

УДК 541.64:537.8

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ДИСПЕРСИОННОГО ТРАНСПОРТА В МОЛЕКУЛЯРНО-ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 2011 г. А. П. Тютнев*, Р. Ш. Ихсанов**, В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев*

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

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт приборов”

140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 17.03.2010 г.

Принята в печать 12.08.2010 г.

Методом времени пролета измерена подвижность дырок в молекулярно-допированных поликарбонате и полистироле, содержащих как полярные, так и слабо полярные добавки. Использованы оба варианта метода с объемной и приповерхностной генерацией носителей заряда в режиме малого сигнала. Численные расчеты показывают, что временная зависимость кривых переходного тока, полученных с помощью первого варианта метода, находится в согласии с теорией многократного захвата для экспоненциального распределения ловушек по энергии. В случае времяпролетных кривых (приповерхностная генерация) ход послепролетной ветви также согласуется с теорией, тогда как для предпролетной ветви кривых подобное согласие зачастую нарушается. Последнее объясняется влиянием дефектного приповерхностного слоя полимера, не учитываемого при проведении численных расчетов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что транспорт дырок в исследованных молекулярно-допированных полимерах является дисперсионным. Увеличение полярности полимерной матрицы и допанта резко снижает подвижность дырок, усиливая при этом ее полевую и температурную зависимости.

В последнее время нами предложен и внедрен в исследовательскую практику радиационно-индуцированный вариант методики времени пролета (ВМП), позволяющий значительно повысить информативность и доказательность этого классического инструмента для изучения электронного транспорта в диэлектрических системах вообще и молекулярно-допированных полимерах в частности [1]. Известно, что основным вариантом метода времени пролета является оптический [2, 3], главный недостаток которого состоит в том, что генерация носителей заряда происходит в тонком приповерхностном слое полимера, значительно более дефектном, чем его объем. Это сопровождается искажением кривой переходного тока в предпролетной области со всеми вытекающими отсюда последствиями. Такой недостаток сохраняется и при использовании специального генерационного слоя для инъекции носителей заряда в полимер.

Естественный способ устранения отмеченного недостатка классического метода — переход к объемному облучению, при котором основная

масса носителей заряда генерируется уже вдали от обеих поверхностей образца. Однако подобный переход довольно трудно осуществить при оптической генерации носителей заряда и вообще невозможно при их инъекции. В радиационно-индуцированном варианте эта процедура не представляет особой сложности и достигается изменением энергии электронов от 3–7 до 50–60 кэВ путем регулирования ускоряющего напряжения в электронной пушке [4].

Следует иметь в виду, что при замене света на ускоренные электроны мы переходим из области фотофизики в область радиационной физики и химии полимеров. Это обстоятельство существенно при рассмотрении вопросов генерации носителей заряда, особенно на ранних стадиях процесса. После окончания начальной (парной или трековой) рекомбинации, когда в системе остаются только свободные заряды, влияние способа генерации зарядов исчезает, и данные, получаемые по обоим вариантам метода, оказываются практически идентичными (времена пролета значительно превышают характерные времена начальной рекомбинации).

Применение радиационно-индуцированного варианта метода времени пролета во всех его модификациях (приповерхностная или объемная генерация носителей заряда, а также облучение с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00323).

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

регулируемой толщиной зоны генерации) позволило установить, что транспорт дырок в допированном ПК является дисперсионным [5]. Под этим подразумевается, что ход кривых переходного тока соответствует выводам модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии, хотя на времяпродолжительных кривых и наблюдается практически горизонтальное плато. Общепринятые модели гауссова беспорядка или дипольного стекла [6] трактуют данный факт однозначно в пользу квазиравновесного транспорта с выходом подвижности на постоянное значение.

Следует иметь в виду, что исследованная нами полимерная система относится к разряду полярных. Мономерное звено полимерной основы (ПК), как и допирующая добавка (дифенилгидразон *n*-диэтиламинобензальдегида ДЭШ), обладают заметным дипольным моментом (порядка 1.0 и 3.1 Д соответственно). Это приводит к тому, что параметр энергетического беспорядка σ достаточно велик (≈ 0.13 эВ), и как следствие, подвижность мала, а относительная дисперсия времен пролета W (0.45–0.65) — одна из наибольших в молекулярно-допированных полимерах [2, 7].

