

УДК 541.64:537.3

УНИВЕРСАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В ПОЛИМЕРАХ¹

© 2006 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 13.12.2005 г.

Принята в печать 24.04.2006 г.

Разработана универсальная методика для изучения электронного транспорта в полимерах, представляющая собой комбинацию метода времени пролета при приповерхностной и объемной генерации носителей заряда, а также метода нестационарной радиационной электропроводности. Центральное место в предлагаемой методике принадлежит методу времени пролета при однородном облучении. Методика реализована на базе электронной установки ЭЛА-50 с переменной энергией электронов пучка (3–50 кэВ). Работоспособность универсальной методики продемонстрирована на примере модельных полимеров – поливинилкарбазола и молекулярно дипириванного поликарбоната.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию подвижности в различных полимерных слоях, находящих широкое применение в таких устройствах, как множительные аппараты и лазерные принтеры, многослойные полимерные светоизлучающие диоды плоских полноцветных мониторов и индикаторов информации большой площади, а также в модуляторах световых пучков, световолоконных переключателях и системах обратимой записи голограмм с высокой дифракционной эффективностью [1].

В основе действия различных электрофотографических, электролюминесцентных или фоторефрактивных слоев всех этих устройств лежит фундаментальное явление электронного транспорта в диэлектрических средах, основной характеристикой которого выступает дрейфовая подвижность носителей заряда. Именно она определяет быстродействие всего аппарата или устройства, контролируя время пролета носителей заряда через транспортный слой фотопрецептора или время дрейфового сближения облаков электронов и дырок, инжектированных с элек-

тродов электролюминесцентного слоя, и, наконец, время релаксации захваченных зарядов в фоторефрактивных слоях [2].

Основным методом определения дрейфовой подвижности носителей заряда в полимерах является классический метод времени пролета [3]. Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ по электронному транспорту в диэлектрических полимерах, опубликованных в последнее время, до сих пор отсутствует общепризнанная теоретическая модель, позволяющая объяснить основные экспериментальные результаты. Признаваемая с начала 80-х годов в качестве таковой модель гауссова беспорядка Бэсслерса [4] подверглась серьезной критике и была существенно пересмотрена [5, 6].

Общий объем информации по подвижности носителей заряда в полимерах, как и вообще в неупорядоченных твердых телах, чрезвычайно велик, но достаточно противоречив. В этой связи привлечение данных, полученных при изучении радиационной электропроводности полимерных диэлектриков, а также фундаментальных результатов из области радиационной химии представляет несомненный интерес. На базе этих исследований нами предложена универсальная методика для изучения подвижности носителей заряда в полимерных системах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32312.)

E-mail: aptutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

По определению, электронный транспорт в той или иной среде является гауссовым, если диффузия и дрейф избыточных носителей заряда можно рассматривать как нормальные кинетические процессы. Здесь сразу уместно выделить две принципиально различные ситуации. В первой из них гауссов транспорт реализуется в исследуемой системе с момента генерации носителей заряда; во второй установившийся режим переноса достигается только спустя некоторое время \tilde{t} . При временах $t \leq \tilde{t}$ мы имеем дело с неустановившимся (неравновесным) электронным транспортом, известным также под названием дисперсионного.

Классический пример гауссова транспорта первого рода наблюдается в кристаллических твердых телах неорганического происхождения (Si , Ge , Ga_3As_5 и т.д.) с очень высокой подвижностью носителей заряда ($10^3 \text{ см}^2/\text{В с}$ и более). Сюда же следует отнести и органические монокристаллы типа антрацена, хотя в них подвижность электронов и дырок не превышает $1 \text{ см}^2/\text{В с}$ (во всех случаях речь идет о температурах, близких к комнатной). Столь большие отличия в подвижности свидетельствуют о различных механизмах подвижности (зонный и прыжковый соответственно).

Как правило, основным источником информации при изучении электронного транспорта служит переходный ток, регистрируемый в электрической цепи, включающей образец материала, к электродам которого приложено постоянное напряжение.

Известны три основные варианта постановки соответствующего эксперимента. Прежде всего это, конечно, классическая времязадержка методика (**ВПМ**), в которой импульсная генерация носителей заряда осуществляется в узкой приэлектродной области материала [3]. Благодаря этому обстоятельству регистрируемый на большей части кривой ток относится к дрейфу либо только дырок, либо электронов в зависимости от полярности приложенного напряжения. В случае гауссова транспорта на кривой переходного тока $j_s(t)$ наблюдается плато с хорошо обозначенной плоской вершиной. После его окончания ток резко спадает. Обычно за время пролета t_{dr} принимают длительность плато, определенную по той или

иной процедуре, после чего стандартным способом находят дрейфовую подвижность μ_{dr} , с которой и отождествляют истинную или квазиравновесную подвижность.

