

УДК 541.64:537.3

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ ДЫРОК И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА¹

© 2007 г. А. П. Тютнев*, В. С. Саенко*, В. А. Колесников**, Е. Д. Пожидаев*

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

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

Поступила в редакцию 01.06.2006 г.

Принята в печать 18.09.2006 г.

В работе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований по влиянию акцепторов основных носителей заряда дырок (на примере ароматического гидразона), а также предварительного облучения на электронный транспорт поливинилкарбазола. Показано, что эффекты акцептирования можно удовлетворительно описать в рамках модели многократного захвата и определить при этом параметры переноса неосновных носителей заряда электронов (пусть лишь приближенно). Описание эффектов предварительного облучения требует выхода за пределы данной модели и, в частности, учета радиационной модификации электронной структуры полимера, начиная с доз порядка 100 Гр.

ВВЕДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [1] подробно рассмотрены вопросы электронного транспорта и радиационной генерации носителей заряда в поливинилкарбазоле (ПВК), этом модельном для теории неупорядоченных органических сред полимере. Было показано, что транспорт дырок (основных носителей заряда) является дисперсионным как при комнатной, так и повышенной (353 К) температуре, а генерация носителей заряда происходит в соответствии с теорией Онзагера при среднем разделении зарядов в термализующихся ионных парах 6.0 нм.

Однако предварительные результаты по акцептированию дырок и влиянию дозы предварительного облучения на форму кривой переходного тока обнаружили некоторое расхождение с выводами теории мономолекулярного захвата в режиме дисперсионного транспорта [2, 3]. Кроме того, остался нерешенным вопрос о подвижности неосновных носителей заряда – электронов в ПВК.

Цель настоящей работы – получить ответы на поставленные вопросы.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Параметры модели многократного захвата для дырок, основных носителей заряда в ПВК, известны [1]. Пробные значения параметров переноса для электронов выбираем исходя из того факта, что последние являются неосновными носителями заряда (таблица). Таким образом, начальная подвижность электронов $\mu_e = \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \mu_0 \tau_0 v_0$ окажется почти в 90 раз меньшей, чем у дырок.

Численные расчеты кривых переходного тока проведены в приближении сильно неравновесного транспорта с использованием формализма τ -функции ($t \geq 0$) [4, 5]:

– приповерхностная импульсная генерация (классический времяпролетный метод – ВПМ)

$$j_s(t, h) = \frac{e\sigma_0\mu_0 F_0}{h} \times \\ \times \left\{ 1 - \left[1 + \frac{h}{\mu_0 \tau(t) F_0} \right] \exp\left(-\frac{h}{\mu_0 \tau(t) F_0}\right) \right\} \frac{d\tau(t)}{dt} \quad (1)$$

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

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

Параметры ПВК, принятые для проведения численных расчетов

Носитель заряда	Дисперсионный параметр α	Частотный фактор $v_0, \text{с}^{-1}$	Микроскопическая подвижность $\mu_0, \text{м}^2/\text{В с}$	Время жизни в квазисвободном состоянии $\tau_0, \text{с}$	Начальная подвижность $\mu_i, \text{м}^2/\text{В с}$
Дырки	0.6	2×10^6	10^{-5}	4×10^{-11}	3.0×10^{-10}
Электроны	$\frac{0.5}{0.55}$	$\frac{10^5}{2 \times 10^5}$	$\frac{10^{-5}}{10^{-5}}$	$\frac{10^{-11}}{10^{-11}}$	$\frac{3.33 \times 10^{-12}}{7.1 \times 10^{-12}}$

Примечание. В числителе – пробные значения, в знаменателе – экспериментальные.

– однородная импульсная генерация (метод ВПМ-2)

$$j_v(t) = eN_0h \frac{d}{dt} [\lambda^2(t)[\lambda^{-1}(t) + \exp(-\lambda^{-1}(t)) - 1]] \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \lambda(t) &= \mu_0 F_0 \tau(t)/h \\ \text{и } \tau(t) &= \tau_0(v_0 t)^\alpha \alpha^{-1} \gamma^{-1}(\alpha, v_0 t) \end{aligned} \quad (3)$$

($\gamma(\alpha, x) = \int_0^x x^{\alpha-1} \exp(-x) dx$ – неполная гамма-функция), h – толщина образца, F_0 – напряженность электрического поля, e – элементарный электрический заряд, $\sigma_0 = N_0 h$ – поверхностная плотность генерированных зарядов. Предполагается, что облучение проведено в режиме малого сигнала.

Переход к ступенчатой генерации длительностью t_p с объемной скоростью генерации носителей заряда g_0 ($g_0 t_p = \sigma_0$) осуществляется стандартным образом, используя ранее приведенные выражения как функцию Грина по времени. Например, для однородной генерации имеем

$$\begin{aligned} j_v(t) &= g_0 h e [p(t) - p(0)] \quad \text{при } t \leq t_p \\ j_v(t) &= g_0 h e [p(t) - p(t - t_p)] \quad \text{при } t \geq t_p, \end{aligned} \quad (4)$$

где $p(t) = \{\lambda^2(t)[\lambda^{-1}(t) + \exp(-\lambda^{-1}(t)) - 1]\}$.