Возникает естественный вопрос, а насколько представительны полученные данные применительно к другим системам, в частности к неполярным допированным полимерам, в которых упомянутые выше аномальные свойства выражены существенно слабее. Известно, что именно в них подвижность основных носителей заряда на несколько порядков выше, а σ и W минимальны (0.07–0.09 эВ и 0.2–0.35 соответственно). Кроме того, большой интерес представляют полимерные системы, в которых сочетаются слабо полярная полимерная матрица и полярная допирующая добавка или наоборот, полярный полимер и слабо полярная добавка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали ПС, допированный тритолил-амином (ТТА) с концентрацией 10, 15, 30 мас. %, 30 мас. % ДЭШ или этилкарбазолом (ЭК) с концентрацией 30 мас. %. Кроме того, исследовали ПК, допированный ДЭШ с концентрацией 10, 15, 20, 30 и 50 мас. %, а также ТТА (15 мас. %). И наконец, для сравнения проведены исследования в поливинилкарбазоле (ПВК). Образцы допированного ПС, ПК с 30 мас. % ДЭШ или 15 мас. % ТТА и ПВК приготовлены в ИФХЭ РАН. В этом случае слои полимеров наносили на алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм и после высушивания помещали в вакуумную камеру ВУП-4, где проводили напыление верхнего алюминиевого электрода толщиной 50–100 нм. Толщина образцов 10–30 мкм. Диаметр электродов 26 мм [1].

Образцы ПК, допированного ДЭШ всех концентраций, приготовлены в лаборатории фирмы “Eastman Kodak” (США). Слои полимера различной толщины наносили или на никелированную пленку полиэтилентерефталата толщиной ~ 178 мкм, или на этиленированную фотобумагу. Пленки сушили на воздухе при 80°C в течение 30 мин. Приготовленные таким образом пленки были переданы авторам. Из них нарезали образцы диаметром 40 мм, в случае фотобумаги пленку полимера предварительно отделяли от подложки. После этого на образцы термическим распылением в вакууме напыляли алюминиевые электроды диаметром 23 или 32 мм с одной или двух сторон соответственно. Толщина образцов 12–45 мкм [8].

Для проведения испытаний использовали электронно-лучевую установку ЭЛА-50, позволяющую получать одиночные импульсы ускоренных электронов с энергией 3–50 кэВ длительностью 25 мкс при токе в пучке до 10 мкА. Дозиметрирование пучка проводили с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора на входе в измерительную ячейку составлял 20 мм. Для регистрации измеряемого сигнала применяли универсальное устройство для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации, дополненное электронным блоком фильтрации высокочастотной наводки. Для определения базовой (нулевой) линии импульс электронов задерживали на 15 мкс относительно момента запуска регистрирующей аппаратуры. Измерения проводили в вакууме 10^{-3} Па при комнатной температуре.

Основное внимание было уделено данным, полученным при объемной генерации носителей заряда электронами с энергией 40–50 кэВ (метод ВПМ-2). Также использовали приповерхностный способ генерации зарядов в слое полимера толщиной не более 1.5 мкм при облучении электронами с энергией 3–7 кэВ (ВПМ). Во всех случаях измерения проводили в режиме малого сигнала. Экспериментальные данные обрабатывали в соответствии с подходом, изложенным в работах [1, 5, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлены типичные кривые переходного тока, зарегистрированные методом ВПМ-2 в некоторых допированных полимерах и ПВК. Для удобства сравнения все они приведены в нормированном виде $j(t)/j(t_{tr}) = f(t/t_{tr})$ в логарифмических координатах, как принято в теории дисперсионного транспорта. Здесь t_{tr} — время пролета, определяемое пересечением начальной и конечной асимптот кривых, $j(t_{tr})$ — значение начальной асимптоты в момент времени пролета (на рис. 1 данная точка имеет координаты 1, 1).