Во втором варианте в отличие от ВПМ импульсная генерация происходит равномерно по объему (**ВПМ-2**). Основной недостаток подобного подхода состоит в том, что кривая переходного тока $j_v(t)$ в равной мере отражает вклад как электронов, так и дырок. Это обстоятельство несколько осложняет расшифровку данных в полимерах с биполярной проводимостью. Однако метод имеет и одно очень важное преимущество, состоящее в том, что только незначительная часть зарядов образуется в непосредственной близости от границ образца (его поверхностей, граничащих с электродами). Этот факт, как будет показано ниже, может иметь решающее значение. Одно из достоинств метода заключается в возможности получения информации на самых ранних этапах движения носителей заряда (менее 1 мкс после их генерации).

И, наконец, в третьем варианте регистрируют нестационарную индуцированную электропроводность (**НРЭ**) при воздействии прямоугольного импульса конечной длительности с постоянной мощностью дозы, опять же в условиях однородной генерации носителей заряда, но при практическом отсутствии пролета [7].

Для обеспечения универсальности методики в качестве ионизирующего агента нами выбраны электроны с энергией 3–7 и 50 кэВ соответственно. В отличие от фотонов видимого и ближнего УФ-диапазона спектра подобные электроны легко ионизуют любые полимеры, причем первые из них производят ионизацию в тонком (меньше 1 мкм) приповерхностном слое, а вторые – практически равномерно по облучаемому объему полимера при толщине пленки не более 30 мкм. Как известно, реализация однородного облучения в оптическом варианте времени пролета сопряжена с определенными трудностями [8].

Метод времени пролета

В обсуждаемом методе измеряемый ток отражает движение диффузационно расплывающегося пакета избыточных носителей заряда одного знака. Если полимер обладает исходной электропро-

водностью γ_d , то, согласно законам электродинамики, суммарный объемный заряд этого пакета будет экспоненциально уменьшаться с постоянной времени $\tau_d = \epsilon\epsilon_0/\gamma_d$, где $\epsilon\epsilon_0$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость полимера. Поэтому для корректного проведения эксперимента необходимо выполнение условия $t_{dr} \ll \tau_d$, особенно проблематичного в области повышенных температур, когда объемная проводимость полимера резко возрастает [3, 9].

Далее, генерация в тонком приповерхностном слое носит всегда биполярный характер (скорость образования электронов и дырок одна и та же). Таким образом, необходимо считаться с влиянием бимолекулярной рекомбинации и поляризации самого слоя на результаты измерений.

Однако следует признать, что не приведенные факторы по настоящему ограничивают возможности метода. Даже при полной поляризации слоя генерации поле в остальной части образца (его дрейфовом пространстве) остается практически неизменным. Конечно, при этом может произойти некоторое уменьшение числа носителей заряда, выходящих в дрейфовый объем. Однако данное обстоятельство не должно привести к качественным ошибкам относительно характера электронного транспорта. Этим фактором являются поверхностные ловушки (см. ниже).

Итак, в момент времени $t = 0$ у облучаемого электрода создается плоский слой электронов с поверхностной плотностью σ_0 , отвечающей условию малого сигнала $\sigma_0 \ll \epsilon\epsilon_0 F_0/e$, где F_0 – постоянное электрическое поле, а e – заряд электрона. Используется одномерное приближение (координата x направлена вглубь образца нормально к его поверхности).

Переходный ток в образце полимера толщиной L может быть рассчитан либо как производная по времени от дипольного момента, либо как усредненная по объему образца плотность тока проводимости согласно выражению [10]

$$\begin{aligned} j_s(t) &= -(e/L)(\partial/\partial t) \int_0^L dx (L-x) N(x, t) = \\ &= (e\mu_0 F_0/L) \int_0^L dx N_0(x, t) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь N – локальная полная концентрация электронов, N_0 – локальная концентрация квазивозможных электронов с подвижностью μ_0 .

Первый подход применяется в теоретических моделях, не использующих понятия зоны переноса (уровня проводящих состояний), второй – в модели многократного захвата. Одно из наиболее общих определений времени пролета связано с уравнением

$$\int_0^L N(x, t_{dr}) dx = 0.5\sigma_0, \quad (2)$$

имеющим ясный физический смысл: к моменту времени пролета в образце остается только половина начально генерированного числа электронов.

Естественно, что расчет как кривой j_s , так и t_{dr} в рамках той или иной физико-математической модели требует решения соответствующих интегро-дифференциальных уравнений. Можно принять, что в момент времени пролета ток j_s в образце толщиной L в 2 раза меньше тока, регистрируемого в полубесконечном образце (электрическое поле то же самое) при условии нормировки токов на их начальное значение.

