

УДК 541.64:537.3

## ПРЫЖКОВЫЙ ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНО ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 16.02.2004 г.  
Принята в печать 02.07.2004 г.

Проанализировано состояние теоретических и экспериментальных исследований в области электронного транспорта в молекулярно допированных полимерах. Дано подробное рассмотрение трех основных экспериментальных методик, используемых в данной области: метода времени пролета при поверхностной (классический вариант) или объемной генерации носителей заряда, а также метода нестационарной радиационной электропроводности. Реализованный в работе универсальный метод исследования, основанный на комбинации этих методик, позволяет однозначно установить как тип транспорта, так и определить параметры соответствующей физико-математической модели. В молекулярно допированных полимерах в нормальных условиях электронный транспорт является не гауссовым, а дисперсионным. Гауссов транспорт должен рассматриваться как исключительно маловероятное событие, и для его обоснования требуется проведение широкомасштабных измерений по методу времени пролета с использованием обоих (приповерхностного и однородного) способов генерации носителей заряда.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронного транспорта в молекулярно допированных полимерах ведется уже в течение 30 лет, однако полного понимания явления до сих пор не достигнуто [1]. Экспериментальные данные в значительной степени противоречивы, а базовая теория этого явления (модель гауссова беспорядка [2–5]), получившая широкое распространение в фотофизике органических твердых тел, подвергалась серьезной критике, поставившей вопрос о ее физической корректности [6–11].

В ходе научной дискуссии ([12, 13]), посвященной методологическим вопросам измерения подвижности электронов и дырок в молекулярно допированных полимерах, была подробно представлена точка зрения сторонников традиционного подхода, основанного на модели гауссова беспорядка и результатах времепролетных экспериментов, их подтверждающих. В основных своих

чертаках эта точка зрения сводится к следующему [13].

При современных способах реализации оптического варианта метода времени пролета, базирующихся на использовании лазеров и специально наносимого на образец генерационного слоя с высоким квантовым выходом фотоионизации и фотоинжеции, наблюдение плато на времепролетной кривой является устойчивым событием в полном соответствии с моделью гауссова беспорядка.

На транспорт носителей заряда в молекулярно допированных полимерах большое влияние оказывают примеси, подобно тому, что наблюдается в кристаллических полупроводниках. По этой причине результаты ранних исследований (их обзор дан в работах [12, 13]), впервые установивших основные закономерности дисперсионного транспорта, считаются непредставительными, а обнаруженный в них аномальный характер электронного транспорта приписывается влиянию глубоких ловушек (эта точка зрения высказана Bässler еще в 1981 г. [2]).

<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).

Метод радиационного возбуждения является слишком “грубым” по сравнению с фотовоздействием. Средняя энергия единичного акта ионизации при электронном ударе (30 эВ) заметно выше энергии кванта света (<5 эВ) и достаточна не только для образования нескольких разрывов связи (макрорадикалов) – глубоких ловушек для основных носителей заряда, но и сильного колебательного возбуждения молекулы или ее ближайшего окружения. По этой причине считается, что данные, получаемые как методом нестационарной радиационной электропроводности, так и радиационно-индуцированным вариантом метода времени пролета, включая и случай однородного облучения, не могут быть использованы для описания транспорта *фотогенерированных* или *фотоинжектированных* носителей заряда.

Далее прохождение быстрых электронов через образец полимера сопровождается не только ионизацией молекул допанта в объеме полимера, но и остановкой в нем некоторой доли электронов пучка. Подобные изолированные отрицательно заряженные центры модифицируют потенциальный рельеф, обусловленный наличием постоянного дипольного момента у молекул допанта. При фотоионизации молекул, напротив, образования избыточного электрического заряда в облучаемой системе не происходит.

И наконец, прыжковый механизм, лежащий в основе модели гауссова беспорядка, в принципе противоречит основам конкурирующей модели (теории многократного захвата), основанной на квазизонных представлениях и поэтому не способной объяснить сильную (экспоненциальную) концентрационную зависимость дрейфовой подвижности, отражающую саму суть такого вида транспорта.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы используя достоверные теоретические концепции и результаты вновь поставленных экспериментов, доказать необоснованный характер большинства из приведенных утверждений, а по тем из них, которые заслуживают серьезного рассмотрения, дать рекомендации для их наиболее полного учета при планировании исследований, интерпретации полученных данных и апробации предлагаемых физико-математических теорий исследуемого явления.

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В монокристаллах органических соединений электронный транспорт представляет собой нормальный кинетический процесс. Типичные значения подвижности электронов и дырок составляют  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  м<sup>2</sup>/В с. Столь низкая подвижность носителей заряда не совместима с зонным механизмом. Считается, что транспорт электронов и дырок является прыжковым.

В структурно неупорядоченных материалах (стеклах, поликристаллах и полимерах) нарисованная выше картина изменяется. Подвижность электронов и дырок резко снижается и к тому же начинает зависеть от времени, истекшего с момента их генерации. Подобное поведение подвижности естественно связать с влиянием ловушек. Своим происхождением они обязаны в первую очередь дефектной структуре полимера (отсутствию дальнего порядка при сохранении ближнего в аморфных гомополимерах, наличию элементов свободного флюктуационного объема) при возможном влиянии технологических примесей. Молекулярно додированные полимеры принадлежат, несомненно, к классу сильно неупорядоченных систем, поскольку молекулы добавки, сами по себе хаотически распределенные в пространстве, диспергированы к тому же в аморфном полимере.

Строгая теория электронного транспорта в неупорядоченных материалах все еще отсутствует [14, 15]. Феноменологические модели трактуют вопрос о роли структурного беспорядка с несколько различных позиций. В создавшейся ситуации на первый план выходит задача получения надежных экспериментальных данных. Отсюда – то пристальное внимание, которое должно быть уделено методологическим вопросам постановки и проведения испытаний, а также обработке полученных результатов.

### *Метод времени пролета*

Метод времени пролета, без сомнения, является основным при исследовании транспорта носителей заряда, позволяя определять подвижность как электронов, так и дырок [1]. При этом не требуется знания концентрации дрейфующих носителей заряда, определение которой в ряде случаев (и прежде всего при оптической генерации зарядов) сильно затруднено. При всех своих плюсах

метод времени пролета страдает одним существенным недостатком.

Дело в том, что область полимера, в которой происходит генерация носителей заряда, достаточно узка (не более 1 мкм) и может оказаться соизмеримой с толщиной приповерхностного слоя, электрофизические свойства которого заметно отличаются от объемных [16]. Как правило, структура этого слоя более дефектна, а транспортные свойства заметно хуже. В случае нормального транспорта, например, в органических монокристаллах возникающие проблемы обычно решаются [17]. В молекулярно допированных полимерах данное обстоятельство, по-видимому, приобретает принципиальное значение. Отдельные попытки преодоления этих трудностей в прошлом успеха не имели [18, 19].

Для устранения неконтролируемого влияния приповерхностного слоя на результаты времепролетных измерений необходимо проведение дополнительных испытаний на тех же образцах и в тех же самых условиях, но при однородном облучении. В таком случае основная масса носителей заряда образуется уже в объеме образца, и влиянием немногочисленных зарядов, генерированных в приповерхностных слоях (у обоих электродов), можно пренебречь. Подобная практика получила широкое распространение в 60-е и 70-е годы при изучении подвижности электронов и дырок в плотных газах, жидкостях и замороженных углеводородах [20, 21].

Естественно, что прямое разделение дырочного и электронного компонентов тока в полимерах с биполярной проводимостью при объемном характере генерации уже невозможно. Для этой цели можно использовать метод акцепторов [22]. В молекулярно допированных полимерах, как правило, подвижны носители заряда одного знака, и в них эта проблема вообще не возникает. Подобный подход реализован нами на базе электронно-лучевого агрегата ЭЛА-50 (энергия электронов от 3 до 50 кэВ). Низкоэнергетические электроны (3–8 кэВ) используются в классическом методе времени пролета, а электроны с энергией 50 кэВ – для объемного облучения полимерных пленок толщиной не более 30 мкм [7, 8, 23, 24].

Укажем на следующие преимущества радиационно-индуцированного варианта метода времени пролета по сравнению с его оптическим анало-

гом, отмеченные еще в монографии [25]. Прежде всего он применим ко всем полимерам, в том числе и не обладающим фотопроводимостью. В отличие от фотонов электроны имеют вполне определенный максимальный пробег, что способствует повышению точности эксперимента. Ток пучка легко регулируется в пределах нескольких порядков, площадь облучения может достигать нескольких квадратных сантиметров при очень хорошей равномерности облучения. И, наконец, используя основные положения радиационной химии конденсированной фазы [20, 21, 26, 27], можно оценить как полное число начально генерированных геминальных пар, так и концентрацию свободных зарядов, избежавших начальной рекомбинации в них. При фотогенерации подобные расчеты практически невозможны из-за отсутствия исходной информации, а переход к режиму однородного облучения сопряжен со значительными техническими трудностями.

#### *Метод нестационарной радиационной электропроводности*

Метод [6] состоит в однородном облучении образца полимера импульсами ионизирующего излучения, как правило, при отсутствии выхода носителей заряда на электроды. В режиме малого сигнала он позволяет определить основную характеристику транспорта носителей заряда – эффективную подвижность  $\mu_{eff}(t)$  в широком временном интервале (от наносекунд до единиц секунд), что недоступно методу времени пролета. В молекулярно допированных полимерах этот метод впервые применен в работе [7].