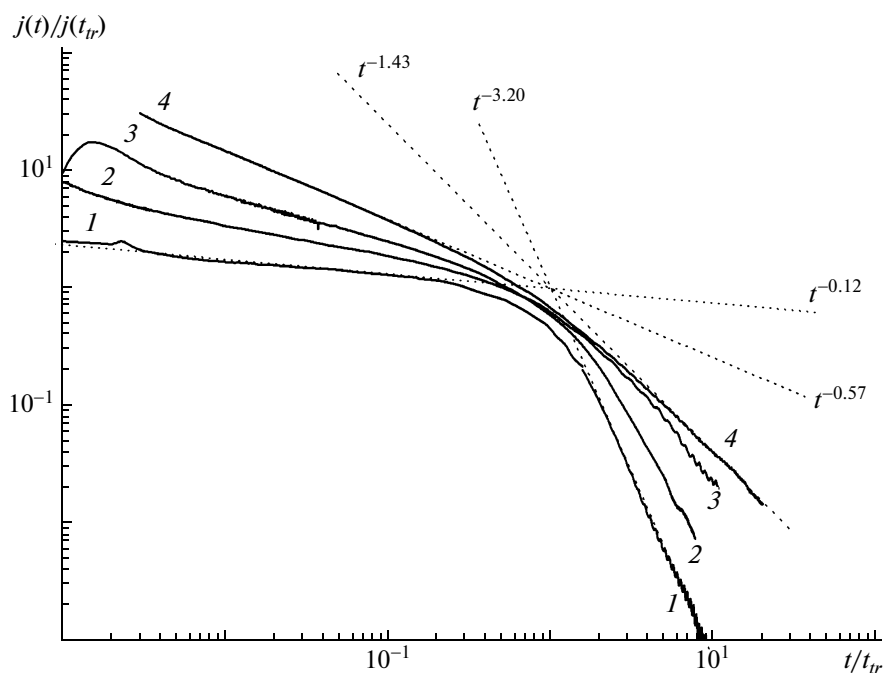


Рис. 1. Нормированные кривые переходного тока в ПС + 10 мас. % ТТА (1), ПК + 15 мас. % ДЭШ (2), ПВК (3) и ПС + 30 мас. % ЭК (4). Электрическое поле 2×10^7 (1, 3) и 4×10^7 В/м (2, 4).

При проведении измерений особый интерес представляет участок кривой переходного тока при временах, превышающих как $10RC$, так и $10t_p$, где RC — постоянная времени измерения, а $t_p = 25$ мкс — длительность импульса излучения. Эти данные предназначаются для последующего сравнения с результатами численного счета при использовании модели многократного захвата с начальным условием, соответствующим мгновенной и однородной генерации зарядов в образце полимера.

По времени пролета определяли параметры модели исследуемого полимера. Безусловно, характер спада переходного тока после пролета ($t \geq 3t_{tr}$) также важен для подтверждения постулируемого типа транспорта. Отметим, что указанная процедура позволяет обойтись без знания концентрации носителей заряда. При необходимости последняя может быть определена путем интегрирования кривой переходного тока, как показано в работе [9]. В частности, таким путем можно установить степень выполнения режима малого сигнала. Параметр κ , равный отношению поверхностных плотностей генерированных дырок и зарядов на электродах, в нашем случае никогда не превышал 0.05.

Во всех полимерных системах транспорт дырок (основных носителей заряда) несет в себе все характерные черты дисперсионного транспорта. На кривых переходного тока можно выделить два временных интервала, в которых спад тока хоро-

шо описывается степенными зависимостями $j \propto t^{-\beta_1}$ (при $t \leq 0.1 t_{tr}$) и $j \propto t^{-\beta_2}$ ($t \geq 3 t_{tr}$), имеющими вид прямых линий в логарифмических координатах. Видно, что меньшим β_1 соответствуют большие β_2 . Значения β_1 и β_2 , времен пролета и подвижности μ_V для исследованных полимеров представлены в таблице с указанием условий эксперимента (толщина образца, электрическое поле).

Казалось бы, что полученных данных вполне достаточно, чтобы оценить значения дисперсионного параметра α из простых соотношений, следующих из теории дисперсионного транспорта, а именно $\beta_1 = (1 - \alpha)$ и $\beta_2 = (1 + \alpha)$, так что $\beta_1 + \beta_2 = 2.0$ [4]. Однако эти выражения приближенно справедливы только для $\alpha \leq 0.5$. Согласно численному анализу уравнений многократного захвата для больших значений α , они нарушаются [10]. Для идеализированного времяпролетного эксперимента (ВПМ) $\beta_1 = 0.13$ и $\beta_2 = 3.0$ при $\alpha = 1.0$, а для $\alpha = 0.8$ параметры $\beta_1 = 0.23$ и $\beta_2 = 2.2$. Следует иметь в виду, что в случае ВПМ-2 параметр β_1 дополнительно возрастает на 0.01–0.02 за счет выноса на тянущий электрод дырок, генерированных вблизи него. Поэтому определение дисперсионного параметра требует проведения численных расчетов.

Как видно на рис. 1, приближенная теория сильно неравновесного дисперсионного транспорта ($\alpha \leq 0.5$) хорошо соблюдается в ПС + 30%

Сводные данные по подвижности дырок в исследованных молекулярно-допированных полимерах и ПВК

Полимер	β_1	β_2	t_{dr} , мс	L , мкм	$F_0 \times 10^{-7}$, В/м	$\mu_V \times 10^{11}$, м ² /(В с)	$\mu_{V,st} \times 10^{11}$, м ² /(В с)	α	ВПМ $t_0, t_{1/2}$, мс
ПС + 10% ТТА	0.12	3.2	64	25.5	2.0	2.0	2.0	0.99	74, 126
ПС + 15% ТТА	0.12	3.2	2.4	24	2.0	5.0	50	0.99	2.8, 5.6
ПС + 30% ТТА	—	—	≤ 0.3	24	0.15	≥ 530	≥ 530	—	—
ПС + 30% ДЭШ	0.25	2.4	9.0	22	6.0	12	12	0.84	8.1, 17.2
ПС + 30% ЭК	0.57	1.43	12	14	6.0	3.0	0.23	0.43	—
ПК + 10% ДЭШ	0.25	2.3	1300	20	2.0	0.026	0.012	0.81	—
ПК + 15% ДЭШ	0.25	2.3	1000	29	2.0	0.14	0.16	0.81	—
ПК + 20% ДЭШ	0.25	2.3	140	20	2.0	0.7	0.7	0.81	—
ПК + 30% ДЭШ	0.25	2.3	30*	20	2.0	3.6	3.6	0.81	—
			20	20	2.0	5.4	5.4	0.81	13.6, 32
ПК + 50% ДЭШ	0.25	2.3	9.0	12.5	1.0	14	13	0.81	—
ПК + 15% ТТА	0.47	1.64	600	29	2.0	0.25	0.3	0.63	—
ПВК	0.41	1.59	27.5	21.5	2.0	4.0	4.0	0.6	—