В присутствии акцептора ход кривой дырочного переходного тока существенно изменяется. Формулы (1)–(4) по-прежнему применимы, однако, τ -функция несколько модифицируется

$$\tau'(t) = [\tau^{-1}(t) + k_a]^{-1} \quad (5)$$

(k_a – константа скорости акцептирования).

Расчетные кривые переходного тока приведены на рис. 1–4. В качестве безразмерной ординаты использовано отношение переходного тока $j(t)$ к току насыщения $g_0 h e$.

Время пролета для однородной генерации \hat{t}_{tr} несколько меньше, чем для приповерхностной t_{tr} ; для определения времени пролета даже с использованием стандартных графопостроительных программ требуется регистрация тока в пределах пяти порядков по времени, охватывающих время пролета (рис. 1). Также видно, что для более точного нахождения дисперсионного параметра желательно использование умеренно сильных полей (порядка 10^7 В/м) и не очень тонких образцов с толщиной не менее 10 мкм , причем сказанное выше в наибольшей степени относится именно к методу ВПМ-2.

Из сравнения рис. 2 и 3 следует, что действие акцепторов при значениях k_a , соизмеримых с τ_0^{-1} , практически подобно действию сильного электрического поля: в обоих случаях асимптотический спад дырочного тока в области больших времен выглядит как $j \propto t^{-1-\alpha}$ ($t^{-1.60}$ в нашем случае). Естественно, что акцепторами дырок могут выступать и продукты радиолиза (как заряженные, так и нейтральные, например, электроны и свободные радикалы), если речь идет о предварительно облученном полимере.

Но этот вывод теории справедлив только для монополярного транспорта. В действительности по мере снижения дырочного тока роль электронов постепенно возрастает, а с некоторого момента они уже доминируют в переносе электрического тока, и указанный участок кривой переходного тока можно использовать для получения информации о транспортных свойствах электрот-

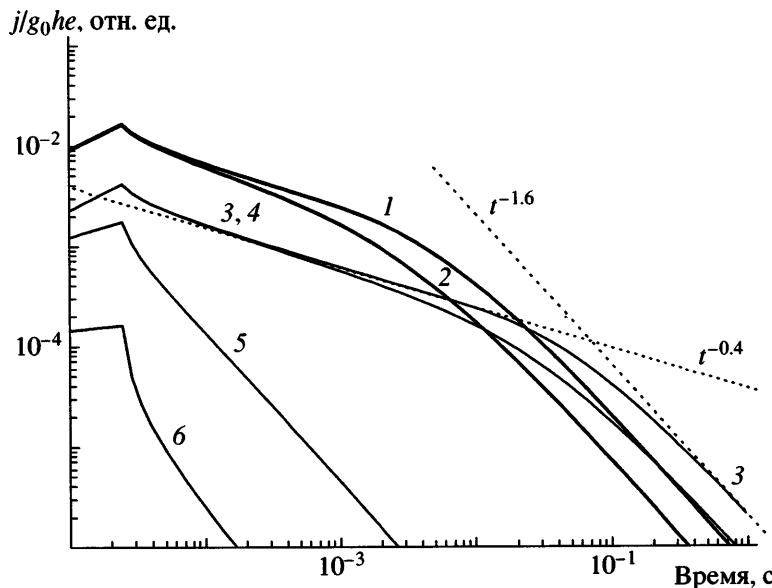


Рис. 1. Расчетные кривые дырочного переходного тока в исходном ПВК (1–4) при напряженности электрического поля 8×10^7 (1, 2) и 2×10^7 В/м (3, 4), измеренные методами ВПМ (1, 3) и ВПМ-2 (2, 4), а также для допированного ПВК при величине константы скорости акцептирования 2.5×10^9 (5) и 2.5×10^{10} с $^{-1}$ (6). Электрическое поле 2×10^7 В/м, оба метода регистрации, толщина образца 20 мкм.

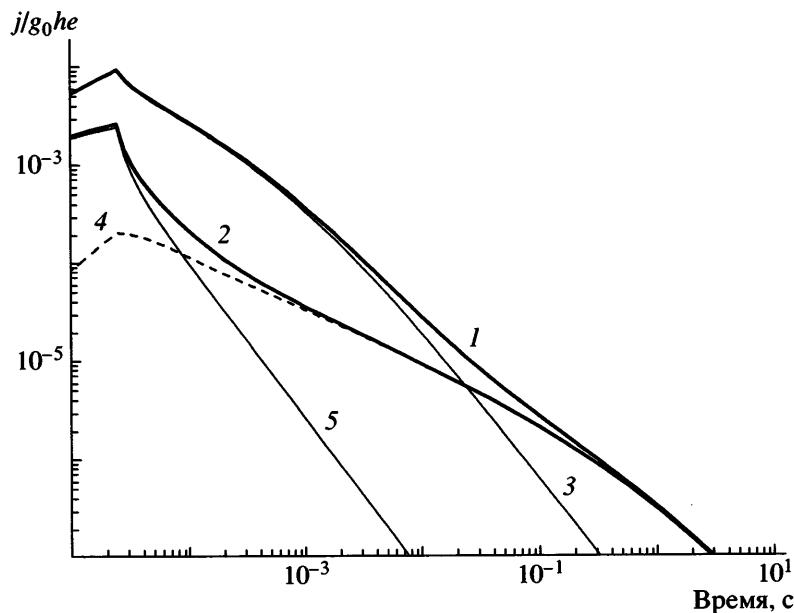


Рис. 2. Расчетные кривые полного (1, 2), дырочного (3, 5) и электронного (4) переходных токов в ПВК с параметрами модели, указанными в таблице. 1, 3, 4 – метод ВПМ-2; 2, 5 – метод ВПМ (толщина слоя возбуждения 1 мкм, электроны тянутся в объем). Отметим, что кривые электронного тока в обоих методах измерения почти совпадают (время пролета электронов заведомо больше 1 с). Электрическое поле 5×10^7 В/м, толщина образца 20 мкм.