Вопрос о соотношении *фото- и радиационного воздействия* уже получил освещение в литературе [27]. Быстрые электроны с энергией порядка десятков килоэлектроновольт и выше относятся к ионизирующему излучениям с низкими линейными потерями энергии, как у гамма- или рентгеновского излучений. При прохождении через вещество быстрые электроны расходуют свою кинетическую энергию практически поровну на ионизацию и возбуждение молекул среды. Для описания всего комплекса радиационно-химических явлений, инициированных быстрыми электронами, успешно применяется ионно-парный механизм радиолиза [6, 20, 21, 27].

Согласно этому механизму, облучение полимера приводит к образованию равномерно по объему геминальных электрон-дырочных пар (со средним расстоянием между зарядами в паре порядка 6 нм). Радиационно-химический выход геминальных пар составляет 4–5 на 100 эВ поглощенной энергии. Говоря о дрейфовой подвижности носителей заряда, имеют в виду, естественно, *свободные* электроны или дырки, избежавшие рекомбинации в геминальных парах.

В кинетике рекомбинации фото- и радиационно-генерированных пар наблюдаются определенные различия. Начальное разделение зарядов у первых из них меньше, чем у вторых. Поэтому вероятность термополевой диссоциации заметно выше именно для радиационно-генерированных пар. Характерное время геминальной рекомбинации приблизительно одно и то же в обоих случаях [6, 27, 28]. Следует иметь в виду, что вследствие незначительного трекового эффекта вероятность термополевой диссоциации для электронов с энергией 3–8 кэВ несколько ниже (в 1.2–1.5 раза), чем для электронов с энергией, превышающей 50 кэВ.

У этих процессов есть и еще одно отличие. При радиационном воздействии имеется небольшая вероятность захвата подвижного носителя заряда радикалом, образовавшимся одновременно и в непосредственной близости от него. Радикалы являются глубокими ловушками электронов и дырок [26]. Учет захвата носителя заряда (вероятность подобного события мала) несколько уменьшает вероятность разделения пары, но принципиально ничего не меняет. Суммарное влияние образовавшихся свободных радикалов на остальные носители заряда можно рассматривать как захват на глубокие ловушки в соответствии с законами гомогенной кинетики. Поэтому данное явление следует трактовать уже как составную часть дозного эффекта.

Другие составляющие дозного эффекта обусловлены неосновными носителями заряда, выступающими в роли центров рекомбинации, а также электронами пучка, останавливающимися в образце. Роль последних двояка. С одной стороны, они служат центрами рекомбинации для подвижных дырок, с другой – модифицируют потенциальный рельеф в образце. Как и в общем случае, проведение экспериментов с набором минималь-

но возможной дозы позволяет обойти и эту трудность. Таким образом, приходим к выводу, что не существует принципиальных возражений на замену одного вида излучения (света) другим (электроны) не только в методе времени пролета (первоначально реализованного Spear именно с использованием низкоэнергетических электронов [29]), но и при исследовании эффективной подвижности методом нестационарной радиационной электропроводности. Заметим, что применение радиационно-индукционного варианта метода пролета позволило подробно исследовать электронный транспорт в нефотопроводящих терморадиационно-модифицированных полимерах, установить барьерный механизм проводимости в них [25] и обнаружить новый механизм радиационной электропроводности при импульсном облучении конденсированной фазы, связанный с поляризацией еще недиссоциированных геминальных пар [26].

## ТЕОРИЯ

В настоящее время наибольшее распространение получили два теоретических подхода к описанию электронного транспорта в полимерах. Модель Роуза–Фаулера–Вайсберга [6, 10] (известная также как теория многократного захвата) применяется для объяснения всего комплекса радиационно-физических явлений в обычных полимерах, включая фотопроводящие поливинилкарбазол (ПВК) и полипиромеллитимид. Модель гауссова беспорядка, напротив, основывается на экспериментальных результатах, полученных в фотопроводящих полимерах исключительно оптическим вариантом метода времени пролета. Уточним, что, говоря о первой из них, мы имеем в виду существенно переработанную модель, основанную уже на прыжковом механизме подвижности [10]. В математическом плане она полностью эквивалентна системе уравнений, используемой в теории многократного захвата [30]. Обе модели неоднократно обсуждались в литературе, поэтому приведем лишь их основные положения.

Движение носителей заряда в обеих моделях трактуется как случайное блуждание заряженных частиц в постоянном электрическом поле по системе точечных прыжковых центров, энергия которых подвержена статистическому разбросу. Темп перехода между двумя изолированными центрами задается известной формулой Милле-

ра-Абрахамса, согласно которой время пересека экспоненциально увеличивается с ростом межцентрового расстояния, характеризуясь активационной зависимостью для переходов вверх по энергии. Однако при трактовке эффектов беспорядка они существенно различаются.

### Модель гауссова беспорядка

В модели гауссова беспорядка [2, 3] прыжковые центры образуют простую кубическую решетку, а разброс энергии соответствует гауссову закону (отсюда и название модели). Параметры модели жестко определены: параметр решетки  $a = 0.6$  нм (моделируется ПВК), среднеквадратичная вариация энергии  $\sigma = 0.1$  эВ, обратный радиус затухания волновой функции центра  $\gamma = 0.83 \times 10^{10}$  м<sup>-1</sup>.

Следуя отечественной традиции, плотность энергетического распределения центров запишем в виде ( $-\infty < \varepsilon < \infty$ )

$$\rho(\varepsilon) = \frac{a^{-3}}{\sqrt{\pi} \varepsilon_0} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^2\right], \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0 = \sqrt{2} \sigma \approx 0.14$  эВ – параметр распределения. Общая концентрация прыжковых центров  $a^{-3} = 4.6 \times 10^{27}$  м<sup>-3</sup> (концентрация карбазольных групп, выступающих в качестве прыжковых центров в ПВК, равна  $3.76 \times 10^{27}$  м<sup>-3</sup>).

Сформулированная задача при задании соответствующих начальных и граничных условий является корректной, и цель теоретического анализа состоит в определении временной зависимости переходного тока для различных способов генерации носителей заряда, как правило, в режиме малого сигнала.

Для этой цели использовали численный метод Монте-Карло [2, 3], метод эффективной среды [31], общую теорию  $r$ - $\varepsilon$ -протекания [14], процедуру усреднения индивидуальных темпов перехода [32, 33] и, наконец, теорию протекания при учете переходов только между ближайшими центрами, развитую в работах [34, 35] и конкретно примененную для анализа модели гауссова беспорядка [36]. Основные его результаты состоят в следующем.

Модель предсказывает существование стационарного режима переноса дырок с постоянной по-

движностью  $\tilde{\mu}$ , равной в приближении слабого электрического поля

$$\tilde{\mu} = \mu_0 \left( \frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^\kappa \exp \left[ 0.48 \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right) - \frac{1}{4} \frac{\varepsilon_0^2}{k^2 T^2} \right], \quad (2)$$

где  $\mu_0 = \frac{e}{kT} a^2 \Gamma_{ph} \exp(-2\gamma a)$ ,  $\kappa = 0.88$  – критический индекс радиуса корреляции критической подсетки бесконечного диффузационного кластера,  $\Gamma_{ph} = 10^{13}$  с<sup>-1</sup> – фононная частота. Подставляя значения параметров модели, найдем  $\mu_0 = 6.54 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/В с и  $\tilde{\mu} = 7.5 \times 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/В с (температура здесь и далее комнатная). В дальнейшем характерную частоту  $\Gamma_{ph} \exp(-2\gamma a) = 4.54 \times 10^8$  с<sup>-1</sup> обозначим через  $W_0$ . Формула (2) уточняет результат, полученный методом эффективной среды

$$\tilde{\mu} = \mu_0 \exp \left[ -\frac{4}{9} \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^2 \right] \quad (3)$$

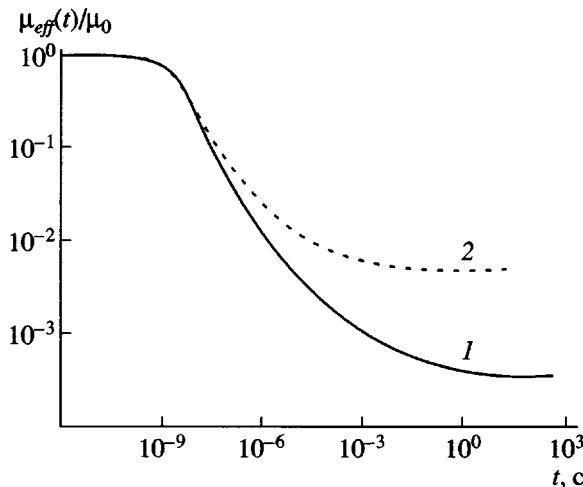
Таким образом, излагаемый подход предсказывает более медленное убывание квазиравновесной подвижности при понижении температуры, чем это следует из анализа Bässler. Более того, оказалось, что в области средних электрических полей  $\ln \tilde{\mu} \propto \sqrt{F_0}$ , но эта зависимость не имеет никакого отношения к эффекту Пула–Френкеля ( $F_0$  – напряженность электрического поля).

Большой научный и практический интерес представляет также вопрос о длительности неравновесного транспорта. Показано, что характерное время установления квазистационарного режима переноса

$$\tilde{t} = W_0^{-1} \exp \left[ -0.48 \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right) + 0.5 \frac{\varepsilon_0^2}{k^2 T^2} \right] \quad (4)$$

Отсюда  $\tilde{t} \approx 1.19$  мс. Согласно последним оценкам Bässler, это время составляет 0.33 с [3], хотя в более раннем обзоре [2] для него указано гораздо меньшее значение порядка 10 мкс.