Метод ВПМ-2

Данный метод отличается от классической времязаделенной методики только тем, что в нем генерация носителей заряда равномерна по объему облучаемого образца. Используя $j_s(t)$ как функцию Грина по координате, получаем выражение для переходного тока в полимере с монополярной проводимостью

$$j_v(t) = \frac{1}{L} \int_0^L j_s(t, x) dx, \quad (3)$$

где $j_s(t, x)$ – времязаделенная кривая j_s , регистрируемая при начальной генерации плоского слоя электронов σ_0 на глубине x . Уравнение (3) определяет жесткую связь кривых переходного тока, определяемых по этим двум методам. Отметим, что нахождение функции j_s по экспериментально измеренной кривой j_v представляет собой некорректную задачу. Формула (3) естественным обра-

зом обобщается и на полимеры с биполярной проводимостью.

Метод НРЭ

Носителем информации в этом методе являются кривые нарастания и спада переходного тока при облучении полимера импульсом радиации конечной длительности (0.1–10 мс) в режиме малого сигнала при практически полном отсутствии выхода носителей заряда на электроды. Название метода происходит от совокупности исследований радиационной электропроводности при импульсном облучении технических полимеров, в которых эффекты пролета практически отсутствуют даже в тонких пленках толщиной порядка 10–25 мкм в сильных электрических полях (вплоть до пробойных). Ввиду однородности облучения пространственная зависимость концентрации носителей заряда исключается, и анализируемая проблема сводится к задаче Коши.

Используя приведенное ранее выражение для $j_v(t)$ как функцию Грина по времени, можно рассчитать переходной ток применительно к рассматриваемому режиму облучения.

Поскольку мы интересуемся в первую очередь транспортом свободных носителей заряда, избежавших начальной рекомбинации в геминальных парах и трекоподобных образованиях, длительность импульса должна быть достаточно большой. Заметим, что наличие пролета служит верным признаком того, что к этому времени процессы геминальной и трековой рекомбинации давно закончились.

Ограничения методики

В литературе давно отмечают значительный разброс результатов, полученных методом ВПМ, в образцах из одной и той же партии; такой разброс существенно выше для образцов, подготовленных в различных лабораториях. Многие авторы приписывают причину этого именно влиянию поверхностных ловушек. Указанное заслуживает специального обсуждения.

В монографии [11] приведен обширный материал, однозначно свидетельствующий о гетерогенной структуре реальных образцов полимеров с напыленными электродами. Сообщается, что при всех известных способах формирования адге-

зионных контактов (металлические электроды относятся к ним) на границе раздела образуется межфазная область, так называемый *I*-слой, обладающий комплексом физико-химических, структурных и электрофизических свойств, отличающихся от таковых в объеме полимера. Как правило, это более дефектная часть полимерного образца. Таким же дефектным является и слой полимера, примыкающий к открытой поверхности образца (*S*-слой). Протяженность обоих слоев невелика (0.1–0.2 мкм, достигая в редких случаях 2 мкм).

Морфология поверхностных и граничных слоев может быть самой разнообразной и в зависимости от способов и температурных режимов напыления электродов изменяется в широких пределах. Оба слоя обеспечивают удивительную стабильность короноэлектретам, поскольку они прекрасно удерживают гомозаряд, нанесенный коронным разрядом на их поверхность. Но отсюда же и трудности описания релаксации гомозаряда в подобных электретных структурах. В монографии обсуждены, например, восемь теоретических моделей, различающихся степенью участия трех основных процессов: эмиссии гомозаряда с поверхности, его дрейфа через приповерхностные слои и объем и, наконец, экранировки гомозаряда объемной проводимостью полимера.

В методе ВПМ по крайней мере некоторая (а возможно, и большая) часть носителей заряда неизбежно образуется в *I*-слое, прилегающем к облучаемому электроду, со всеми вытекающими отсюда последствиями. Очевидно, что с этими же трудностями мы сталкиваемся и в широко распространенном методе измерения квантового выхода фотогенерации и подвижности носителей заряда, основанном на регистрации спада поверхностного потенциала образца, заряженного со стороны открытой поверхности в коронном разряде [11]. Роль *S*-слоя в таком случае очень велика, но и она не поддается надежному контролю.

Экспериментальное оформление метода

Как видно из предыдущего изложения, интерпретация экспериментальных данных, относящихся собственно к переносу носителей заряда, существенно облегчается при использовании импульсов ионизирующего излучения, поскольку в этом случае концентрация генерированных носи-

телей заряда может быть оценена (пусть и приближенно) с помощью теории Онзагера. Известно, что средняя длина термализации электронов при радиолизе составляет ~ 6.0 нм, в то время как при фотоионизации она изменяется в широких пределах (1.0–4.0 нм) в зависимости от длины волны падающего света и типа полимерной матрицы. Более того, ионизирующее излучение позволяет преодолеть ограничение со стороны потенциала ионизации молекул среды в отличие от фотонов, для которых данный фактор играет определяющую роль.

Исключительные возможности радиационно-индукционного (т.е. использующего пучки низкоэнергетических электронов) варианта метода времени пролета уже отмечали в литературе [9].