нов, в обычных условиях полностью маскируемых основными носителями заряда (рис. 2–4).

Как видно на рис. 3, наиболее благоприятная ситуация реализуется при концентрации акцепто-

ра, когда константа акцептирования заключена в интервале значений $0.1 \tau_0^{-1}$ (кривые 4, 8) – τ_0^{-1} (кривые 5, 9). В последнем случае создаются наилучшие условия для выделения участка электрон-

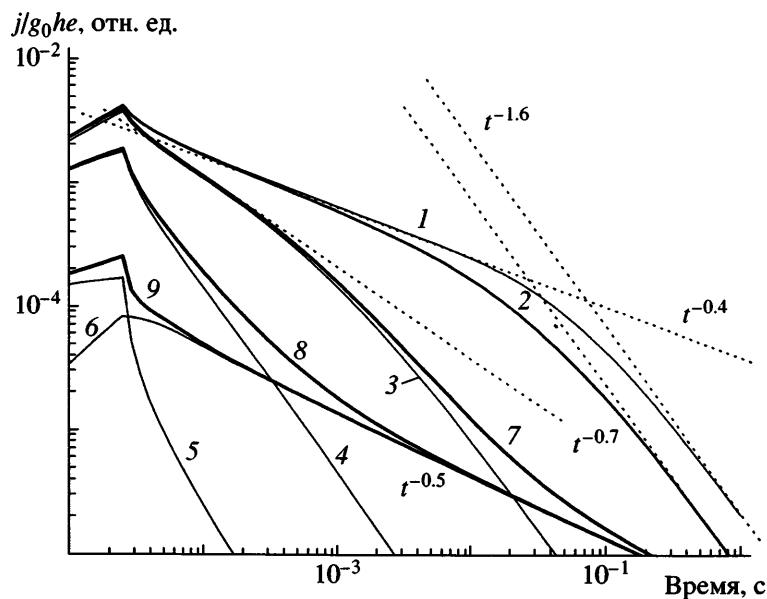


Рис. 3. Расчетные кривые дырочного (1–5), электронного (6) и суммарного (7–9) токов в ПВК с акцептором. Константа скорости захвата дырок 2.5×10^8 (3, 7), 2.5×10^9 (4, 8) и $2.5 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ (5, 9). Электрическое поле $2 \times 10^7 \text{ В/м}$, толщина образца 20 мкм. 1 – метод ВПМ, 2–9 – ВПМ-2. Кривые 1 и 2 относятся к чистому ПВК.

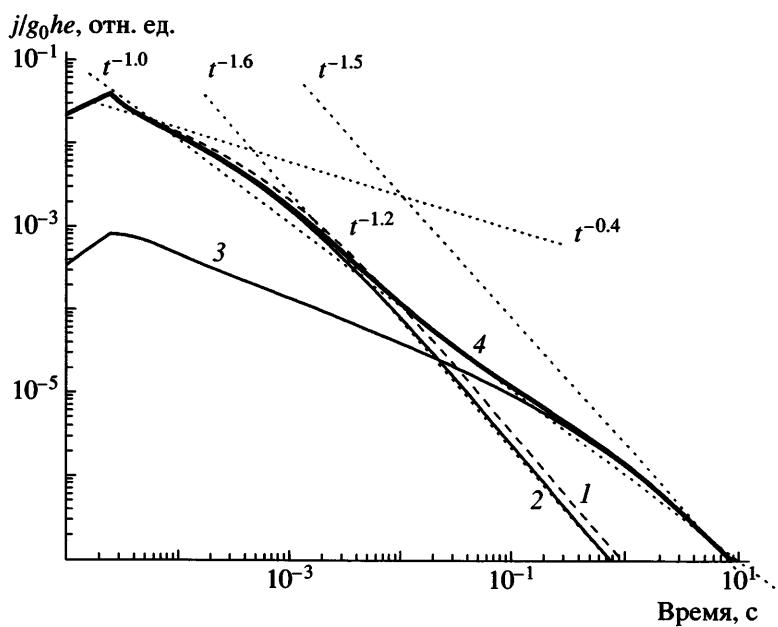


Рис. 4. Расчетные кривые дырочного (1, 2), электронного (3) и суммарного (4) токов в чистом ПВК (1) и в ПВК с акцептором дырок, обеспечивающим константу скорости захвата дырок $0.75 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ (2–4). Электрическое поле $2 \times 10^8 \text{ В/м}$, толщина образца 20 мкм. Все кривые относятся к методу ВПМ-2.

ногого тока, доступного для прямого наблюдения, в то время как в первом удается зафиксировать быстрый спад дырочного тока в достаточно широком временном интервале, подтверждая тем самым дисперсионный характер транспорта дырок.

