

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В МОЛЕКУЛЯРНО ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ НАЛИЧИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ

Грач Е.П., Величко А.В., Нерето М.О.

Московский Государственный институт электроники и математики (технический университет) НИУ ВШЭ  
(109028, Москва, Б.Трехсвятительский пер., д. 3/12)  
(E-mail: [fit@miem.edu.ru](mailto:fit@miem.edu.ru))

Применение радиационно-индуцированного метода времени пролета во всех трех его вариантах с приповерхностной (ВПП), объемной (ВПП-2) и с регулируемой толщиной зоны генерации (ВПП-1а) для изучения электронно-дырочного транспорта в молекулярно допированных полимерах (МДП) позволило получить ряд важных результатов, значительно углубивших наше понимание переноса носителей заряда в неупорядоченных органических системах [1]. Неотъемлемой особенностью рассматриваемого метода времени пролета является генерация носителей заряда обоого знака в некоторой части или во всем объеме образца МДП, из которых один тип носителей является подвижным (чаще всего дырки), а другой с очень низкой подвижностью выступает в роли заряженных (отрицательных) центров, влияние которых на транспорт дырок не до конца понято.

Предварительные результаты исследования влияния заряженных центров на электронно-дырочный транспорт в МДП уже опубликованы [2]. Показано, что предварительное облучение дозами до 5 Гр в приложенном электрическом поле заметно изменяет форму времяпролетных кривых, хотя подвижность носителей заряда при этом практически не изменяется.

За время, прошедшее после публикации работы [2], были достигнуты значительные успехи, как в экспериментальном, так и теоретическом плане. В частности, разработана программа численного счета переходных токов в присутствии заряженных центров в объеме полимера, использующая модель многократного захвата для описания транспорта носителей заряда. Полимер в свою очередь рассматривается как однородное тело (наиболее распространенный подход) или как двухслойная структура, состоящая из дефектного приповерхностного слоя

и собственно полимера. В настоящей работе выводы теоретического анализа сравниваются с полученными экспериментальными результатами.

Рассматривается следующая задача. К образцу МДП толщиной  $L = 36.0$  мкм приложено постоянное электрическое напряжение, в исходном состоянии создающее в нем постоянное и однородное электрическое поле  $F_0 = 2 \times 10^7$  В/м. Здесь и далее к пучку обращена сторона, являющаяся анодом (катод всегда заземлен). В начальный момент времени ( $t = 0$ ) производится импульсная генерация носителей заряда (электронов и дырок) с поверхностной плотностью  $\eta$  ( $\text{м}^{-2}$ ). Пространственное распределение плотности генерации диктуется условиями постановки времяпролетного эксперимента. В случае ВПМ это приповерхностная генерация с плотностью дырок и электронов  $p(x) = n(x) = \eta \delta(x)$  соответственно, где координата  $x$  направлена по полю и нормальна к поверхности образца, а  $\delta(x)$  – дельта-функция. Для вариантов ВПМ-2 и ВПМ-1а плотность генерации однородна и составляет  $\eta/L$  или  $\eta/l$ , где  $l$  – толщина зоны генерации ( $0 \leq x \leq l$ ) соответственно.

Для описания транспорта дырок (подвижных носителей заряда) используется модель многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии (в дальнейшем ММЗг) со значениями параметров, характерными для допированного ПК [2]. Этими параметрами являются подвижность квазисвободных дырок  $\mu_0$ , частотный фактор  $V_0$ , время жизни квазисвободных дырок до захвата  $\tau_0$  и параметр одностороннего гауссова распределения ловушек по энергии  $\sigma$  ( $0 \leq E \leq \infty$ ).

Для определения влияния отрицательных центров на транспорт дырок сравниваются кривые переходного тока, рассчитанные для зондирующего импульса с поверхностной плотностью генерированного заряда  $\eta_0 = 10^{12} \text{ м}^{-2}$  ( $K = 3 \times 10^{-4}$ ) в отсутствие и при наличии объемного заряда с плотностью  $\rho_- = \eta_- / L$ . Тестируемые значения  $K_-$  лежат в интервале  $0.1 \div 2.0$ . Поэтому поле объемного заряда в ходе эксперимента не изменяется, что значительно упрощает расчеты.