Релаксация носителей заряда происходит в два этапа. На первом длительностью порядка  $W_0^{-1}$  (~2.2 нс) происходит быстрый процесс их безакти-



**Рис. 1.** Изменение во времени эффективной подвижности дырок в ПВК для модели гауссова беспорядка Bässler.  $T = 290$  (1) и  $353$  К (2).

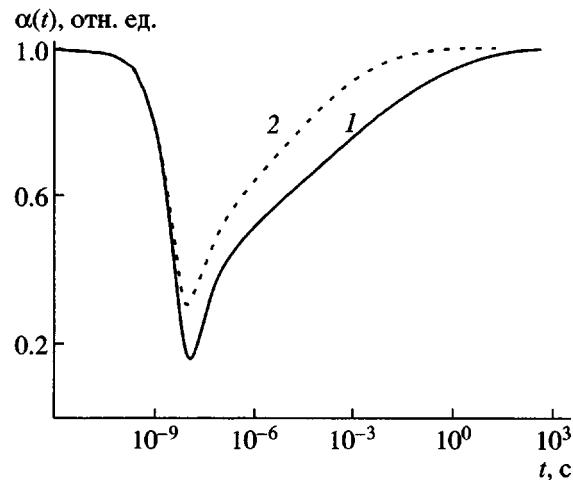
вационной релаксации вниз по энергии. Дальнейшая релаксация носителей заряда определяется уже термической активацией в полосу энергий шириной  $kT$  относительно уровня протекания  $\varepsilon_c$  на постоянном токе в задаче связей ( $\varepsilon_c = -0.48\varepsilon_0$ ). С этого момента ( $\geq 10^{-8}$  с) модель сводится к стандартной модели многократного захвата. Рассмотрим данный вопрос более подробно.

В качестве ловушек выступают прыжковые центры, энергия которых меньше  $\varepsilon_c$  (при общей концентрации ловушек  $0.31a^{-3}$ ). В соответствии с формализмом модели многократного захвата энергия ловушек  $E$  считается положительной и тем большей, чем она глубже. Энергетическое распределение ловушек соответствует хвосту исходного гауссова распределения (1) и может быть записано в следующем виде

$$M(E) = \frac{a^{-3}}{\sqrt{\pi\varepsilon_0}} \exp\left[-\frac{(E_c + E)^2}{\varepsilon_0^2}\right], \quad (5)$$

где  $E_c = |\varepsilon_c|$ . Частотный фактор  $v_0$  равен  $W_0$ , время жизни квазиволнистых дырок до захвата  $\tau_0 = W_0^{-1} = 2.2 \times 10^{-9}$  с, а их подвижность совпадает с ранее введенной величиной  $\mu_0$ . Введем обозначение  $\hat{\alpha} = \frac{kT}{\varepsilon_0} = 0.177$ .

На основе приведенных выше значений параметров модели многократного захвата была рас-



**Рис. 2.** Зависимость  $\alpha$  от времени.  $T = 290$  (1) и  $353$  К (2).

считана зависимость эффективной подвижности дырок от времени в ПВК согласно модели Bässler (рис. 1).

На участке сильно неравновесного транспорта спад тока приближенно описывается кривой  $t^{-1+\alpha}$  с зависящей от времени величиной  $\alpha(t)$ , которая в определенном смысле играет роль дисперсионного параметра.

На рис. 2 приведен временной ход  $\alpha(t) = 1 + \frac{d \log \mu_{eff}(t)}{d \log t}$ . Для экспоненциального распределения, как известно,  $\alpha = \text{const}$ . Видно, что данное свойство оказывается полностью потерянным в модели гауссова беспорядка. На эту особенность модели Bässler уже обращалось внимание [9]. Выход эффективной подвижности на свое стационарное значение чрезвычайно затянут. В логарифмических координатах указанный процесс не может быть аппроксимирован прямой даже в пределах двух порядков по времени.

Параметрическая оптимизация результатов численных расчетов методом нелинейной регрессии привела к следующему результату [37], несколько отличному от аналитических формул, сообщаемых в работах [34, 38]

$$\alpha(t) = 2\hat{\alpha} + 0.71\hat{\alpha}^2 \ln(v_0 t) \quad (6)$$

Выход кривой переходного тока на стационарное значение соответствует установлению в сис-

теме гауссова (квазиравновесного) транспорта. На время пролетной кривой должно наблюдаться плато, если только время пролета заметно (по крайней мере на порядок) превышает характерное время достижения квазиравновесного состояния.

Обратное заключение о реализации квазиравновесного транспорта по наблюдению плато на времяпролетных кривых может оказаться неверным.

При анализе гауссова транспорта справедливы все выражения, полученные путем решения уравнения Смолуховского с постоянными кинетическими коэффициентами [39] (см. также работу [3]). Так, время пролета  $t_{dr}$  определяется моментом времени, при котором переходной ток снижается в 2 раза от его значения на плато. Спад тока после пролета очень резкий, и спустя (3–4)  $t_{dr}$  регистрируемый сигнал снижается на 3–4 порядка величины. В случае однородного облучения время пролета  $\hat{t}_{dr}$  в 2 раза меньше  $t_{dr}$  [39].

#### *Обобщенная модель Роуза–Фаулера–Вайсберга*

В этой модели [6, 10, 12, 40] подавляющая часть центров имеет одну и ту же энергию, образуя зону переноса (в определенном смысле, аналог зоны проводимости в кристаллических полупроводниках). Подвижность основных носителей заряда по этой зоне (так называемая микроскопическая подвижность) просто совпадает с их подвижностью, измеренной или вычисленной для монокристалла полимера, реального или гипотетического. У небольшой части центров ( $\leq 1\%$ , при общей концентрации порядка  $10^{25} \text{ м}^{-3}$ ) энергия подвержена разбросу, связанному с влиянием микропустот свободного флюктуационного объема. Принимается, что плотность распределения этих центров (ловушек) по энергии описывается экспоненциальным законом.

При анализе обобщенной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга можно использовать стандартные аналитические выражения и метод  $\tau$ -функции [6, 30, 41], разработанные в теории многочленного захвата. Следующие формулы получили широкое распространение при анализе экспериментальных данных, полученных с применением всех трех вышеизложенных методик [42].

Временная зависимость эффективной подвижности описывается асимптотически точным выражением

$$\mu_{eff}(t) = \frac{\alpha \mu_0 \tau_0 v_0}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)} (v_0 t)^{-1+\alpha}, \quad (7)$$

где  $\alpha$  – дисперсионный параметр,  $\mu_0$  – микроскопическая подвижность квазиводных дырок,  $\tau_0$  – их время жизни до захвата,  $v_0$  – частотный фактор,  $\Gamma(x)$  – гамма-функция (предполагается, что  $v_0 t \gg 1.0$  и  $\alpha \leq 0.7$ ). В свою очередь время пролета приближенно определяется формулой (см. работу [30], с. 69)

$$t_{dr} = v_0^{-1} \left( \frac{\Gamma^{3/2}(1+\alpha)\Gamma^{1/2}(1-\alpha)h}{\sqrt{2}\mu_0\tau_0 F_0} \right)^{1/\alpha} \quad (8)$$

Комбинируя два последних выражения, найдем

$$\mu_{eff}(t_{dr}) = \frac{\alpha}{\sqrt{2}\Gamma^{1/2}(1+\alpha)\Gamma^{1/2}(1-\alpha)} \mu_{dr} \quad (9)$$

Для  $\alpha = 0.7$  имеем  $\mu_{eff}(t_{dr}) \approx 0.27\mu_{dr}$ . Особая ценность полученного результата состоит в том, что он позволяет связать экспериментально измеряемую дрейфовую подвижность, не являющуюся в строгом смысле характеристикой полимера, с эффективной подвижностью, которая уже является таковой [6, 10, 12]. При гауссовом транспорте эти две величины совпадают. Зная эффективную подвижность, можно рассчитать концентрацию дрейфующих носителей заряда, исходя из измеренного значения переходного тока в определенный момент времени.

Испытания при длительности импульса  $t_0 = 1 \text{ мс}$  выполнены для определения задержанной составляющей нестационарной радиационной электропроводности в момент окончания импульса излучения. Приведенная к единице мощности дозы излучения, она равна

$$K_{rd} = \eta_0 \mu_0 \tau_0 e \frac{(v_0 t_0)^\alpha}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)} \quad (10)$$

Эта формула справедлива для тех же условий, что и выражение (7). Здесь  $\eta_0$  – отношение скорости генерации свободных носителей заряда к мощности дозы излучения.

Если ввести обозначение  $\zeta = \mu_0 \tau_0 v_0^\alpha$ , то окажется, что во все основные формулы величины  $\mu_0$ ,  $\tau_0$  и  $v_0$  входят в виде этого произведения. Действительно,

$$(\hat{t}_{dr})^\alpha = \frac{\Gamma^{3/2}(1+\alpha)\Gamma^{1/2}(1-\alpha)h\zeta^{-1}}{\sqrt{6}F_0} \quad (11)$$

$$K_{rd} = \frac{eh\eta_0}{\sqrt{6}\Gamma^{1/2}(1+\alpha)\Gamma^{1/2}(1-\alpha)F_0} \left(\frac{t_0}{\hat{t}_{dr}}\right)^\alpha \quad (12)$$

Более того, согласно работе [41],

$$\left(\frac{t_r}{t_0}\right)^\alpha = [\Gamma(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)]^{-1} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{K_{rd}R_0 t_0} \quad (13)$$

Здесь  $t_r$  – типичное время бимолекулярной рекомбинации,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная ( $8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м),  $R_0$  – мощность дозы,  $e$  – заряд электрона. И, наконец, [6, 42, 43]

$$(t_{sd})^\alpha = \frac{er_c^2}{kT} \zeta^{-1}, \quad (14)$$

где  $t_{sd}$  – характерное время геминальной рекомбинации в отсутствие электрического поля (в умеренно сильных полях это время дополнительно сокращается более чем на порядок),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура, а  $r_c$  – так называемый радиус Онзагера, равный  $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}$ . В обоих полимерах  $r_c \approx 19$  нм при комнатной температуре. Приведенные выше формулы позволяют рассчитать основные параметры обобщенной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга и оценить достоверность допущений, сделанных при обработке экспериментальных данных.