Видно, что метод акцепторов гораздо более эффективен для выделения электронного тока, чем метод времени пролета даже в его наиболее удобном варианте с приповерхностной генерацией носителей заряда (ср. кривую 9 на рис. 3 с кри-

вой 2 на рис. 2). Если в первом случае регистрация электронного тока возможна уже начиная со 100 мкс после окончания импульса, то во втором – только спустя почти 1 мс. В методе ВПМ-2 ситуация еще хуже (рис. 2, кривая 1). Обращаем внимание на подобие кривых 1 на рис. 2 и 4 на рис. 4 (последняя относится к относительно низкой концентрации акцептора). Согласно данным рис. 4, временной ход кривой 4 в широком временном интервале близок к гиперболе $j \propto t^{-1}$, что в ряде случаев может привести к ошибочному заключению об отсутствии пролета основных носителей заряда при проведении измерений по методу ВПМ-2.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

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

Переходной ток в образце полимера под напряжением (до ± 1.2 кВ) как в процессе импульсного облучения, так и после его окончания измеряли, как правило, в токовом режиме, когда постоянная времени измерения RC была много меньше характерного времени наблюдения. Дозиметрию пучка проводили с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора непосредственно на входе в измерительную ячейку составлял 2 см.

Измеряемый сигнал регистрировали с помощью современного универсального устройства для ввода и вывода аналоговой и цифровой информации на персональном компьютере. Обработку кривых переходного тока осуществляли с помощью программы Origin. Абсолютная погрешность измерений не превышает 20%.

Для проведения измерений по методу ВПМ-2 использовали электроны с энергией 50 кэВ, в методе ВПМ – 6 кэВ. Длительность импульсов на полувысоте составляла 20 мкс во всех случаях.

В настоящей работе акцептором дырок выбран дифенилгидразон *n*-диэтиламинонензальдегида (ДЭШ), обладающий низким потенциалом

ионизации в вакууме (~6.8 эВ), заметно меньшим, чем у ПВК (~7.6 эВ). Этот факт очень важен, поскольку позволяет пренебречь термическим освобождением захваченных дырок. Максимальная концентрация добавки 1 мас. % ($\sim 2 \times 10^{-2}$ моль/дм³) достаточно низка, и перенос дырок по системе молекул добавки можно не учитывать во всех случаях.

Слои полимера толщиной 15–34 мкм наносили методом полива из раствора с последующей сушкой на алюминиевые диски диаметром 37 мм и толщиной ~100 мкм. Верхний электрод получали термическим распылением алюминия в вакууме (диаметр электрода 26 мм). Более подробно методика испытаний описана нами ранее [1, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как и следовало ожидать, в радиационной электропроводности ПВК обнаруживается лишь задержанная составляющая (рис. 5), о чем свидетельствует отсутствие резкого спада тока в момент прекращения облучения (рис. 5, кривые 3–5). При напряженности электрического поля $F_0 = -2 \times 10^7$ В/м радиационная электропроводность к концу импульса радиации (в расчете на единицу мощности дозы) $K_r = 6 \times 10^{-14}$ Фм⁻¹ Гр⁻¹. Для мгновенной составляющей величина $K_{rp} \leq 3 \times 10^{-15}$ Фм⁻¹ Гр⁻¹.

Регистрация кривых переходного тока методом ВПМ-2 как в процессе облучения, так и после его окончания полностью согласуется с предположением о реализации в ПВК дисперсионного транспорта ($\alpha = 0.67 \pm 0.02$). Особенно показательна в этом смысле кривая 2, у которой протяженность участка спада $j \propto t^{-0.33}$ достигает 2.5 порядков. Приведенное значение дисперсионного параметра несколько выше, чем в наших более ранних публикациях (см. работу [2]).

На рис. 6 представлены экспериментальные данные, полученные для импульса излучения с предельно малой дозой за импульс (0.09 Гр). Видно, что метод ВПМ-2 и в данном случае приводит к значению $\alpha = 0.67$ (2) в согласии с теоретической кривой 3. Попутно отметим, что кривая 1, полученная методом времени пролета, на предпролетном участке имеет структурированную форму, не позволяющую определить значение дисперсионного параметра (более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [1]).

Вольтамперная характеристика тока, измеренная спустя 50 мкс после окончания импульса, нели-