* Образец приготовлен в ИФХЭ РАН.

ЭК и ПВК (в последнем полимере $\beta_1 = 0.4$, $\beta_2 = 1.6$ и $\alpha = 0.6$). Но уже в допированном ПК (кривая 2) имеем $\beta_1 = 0.25$, $\beta_2 = 2.3$. Еще большее расхождение с теорией наблюдается в ПС, допированном ТТА (кривая 1), где $\beta_1 = 0.12$, $\beta_2 = 3.2$. Несомненно, что подобное поведение параметров β_1 и β_2 связано с приближением дисперсионного параметра α к единице.

Для определения α проведены подгоночные расчеты кривых переходного тока при однородном облучении, используя методику численного решения уравнений модели многократного захвата, изложенную в работе [10]. Расчетные кривые, для которых полная поверхностная плотность дырок принята равной 10^{12} м⁻², совмещались с экспериментальными в средней точке их предпролетных ветвей. При численном моделировании введена поправка на задержку импульса электронов относительно момента запуска регистрирующей аппаратуры (~15 мкс). Кроме того, следует иметь в виду, что экспериментальные кривые несколько искажены влиянием постоянной времени измерения $RC \approx 10$ мкс. О степени совпадения расчетных и экспериментальных кривых можно судить по рис. 2.

На этом этапе исследований мы не ставили перед собой задачу точного определения всех параметров модели многократного захвата. Укажем только на то, что в ходе подгоночных расчетов произведение подвижности квазисвободных дырок μ_0 на их время жизни до захвата τ_0 принято равным 3×10^{-16} м²/В (типичное значение в рамках диффузионно-дрейфового приближения, см.

работу [4], с. 40). Варьировали частотный фактор ν_0 . Для кривых 1 и 2 на рис. 2а он равен $\sim 5 \times 10^5$ и $\sim 4 \times 10^5$ с⁻¹ соответственно, а для кривых 1–3 на рис. 2б — 0.9×10^5 , 1.9×10^5 и 4.7×10^5 с⁻¹. Найденные значения дисперсионного параметра α представлены в отдельной колонке таблицы (погрешность определения ± 0.02).

Анализ приведенных данных показывает, что α практически не зависит от концентрации допанта. Более того, в полимерах с низкой подвижностью дырок обнаружено, что, по-видимому, этот параметр также не зависит и от электрического поля. Вопрос о возможной зависимости α от электрического поля в полимерах с более высокой подвижностью дырок требует специального рассмотрения.

Если судить по параметру β_2 , который для всех испытанных полимеров остается постоянным даже в самых сильных полях (порядка 40–60 В/мкм), то можно принять, что α не зависит от величины поля. С другой стороны, параметр β_1 несколько увеличивается с ростом электрического поля. Однако если в полимерах с очень низкой подвижностью дырок, таких как ПК + 10 мас. % ДЭШ, ПС + 10 мас. % ТТА, ПС + 30% ЭК и ПВК, речь идет о его росте на 0.01–0.02 при увеличении электрического поля от 10^7 до $(4–6) \times 10^7$ В/м, то в других полимерах подобное увеличение β_1 достигает 0.05–0.07, как на рис. 2а. В специально поставленном эксперименте с ПК + 30% ДЭШ (толщина образца 14 мкм) наблюдали возрастание β_1 от 0.25 до 0.41 при увеличении поля от 10^7 до 8×10^7 В/м (рис. 2б).