Зная число электронов в импульсе и их энергию, можно рассчитать энергию, поглощенную в слое ионизации. Отпадает необходимость использования полупрозрачного электрода. При возбуждении низкоэнергетическими электронами довольно просто изменять число электронов в импульсе, варьировать частоту следования импульсов и работать в широком интервале длительностей возбуждающего импульса. И, наконец, изменения энергию электронов, можно расширить или, наоборот, сузить область ионизации.

Добавим к этому, что в отличие от фотонов у электронов строго фиксированный максимальный пробег, что также имеет немаловажное значение для интерпретации результатов эксперимента.

У радиационно-индукционного метода времени пролета есть существенное преимущество и перед получившим широкое распространение оптическим вариантом ВПМ, использующим дополнительный генерационный слой с высоким квантовым выходом фотогенерации [1]. Действительно, если в первом случае граница раздела между слоем возбуждения и остальным материалом является чисто условной, то во втором она уже вполне реальна, разделяя материалы с различными электрофизическими свойствами.

Для реализации метода нами использована электронно-лучевая установка ЭЛА-50, позволяющая получать одиночные импульсы ускоренных электронов, включая режим непрерывного облучения. Параметры установки: длительность

прямоугольных импульсов излучения 10 мкс–1 мс; ток в пучке – до 3.0 мА, энергия ускоренных электронов ~ 3 –50 кэВ. Остаточный вакуум в рабочей камере установки, в которой размещена измерительная ячейка, порядка 10^{-2} Па.

Переходной ток в образце полимера под напряжением (до ± 1.2 кВ) как в процессе облучения, так и после его окончания измеряли в токовом режиме, когда постоянная времени измерения RC была много меньше характерного времени наблюдения. Дозиметрию пучка проводили с помощью цилиндра Фарадея.

Для регистрации измеряемого сигнала использовали устройство для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации на персональном компьютере.

Более подробно описание измерительной схемы приведено в работе [12].

ПРИМЕНЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ

В качестве примера работоспособности предлагаемой методики рассмотрим вопрос о характере транспорта дырок, основных носителей заряда, в ПК, содержащем 30 мас. % ароматического гидразона ДЭШ (дифенилгидразон *n*-диэтиламинонbenзальдегида), в дальнейшем ПК-30. Методика приготовления образцов описана в работе [13].

На рис. 1 представлены кривые переходного тока, полученные по всем трем вариантам методики. Кривая переходного тока 1 соответствует случаю однородного облучения (ВПМ-2). Совершенно очевидно, что мы имеем дело с неравновесным транспортом дырок во всем исследованном временном интервале. Более того, асимптотические зависимости на начальном ($j \propto t^{-0.33}$) и конечном, послепролетном ($j \propto t^{-1.70}$), участках кривой соответствуют именно дисперсионному режиму транспорта, при этом значение дисперсионного параметра α составляет 0.70 ± 0.02 . Согласно теоретическому анализу, наклон допролетной асимптоты несколько круче закона $j \propto t^{-1+\alpha}$ (на 0.01–0.02 в показателе степени), что связано с влиянием начального выноса носителей заряда, генерированных вблизи тянувшего электрода.

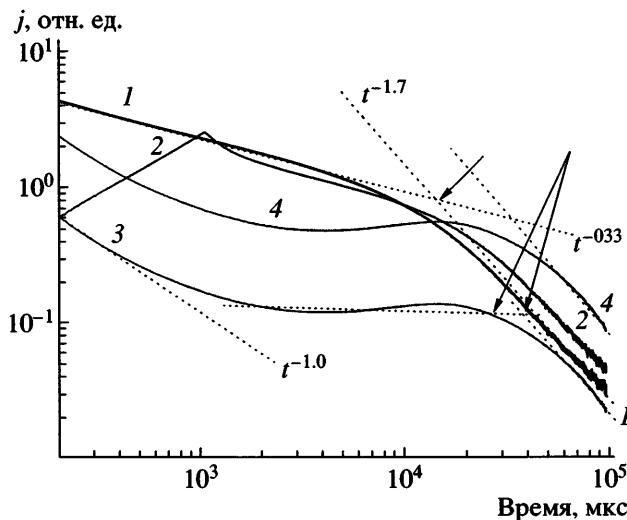


Рис. 1. Кривые переходного тока, снятые в образце ПК-30 методами ВПМ-2 (1), НРЭ (2) и ВПМ (3 и 4). Энергия электронов пучка 50 (1, 2) и 7 кэВ (3, 4), длительность импульса 20 мкс (1, 3, 4) и 1 мс (2), плотность тока пучка 6.4 (1, 3), 0.13 (2) и 25.6 мкА/см² (4). Электрическое поле 3 × 10⁷ В/м, толщина образца 20 мкм и постоянная времени измерения 35 мкс. У кривых 1 и 2 доза за импульс одна и та же (0.16 Гр), для кривых 1 и 4 поверхностная плотность генерированных свободных дырок приблизительно одна и та же. Времена пролета (указанны стрелками) составляют 15.2 (1) и 20 или 36 мс (3) в зависимости от способа определения.