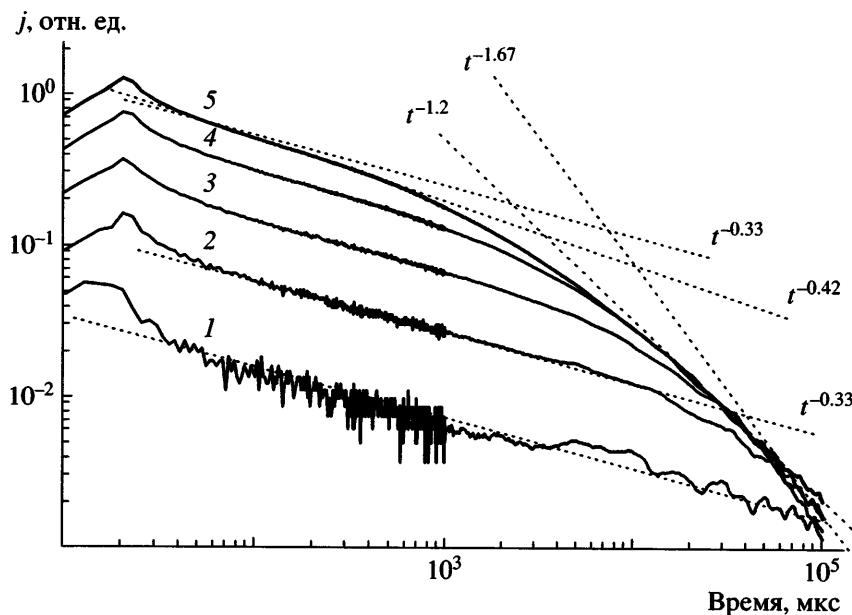


Рис. 5. Экспериментальные кривые, снятые в исходном ПВК методом ВПМ-2 последовательно в электрическом поле 10^7 (1), 2×10^7 (2), 3×10^7 (3), 4×10^7 (4) и 5×10^7 В/м (5). Доза за импульс 0.9 Гр. Кривая 5 соответствует двум кривым с дозами предварительного облучения 5 и 15 Гр (последняя отличается от первой только изменением наклона послепролетной ветви от -1.67 к -1.2). Наилучшее значение дисперсионного параметра 0.67 ± 0.02 (контрольная кривая 2). $RC \approx 2$ мкс, толщина образца 21 мкм.

нейна. Коэффициент нелинейности δ ($j \propto F_0^\delta$) больше единицы (так, например, $\delta \approx 2.1$ при $F_0 = 2 \times 10^7$ В/м).

В пленках исходного ПВК легко реализуется пролет дырок, причем спад тока на послепролетном участке кривой $j \propto t^{-1.67}$ достигает почти двух порядков величины (рис. 5, кривая 5), подтверждая тем самым достаточно низкую подвижность электронов. Согласно кривой 1 на рис. 6, дрейфовая подвижность дырок достаточно высока $2.7 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В с}$, свидетельствуя о высоком качестве приготовленных образцов ПВК.

Влияние акцепторов на электронный транспорт

В присутствии молекул акцептора форма кривых переходного тока в ПВК заметно изменяется и тем сильнее, чем больше концентрация ДЭШ (рис. 7). При наибольшей концентрации акцептора (1 мас. %) переходной ток (кривая 4) к концу импульса почти в 20 раз ниже, чем в исходном полимере. Отсюда следует, что захват подвижных дырок молекулами акцептора протекает очень эффективно.

В интервале времен 100 мкс–1 мс кривая 4 принимает форму $j \propto t^{-0.45}$. Естественно связать его с дрейфом электронов, так как переносом акцеп-

тируемых дырок по молекулам гидразона можно пренебречь. Действительно, уменьшение концентрации акцептора в 10 раз (кривая 3) сопровождается увеличением тока при $t = 100$ мкс только в 2.5 раза, а к 3 мс эти кривые практически совпадают. Этот факт чрезвычайно показателен. Таким образом, принимаем, что дисперсионный параметр электронов равен ~ 0.55 (таблица).

Интересное наблюдение состоит в том, что экспериментально обнаруженное снижение тока в момент окончания импульса радиации в ~ 3.2 раза при увеличении концентрации акцептора в 10 раз (кривые 3 и 4) несколько меньше ожидаемого (~ 7.7 раза). Отсюда следует, что пробные параметры переноса электронов несколько занижены. В частности, возможно, что частотный фактор должен быть увеличен в 2–2.5 раза. Однако данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Обработка кривой 2, соответствующей наименьшей концентрации акцептора, более затруднительна, поскольку интервал времени, на котором наблюдается суперпозиция электронного и быстро спадающего дырочного токов, значительно расширяется (рис. 3, кривая 7).