## 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. Остаточное давление в рабо-

чей 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 осуществляли с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора непосредственно на входе в измерительную ячейку составлял 20 мм. Испытания проводили, как правило, при комнатной температуре.

Для регистрации измеряемого сигнала применяли универсальное устройство для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации на персональном компьютере [12, 23], дополненное программным устройством для фильтрации помеховых сигналов.

Для экспериментальных исследований брали типичные фотопроводящие полимеры, для которых имеются обширные литературные данные, полученные с использованием классического варианта метода времени пролета [44–49]. Это ПВК и ПК, dopированый 30, 33 или 50 мас. % ароматического гидразона (ДЭШ), в дальнейшем ПК-30, ПК-33 или ПК-50 соответственно. В настоящей работе полимеры и ДЭШ использовали без дополнительной очистки. Очень важно, что подвижными носителями заряда в них являются только дырки. Такое обстоятельство сильно упрощает интерпретацию экспериментальных данных в указанных полимерах в отличие от полимеров, в которых наблюдается биполярный транспорт. Поскольку образцы фотопроводящих полимеров готовят, как правило, в лабораторных условиях, неизбежно встает вопрос о разбросе параметров приповерхностных слоев как от партии к партии, так и в пределах одной партии. По этой причине актуальна задача получения как можно большего объема информации на одном и том же образце. Однако реализация предлагаемого подхода требует корректного учета неизбежных медленно обратимых, дозных и поляризационных эффектов, а также проведения отжига образцов и контроля их текущего состояния.

Принята следующая последовательность проведения испытаний. Сначала выполняются контрольные измерения на новом образце классиче-

Результаты расчета параметров электронного транспорта в исследованных полимерах ( $T = 293$  К)

Полимер	$\alpha$	$\hat{t}_{dr}$ , мс	$\hat{\mu}_{dr} \times 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /В с	$\zeta \times 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /В с <sup><math>\alpha</math></sup>	$G_f$	$K_{rd} \times 10^{13}$ , Ф/м Гр
ПК-33	0.65	7	6.6	13	0.6	4.8
ПВК	0.6	60	1.0	3.1	0.5	1.6

Примечание. Приведенные данные получены при  $F_0 = 2 \times 10^7$  В/м, толщина пленок 18.5 (ПК-33) и 24 мкм (ПВК), значения  $K_{rd}$  относятся к длительности импульса 1 мс.

ским методом времени пролета, затем то же, но при однородном облучении, и только потом фиксируется его нестационарная радиационная электропроводность. В каждом режиме измерения используют два импульса излучения, первый – для снятия кривой спада тока в интервале времен 1 мс–1 с (дальняя область, наиболее чувствительная к дозным эффектам), а второй – в диапазоне 10 мкс–10 мс. Интервал перекрытия кривых позволяет соединить эти два участка в единую кривую. Впоследствии приведенные данные служат эталоном сравнения, позволяющим судить о степени состаренности образца.

Слои полимеров толщиной  $h = 15\text{--}25$  мкм наносили методом полива из раствора с последующей сушкой на алюминиевые диски диаметром 37 мм и толщиной ~100 мкм, верхний электрод – термическим распылением алюминия в вакууме (диаметр электрода 26 мм).

Предварительные экспериментальные данные уже опубликованы [7, 8, 23, 24, 50, 51]. Ввиду исключительной злободневности вопроса все сообщаемые измерения проводили заново на новых образцах по изложенной выше универсальной методике. Для получения прикидочных оценок режима облучения можно принять, что  $\eta_0 = 10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ Гр}^{-1}$  при  $F_0 = 2 \times 10^7$  В/м, и считать, что в области сильных полей  $\eta_0 \propto F_0^{1.2}$  [7, 24, 50].

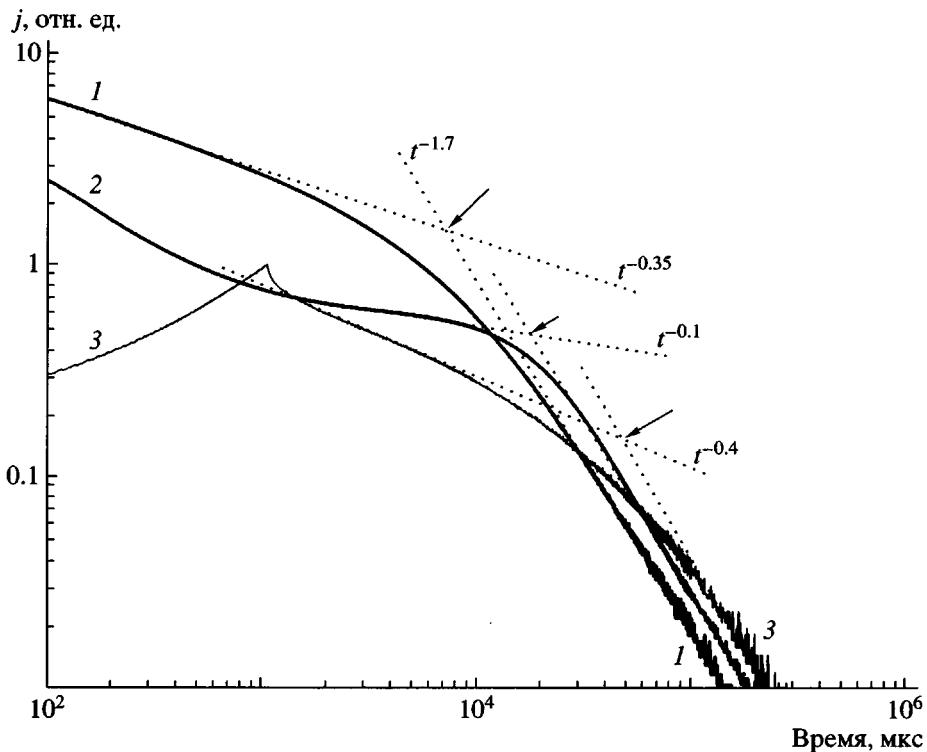
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В соответствии с разработанным ранее общим подходом к анализу времепролетных кривых основное внимание уделяется результатам, полученным при однородном облучении образцов полимеров, включая измерения их нестационарной радиационной электропроводности. Они позволяют рассчитать основные параметры модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, необходимые для определения времени пролета в заданных внешних

условиях. В то же время эти данные можно использовать для выяснения причин нестандартного вида времепролетных кривых, получаемых радиационно-индущированным вариантом метода времени пролета.

На рис. 3 и 4 приведены кривые переходного тока, зарегистрированные в режиме малого сигнала по всем трем методикам измерения в исследованных полимерах. Видно, что ход времепролетной кривой при однородном облучении полностью соответствует выводам теории многократного захвата с постоянным дисперсионным параметром  $\alpha$ : на начальном участке  $j \propto t^{-1+\alpha}$ , а на конечном  $j \propto t^{-1-\alpha}$ . Значения  $\alpha$  составляют  $0.7 \pm 0.05$  (допированный ПК) и  $0.6 \pm 0.05$  (ПВК). Протяженность этапа дисперсионного транспорта не меньше 3 с (см. ниже). Этот факт позволяет воспользоваться без каких-либо ограничений всеми аналитическими выражениями, приведенными ранее. Результаты обработки экспериментальных кривых представлены в таблице. В целом они удовлетворительно согласуются с ранее опубликованными данными.

Рассмотрим теперь собственно времепролетные данные (рис. 5–9). В отличие от режима однородного облучения теперь кривые переходного тока имеют гораздо более сложную форму. Спад на начальном участке значительно ускоряется, но через некоторое время он заметно замедляется. В результате в области времен (0.1–2)  $\hat{t}_{dr}$  на времепролетной кривой формируется плечо и гораздо реже плато (для детального анализа отобраны два образца допированного ПК, на времепролетных кривых которых наблюдается плато). Именно для этой области времен характерен наибольший разброс данных, совершенно не свойственный режиму однородного облучения. Такой результат полностью подтверждает заключение Pfister [52] о ненадежности данных, относящихся к предпролетной ветви кривых переходного тока, и в частности, нежелательности определения  $\alpha$



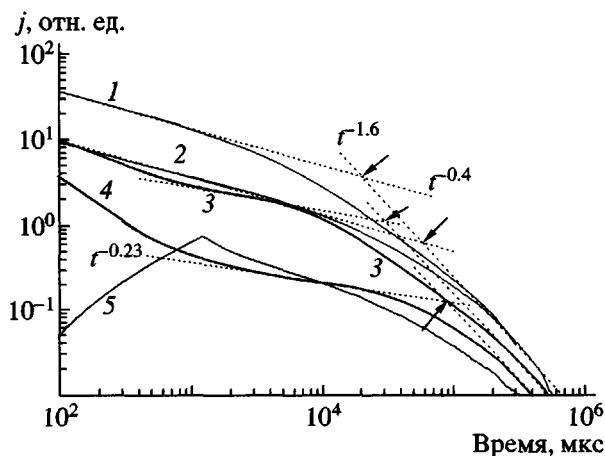
**Рис. 3.** Кривые переходного тока в образце ПК-33 толщиной 18.5 мкм. Энергия электронов пучка 50 (1, 3) и 6 кэВ (2), длительность импульсов 20 мкс (1, 2) и 1 мс (3), плотность тока пучка 16 (1, 2) и 0.3 мкА/см<sup>2</sup> (3), электрическое поле 2 × 10<sup>7</sup> (1, 2) и 1 × 10<sup>7</sup> В/м (3). Стрелки указывают времена пролета для кривых 1–3, равные 7, 18 и 48 мс соответственно. Все кривые сняты за один импульс каждая (данные для кривой 1 уменьшены в 2 раза). Доза за импульс 4.2 Гр для кривых 1 и 3. Ход кривой 3 во время воздействия импульса несколько искажен за счет влияния радиационной наводки (вместо выпуклой она является вогнутой).