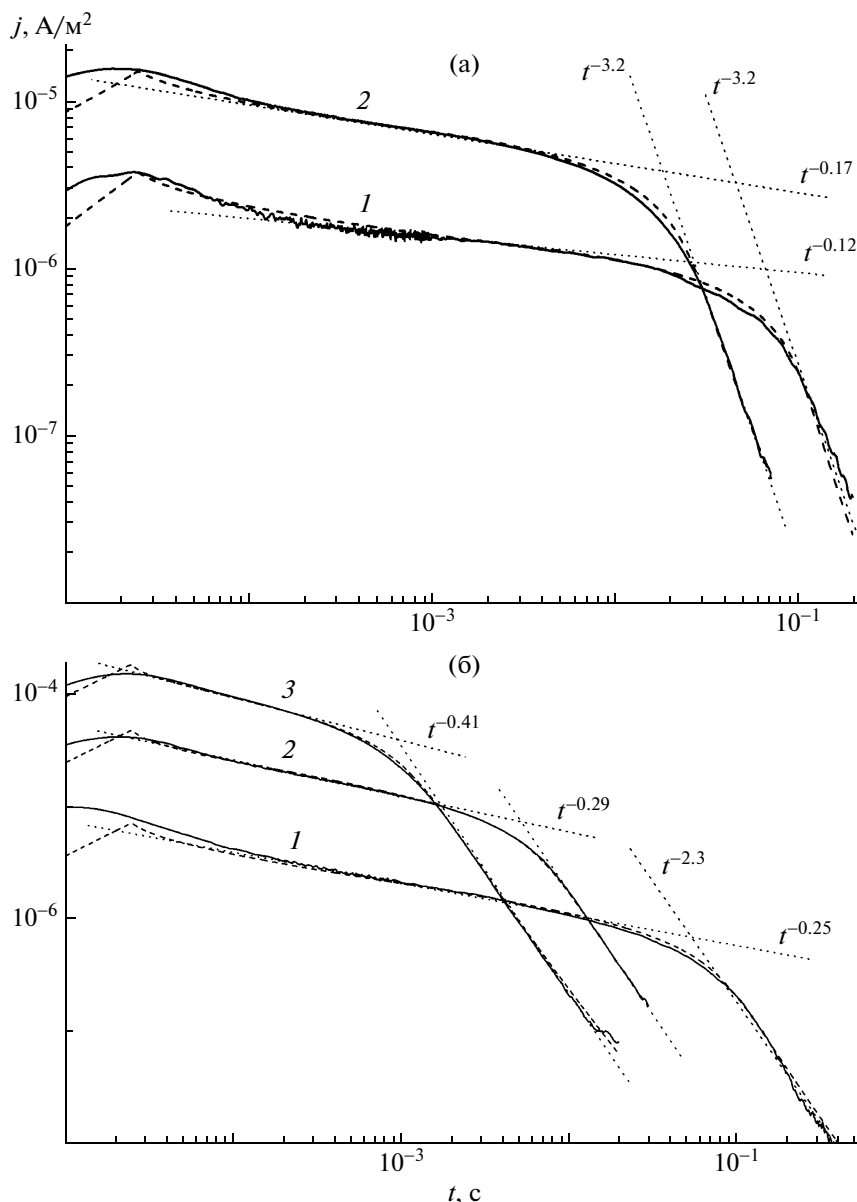


Рис. 2. Расчетные (штриховые) и экспериментальные (сплошные) кривые переходного тока в образце ПС + 10 мас. % ТТА толщиной 20.5 мкм (а) и в образце ПК + 30 мас. % ДЭШ толщиной 14 мкм (б). Электрическое поле 10^7 (1), 4×10^7 (2) и 8×10^7 В/м (3).

Однако, как показывает численное моделирование, возрастание β_1 происходит при постоянстве дисперсионного параметра и является, таким образом, прямым следствием сокращения времени пролета до величин порядка $1000t_p$ или даже $50t_p$ (рис. 2). Приведенные результаты со всей очевидностью указывают на то, что интерпретация данных, получаемых методом времени пролета, должна базироваться на численном решении уравнений модели многократного захвата.

Рассмотрим теперь влияние типа добавки и ее концентрации на подвижность дырок в допиро-

ванных ПС и ПК (таблица). Введение в первую полимерную матрицу слабо полярной добавки ТТА приводит к слабо дисперсионному транспорту дырок ($\alpha \approx 0.99$) с очень высокой подвижностью дырок. Замена добавки на полярный ДЭШ несколько снижает α и существенно уменьшает подвижность, например, более чем в 40 раз для степени допирования 30 мас. %. Еще более разительный эффект при введении ЭК в той же концентрации: дисперсионный параметр снижается более чем в 2 раза (до ~ 0.43), а подвижность падает почти на три порядка по сравнению со слущаем ТТА.