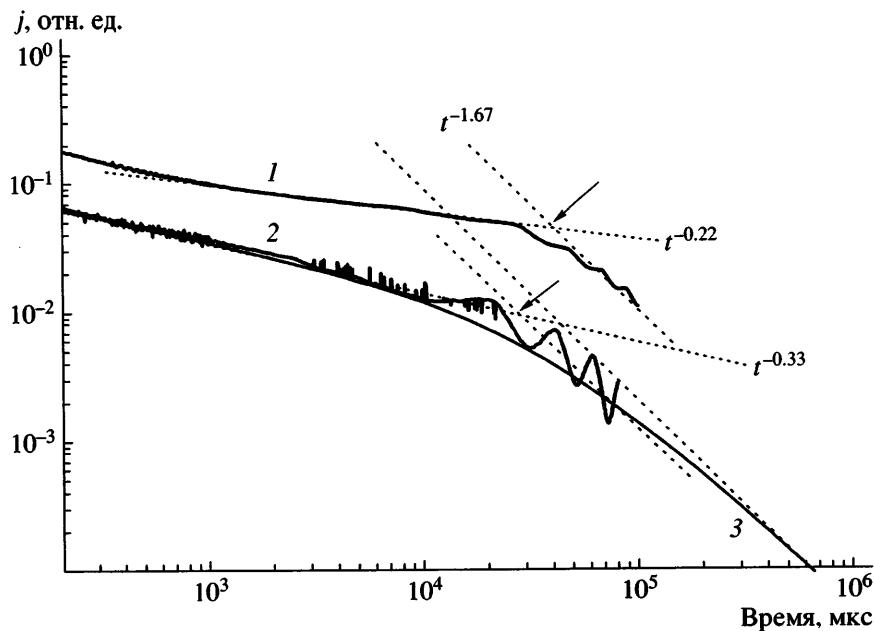


Рис. 6. Кривые переходного тока в исходном образце ПВК, измеренные методом ВПМ (1) и ВПМ-2 (2) в указанной последовательности. Плотность тока пучка электронов с энергией 6 кэВ $3.1 \text{ мкA}/\text{см}^2$ (1), в случае кривой 2 доза за импульс рекордно низкая 0.09 Гр. Электрическое поле $2 \times 10^7 \text{ В/м}$, толщина образца 21.5 мкм. Расчетная кривая 3 относится к дырочному току в методе ВПМ-2 для $\alpha = 0.67$. Стрелки обозначают времена пролета 40 (1) и 28 мс (2). $RC = 15 \text{ мкс}$.

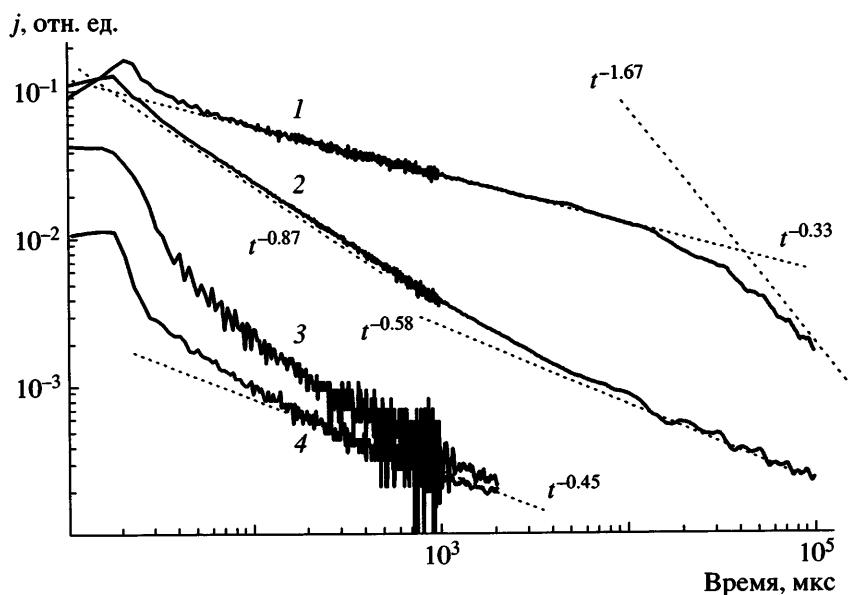


Рис. 7. Экспериментальные кривые переходного тока в исходном ПВК (1) и в ПВК с акцептором в концентрации 0.01 (2), 0.1 (3) и 1 мас. % ДЭШ (4). Электрическое поле $2 \times 10^7 \text{ В/м}$, толщина образца 21 мкм, метод измерения ВПМ-2. Все кривые приведены к мощности дозы $4.2 \times 10^4 \text{ Гр/с}$, $RC = 2 \text{ мкс}$.

Влияние предварительного облучения

Как уже было установлено ранее, ПВК чрезвычайно чувствителен к дозе предварительного облучения. Доза 100 Гр заметно влияет на элек-

тронный транспорт этого полимера (рис. 8). Но в отличие от случая акцепторов переходной ток при коротких временах после начала облучения превышает таковой в исходном полимере. Впервые подобный результат описан в нашей статье

