

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОГО СЛОЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНО ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Е.П. Грач, А.В. Величко, А.Н. Доронин

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))

Проведены испытания свободных пленок типичного молекулярно допированного полимера различных толщин (11–45 мкм) для определения формы времяпролетных кривых в них в режиме приповерхностного облучения электронами низких энергий (2–5) кэВ с максимальным пробегом не более 1 мкм. Особое внимание уделено сравнению кривых, регистрируемых для разных сторон образца.

Показано, что электронный транспорт в молекулярно допированных полимерах (МДП) с энергией полного беспорядка  $\sigma \geq 0.09$  эВ, определенной в соответствии с формализмом дипольного беспорядка является неравновесным при комнатной температуре [1–4]. И это несмотря на присутствие горизонтального плато на времяпролетных кривых [2, 5, 6].

Этот неожиданный результат связывается с тем фактом, что в образце МДП имеется приповерхностный дефектный слой с более низкой подвижностью носителей заряда, чем в основном объеме. С этих позиций образец рассматривается не как однородное тело, а как двухслойный диэлектрик [7]. Элементарная теория этого явления уже разработана в рамках классической модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии [8].

Дефектный приповерхностный слой в МДП следует, по-видимому, ассоциировать с обедненным слоем, образующимся за счет выпаривания молекул допанта на этапе приготовления пленки. Наибольшая толщина слоя должна наблюдаться с внешней стороны образца, наименьшая с внутренней стороны, обращенной к подложке.

Задача настоящей работы состоит в сравнении экспериментальных времяпролетных кривых, относящихся к облучению образцов различной толщины электронами низких энергий с обеих сторон свободных пленок типичного молекулярно допированного полимера. Кроме того,

в цель настоящей работы входит проверка выводов предложенной ранее теории многократного захвата для двухслойного полимера.

Для проведения испытаний выбран молекулярно допированный ПК, содержащий 30 мас.% дифенилгидразон *p*-диэтиламинобензальдегида (ДЭШ), в дальнейшем ПК+30% ДЭШ. Исходные пленки полимера приготовлены в лаборатории фирмы “Eastman Kodak” (США) по принятой там технологии [9]. 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 на каждую из сторон электроды из алюминия толщиной порядка 7 нм (диаметр электродов 32 мм).

Испытания проведены на электронно-лучевой установке ЭЛА-50 в вакууме  $10^{-3}$  Па при комнатной температуре. Использовали одиночные импульсы ускоренных электронов с энергией от приблизительно 2 до 50 кэВ (толщина зоны генерации изменялась при этом от  $\square$  0.4 до 40 мкм). Длительность прямоугольных импульсов электронов 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 электронным блоком фильтрации высокочастотной наводки. Эксперименты проведены при комнатной температуре в электрическом поле  $2 \times 10^5$  В/см (использовался режим малого сигнала).

При проведении экспериментов к пучку всегда обращен электрод, являющийся анодом. Поэтому энергия падающих электронов дополнительно возрастает на величину приложенного напряжения, что в случае толстых образцов должно учитываться. Кроме того, при начальной энергии электронов 2 кэВ работа ускорителя сопровождается некоторым разбросом тока пучка, к тому же энергия электронов, непосредственно достигающих полимера, несколько снижается после прохождения напыленного слоя *Al*. Поэтому данные, относящиеся к этой энергии электронов пучка, следует трактовать с определенной осмотрительностью.

В общей сложности испытаны 10 образцов в интервале толщин 11–45 мкм. Для представления результатов испытаний выбраны образцы толщиной 11.5, 20 и 45.5 мкм. Испытания образцов проведены при их облучении электронами пучка с обеих сторон. Сторона образца, являвшаяся внешней при поливе раствора МДП на фотобумагу, будет

именоваться таковой. Сторона, находившаяся в контакте с фотобумагой, будет называться внутренней. Основное внимание уделено данным, полученным при облучении образцов с внешней стороны, поскольку именно в этом случае всегда удается добиться появления горизонтального плато на времяпролетных кривых.

Наиболее разительные результаты получены в самых толстых образцах. В них эффект влияния стороны облучения образцов наиболее выражен. При облучении образцов со стороны внешней поверхности на времяпролетных кривых наблюдается  $S$ -образное плечо (англ. cusp), сохраняющееся даже при энергии электронов 10 кэВ, и только с ее ростом до 13.5 кэВ наблюдается образование плоского плато (рис. 1). В случае облучения со стороны внутренней поверхности даже при минимальной энергии электронов 3.2 кэВ предпролетная ветвь кривой уже приобретает вид наклонного плеча и находится в резком контрасте с кривой, полученной для внутренней поверхности (кривые 1 и 4 на рис. 1).