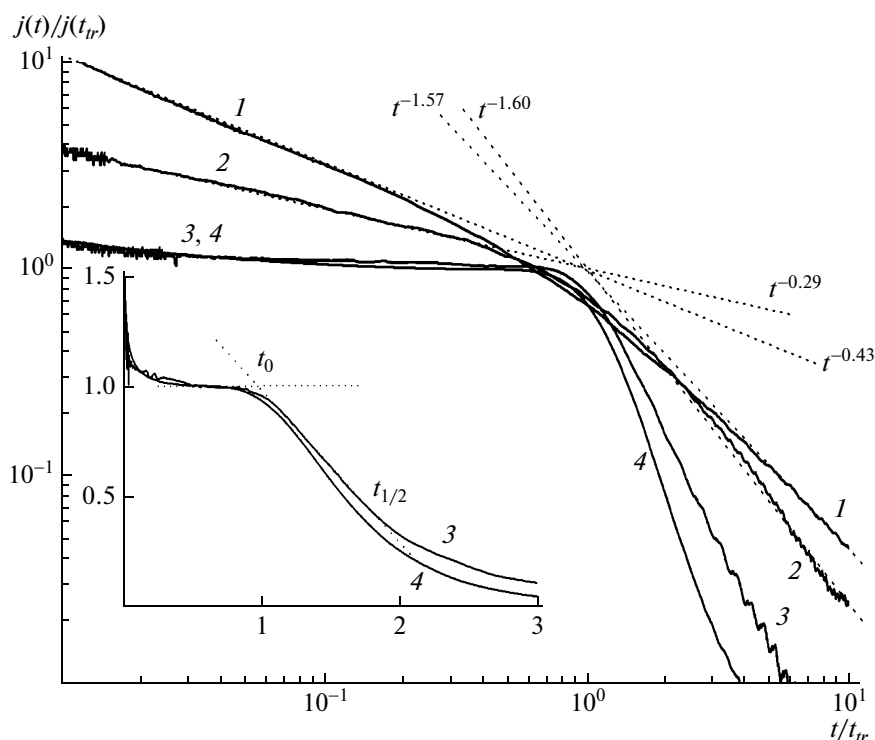


Рис. 3. Нормированные времяпролетные кривые в ПС + 30 мас. % ЭК (1), ПВК (2), ПК + 30 мас. % ДЭШ (3) и ПС + 10 мас. % ТТА (4). Генерация носителей заряда приповерхностная. Электрическое поле 6×10^7 (1), 2×10^7 (2, 3) и 4×10^7 В/м (4). На вставке кривые 3 и 4 представлены в линейных координатах.

В допированном ПК наблюдается умеренно слабый дисперсионный транспорт с α порядка 0.82 (ДЭШ) или 0.63 (ТТА) при близких значениях подвижности дырок (все же в 2 раза большей во втором случае для степени допирования 15 мас. %). По всей видимости, более полярный ПК нивелирует роль полярности допанта. Укажем, что при замене ПК на ПС подвижность дырок возрастает в этом случае почти в 150 раз.

Наблюдается сильная зависимость подвижности дырок от концентрации добавки. Так, в системе ПК+ДЭШ ее изменение от 10 до 50 мас. % сопровождается ростом подвижности более чем в 2000 раз, причем даже в области высоких концентраций переход от 30 до 50% все еще приводит к определенному увеличению подвижности (в ~ 3 раза).

Представляет интерес изучение кривых переходного тока, снятых на тех же образцах с помощью классического метода времени пролета в режиме, максимально благоприятном для появления плато на регистрируемых кривых. Достигается это снижением энергии падающих электронов до оптимального значения (в предельном случае до 2 кэВ). На рис. 3 приведены типичные кривые переходного тока, зарегистрированные методом ВПМ в некоторых допированных полимерах и ПВК. Сравнение с рис. 1 показывает, что изменя-

ется в основном предпролетная ветвь кривых, а послепролетная ветвь остается практически неизменной. В ПС + 30% ЭК не меняется и β_1 . В ПВК и ПК + 10% ДЭШ показатель β_1 заметно уменьшается, но еще остается большим 0.1. В ПС, допированном ТТА, он уже приближается к нулю, так что определение времени пролета становится возможным и в линейных координатах (вставка на рис. 3). Такая же картина наблюдается и в сильно допированном ПК (концентрация ДЭШ 30 и 50%). Создается полная иллюзия перехода к квазиравновесному транспорту.

В таблице систематизирована информация, полученная в ходе испытаний молекулярно-допированных полимеров методами ВПМ-2 и ВПМ. Для $\mu_{V,st}$ представлены значения подвижности (метод ВПМ-2), приведенные к стандартным условиям измерения (электрическое поле 2×10^7 В/м, толщина 20 мкм). В большинстве случаев реальное измерение проведено именно в этом поле при толщине образцов порядка 20 мкм. Однако в ПС + 30% ЭК и ПК+10% ДЭШ данные получены в более сильных полях или на более тонких образцах. В данном случае процедура стандартизации состояла в следующем.

Сначала полученные результаты пересчитывали к стандартному полю, для чего определяли изменение подвижности при снижении поля по

сравнению с максимальным в 2 раза. Интерполируя эту зависимость степенной функцией, экстраполировали подвижность к полю 2×10^7 В/м. Именно с такой операцией связана основная коррекция значения подвижности. Для примера укажем, что изменение поля от 30 до 60 В/мкм увеличивает подвижность дырок в ПС + 30% ЭК в 5 раз. В ПВК при росте поля от 20 до 40 В/мкм их подвижность возрастала в 4 раза, в то время как в ПК + 10% ДЭШ – не более, чем в 1.5 раза. Аппроксимируя полевую зависимость подвижности степенной функцией $\mu \propto F_0^n$, находим, что показатель нелинейности $n = d \lg \mu / d \lg F_0$ составит в названных выше полимерах 2.3, 2.0 и 0.7 соответственно.