Время пролета \hat{t}_{dr} составляет ~40 мс. Согласно теории дисперсионного транспорта, время пролета t_{dr} , определяемое по методу ВПМ-1, в $(\sqrt{3})^{1/\alpha}$ больше (в нашем случае в 2.19 раза) [14]. Таким образом, теоретически рассчитанное время пролета t_{dr} окажется равным 87.6 мс, а дрейфовая подвижность составит $1.3 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В с}$. Необходимость в использовании подобного пересчета при определении дрейфовой подвижности связана с трудностями оценки среднего дрейфового смещения дырок в случае однородного облучения.

Как и следовало ожидать, зависимость времени пролета \hat{t}_{dr} от напряженности электрического поля следует зависимости $\hat{t}_{dr} \propto F_0^{-1/\alpha}$, в нашем случае $\hat{t}_{dr} \propto F_0^{-1.43}$ (рис. 2). Этот результат полностью согласуется с выводами теории дисперсионного транспорта при независимости параметров модели от поля.

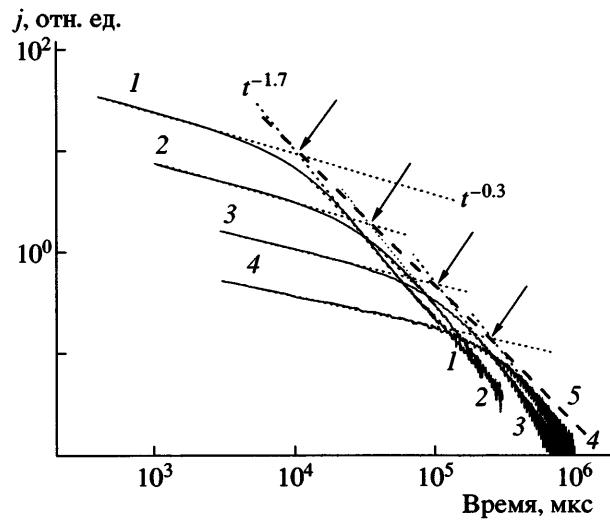


Рис. 2. Кривые переходного тока, измеренные методом ВПМ-2. Экспериментальные условия: длительность импульса 20 мкс, доза за импульс 0.5 Гр. Напряженность электрического поля 4×10^7 (1), 2×10^7 (2), 10^7 (3) и 5×10^6 В/м (4) ($L = 20$ мкм). Предпролетная ветвь всех кривых описывается зависимостью типа $t^{-0.3}$, послепролетная — $t^{-1.7}$ в полном соответствии с теорией многократного захвата для $\alpha = 0.7$. Времена пролета (указаны стрелками) лежат на прямой 5 (полужирная пунктирная прямая), описываемой зависимостью $j \propto t^{-1.68}$, так что $\hat{t}_{dr} \propto F_0^{-1.51}$ (согласно теории дисперсионного транспорта ожидается зависимость $\hat{t}_{dr} \propto F_0^{-1.42}$).

Согласно теории многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии — этого основного расчетного инструмента дисперсионного транспорта, имеем [14]

$$\hat{t}_{dr} = v_0^{-1} \left(\frac{\Gamma^{3/2}(1+\alpha)\Gamma^{1/2}(1-\alpha)L}{\sqrt{6}\mu_0\tau_0 F_0} \right)^{1/\alpha} \quad (4)$$

Здесь v_0 — частотный фактор, $\mu_0\tau_0$ — средний дрейфовый сдвиг дырки в единичном электрическом поле за время до очередного захвата после ее термического освобождения из ловушки, $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Из формулы (4) можно определить лишь величину $v_0^\alpha(\mu_0\tau_0)$.

Известно, что аналитические результаты теории дисперсионного транспорта получены в приближении сильно неравновесного транспорта ($\alpha \leq 0.5$) и заметно теряют точность при $\alpha \geq 0.6$.

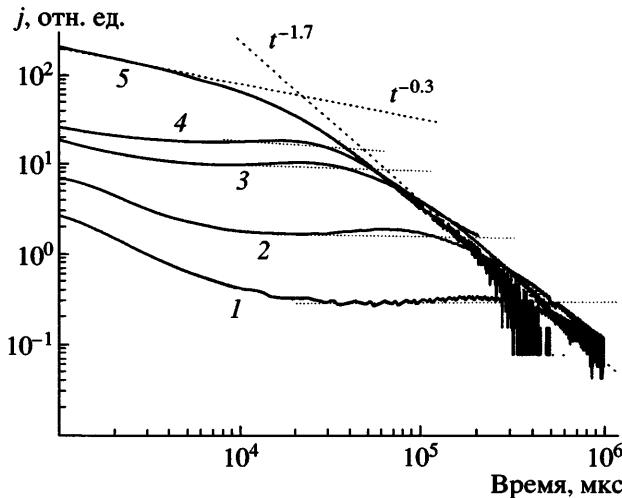


Рис. 3. Кривые переходного тока, измеренные методом ВПМ. Напряженность электрического поля 10^7 (1), 2×10^7 (2), 4×10^7 (3) и 5×10^7 В/м (4, 5). Кривая 5 соответствует режиму однородного облучения. Длительность импульса 20 мкс, плотность тока электронов $35 \text{ мА}/\text{см}^2$ для всех кривых.