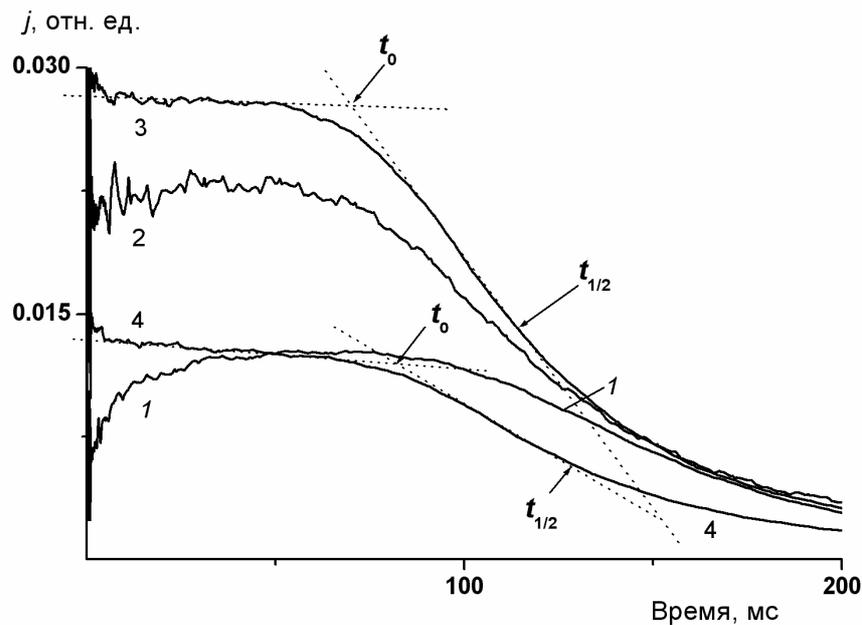


Рис. 1. Времяпролетные кривые, зарегистрированные в образце МДП толщиной 45.5 мкм. Облучение со стороны внешней (1-3) и внутренней (4) поверхности при энергии падающих электронов 3.2 (1, 4), 10.1 (2) и 13.5 кэВ (3). Для кривых 3 и 4 приведена процедура определения времен пролета  $t_0$  и  $t_{1/2}$  (указаны стрелками). Постоянная времени измерения  $RC = 25$  мкс. Ток пучка  $0.4$  мкА/см<sup>2</sup>.

Для образцов средней толщины отмеченные выше особенности поведения времяпролетных кривых остаются в силе (рис. 2). Следует отметить только, что энергия электронов, необходимая для образования плоского плато при облучении образца с внешней стороны несколько уменьшается, составляя приблизительно 7.4 кэВ.

И, наконец, для самых тонких образцов (11.5 мкм на рис. 3) эта энергия еще более снижается до 4.8 кэВ и, что примечательно, отличия в ходе кривых при минимальной энергии электронов 2.8 кэВ практически сглаживаются (сравни кривые 1 и 5 на том же рисунке). Из литературы известно, что традиционный метод времени пролета с использованием светового излучения из ближней УФ-области спектра для генерации носителей заряда в приповерхностном слое МДП страдает одним существенным недостатком. Времяпролетные кривые, регистрируемые по этому методу, нередко принимают форму  $S$ -образного плеча, сильно затрудняющего определение времени пролета в линейных координатах  $j-t$  (к сожалению обработка данных в логарифмических координатах  $\lg j - \lg t$  не получила распространения).

В таких случаях производится отбраковка подобных образцов [10], изменяется расположение образца относительно источника света [11] или заменяется материал генерационного слоя [12]. В некоторых работах предлагается то или иное частное объяснение [13, 14]. Неудовлетворительность подобного подхода связана с тем фактом, что явление образования  $S$ -образного плеча имеет по-видимому универсальный характер и должно объясняться с самых общих позиций.

Ситуация значительно прояснилась с началом использования импульсных ускорителей электронов с регулируемой энергией от нескольких единиц до нескольких десятков килоэлектронвольт. Было показано, что с ростом энергии электронов пучка форма времяпролетной кривой сильно изменяется от  $S$ -образного плеча до плоского плато и последующего наклонного плеча. Причем подобный характер изменения формы является универсальным для образцов МДП, политых на металлизированную подложку. Это означает, что речь всегда шла о времяпролетных кривых, зарегистрированных при облучении образцов со стороны внешней поверхности.