исходя из этой информации. Действительно, ход кривых 3 и 4 на рис. 4 для ПВК, как и кривой 2 на рис. 3 для ПК-33, не может быть аппроксимирован степенной функцией на длительном временном интервале.

В то же время момент пролета и спад тока после него хорошо воспроизводимы и практически не подвержены разбросу. Поэтому определение дисперсионного параметра исходя из информации, полученной при обработке послепролетной ветви кривой переходного тока (рис. 6, 7 и 9), более надежно. В этом случае достигается наилучшее согласие с истинным значением дисперсионного параметра, определяемым из обеих ветвей времепролетной кривой при однородном облучении образца полимера. Представленные результаты объясняют причину расхождения начального и конечного значений дисперсионного параметра, определяемых по предпролетной и послепролетной ветвям кривой переходного тока соответственно [14, 15].

Подтверждением сказанному служит то обстоятельство, что времена пролета  $t_{dr}$ , которое находят по пересечению продолжения плеча или плато и послепролетной ветви кривой, в допированном ПК всегда в 2–2.5 раза больше  $\hat{t}_{dr}$  (рис. 3 и 9). Именно этот результат следует из модели многократного захвата при переходе от приповерхностного к однородному облучению для  $\alpha = 0.7$ .

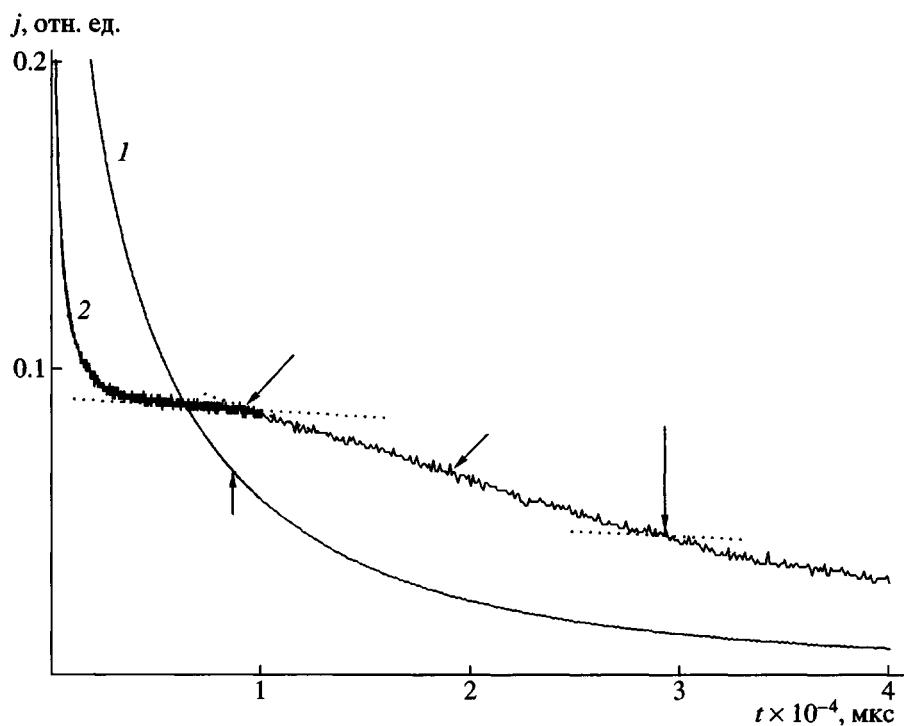
На рис. 5 времепролетные кривые для образца ПК-33 представлены в линейных координатах. Видно, что общий вид кривой 2 для случая резко неоднородной генерации вполне соответствует форме кривых, сообщаемых в литературе и интерпретируемых с позиции гауссова транспорта [4]. Стрелки при кривой 2 слева направо указывают времена пролета, используемые в литературе (по пересечению плато и начального участка спада – 9 мс, по пересечению асимптот в билогарифмических координатах – 17 мс (рис. 6) и, наконец, по времени спада тока в 2 раза от его значения на плато – 29 мс). Время пролета для кривой 1 (одно-



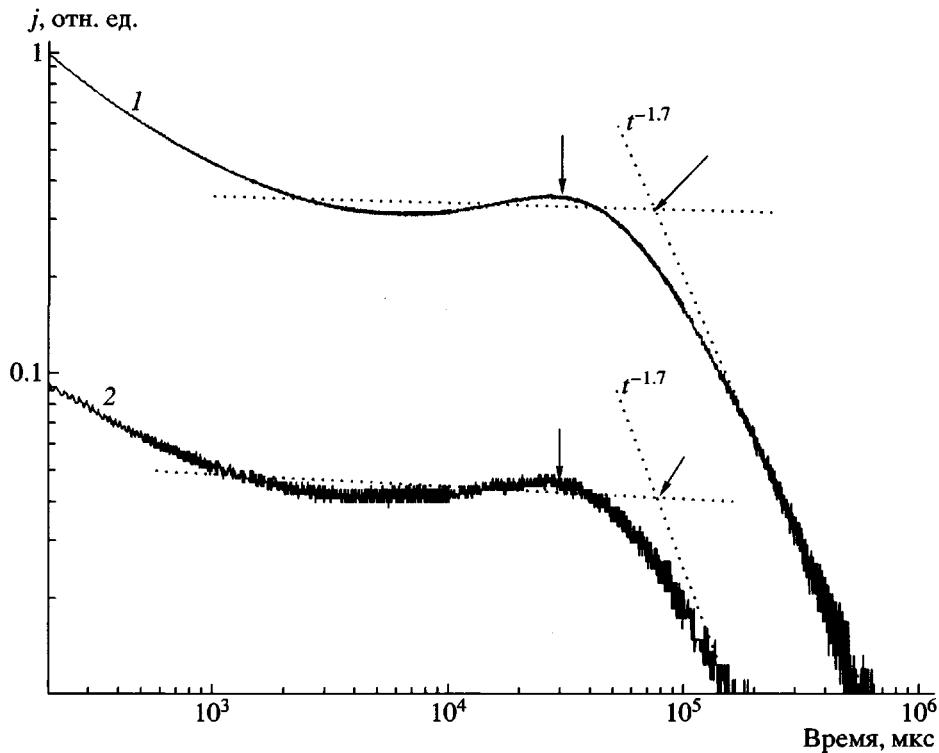
**Рис. 4.** Кривые переходного тока в образце ПВК толщиной 24 мкм (293 К). Метод времени пролета при однородной (1, 2, 5) и поверхностной (3, 4) генерации носителей заряда (длительность импульса 20 мкс (1–4) и 1 мс (5), плотность тока пучка 3.2 (1–4) и 0.02 мА/см<sup>2</sup> (5), напряженность электрического поля 3.3 × 10<sup>7</sup> (1, 3) и 2 × 10<sup>7</sup> В/м (2, 4, 5), энергия электронов пучка 50 (1, 2, 5) и 6 кэВ (3, 4). Все кривые сняты за один импульс излучения каждая и приведены в одном масштабе. Моменты времени пролета (указаны стрелками) составляют 21 (1), 60 (2), 31 (3) и 90 мс (4).

родное облучение) также обозначено стрелкой и составляет 7 мс (рис. 3). На рис. 6 представлена времяпролетная кривая при резко неоднородном облучении образца ПК-30 толщиной 20 мкм, на которой наблюдается плато с выбросом к его концу (кривая 2 снята в режиме малого сигнала). Дисперсионный параметр составляет 0.7. Он определен по результатам измерений при однородном облучении и хорошо согласуется с ходом кривой 2, подтверждая сказанное выше.

Были проведены измерения предполагаемого времени достижения квазиравновесия  $\tilde{t}$ , отождествляемого с началом формирования плато  $\tilde{t}^*$ , как это показано на рис. 7–9. Оказалось, что  $\tilde{t}_{dr} = (20–40)\tilde{t}^*$ , независимо от приложенного поля или толщины образца. Этот факт серьезно противоречит попытке отождествления  $\tilde{t}^*$  с  $\tilde{t}$ . Создается впечатление, что протяженность плато контролируется каким-то неучтенным фактором, составляя всегда 1.2–1.6 порядка по времени. Окончание плато совпадает со временем пролета,



**Рис. 5.** Кривые переходного тока в образце ПК-33 толщиной 18.5 мкм (как и на рис. 3), только в линейном масштабе (298 К). Момент времени пролета (указан стрелками) равен 7 (1) и 17 мс (средняя стрелка у кривой 2). Две другие стрелки указывают два других подхода к определению этого времени, которое составляет 9 и 29 мс соответственно (последнее значение определено по времени полуспада тока в предположении гауссова транспорта).