В ПС + ТТА подвижность дырок не только не увеличилась с ростом поля, но даже несколько снизилась, приближенно следуя степенному закону $\mu \propto (F_0)^{-0.2}$ (эффект определенно превышает погрешность эксперимента). Данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Что касается поправок на толщину образца, то их следует проводить в соответствии с законами дисперсионного транспорта, согласно которым $\mu_{tr} \propto (L)^{(\alpha-1)/\alpha}$. Поэтому в полимерах с большим α (ПС + ТТА или ДЭШ, как и ПК+ДЭШ) для L порядка 20 мкм этой поправкой пренебрегали.

Отметим, что плато на времяпролетных кривых (вставка на рис. 3) наблюдается только в ПС+ТТА и ПК + 30(50)% ДЭШ для энергий электронов порядка 5–7 кэВ (максимальный пробег электронов 1.5 мкм в допированном ПК и несколько больше в допированном ПС). В ПС + + 30% ДЭШ наклонное плечо реализуется даже при энергии электронов 3 кэВ. В остальных системах определение времени пролета в линейных координатах невозможно (кривая не имеет характерного излома в области пролета даже при энергиях электронов порядка 2 кэВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные в настоящей работе испытания молекулярно-допированных полимеров, охватывающих как полярные, так и слабо полярные системы, в которых подвижность дырок отличается на 3–4 порядка, однозначно указывают на дисперсионный характер транспорта носителей заряда. Полученный результат позволяет по-новому взглянуть на имеющийся экспериментальный материал в этой области [2].

Прежде всего следует сказать, что как сами значения подвижности основных носителей заряда, сообщаемые в литературе, так и ее полевые и температурные зависимости остаются в силе, несмотря на то, что все они получены обработкой времяпролетных кривых в линейных координатах.

Из таблицы видно, что расхождение значений подвижности, найденных из анализа времяпролетных кривых при их представлении в линейных или логарифмических координатах, невелико и не превышает 2 раз (см. также работы [5, 8]). Форма кривых в обоих координатных представлениях практически инвариантна относительно изменения электрического поля, так что полевая зависимость подвижности также универсальна [5, 8]. По всей видимости, это же можно сказать и о характере температурной зависимости подвижности.

Тот факт, что транспорт носителей заряда в молекулярно-допированных полимерах является дисперсионным, позволяет устранить ряд узких мест в общепринятых теоретических моделях, на которые указано в работах [5, 11].

Поскольку теперь предпролетный участок времяпролетной кривой, непосредственно предшествующий времени пролета (нарастающее плечо с локальным максимумом, наклонное плечо или даже плато), формируется при непосредственном участии приповерхностного слоя, отпадает необходимость объяснения ряда свойств, не совместимых с предположением о квазиравновесности транспорта в однородном полимере. Это прежде всего степенной характер спада тока после пролета, даже в том случае, если на времяпролетной кривой имеется практически горизонтальное плато. Во-вторых, появление нарастающего плеча в некоторых образцах, вырезанных из одной и той же пленки, при том, что в большинстве из них присутствует идеальное или слегка наклонное плато. И, наконец, данные, получаемые вариантом метода с регулируемой толщиной зоны генерации [5], которые невозможно объяснить в рамках теорий, постулирующих постоянство подвижности из наблюдения плато на времяпролетных кривых.

Хорошо известный переход от гауссова транспорта к дисперсионному при понижении температуры, хотя и объясняется существующими теориями [7], но приводимая аргументация не совсем убедительна. Действительно, при понижении температуры гауссово энергетическое распределение приведет к переходу на неравновесный транспорт, но он определенно не будет дисперсионным [12]. Если же транспорт является изначально дисперсионным, то он остается таковым и с понижением температуры. Вероятно, так оно и происходит в действительности.

Рассмотрим теперь два аргумента в пользу существующих теорий. Первый из них касается нестандартного вида температурной зависимости подвижности. Как известно, она гораздо лучше спрямляется не в виде привычной зависимости $\ln \mu = f(1/T)$, а как зависимость типа $\ln \mu = f(1/T^2)$ [7]. Здесь следует указать на то, что,

в принципе, оба подхода позволяют оценить как энергию активации, так и параметр беспорядка [13]. Другое дело, что экстраполяция первой зависимости к $1/T = 0$ приводит к нереально большим для прыжкового транспорта значениям подвижности, в то время как второй – к общепринятым значениям. Возможно, что за счет температурной зависимости α , вызывающей снижение энергии активации подвижности с повышением температуры [14], обработка данных и в рамках первого подхода дает правильный результат для экстраполированного значения подвижности.