Изменение технологии приготовления образцов с поливом пленки на этиленированную фотобумагу позволило получать свободные пленки МДП для их последующего облучения и со стороны внутренней по-

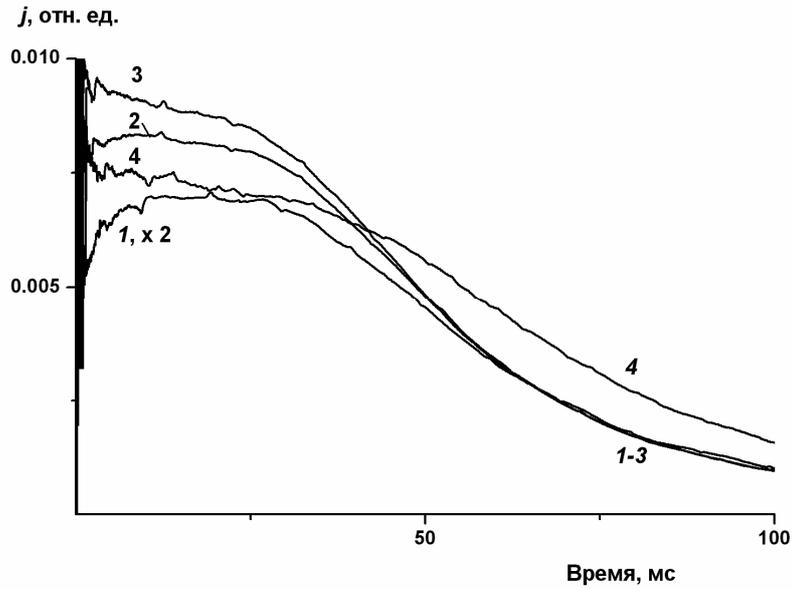


Рис. 2. Времяпролетные кривые, зарегистрированные в образце МДП толщиной 20.0 мкм. Облучение со стороны внешней (1-3) и внутренней (4) поверхности при энергии падающих электронов 2.8 (1, 4), 5.1 (2) и 7.4 кэВ (3).. Постоянная времени измерения  $RC = 20$  мкс. Ток пучка  $0.4 \text{ мкА/см}^2$ .

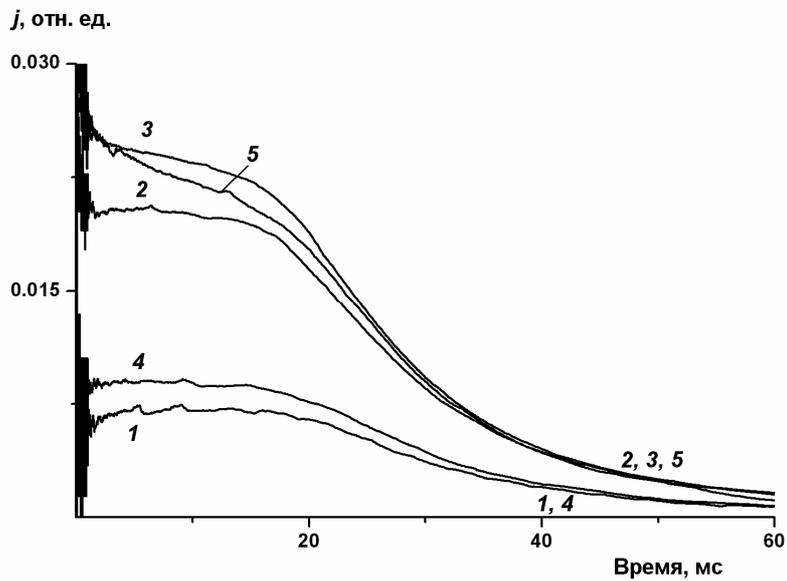


Рис. 3. Времяпролетные кривые, зарегистрированные в образце МДП толщиной 11.5 мкм. Облучение со стороны внешней (1-3) и внутренней (4, 5) поверхности при энергии падающих электронов 2.5 (1, 4), 4.8 (2, 5) и 6.0 кэВ (3). Постоянная времени измерения  $RC = 20$  мкс. Ток пучка  $1.6 \text{ мкА/см}^2$ .

верхности, находившейся в контакте с подложкой. Полученные в настоящей работе данные однозначно указывают на то, что дефектные слои существенно различаются по своей толщине в зависимости от типа поверхности (внутренняя или внешняя), причем в первом случае толщина слоя значительно меньше, чем во втором.

В этом результате кроется возможная разгадка природы образования  $S$ -образного плеча, по крайней мере его поведения при использовании электронного пучка для генерации носителей заряда в приповерхностном слое. Действительно, концентрация молекул допанта несколько снизится за счет их выпаривания с внешней поверхности, в то время как на внутренней стороне она останется близкой к таковой в объеме, ввиду наличия отражающей стенки в виде подложки. То, что толщина обедненного слоя у внешней поверхности возрастает с ростом толщины пленки, объясняется замедленностью выхода как растворителя (полезный процесс), так и допанта (вредный процесс) с ростом ее толщины. Здесь можно только добавить, что увеличение толщины внешнего обедненного (дефектного) слоя при переходе к более толстым образцам действительно происходит, о чем однозначно свидетельствует рост энергии электронов, необходимых для превращения  $S$ -образного плеча в плоское плато.