**Рис. 6.** Кривые переходного тока в образце ПК-30 толщиной 20 мкм. Энергия электронов пучка 6 кэВ, длительность импульсов 20 мкс, плотность тока пучка 16 (1) и 1.6 мкА/см<sup>2</sup> (2), электрическое поле 2 × 10<sup>7</sup> В/м. Наклонные стрелки указывают время пролета, равное 74 мс для обеих кривых. Все кривые сняты за один импульс каждая.

расчитанным согласно теории дисперсионного транспорта.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные при объемном возбуждении однозначно, а при поверхностном облучении косвенно, подтверждают заключение о нестационарном (дисперсионном) характере транспорта дырок в молекулярно допированном ПК и ПВК. Степень неравновесности электронного транспорта в исследованных материалах существенно ниже, чем в большинстве технических полимеров. Тем не менее, установление этого факта позволяет по-новому взглянуть на многие хорошо устоявшиеся представления. Особого внимания заслуживает тот факт, что нестационарный перенос дырок происходит в полном соответствии с выводами модели многократного захвата.

Известно, что в режиме неравновесного транспорта дрейфовая подвижность характеризуется полевой зависимостью чисто методического происхождения, обусловленной только нестационар-

ностью процесса переноса, и для не зависящего от времени дисперсионного параметра имеем [6, 30, 44, 45]

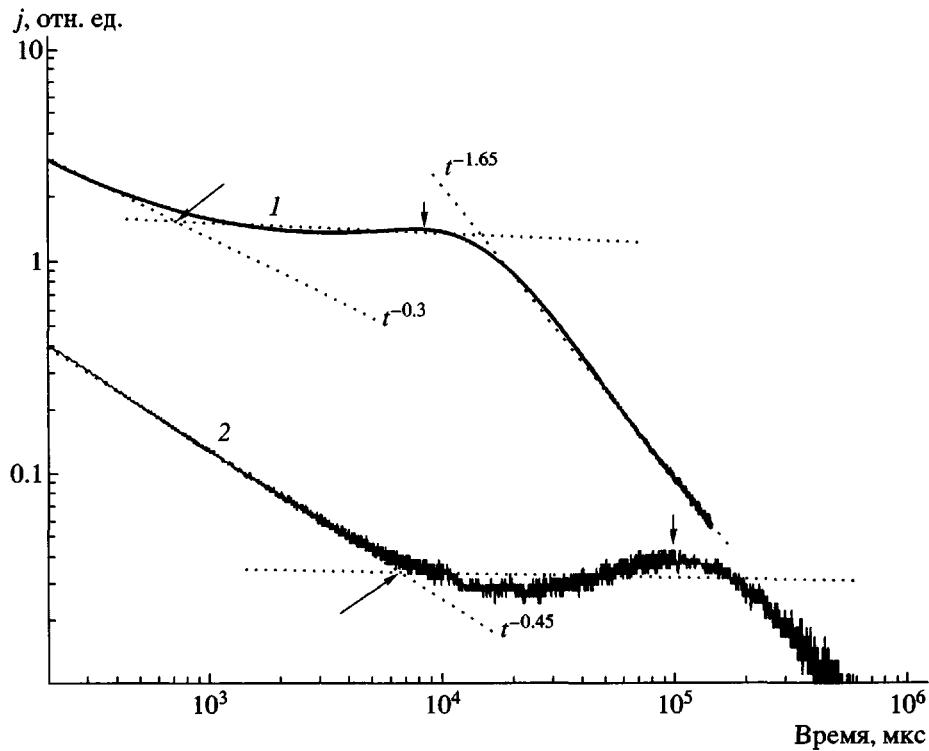
$$\mu_{dr} \propto \left(\frac{F_0}{h}\right)^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad (15)$$

Для  $\alpha = 0.7$  получим  $\mu_{dr} \propto (F_0/h)^{0.42}$ . Наличие подобной полевой зависимости должно учитываться при интерпретации экспериментальных данных.

Диапазон значений электрического поля, в котором проявляется подобная полевая зависимость, практически ничем не ограничен (электрическое поле должно быть просто достаточным для регистрации переходного тока в районе времени пролета).

Возможно, что именно здесь кроется разгадка природы универсальной полевой зависимости дрейфовой подвижности пул-френкелевского типа

$$\ln \mu_{dr} \propto \sqrt{F_0} \quad (16)$$



**Рис. 7.** Кривые переходного тока в образце ПК-30 толщиной 23 мкм, измеренные методом времени пролета при резко неоднородном облучении импульсами электронов длительностью 20 мкс. Электрическое поле  $5 \times 10^7$  (1) и  $1 \times 10^7$  В/м (2). Плотность тока электронов 16 мкА/см<sup>2</sup>, энергия электронов 6 кэВ. Кривые сняты за один импульс каждая и приведены в одном масштабе. Время начала плато (указано наклонными стрелками) 0.75 (1) и 7.9 мс (2), а время достижения максимума в конце плато (указано вертикальными стрелками) составляет 7 (1) и 99 мс (2) соответственно. Параллельным переносом кривые могут быть совмещены практически полностью (свойство скейлинга). Видно, что  $\tau^*$  возросло почти на порядок при переходе к кривой 2.

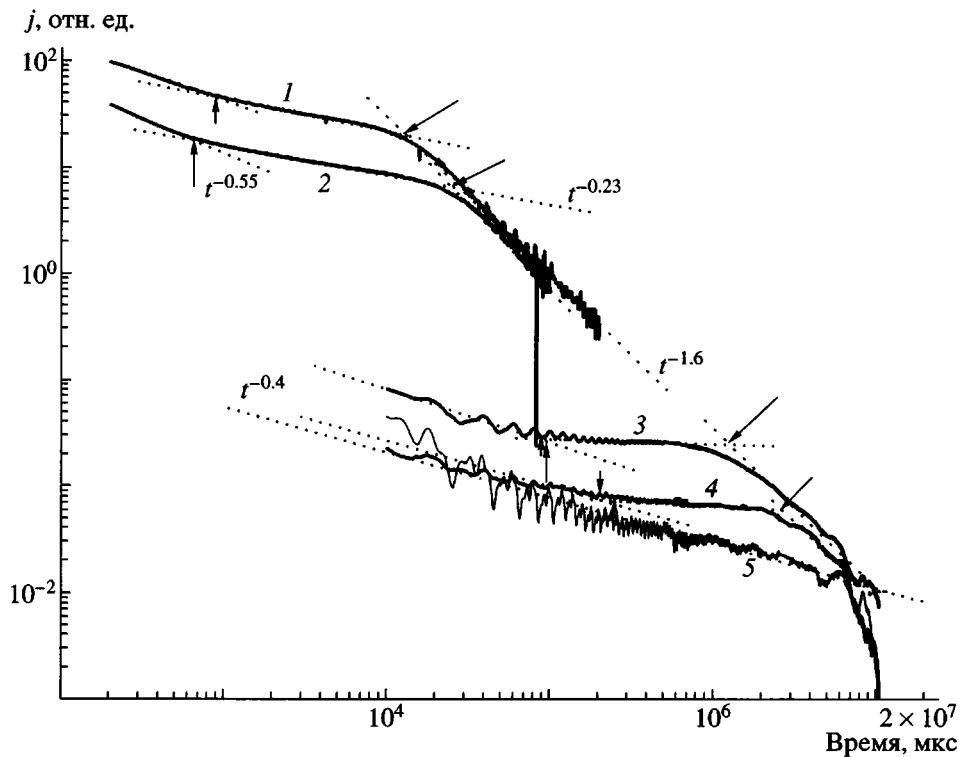
с удивительно широким интервалом ее наблюдения ( $10^6$ – $2 \times 10^8$ ) В/м [53]. Зависимость типа (15) подтверждена для исследованных материалов в интервале полей ( $2.5 \times 10^6$ )–( $4 \times 10^7$ ) В/м [24]. Отметим, что зависимости (15) и (16) в указанном диапазоне полей практически неотличимы (рис. 10).

Обсудим теперь вопрос о том, насколько сделанные выводы справедливы в отношении результатов, сообщаемых в литературе сторонниками гауссова транспорта для тех же полимеров. Сразу укажем, что они получены классическим методом времени пролета. Наблюдение плато на времязадержкой кривой при независимости дрейфовой подвижности от толщины образца признается решающим аргументом в пользу гауссова транспорта, а противоречащие им более ранние результаты, полученные также методом времени пролета в ПВК и ПК, допированном изопропилкарбазолом или трифениламином, считаются непредставительными из-за низкого качества об-

разцов. По этому поводу можно сказать следующее.

Значения дрейфовой подвижности, сообщаемые различными группами исследователей, достаточно близки, различаясь лишь в несколько раз. В частности, наши данные для ПК-33 лишь в 1.5 раза ниже приведенных в работе [49]. Полевые зависимости дрейфовой подвижности практически идентичны.