Присутствие отрицательных центров нарушает однородность электрического поля, но оно по-прежнему остается линейным по координа-

те. Так, при  $K=1.0$  оно снижается от  $1.5 F_0$  у анода до  $0.5 F_0$  у катода (поле тянет дырки от анода к катоду). При  $K=2.0$  поле на аноде равно  $2 F_0$ , а на катоде обращается в нуль. Для проведения анализа выбраны следующие значения  $K$ : 0.2, 1.0 и 2.0.

Методика расчета переходных токов лишь незначительно отличается от изложенной нами ранее в работе [3]. В нее включено неоднородное, но постоянное электрическое поле и член, описывающий мономолекулярную рекомбинацию.

Для проведения испытаний выбран молекулярно допированный ПК, содержащий 30% по массе дифенилгидразона *p*-диэтиламинобензальдегида (ДЭШ), который и моделировался при проведении численных расчетов. Исходные пленки полимера приготовлены в лаборатории фирмы “Eastman Kodak” (США) по принятой там технологии [4]. Слои полимера наносили на этиленированную фотобумагу. Пленку полимера отделяли от фотобумаги, после чего из нее нарезали образцы диаметром 40 мм и на них термическим распылением в вакууме наносили электроды из алюминия толщиной порядка 7 нм (диаметр электродов 32 мм).

Испытания проведены на электронно-лучевой установке ЭЛА-50/5 в вакууме  $10^{-3}$  Па при комнатной температуре. Использовали одиночные импульсы ускоренных электронов с энергией от 5 до 50 кэВ (толщина зоны генерации изменялась при этом от 0.85 до 40 мкм). Длительность прямоугольных импульсов 25 мкс; ток в пучке до 10 мкА. Дозиметрию пучка осуществляли с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора на входе в ячейку составлял 30 мм. Для регистрации измеряемого сигнала использовали универсальное устройство для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации, дополненное блоком фильтрации высокочастотной наводки [5].

Существенное усовершенствование состояло в том, что нам удалось обеспечить постоянство “нуля” измерительного устройства с точностью не хуже 0.1% для каждого отдельного импульса. Продлив регистрацию переходного тока до 10–40 с, оказалось возможным надежно зарегистрировать “нулевую” прямую. Вычитая ее значения аппаратным методом из измеренного сигнала, нам удалось определить временной ход времяпролетных кривых при больших временах, когда ток снижается на 2–3 порядка по сравнению с его значением на плато. Напряже-

ние на образцах таково, что в исходном состоянии в них создавалось однородное электрическое поле  $2 \times 10^7$  В/м.

В общей сложности испытаны по 3–4 образца МДП из трех партий толщиной 9–13, 25–27 и 35–37 мкм. Результаты испытаний в каждой из них очень близки. Для представления полученных результатов отобраны по одному образцу из каждой партии: МДП-1 (36.0 мкм), МДП-2 (26.5 мкм) и МДП-3 (12.5 мкм). Такой выбор образцов диктуется условиями проведения измерений на электронной пушке с максимальной энергией электронов 50 кэВ, при которой их максимальный пробег в полимере близок к 40 мкм (экстраполированный пробег  $\approx 32$  мкм). Выбранный интервал толщин полностью перекрывает диапазон допустимых толщин МДП для измерения подвижности методом ВПМ-2.

Эффект облучения для первых трех импульсов разительно отличен от предыдущего случая, так как наблюдается рост тока и в области пролета. Сходство восстанавливается только с 10-го импульса облучения.

При переходе к более тонкому образцу МДП-2 толщиной 26.5 мкм практически сохраняются все результаты, приведенные выше для более толстого образца, но их интенсивность несколько снижается. В этом случае эффект снижения тока в области плато, наблюдавшийся ранее в двух более толстых образцах для первых трех импульсов облучения, полностью пропадает. В остальном, наблюдавшиеся ранее закономерности сохраняются.

До сих пор мы рассматривали случай предварительного облучения образцов с приложенным напряжением. Если подобное облучение проводить на закороченном образце (анод также подключается к земле), то в целом картина влияния отрицательных центров сохраняется, но интенсивность эффекта влияния снижается в несколько раз.