Для $\alpha = 0.7$ выражение (4) верно, по-видимому, только с точностью до множителя, равного двум.

Повысить точность расчетов можно, переходя к анализу спада тока на допролетной ветви кривой в области времен $t \geq 5t_p$ (рис. 1, кривая 1). В этой области времен справедлива следующая асимптотически точная формула ($\alpha < 1.0$) [14]:

$$j(t) = \frac{\alpha n(0) v_0 \tau_0 \mu_0 e F_0}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)} (v_0 t)^{-1+\alpha} \quad (5)$$

($n(0)$ – концентрация начально генерированных дырок). Для ее определения необходимо произвести численное интегрирование по времени кривой переходного тока в возможно более широком временном интервале, как это сделано в работе [15]. Зная $n(0)$ и плотность переходного тока в какой-то момент времени на допролетной ветви кривой, по формуле (5) можно найти искомую величину $v_0^\alpha (\mu_0 \tau_0)$, но уже с заметно большей точностью.

И, наконец, для этой же цели можно воспользоваться кривой возгорания тока НРЭ (рис. 1, кривая 2), измеряя плотность переходного тока в конце импульса излучения длительностью $t_p = 1$ мс. Согласно теории ($v_0 t_p \gg 1.0$) [7],

$$j(t_p) = g_0 \mu_0 \tau_0 e F_0 \frac{(v_0 t_p)^\alpha}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)}, \quad (6)$$

где g_0 – скорость объемной генерации дырок (и электронов), постоянная в процессе облучения, и в свою очередь равна

$$g_0 = [n(0)/D_p] R_0 \quad (7)$$

Здесь D_p – доза импульса, соответствующая генерации свободных дырок с начальной концентрацией $n(0)$, а R_0 – мощность дозы, использованная в методе НРЭ. Поскольку выход свободных зарядов сильно зависит от электрического поля, все три измерения необходимо выполнять при одной и той же напряженности электрического поля.

Для нахождения частотного фактора v_0 требуется провести анализ спада переходного тока в ближней области времен сразу после прохождения очень короткого импульса радиации. Из наших данных следует только, что $v_0 \geq 10^5 \text{ с}^{-1}$. Ранее нами было показано, что это значение ближе к 10^6 с^{-1} [16]. Используя приведенное значение v_0 , найдем $\mu_0 \tau_0 \approx 4 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}$. Раздельное определение параметров μ_0 и τ_0 на данном этапе исследований невозможно. Согласно теоретическим оценкам [17], микроскопическая подвижность дырок μ_0 в ПК-30 может быть принята равной $2.3 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В с}$. Тогда параметр τ_0 окажется 17 нс.

Полученной информации вполне достаточно для расчета дырочных времязадерживающих кривых, ожидаемых при использовании метода ВПМ.

Отметим сразу, что в отличие от данных, получаемых методами ВПМ-2 и НРЭ, времязадерживающие кривые обнаруживают сильный разброс не только от партии к партии, но и в пределах одной партии образцов. Для дальнейшего анализа выбран образец ПК-30, на кривой переходного тока которого в логарифмических координатах $\lg j - \lg t$ наблюдается подобие плато (рис. 1, кривая 3, а также рис. 3 и 4).

В большинстве работ появление подобного плато на времязадерживающей кривой ассоциируется с установлением в полимере квазивесеннего транспорта с постоянной дрейфовой подвижностью. Целый ряд наблюдений показывает, однако, что это не так.

В самом деле, время пролета, определяемое стандартным образом, всегда близко к ожидаемому, согласно теории дисперсионного транспорта ($3^{1/2\alpha} \hat{t}_{dr}$). Протяженность плато составляет 1.2–1.5 порядка по времени. При изменении электрического поля плато смещается как целое в соответствии с выражением $t_{dr} \propto F_0^{-1/\alpha}$ (рис. 3, см. также работу [12]). В рамках модели квазиравновесного транспорта ближняя граница плато t^* как раз и определяется характерным временем \tilde{t} и по этой причине вообще не должна зависеть ни от толщины образца, ни от электрического поля. Согласно эксперименту, время t^* приблизительно пропорционально величине $(F_0/L)^{-1/\alpha}$ [12]. На лицо несоответствие, и говорить об установлении квазиравновесия нельзя.