Второй аргумент базируется на практически универсальном виде полевой зависимости подвижности $\ln \mu \propto F^{1/2}$ (закон Пула–Френкеля) [2]. Но и в этом случае предлагаемый нами подход не приносит никаких осложнений. Конечно, из дисперсионного характера транспорта следует, что даже при независимости параметров модели от величины поля будет наблюдаться полевая зависимость подвижности, близкая к $\mu \propto (F/L)^{(1/\alpha)-1}$ [4, 6]. В сильных полях для полярных полимеров наблюдаемая зависимость существенно сильнее. Иными словами, какой-то из параметров модели начинает зависеть от поля. Из наших данных следует, что это определено не дисперсионный параметр. Задача состоит в идентификации этого параметра и характера его полевой зависимости.

Начальный успех теории аномального (дисперсионного) транспорта в неупорядоченных материалах органического и неорганического происхождения [15, 16] в рамках модели случайных блужданий в непрерывном времени [15] оказался под вопросом в связи с одним непонятным наблюдением. Выяснилось, что для описания времяпролетных кривых в некоторых полимерах потребовалось введение двух значений дисперсионного параметра α_1 и α_2 , для допролетной и послепролетной ветвей кривой соответственно. В довершение всего выяснилось, что их сумма не равна двум [17]. Разумного объяснения данное явление так и не получило.

Согласно нашим результатам, параметры α_1 и α_2 должны быть отождествлены с β_1 и β_2 соответственно, а упомянутое выше противоречие разрешается двумя способами. При комнатной температуре это связано в первую очередь с высоким значением дисперсионного параметра (>0.7) и объясняется теорией слабо неравновесного транспорта. В области низких температур или полимеров с низким значением α мы имеем дело с влиянием поверхностного слоя на предпролетную ветвь времяпролетной кривой, как на это указывал еще Pfister [18]. Подобный вывод подтверждают и наши данные для ПВК ($\alpha = 0.6$), в котором следует ожидать приблизительного вы-

полнения соотношения $\beta_1 + \beta_2 = 2.0$. Но этого не происходит. Из-за влияния поверхностного слоя β_1 снижается от теоретического значения 0.4 до измеренного 0.29. В то же время параметр β_2 по-прежнему равен 1.6, так что сумма ($\beta_1 + \beta_2$) уже меньше 2.0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что транспорт дырок как в полярном ПК, допированном ДЭШ, так и слабо полярном ПС, допированном ГТА, является дисперсионным, т.е. соответствующим выводам модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии. При равных массовых концентрациях допанта (например, 10 мас. %) подвижность в первом из них более чем в 100 раз меньше, чем во втором. По результатам численных расчетов дисперсионный параметр α достаточно велик в обоих полимерах (0.82 и 0.99 соответственно) при комнатной температуре, причем он практически не зависит ни от концентрации допанта, ни от электрического поля. В ПВК $\alpha \approx 0.6$, а в ПС, допированном ЭК, α составляет ~ 0.43 .

По мере снижения дисперсионного параметра возрастает чувствительность подвижности к электрическому полю. Так, если в системе ПС + ГТА подвижность слабо, но даже снижается с ростом поля, то в системе ПК + ДЭШ она уже заметно увеличивается. Подобное поведение в полярных молекулярно-допированных полимерах выражено тем сильнее, чем меньше α , достигая наибольшей дифференциальной чувствительности по полю $n \approx 2.3$ в ПС, допированном ЭК, в котором дисперсионный параметр принимает наименьшее значение (0.43).

Авторы выражают искреннюю благодарность д-ру D.S. Weiss за приготовление образцов допированного поликарбоната и д-ру L.V. Schein за общую координацию работы и ряд полезных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаяев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 9. С. 1730.
2. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
3. Ванников А.В. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаяев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
5. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A. // J. Phys., Condens. Matter. 2009. V. 21. 115107.

6. *Novikov S.V., Vannikov A.V.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 6. P. 2532.
7. *Bässler H.* // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
8. *Schein L.B., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Tyutnev A.P., Weiss D.S.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 1067.
9. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Ихсанов Р.Ш., Абрамов В.Н., Пожидаев Е.Д.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 1. С. 33.
10. *Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 8. С. 1653.
11. *Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Ikhsanov R.Sh.* // J. Phys., Condens. Matter. 2008. V. 20. 215219.
12. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2104.
13. *Schein L.B., Weiss D.S., Tyutnev A.P.* // Chem. Phys. 2009. V. 365. P. 101.
14. *Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 5. С. 841.
15. *Scher H., Montroll E.W.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
16. *Pfister G., Scher H.* // Adv. Phys. 1978. V. 27. № 5. P. 747.
17. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Успехи химии. 1989. Т. 43. № 12. С. 2056.
18. *Pfister G.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 8. P. 3676.