Как уже отмечалось, вопрос о влиянии заряженных центров (кроме чисто научного значения в рамках модели дипольного стекла, получившего достаточно полное освещение в работе [2]) тесным образом связан с методом ВПМ-2. Применение этого метода позволило устранить влияние дефектного поверхностного слоя на результаты измерений. Известно, что на времяпролетных кривых их предпролетный участок может принимать вид сигмовидного плеча, горизонтального или наклонного плато [1, 6]. Ранее этот вопрос оказался вне сферы интересов исследователей, поскольку традиционный оптический ВПМ не ис-

пользует объемной генерации носителей заряда. Более того, применение специального генерационного слоя из аморфного Se или красителей позволяет вообще освободиться от генерации носителей заряда даже в приповерхностной области МДП.

Из полученных в настоящей работе результатов следует, что предварительное облучение оказывает определенное влияние на результаты измерений. Поэтому для его исключения последовательность измерений должна быть следующей. Сначала выполняются исследования с использованием ВПМ, затем ВПМ-1а и только потом, ВПМ-2, после чего образец отжигается на воздухе при повышенной температуре. Теперь цикл измерений может быть продолжен снова.

Данные, полученные в настоящей работе, представляют интерес и для еще одного аспекта дырочного транспорта, а именно, механизма образования дефектного приповерхностного слоя в образцах МДП.

На наш взгляд, следующая гипотеза заслуживает серьезного обсуждения. Допустим, что дефектный слой образуется в результате выпаривания молекул допанта из раствора полимера при формировании пленки. В этом случае концентрация прыжковых центров у внешней поверхности образца окажется значительно меньше, чем в объеме. Это, естественно, приведет к заметному снижению подвижности дырок в обедненном слое. Внутренняя сторона, напротив, окажется практически неотличимой от объема, поскольку подложка играет роль отражающей стенки.

В пользу предложенной гипотезы свидетельствует и следующий факт. В системах, в которых локализованные транспортные центры являются боковыми заместителями основной цепи полимера, как это имеет место в фотопроводящих полимерах типа поливинилкарбазола, поливинилантрацена и других, об образовании сигмовидного плато на времяпролетных кривых никогда не сообщалось (см. [7, 8] и цитированную там литературу). Это неудивительно, поскольку выпаривание транспортных (прыжковых) центров, входящих в состав макромолекул, должно быть исключено.

Предварительная обработка данных показала, что зависимость времени пролета  $t_0$  от толщины образца для случая облучения внутренней стороны близка к линейной, хотя, подобная зависимость, полученная обработкой времяпролетных кривых с горизонтальным плато, нели-

нейна ( $t_0 \propto L^{1.6}$ ). В интервале толщин 9-25 мкм она нелинейна и при измерении методом ВПМ-2. Этот вопрос требует более обстоятельного анализа, в том числе и теоретического.

Влияние отрицательных центров на дырочный транспорт с исследованном МДП (ПК+30 мас.% ДЭШ) сводится к искажению однородного электрического поля в исходном полимере и, возможно, проявлению мономолекулярной рекомбинации. Характер транспорта и подвижность дырок при этом практически не изменяются.

Значения подвижности, определенные методами ВПМ, ВПМ-1а и ВПМ-2, могут отличаться друг от друга до двух раз. Поэтому изучение температурных и полевых зависимостей подвижности следует проводить, придерживаясь одного и того же метода измерения.

### Литература

1. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
2. Тютнев А.П., Саенко В.С., Грач Е.П., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 7. С. 1122.
3. Tyutnev A.P., Ikhsanov R.Sh., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. 325105.
4. Schein L.B., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Tyutnev A.P., Weiss D.S. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 1067.
5. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2104.
6. Dunlap D.H., Schein L.B., Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Parris P.E., Weiss D.S. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 9076.
7. Крюков А.Ю., Саидов А.Ч., Ванников А.В., Хёрхольд Х.-Х., Раабе Д. // Высокомолек. соед. (краткие сооб.). 1992. Т. 33. № 2. С. 12.
8. Крюков А.Ю., Саидов А.Ч., Ванников А.В. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 4. С. 567.