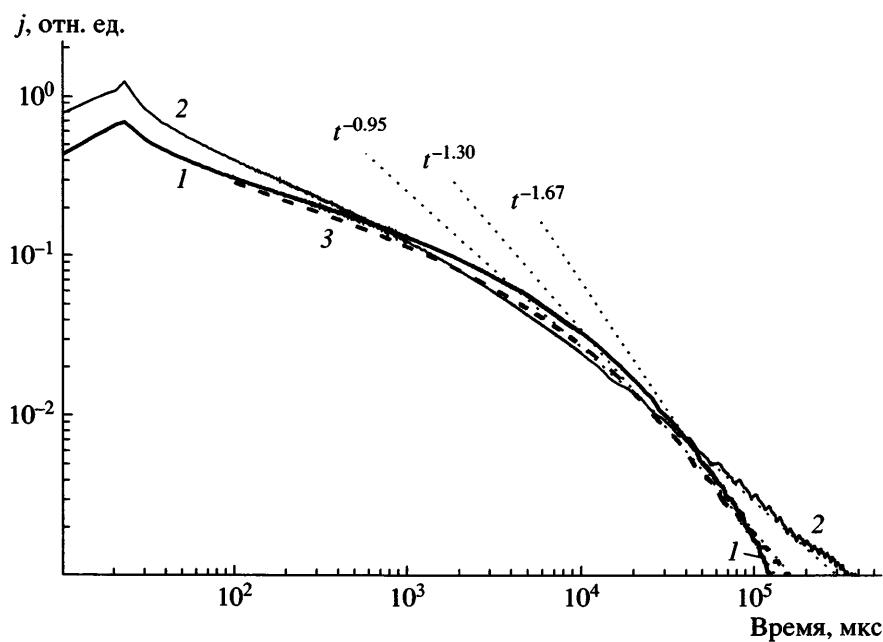


Рис. 8. Экспериментальные кривые переходного тока, снятые методом ВПМ-2 в исходном (1), облученном дозой 100 Гр (2) ПВК и после пребывания последнего в вакууме в течение 7 суток (3). Доза за импульс длительностью 20 мкс равна 0.9 Гр, $RC \approx 2$ мкс, электрическое поле 3.7×10^7 В/м, толщина образца 21.5 мкм. Штриховая кривая 3 начинается с момента времени 100 мкс после прохождения импульса излучения. Асимптотические наклоны кривых относятся к облученному, отожженному и исходному ПВК (слева направо).

[2] и надежно подтвержден в настоящей работе. Точка пересечения кривых для исходного и облученного ПВК соответствует моменту времени 500–700 мкс, после чего ход кривой для облученного полимера существенно замедляется, принимая вид $j \propto t^{-0.95}$, так что говорить о наличии пролета дырок в нем, по всей видимости, уже не приходится. В восстановленном ПВК пролет дырок возобновляется ($j \propto t^{-1.30}$), но требует осторожности при своем описании. На предпролетной ветви обе кривые практически совпадают.

Очень интересно изучение детального хода кривых в облученном и восстановленном ПВК при временах, значительно превышающих 1 с (поиск времяпролетных эффектов). Однако на данном этапе исследований подобная программа не была реализована вследствие низкого уровня полезного сигнала, большой величины шумов и заметного дрейфа нуля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ПВК как полимерный диэлектрик обладает очень высокой радиационной стойкостью порядка 10^7 Гр, если судить по ухудшению его физико-механических или диэлектрических свойств. Низкий потенциал ионизации карбазолильной групп-

пы (~7.6 эВ) приводит к фотопроводимости полимера в ближней УФ-области спектра ($h\nu \geq 4.6$ эВ). Высокие фотоэлектрические свойства ПВК связаны в первую очередь с особенностями энергетического распределения биографических ловушек структурного происхождения, находящими свое выражение в значении дисперсионного параметра $\alpha = 0.67$ при комнатной температуре. Вместе с тем столь большое значение α сильно затрудняет использование для количественного анализа времяпролетных эффектов формализма τ -функции, разработанного применительно к режиму сильно дисперсионного транспорта ($\alpha \leq 0.5$) [4].

На примере ПВК мы сталкиваемся во всем объеме с проблемой радиационного модифицирования электронной структуры фотопроводящих полимеров. Ранее подобное явление наблюдали в полипиромеллитимиде как отечественного, так и зарубежного производства [7]. Тогда оно выражалось в появлении добавочной проводимости у облученного в вакууме полимера, резко возрастающей с дозой и температурой облучения. Времена жизни наведенного эффекта в вакууме достаточно велики (порядка нескольких часов), но при выпуске воздуха в испытательную камеру он пропадал в течение нескольких минут (по всей

видимости, за время диффузии кислорода в объем полимера).

Этот эффект в еще более яркой форме был обнаружен нами в работе [8]. Теперь становится очевидным, что поглощение энергии при однородном облучении образца ПВК (метод ВПМ-2) неизбежно сопровождается модификацией электронной структуры полимера тем более глубокой, чем выше доза излучения. По мере набора дозы изменения затрагивают сначала послепролетную ветвь кривой переходного тока, заметно снижая скорость спада тока. Затем происходит ускорение спада тока на допролетной ветви. В результате определение времени пролета становится все менее и менее определенным, сдвигаясь в сторону больших времен. И, наконец, при дозе 100 Гр (и тем более больших [8]) пролет вообще исчезает (рис. 8, кривая 2). Что совсем удивительно, при коротких временах кривая переходного тока в облученном полимере становится даже большей, чем в исходном. Обсуждаемый эффект сохраняется и после впуска воздуха в испытательную камеру по крайней мере в течение нескольких часов. Полный отжиг достигается прогреванием облученного образца за 2–3 ч при 100–120°C как на воздухе, так и в вакууме.

Естественно, что отмеченные выше факторы (слабо дисперсионный транспорт, радиационное модифицирование полимера) значительно ограничивают возможности теоретической интерпретации полученных результатов. Тем не менее, ряд предварительных выводов уже может быть сделан.

Во-первых, не вызывает сомнений сам факт именно дисперсионного транспорта дырок в ПВК. Несколько неожиданно полученное значение дисперсионного параметра (0.67 ± 0.02), превышающего типичные значения, сообщаемые в литературе (0.5–0.6). Здесь уместно сказать следующее. Ранее нами сообщалось об измерении $\alpha = 0.8$ при 353 К, что несколько противоречило значению $\alpha = 0.6$ при 293 К (ожидаемое по теории значение составляет 0.72). Заметим, что для $\alpha = 0.67$ высокотемпературное значение как раз и составит 0.8. Приведенное выше значение дрейфовой подвижности $2.7 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В с}$ ($h = 21.5 \text{ мкм}$, $F_0 = 2 \times 10^7 \text{ В/м}$) даже несколько превышает значения, приведенные в работах [9, 10] ($1.7\text{--}2.0 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В с}$, и сравнимо с величиной $3.0 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В с}$, полученной в статье [11]).