Далее, молекулы примеси являются центрами захвата (т.е. ловушками) для дырок только в том случае, если их потенциал ионизации по крайней мере на 0.2–0.3 эВ ниже, чем у молекул донора [54]. Потенциал ионизации ДЭШ чрезвычайно низок (6.6 эВ [55]), и вероятность того, что примесь сможет выступать в качестве акцептора дырок, очень мала. Кроме того, согласно работе [56], транспорт дырок в напыленных пленках чистого гидразона (толщина 3 мкм) является дис-



**Рис. 8.** Кривые переходного тока в образце ПК-30 толщиной 20 мкм, измеренные методом времени пролета при резко неоднородном облучении импульсами электронов длительностью 20 мкс. Электрическое поле  $5.5 \times 10^7$  (1),  $3 \times 10^7$  (2),  $3 \times 10^6$  (3),  $1.5 \times 10^6$  (4) и  $0.75 \times 10^6$  В/м (5). Плотность тока электронов  $16 \text{ мА}/\text{см}^2$ , энергия электронов 6 кэВ. Кривые сняты за один импульс каждая и приведены в одном масштабе. Время начала плато (указано вертикальными стрелками) 0.9 (1), 0.6 (2), 110 (3) и 220 мс (4), плато на кривой 5 отсутствует. Время пролета (указано наклонными стрелками) 1.3 (1), 2.7 (2), 1300 (3) и 2700 мс (4) соответственно. Видно, что  $t^*$  возросло более чем в 350 раз при переходе от кривой 2 к кривой 4 (т.е. при уменьшении поля в 20 раз). Согласно кривой 5, длительность дисперсионного транспорта не меньше 6 с.

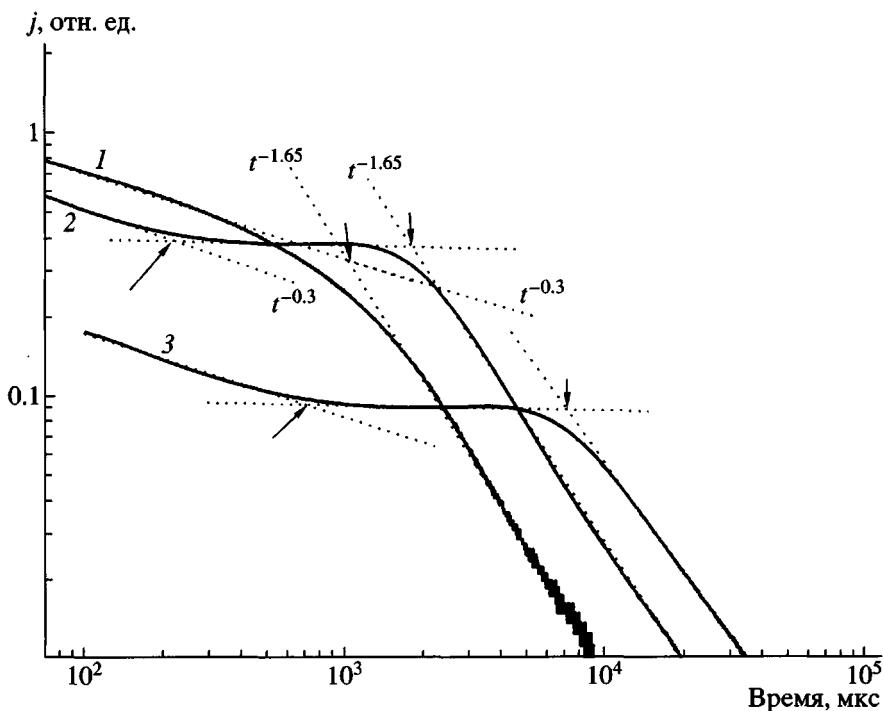
персионным ( $\alpha = 0.35$ , дрейфовая подвижность  $5 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В с}$ ). Из результатов работы [57] следует общий вывод о том, что переход от монокристалла к стеклу в результате термообработки (обратимый процесс) сопровождается сменой гауссова транспорта на дисперсионный ( $\alpha \approx 0.6$ ). В этом последнем случае говорить о влиянии примесей вообще не приходится. Результаты цитируемой работы, по нашему мнению, имеют фундаментальное значение.

И, наконец, теоретический анализ мономолекулярного захвата в режиме дисперсионного транспорта показывает, что влияние ловушек сводится к изменению закона спада тока от  $j \propto t^{-1+\alpha}$  к  $j \propto t^{-1-\alpha}$  [41], причем этот переход полностью завершается за 4 порядка по времени [42] и был бы легко зарегистрирован в настоящей работе. Такой результат в значительной степени уточняет полученное ранее соотношение, соглас-

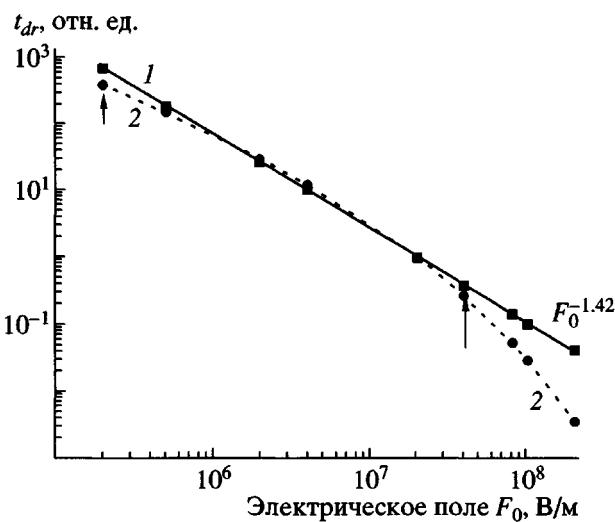
но которому дальняя асимптотика описывается не степенной функцией  $j \propto t^{-1-\alpha}$ , а дробной экспонентой  $j \propto \exp\left[-\text{const} \frac{(t)^{\alpha}}{\alpha}\right]$  [2]. К сожалению, последующий анализ этой проблемы, выполненный Bässler [58, 59], ограничен рамками стационарного приближения, полностью игнорируя переходный процесс.

Никакого возмущения временного хода времязапролетных кривых, связанного с возможным влиянием ловушек, не наблюдалось. Таким образом, следует заключить, что дисперсионный характер транспорта носителей заряда является внутренним свойством неупорядоченной системы.

По нашему мнению, комбинация факторов, так еще до конца и не понятых, приводит к устойчивому появлению плато на кривых переходного тока, измеряемых по методу времени пролета.



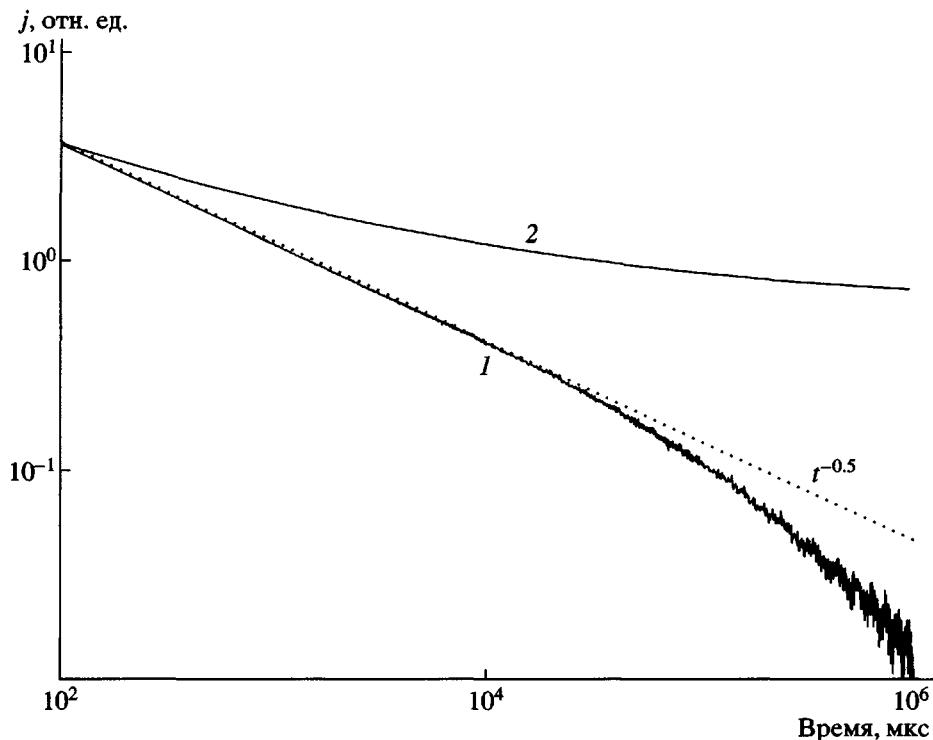
**Рис. 9.** Кривые переходного тока в образце ПК-50 толщиной 16.4 мкм, измеренные методом времени пролета при равномерном (1) и резко неоднородном (2, 3) облучении импульсами электронов длительностью 20 мкс. Электрическое поле  $2.4 \times 10^7$  (1, 2) и  $0.9 \times 10^7$  В/м (3). Плотность тока электронов 5 (1) и 16 мА/см<sup>2</sup> (2, 3), энергия электронов 50 (1) и 6 кэВ (2, 3). Кривые сняты за один импульс каждая и приведены в одном масштабе. Параллельным переносом кривые 2 и 3 могут быть совмещены практически полностью (свойство скейлинга). Вертикальные стрелки указывают на время пролета, равное 0.9 (1), 1.8 (2) и 7.2 мс (3), а наклонные – начало плато 0.2 (2) и 0.7 мс (3) соответственно.



**Рис. 10.** Сравнение полевых зависимостей времени пролета по теории дисперсионного транспорта (1) и эффекту Пула–Френкеля для ПК-30 (2), согласно данным работы [49]. В интервале полей  $(2 \times 10^6)$ – $(5 \times 10^7)$  В/м (между вертикальными стрелками) различие кривых не превышает 1.5 раз и неразличимо в пределах погрешности эксперимента. Обе кривые совмещены при  $2 \times 10^7$  В/м.