Изучение спада тока после пролета показывает, что во всех случаях переходной ток понижается по степенному закону $j \propto t^{-\beta}$ при $\beta \leq (1 + \alpha)$. Экспоненциальный закон спада, характерный для квазиравновесного транспорта [18], не наблюдается.

Все приведенные выше факты свидетельствуют о том, что в действительности транспорт дырок в объеме полимера по-прежнему происходит в дисперсионном режиме, испытывая при этом сильное влияние приповерхностного слоя со стороны облучаемого электрода. Образование плато на времепролетной кривой в методе ВПМ является артефактом методики, природу которого еще предстоит выяснить.

Значительное искажение допролетной ветви времепролетной кривой затрудняет определение дисперсионного параметра α . Для этого лучше использовать послепролетную ветвь. Метод ВПМ позволяет однозначно решить вопрос о степени биполярности электронного транспорта. Кроме того, его применение целесообразно при проведении измерений в режиме большого сигнала, когда возмущение полимера в его объеме сведено к минимуму.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанная нами универсальная методика изучения электронного транспорта в полимерах на базе электронной установки ЭЛА-50 дает возможность однозначно установить характер

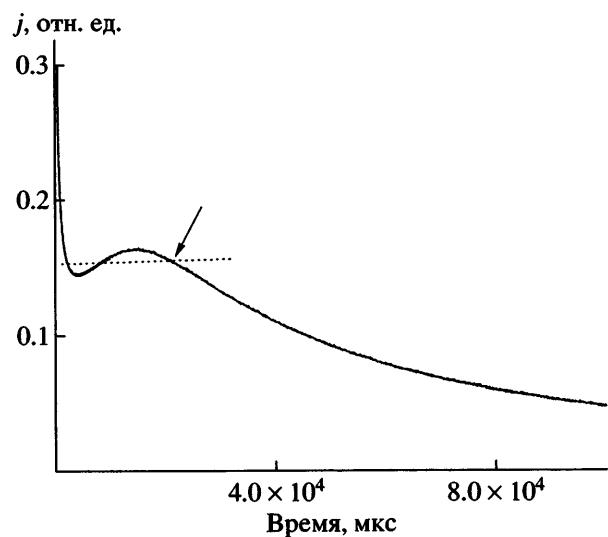


Рис. 4. Кривая 3 на рис. 1 в линейном масштабе. Стрелкой обозначено время пролета, определяемое по стандартной процедуре.

транспорта основных носителей заряда (гауссов или дисперсионный). Вся полученная нами информация для поливинилкарбазола и ПК, дипированного ароматическим гидразоном ДЭШ в концентрации 20–50 мас. %, со всей определенностью указывает на дисперсионный характер транспорта дырок в них [12].

Говоря об электронном транспорте в неупорядоченных средах, имеют в виду, безусловно, движение носителей заряда в объеме материала при заданных значениях напряженности приложенного электрического поля и температуры, не возмущенное влиянием внешних границ. Именно такова постановка проблемы во всех теоретических работах, посвященных этому вопросу.

Из рассмотренных выше методов исследования электронного транспорта только времепролетная методика при однородном облучении и метод НРЭ удовлетворяют этому условию.

В классическом методе времени пролета, идеально приспособленном для раздельного измерения дрейфовой подвижности электронов и дырок, процесс их движения до времени пролета, к сожалению, в значительной степени испытывает влияние границ образца.

Следует отметить, что если в случае собственной генерации в приповерхностном слое образца (свет, электроны с энергией 3–6 кэВ), граница

слоя является чисто условной, то при применении специального генерационного слоя (селен, краситель или сенсибилизатор) она становится уже реальной границей раздела двух фаз [19]. В последнем случае не представляется возможным рассчитать временную зависимость инжекционного тока, поскольку даже напряженность электрического поля в генерационном слое рассчитать практически невозможно.

Таким образом, использование генерационного слоя, этого технически важного нововведения, способствовавшего прогрессу электрофотографической техники и позволившего резко поднять чувствительность ВПМ, значительно усложнило интерпретацию экспериментальных данных. Если раньше наблюдение плато на времеполетных кривых носило спорадический характер, то с внедрением такого подхода оно стало почти закономерным [1].

Отчего же применение метода ВПМ оказалось столь успешным в кристаллических твердых телах типа антрацена? Это связано с тем обстоятельством, что подвижность носителей заряда в них достаточно высока (порядка 10^{-5} – 10^{-4} м²/В с, времена пролета достаточно малы, а самое главное, оснований сомневаться в существовании гауссова транспорта не было.

Совсем иная ситуация в случае дисперсионного транспорта. Теперь спад тока начинается с момента генерации носителей заряда и ко времени ожидаемого пролета понижается на несколько порядков и может оказаться сравнимым с задержанным током дырок, освобождающихся из ловушек приповерхностного слоя. В результате их сложения может произойти формирование плато, не имеющего никакого отношения к установлению квазиравновесия в системе. Переход к объемному облучению позволяет дополнительно прояснить ситуацию.