Во-вторых, метод акцепторов оказался эффективным инструментом для исследования подвижно-

сти неосновных носителей заряда в ПВК. Участок кривой 4 на рис. 7 при $t \geq 100 \text{ мкс}$ несомненно относится уже к транспорту собственно электронов. Предварительные значения параметров переноса для электронов приведены в таблице.

Интересно сравнить результаты настоящего исследования с данными работ [12–14], в которых изучено влияние предварительного γ -облучения на дырочный транспорт в полиэпоксиаминаддукте, полиэпоксипропилкарбазоле и поликарбонате, допированном 30 мас. % трифениламина. Интервал доз $10^4\text{--}(2 \times 10^6)$ Гр; облученные образцы перед проведением контрольных измерений методом ВПМ стабилизировали при 70°C в течение 15 мин.

Облучение приводило только к ухудшению транспортных свойств полимеров, причем радиационная стойкость приведенных полимеров возрастает в указанном выше порядке. Авторы указанных работ использовали импульсную (10 нс) инъекцию дырок из генерационного слоя Se, поэтому предпролетная ветвь кривой переходного тока обнаруживала тенденцию к выходу на плато и не позволяла определить значение дисперсионного параметра. Из характера спада тока на послепролетной ветви кривой следует, что его значение в исходных полимерах составляет 0.4. По мере облучения наблюдали снижение дисперсионного параметра и переходного тока в фиксированный момент времени. При дозе 10^5 Гр в первых двух полимерах эффекты пролета полностью исчезают ($\alpha \approx 0$), хотя в последнем даже при дозе 1.7×10^6 Гр форма переходного тока почти не изменяется, в то время как время пролета увеличивается в 2 раза. Повышенная стойкость молекулярно допированного поликарбоната, содержащего 30 мас. % ДЭШ, по сравнению с ПВК уже отмечалась нами [2].

Применение процедуры стабилизации, по-видимому, не позволило авторам цитируемых работ обнаружить комплекс свойств, связанных с радиационной модификацией электронной структуры испытанных полимеров.

В работе [13] изучено влияние акцептора (продукт окисления полиэпоксиаминаддукта типа гидрола Михлера голубого), фотохимически введенного в полимер либо в виде тонкого приповерхностного слоя, либо однородно по объему, на дырочный транспорт в полиэпоксиаминаддукте. В первом случае при инъекции дырок через окисленный слой переходной ток резко уменьшается,

время пролета сдвигается на три порядка в сторону больших времен, и на кривой переходного тока формируется четкое плато. При инжекции дырок с другой стороны образца кривая переходного тока не только повторяет форму кривой исходного полимера, но даже превышает ее. Во втором случае (распределение акцептора в объеме образца однородно) его влияние подобно предварительному облучению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Транспорт дырок, основных носителей заряда в ПВК, слабо неравновесный при значении дисперсионного параметра 0.67 ± 0.02 (293 К). Действие акцепторов дырок можно описать с помощью модели многократного захвата. При концентрации акцептора порядка 0.1 мас. % удается подавить дырочную составляющую тока, начиная со 100 мкс после окончания импульса излучения, и использовать дальнейший ход кривой переходного тока для изучения подвижности неосновных носителей заряда – электронов.

Описание эффектов предварительного облучения требует выхода за пределы данной модели и, в частности, учета радиационной модификации электронной структуры полимера, начиная с доз порядка 100 Гр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 1. С. 8.
2. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 12. С. 10.
3. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1971.
4. Arkhipov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 163. № 1. P. 274.
5. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 3. С. 92.
6. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 9. С. 1730.
7. Тютнев А.П., Саенко В.С., Тихомиров В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 99.
8. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 364.
9. Gill W.D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
10. Bos F.C., Guion T., Burland D.M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12633.
11. Muller-Horsche E., Haarer D., Scher H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 3. P. 1273.
12. Тюрин А.Г., Дубенков П.И., Журавлева Т.С., Царевский А.В., Ванников А.В. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1236.
13. Тюрин А.Г., Крюков А.Ю., Журавлева Т.С., Ванников А.В., Маркевич Н.Н., Пост М. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1988. Т. 33. № 6. С. 418.
14. Тюрин А.Г., Журавлева Т.С., Ванников А.В. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 5. С. 423.

Effect of Hole Scavenging and Preirradiation on Electron Transport in Polyvinylcarbazole

A. P. Tyutnev^a, V. S. Saenko^a, V. A. Kolesnikov^b, and E. D. Pozhidaev^a

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

^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia
e-mail: aptyutnev@yandex.ru

Abstract—The results of experimental and theoretical studies of the effects of hole (majority carrier) scavengers, such as aromatic hydrazone, and preliminary irradiation on electron transport in polyvinylcarbazole are presented. It is shown that the scavenging effects can satisfactorily be described in terms of the multiple trapping model and the transport parameters of electrons—minority charge carriers—can simultaneously be determined (although approximately). The description of preirradiation effects required this model to be extended, in particular, with allowance for radiation-induced alteration in the electronic structure of the polymer, starting from doses on the order of 100 Gy.