Главными из них следует признать использование лазеров и специально наносимого генерационного слоя. Это следует, в частности, из того факта, что в ранних работах, как правило, не применявших лазеров, а тем более генерационного слоя, сообщается именно о дисперсионном характере электронного транспорта в ПВК и молекулярно допированных полимерах [44, 45]. И, что очень важно, эти ранние результаты не только не опровергнуты, но для ПВК подтверждены нами (рис. 11).

Следует обратить особое внимание на то, что в центральных для теории гауссова транспорта работах [4, 48, 54, 60–62], в которых приведены осциллограммы переходного тока, четко видно наличие протяженного хвоста после окончания плато (как и на рис. 5), этого верного признака неравновесного транспорта. Кроме того, необходимо иметь в виду и тот факт, что при  $\alpha$  порядка 0.7–0.8, типичных для молекулярно допированных полимеров, зависимость дрейфовой подвиж-



**Рис. 11.** Зависимость переходного тока в ПВК от времени после прохождения импульса радиации длительностью 20 мкс, измеренная методом нестационарной радиационной электропроводности (1) [51] и расчетная по модели Бесслера (2). Температура комнатная.

ности от толщины очень слабая и может быть не зарегистрирована.

Наконец, отметим недавние результаты по изучению электронного транспорта в ПЭНП при 353 К [63]. Применение комбинированной методики позволило установить существование гауссова транспорта для небольшой части генерированных зарядов при дисперсионном транспорте большей части зарядов (электронов и дырок) с резко различными временами пролета. Кроме того, в более ранних работах по изучению импульсной радиационной электропроводности ПЭ, ПТФЭ и ПС обнаружено плато начальной подвижности, по которому можно судить (хотя и приближенно) о величине частотного фактора [64–67]. Таким образом, предлагаемая методика исследования электронного транспорта в молекулярно дopedированных полимерах позволяет надежно зарегистрировать истинное плато на времепролетных кривых, если оно действительно соответствует квазиравновесному режиму переноса носителей заряда в том или ином временном интервале.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в исследованных полимерах (допированных ПК и ПВК) электронный транспорт в нормальных условиях является дисперсионным со всеми вытекающими отсюда последствиями. В частности, полевая зависимость дрейфовой подвижности просто отражает нестационарность процесса транспорта и не должна интерпретироваться в рамках существующих микроскопических моделей типа Пула–Френкеля.

Имеются веские основания полагать, что эти выводы можно распространить на весь класс молекулярно дopedированных полимеров, в которых в отличие от кристаллических твердых тел влияние примесей резко ослаблено из-за эффектов структурного разупорядочения, приводящих к образованию высокой концентрации ( $10^{25} \text{ м}^{-3}$ ) биографических ловушек с экспоненциальным энергетическим распределением.

Предпролетная ветвь кривой переходного тока, зарегистрированного классическим вариантом метода времени пролета, сильно искажена и не может использоваться для определения дис-

персионного параметра. Для этой цели предпочтительнее использовать времяпролетную кривую на этапе спада после пролета. Однозначное определение дисперсионного параметра возможно только путем анализа кривых переходного тока, измеряемых при однородном облучении образца полимера.

Гауссов транспорт должен рассматриваться как исключительно маловероятное событие, и для его доказательства требуется проведение широкого комплекса времяпролетных измерений с использованием обоих (приповерхностного и однородного) способов генерации носителей заряда.

Авторы выражают искреннюю признательность А.В. Колесникову за приготовление образцов полимеров. Кроме того, авторы благодарны В.Р. Никитенко за обсуждение некоторых вопросов теории дисперсионного транспорта, связанных с использованием формулы (8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
2. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 107. № 1. P. 9.
3. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
4. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Imaging Systems. New York: Marcel Dekker, 1993.
5. Blom P.W.M., Vissenberg M.C.J.M. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 27. № 1. P. 53.
6. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
7. Тютнев А.П., Саенко В.С., Ванников А.В., Кундина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 2. С. 110.
8. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Kundina Yu.F., Pozhidaev E.D., Vannikov A.V. // J. Imag. Sci. Techn. 2001. V. 45. № 3. P. 297.
9. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 21.
10. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 16.
11. Tyutnev A.P., Kundina Yu.F., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. // High Performance Polym. 2003. V. 15. № 1. P. 77.
12. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 523.
13. Новиков С.В., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 534.
14. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. // Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
15. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984.
16. Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер–металл. СПб.: Рос. гос. пед. ун-т им. А.И. Герцена, 2000.
17. Chance R.R., Braun C.L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 9. P. 3573.
18. Pfister G., Scher H. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 4. P. 2062.
19. Silver M., Dy K. S., Huang I.L. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. № 1. P. 21.
20. Hummel A., Schmidt W.F. // Rad. Res. Rev. 1974. V. 5. № 2. P. 199.
21. Яковлев Б.С. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 7. С. 1153.
22. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Дубенков П.И., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 148.
23. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Камышенко С.Д., Пожидаев Е.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48. № 2. С. 62.
24. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 257.
25. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
26. Франкевич Е.Л. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
27. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
28. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 90.
29. Spear W.E. // Proc. Phys. Soc. B. 1957. V. 70. P. 669.

30. Архипов В.И., Руденко А.И., Андрееш А.М., Ио-  
ву М.С., Шутов С.Д. Нестационарные инжекцион-  
ные токи в неупорядоченных твердых телах. Ки-  
шинев: Штиинца, 1983.
31. Movaghari B., Grunewald M., Ries B., Bässler H., Wurtz O. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 5545.
32. Arkhipov V.I., Bässler H. // Phil. Mag. B. 1995. V. 72. № 5. P. 505.
33. Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Bässler H. // Phil. Mag. B. 2001. V. 81. № 9. P. 985.
34. Звягин И.П., Плюхин А.В. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика. Астрономия. 1990. Т. 31. № 3. С. 84.
35. Плюхин А.В. // Физика и техника полупроводни-  
ков. 1993. Т. 27. № 4. С. 688.
36. Плюхин А.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1993.
37. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Милехин Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 102.
38. Arkhipov V.I., Kolesnikov V.A., Rudenko A.I. // J. Phys., Appl. Phys. 1984. V. 17. № 6. P. 1241.
39. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожи-  
даев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2160.
40. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожи-  
даев Е.Д. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 5. С. 93.
41. Arkhipov V.I. // Non-cryst. Solids. 1993. V. 163. № 1. P.274.
42. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Кундина Ю.Ф., Са-  
енко В.С., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В. // Журн.  
науч. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 6. С. 21.
43. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Саенко В.С., Пожи-  
даев Е.Д. // Хим. физика. 2000 Т. 19. № 8. С. 90.
44. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
45. Pfister G., Scher H. // Adv. Phys. 1978. V. 27. № 5. P. 747.
46. Gill W.D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
47. Дубенсов П.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т электрохимии АН СССР, 1986.
48. Schein L.B., Rosenberg A., Rice S.L. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 12. P. 4287.
49. Mack J.X., Schein L.B., Peled A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 11. P. 7500.
50. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожи-  
даев Е.Д., Колесников В.А., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48. № 5. С. 44.
51. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожи-  
даев Е.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48. № 5. С. 52.
52. Pfister G. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 8. P. 7500.
53. Schein L.B., Peled A., Glatz D. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 11. P. 686.
54. Pai D.M., Yanus J.F., Stolka M. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 20. P. 4714.
55. Cais R.E., Nozomi M., Kawai M., Miyake A. // Macromolecules. 1992. V. 26. № 18. P. 4588.
56. Mori T., Sugimura E., Mizutani T. // J. Phys., Appl. Phys. 1993. V. 26. № 2. P. 452.
57. Kitayama H., Yokoyama M., Mikawa H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 69. № 3-4. P. 257.
58. Wolf U., Bässler H., Borsenberger P.M., Gruen-  
baum W.T. // Chem. Phys. 1997. V. 222. P. 259.
59. Borsenberger P.M., Gruenbaum W.T., Wolf U., Bässler H. // Chem. Phys. 1998. V. 234. P. 277.
60. Borsenberger P.M., Mey W., Chowdry A. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 1. P. 273.
61. Borsenberger P.M., Kung T.-M., Vreeland W.B. // J. Ap-  
pl. Phys. 1990. V. 68. № 8. P. 4100.
62. Borsenberger P.M., Bässler H. // J. Imag. Sci. Techn. 1991. V. 35. P. 79.
63. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Колес-  
ников А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1014.
64. Тютнев А.П., Пономарев А.А., Сичкарь В.П., Ван-  
ников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 24.
65. Тютнев А.П., Сичкарь В.П., Ванников А.В. // Вы-  
сокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 210.
66. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Дубенсов П.И., Ван-  
ников А.В., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1437.
67. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Дубенсов П.И., Саенко В.С., Ванников А.В., Пожидаев Е.Д. // Хи-  
мия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 6. С. 509.

## Hopping Transport of Charge Carriers in Molecularly Doped Polymers: Theory and Experiment

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

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

**Abstract**—The state-of-the-art experimental and theoretical studies on electron transport in molecularly doped polymers is analyzed. Three basic experimental methods used in this area—the time-of-flight (TOF) technique with both surface (classical version) and bulk generation of charge carriers, as well as the measurement of radiation-induced conductivity—were considered. The unified investigation method practiced in this work, which is based on the combination of the above approaches, makes it possible to unequivocally determine both the transport type and the parameters of a corresponding physical–mathematical model. In molecularly doped polymers under normal conditions, electron transport is dispersive, not Gaussian. The Gaussian transport is supposed to be an extremely improbable phenomenon; in order to prove its presence, it is necessary to carry out extensive TOF measurements using both (surface and bulk) charge generation modes.