Теперь необходимо остановиться на критике развивающегося нами подхода, изложенной в работах [20, 21]. Основное внимание авторами этих работ уделяется двум фундаментальным аспектам, не получившим заслуженного внимания в предлагаемой универсальной методике.

Во-первых, при фотовозбуждении генерируются носители заряда только в транспортных центрах и больше никаких изменений среды не

происходит. При действии ионизирующего излучения оно поглощается полимером, носители заряда образуются в полимере и совсем другой природы, чем те, что переносят ток по транспортным центрам. Кроме того, в местах образования зарядов происходят существенные радиационно-химические процессы и изменения полимерной среды, которые могут явиться ловушками зарядов, обеспечивая в дальнейшем дисперсионный транспорт.

Во-вторых, в случае объемной генерации следует ожидать значительного спада тока при малых временах за счет выноса зарядов, генерированных вблизи тянувшего электрода, полностью отсутствующего для приповерхностного способа генерации. Этот эффект может быть ложным признаком за подтверждение дисперсионного транспорта в методе ВПМ-2.

Оба возражения достаточно серьезны. Сразу отметим, что универсальная методика включает в себя и радиационно-индуцированный вариант времеполетной методики, которая находится в полном согласии с оптическим вариантом ВПМ, как показано в работе [13]. Основное беспокойство могут вызывать лишь результаты, полученные радиационно-индуцированным вариантом метода ВПМ-2.

Вопрос будет окончательно закрыт, как только будут поставлены эксперименты с использованием оптического варианта данного метода, как на это не раз указано в наших работах [12, 16, 22, 23] и монографии [24]. Предварительный анализ ситуации показывает, что подобные опасения излишни [25, 26]. Более того, подобный цикл работ, выполненный для неорганического фотопроводящего стекла As_2Se_3 [27, 28], полностью подтверждает законность использования ВПМ-2 как основной составляющей универсальной методики.

Что касается второго замечания, следует отметить, что при дисперсионном транспорте влияние начального выноса носителей заряда незначительно [24, 29] и легко учитывается, как указано в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе электронной установки ЭЛА-50 разработана универсальная методика изучения электронного транспорта в полимерах

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

Для доказательства гауссова транспорта носителей заряда в неупорядоченных материалах требуется проведение широкого комплекса времяпролетных измерений с использованием обоих (приповерхностного и однородного) способов генерации носителей заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
2. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
3. Ламперт М., Марк М. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
4. Bässler H. // Phys. Status. Solidi. B. 1981. V. 107. № 1. P. 9.
5. Blom P.W.M., Vissenberg M.C.J.M. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 27. № 1. P. 53.
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. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
8. Багдасарьян Х.С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976.
9. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
10. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984.
11. Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл. СПб.: Изд-во Российского гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена, 2000.
12. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2104.
13. Колесников В.А., Саенко В.С., Тютнев А.П., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 57.
14. Архипов В.И., Руденко А.И., Андрющенко А.М., Илову М.С., Шутов С.Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев: Штиинца, 1983.
15. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 1. С. 8.
16. Tuutnev A.P., Saenko V.S., Kundina Yu.F., Pozhidaev E.D., Vannikov A.V. // J. Imag. Sci. Techn. 2001. V. 45. N 3. P. 297.
17. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2001 Т. 20. № 12. С. 25.
18. Borsenberger P.M., Pautmeier L.T., Bassler H. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 5. P. 3066.
19. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
20. Новиков С.В., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 534.
21. Ванников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2123.
22. Tuutnev A.P., Kundina Yu.F., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. // High Performance Polym. 2003. V. 15. № 1. P. 77.
23. Tuutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov A.V. // High Performance Polym. 2005. V. 17. № 2. P. 175.
24. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Косяков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука. 2005.
25. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2005 Т. 24. № 6. С. 78.
26. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2004 Т. 23. № 3. С. 93.
27. Khan B.A., Kastner M.A., Adler D. // Solid State Commun. 1983. V. 45. N 2. P. 187.
28. Monroe D., Kastner M.A. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8881.
29. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2160.

Universal Technique for Studying Electron Transport in Polymers

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
e-mail: fit@miem.edu.ru*

Abstract—A universal technique was developed for studying electron transport in polymers, which consists in the combination of the time-of-flight technique in the surface and bulk carrier generation modes with measurement of transient radiation-induced conductivity. Central to the technique in question is the time-of-flight method with homogeneous irradiation. The procedure was implemented on the basis of an ELA-50 electron beam device with variable electron energy (3–50 keV). The practicability of the universal technique was demonstrated using the model polymers polyvinylcarbazole and molecularly doped polycarbonate as examples.