системами, хотя бы в силу пространственного беспорядка в расположении диспергированных молекул добавки. В отличие от модели гауссова беспорядка считается, что в основе энергетического разброса прыжковых центров лежит короткодействующее взаимодействие центра и элемента свободного флюктуационного



**Рис. 7.** Концентрационная зависимость стандартной дрейфовой подвижности дырок в допированном поликарбонате. Точки 1, 2 и 3 – экспериментальные данные для 50, 30 и 20% соответственно, прямая линия – аппроксимация по уравнению (12). Параметр  $\gamma$  для аппроксимирующей прямой равен  $0.98 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ .

объема. Появление такого элемента в непосредственной близости от центра превращает его в ловушку структурного происхождения. Относительная концентрация ловушек невелика (<1%), а их энергетическое распределение обусловлено разбросом размеров этих элементов. Таким образом, можно считать, что мы имеем дело с пространственно разупорядоченной системой изоэнергетических прыжковых центров в присутствии немногочисленных ловушек, распределенных по энергии в широком энергетическом интервале. Подобная задача формально эквивалентна модели многократного захвата [30]. Анализ задачи для экспоненциального распределения ловушек в низкотемпературном пределе (роль вращательной диффузии молекул донанта пренебрежимо мала) приводит к следующему результату [29]:

$$\mu_{dr} \propto \rho^{\frac{2}{\alpha}} \exp(-1.73\gamma\rho) \left(\frac{F_0}{h}\right)^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad (12)$$

При этом использование метода теории протекания [25] позволяет вообще избежать опасной процедуры пространственного усреднения темпов или времен парных межцентровых переходов, как это делается в работе [31]. В режиме дис-

персионного транспорта приведенная выше формула заменяет общепринятое выражение (10).

Обработка экспериментальных данных (рис. 7) в соответствии с формулой (12) дает возможность оценить значение параметра  $\gamma$  для молекул ароматического гидразона ДЭШ ( $\alpha = 0.7$ ). Оно равно  $\sim 0.98 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$  (при использовании формулы (10) это значение составило бы  $0.83 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ ), что находится в удовлетворительном согласии с опубликованными данными для молекулярно дипированных полимеров  $(0.5-1.0) \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$  [32] и, в частности, со значением  $0.59 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ , приведенным в работе [33] для ПК, дипированного гидразоном ДЭШ.

Авторы выражают искреннюю признательность А.В. Ваникову за ряд критических замечаний, высказанных после ознакомления с рукописью статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Imaging Systems. New York: Marcel Dekker, 1993.
2. Ваников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
3. Blom P.W.M., Vissenberg M.C.J.M. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 27. № 1. P. 53.
4. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 107. № 1. P. 9.
5. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
6. Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E., Vannikov A.V. // Phys Rev. Lett. 1998. V. 81. № 20. P. 4472.
7. Parris P.E., Kenkre V.M., Dunlap D.H. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 12. P. 126601-1.
8. Новиков С.В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 2. С. 191.
9. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 523.
10. Новиков С.В., Ваников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 534.
11. Тютнев А.П., Саенко В.С., Ваников А.В., Кундина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 2. С. 110.

12. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Камышенко С.Д., Пожидаев Е.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 45.
13. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 257.
14. Tyutnev A.P., Kundina Yu.F., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. // High Performance Polym. 2003. V. 15. № 1. P. 77.
15. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 16.
16. 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.
17. Rudenko A.I., Arkhipov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 1978. V. 30. № 3. P. 163.
18. Rudenko A.I., Arkhipov V.I. // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. № 2. P. 209.
19. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Richert R., Bässler H. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 12. P. 8276.
20. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2160.
21. Pai D.M., Enck R.C. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 12. P. 5163.
22. Emelianova E.V., Qamhieh N., Brinza M., Adriaenssens G.J., Kasap S.O., Johanson R.T., Arkhipov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326–327. P. 215.
23. Gill W.D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
24. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
25. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике М.: Наука, 1986.
26. Arkhipov V.I., Bässler H. // Phil. Mag. 1993. V. 67. № 5. P. 343.
27. Arkhipov V.I., Bässler H. // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 198–200. P. 242.
28. Arkhipov V.I., Bässler H. // Phil. Mag. B. 1995. V. 72. № 5. P. 505.
29. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 25.
30. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984.
31. Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Bässler H. // Phil. Mag. B. 2001. V. 81. № 9. P. 985.
32. Stolka M., Yanus J.F., Pai D.M. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 20. P. 4707.
33. Mack J.X., Schein L.B., Peled A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 11. P. 7500.

## Concentration Dependence of Radiation-Induced Conductivity and Charge Carrier Mobility in Molecularly Doped Polymers

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

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

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

**Abstract**—Transport of holes (majority carriers) in polycarbonate doped with an aromatic hydrazone DEH (20, 30, and 50 wt %) was proved to be non-Gaussian (dispersive). The concentration dependence of the drift mobility of holes and transient radiation-induced conductivity was rationalized in terms of the generalized Rose–Fowler–Vaisberg model.