Наши данные показывают, что дефектный слой также образуется и с внутренней стороны образца, но он гораздо тоньше (менее 0.3 мкм как у тонкого, так и самого толстого образца (кривые, относящиеся к начальной энергии электронов 2 кэВ на рис. 1 и 3)). Вероятно, что в данном случае природа дефектного слоя обусловлена другим фактором. Таким образом, высказанное Pfister [14] предположение о возможности влияния выпаривания молекул допанта на ход предпролетной ветви времяпролетной кривой получило подтверждение и в настоящей работе. Добавим, что мы никогда не наблюдали образования  $S$ -образного плеча на пленках поливинилкарбазола [2, 3, 16]. Но в случае гомополимеров говорить о выпаривании молекул, выступающих в роли прыжковых центров, уже не приходится, поскольку они входят в состав макромолекул. Это тоже один из аргументов в пользу предложенного механизма образования дефектного слоя в МДП.

Остановимся еще на одном интересном аспекте проведенных экспериментов. Многие из приведенных времяпролетных кривых могут быть использованы для определения времен пролета  $t_0$  (по длительности плоского или наклонного плато) и  $t_{1/2}$  (по времени полуспада тока

от его значения на плато), а также параметра дисперсии времен пролета  $W = (t_{1/2} - t_0) / t_{1/2}$ , относящихся к одному и тому же образцу (обработка данных  $S$ -образного плато исключается). Полученные данные сведены в Таблицу.

Анализ приведенных данных показывает, что имеется значительный разброс в значениях как времен пролета (особенно ярко выраженный для образца с толщиной 20 мкм), так и параметра  $W$  (0.35–0.46) для всей серии измеренных образцов. Следует отметить, что зависимость каждого из времен пролета, измеренного по неизменной процедуре (данные относятся к близкой энергии падающих электронов при облучении одной и той же стороны образца), удовлетворительно описывается линейной зависимостью. Так, данные для  $t_0$ , помеченные звездочкой в таблице, относятся к облучению внутренней стороны образцов электронами с минимальной энергией.

Переход к новой технологии получения свободных пленок МДП позволил значительно продвинуться в нашем понимании причин многообразия наблюдаемых форм времяпролетных кривых (плоское или наклонное плато,  $S$ -образное плечо). Установлено, что дефектный приповерхностный слой в образцах МДП, по всей видимости, обусловлен образованием обедненного слоя (по концентрации допанта) с их внешней (открытой) поверхности на этапе полива раствора полимера на подложку и его последующего прогрева с целью удаления растворителя. Толщина этого обедненного слоя увеличивается приблизительно пропорционально толщине образца.

Наблюдается значительный (до 20%) разброс времен пролета, определенных на одном и том же образце, при облучении его с различных сторон, и это притом, что измерения выполняются по стандартной методике обработки времяпролетных кривых в линейных координатах  $j - t$ .

#### Литература

1. Тютнев А.П., Саенко В.С., Ихсанов Р.Ш., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 10. С. 1776.
2. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A. // J. Phys., Condens. Matter. 2009. V. 21. 115107.
3. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 2. С. 275.

4. Тютнев А.П., Грач Е.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // *Высокомолек. соед. А*. 2012. Т. 54. № 2. С. 273.
5. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 2. С. 208.
6. Tyutnev A.P., Ikhsanov R. Sh., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. // *J. Phys., Condens. Matter*. 2011. V. 23. 325105.
7. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений*. М.: Наука, 2005.
8. 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.
9. Schein L.B., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Tyutnev A.P., Weiss D.S.. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 1067.
10. Borsenberger P.M., Weiss D.S. *Organic Photoreceptors for Xerography*. New York: Marcel Dekker, 1998.
11. Heun S., Borsenberger P.M., // *Chem. Phys*. 1995. V. 200. P. 245.
12. Borsenberger P.M., Weiss D.S. // *J. Imag. Sci. Technol*. 1997. V. 41. N 2. P. 185.
13. Borsenberger P.M., Magin E.H., van der Auweaer, de Schryver F.C. // *Phys. Status Solidi A*. 1993.V. 149. P. 9.
14. Im C., Bäessler H., Rost H., Hörhold H.H. // *J. Chem. Phys*. 2000. V. 113. N 9. P. 3802.
15. Pfister G. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. No. 8. P. 3676.
16. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A. // *J. Phys., Condens. Matter*. 2006. V. 18. P. 6365.