

УДК 535.377

## ТУННЕЛЬНЫЕ И ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ

*А. К. Кадацук, Н. И. Остапенко, Ю. А. Скрышевский, Е. Н. Великая,  
М. Т. Шпак*

Исследованы процессы захвата носителя заряда в полимерных пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола, широко используемых в качестве фоточувствительных слоев в электрофотографии, методом термостимулированной люминесценции в интервале  $T=4.2\div 300$  К. Показано, что кривая термовысвечивания состоит из двух полос с максимумами при 30 и 140 К, причем высокотемпературная полоса связана с термоактивированными процессами движения дырок, а низкотемпературная — со значительной ролью туннельных переходов. Доказан фононно-стимулированный характер туннельных переходов и предложены возможные механизмы этого явления. Из данных о глубине ловушек и спектрального состава ТСЛ установлено, что ловушками дырок в полимере являются преддимерные конфигурации карбазолильных колец.

Освобождение носителей заряда, захваченных на ловушках, обычно осуществляется в результате термоактивационных процессов (ТА). В то же время возможны и туннельные (подбарьерные) переходы [1], когда носитель заряда движется, практически не меняя свою энергию по сравнению с энергией локализации. Последние процессы могут быть важны при низких температурах, когда ТА процессы маловероятны. В стеклах, щелочно-галогенидных кристаллах и легированных полупроводниках наблюдались оба механизма миграции. В полимерах туннельные переходы носителей заряда известны только в полиэтилене [2] и в биополимере ДНК [3]. Вместе с тем изучение этих процессов важно для понимания механизмов движения и захвата носителей заряда, а также взаимодействия локальных центров с окружением в полимерных матрицах при низких температурах [4].

В данной работе методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в широкой области температур 4.2—350 К исследованы процессы электронной релаксации в полимере поли-N-эпоксипропилкарбазоле (ПЭПК), широко используемого в качестве фоточувствительного слоя для электрофотографии.

Исследования проведены на пленках ПЭПК, приготовленных из раствора в толуоле порошка, предварительно очищенного перекристаллизацией. Для получения кривых термовысвечивания образцы, помещенные в регулируемый гелиевый криостат, возбуждались светом лампы ДРШ-500 М в области  $\lambda_v=313$  нм в течение 10 мин при температуре  $T=4.2$  К, а затем нагревались с постоянной скоростью 0.1 К/с. Интенсивность люминесценции измерялась ФЭУ-106. Для определения энергетического спектра ловушек носителей заряда использовался метод частичного термовысвечивания [5], состоящий в многократном периодическом повторении цикла «нагрев—охлаждение» образца. Средняя энергия активации  $E_a$  определялась по углу наклона зависимости пророста интенсивности люминесценции от температуры, построенной в координатах Аррениуса. Каждому интервалу температур, в пределах которого вычислялось значение  $E_a$ , приписывалась средняя температура  $T$ .

Кривая термовысвечивания ПЭПК лежит в интервале температур 4.2—250 К и состоит из двух полос: интенсивной высокотемпературной с максимумом 140 К и более низкотемпературной с максимумом 30 К (рис. 1, кривая 1). Подобная кривая термовысвечивания наблюдалась для поли-*N*-винилкарбазола (ПВК): высокотемпературная полоса с максимумом при 165 К и низкотемпературная с максимумом при 30 К. Следует заметить, что выраженность низкотемпературной полосы меняется от эксперимента к эксперименту. Там же (рис. 1, 2) приведена температурная зависимость средней энергии активации  $E_a$  центров захвата, отвечающих за возникновение ТСЛ, полученная методом частичного термовысвечивания. Видно, что до  $T=140$  К эта зависимость имеет квази непрерывный характер, а выше этой температуры  $E_a$  характеризуется постоянной величиной 0.33 эВ.

Такое значение глубины ловушек, наблюдаемой нами в ТСЛ ПЭПК, совпадает с энергией активации дрейфовой подвижности дырок в этом полимере [6]. Поскольку электроны в данной системе имеют подвижность на 3—4 порядка меньше, чем дырки [6], то можно заключить, что наблю-

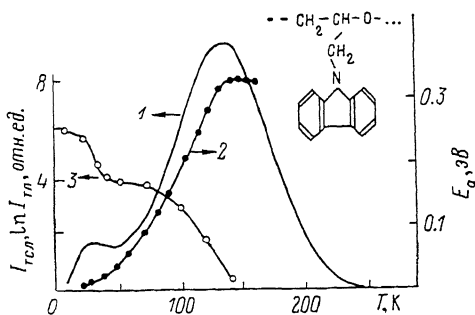


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности термостимулированной люминесценции  $I_{\text{ТСЛ}}$  (1), средней энергии активации  $E_a$  (2) и эффективности аккумуляции туннельной люминесценции  $\ln I_{\text{ТЛ}}$  (3) ПЭПК при УФ возбуждении.

даемая полоса с максимумом при  $T=140$  К связана с делокализацией дырок из ловушек, плотность состояний которых имеет максимум при  $E_a=0.33$  эВ.

Спектральный состав ТСЛ одинаков вдоль всей кривой термовысвечивания, характеризуется широкой полосой с максимумом в области 500 нм и совпадает с частью спектра люминесценции ПЭПК, соответствующей свечению эксимеров [7].

Поскольку полоса эксимеров в спектре люминесценции ПЭПК наблюдается даже при  $T=4.2$  К, можно предположить, что ловушками дырок служат преддимерные конфигурации [8] боковых карбазолильных колец. С процессами делокализации дырок с подобных ловушек связывалась полоса ТСЛ с максимумом  $T=165$  К, наблюдаемая в пленках ПВК [9]. Частотный фактор в районе максимума высокотемпературной полосы ТСЛ ПЭПК составил  $10^8-10^9$  с<sup>-1</sup>, что согласуется с прыжковым характером движения носителей заряда [8].

Кроме ТА (надбарьерных) процессов переноса носителей заряда, при температурах, которым соответствует высокотемпературная полоса ТСЛ ПЭПК с максимумом при  $T=140$  К, в данном полимере обнаружены и туннельные рекомбинационные переходы, которые играют важную роль в процессах переноса заряда при низких температурах, которым соответствует низкотемпературная полоса ТСЛ с максимумом при  $T=30$  К. О значительной роли туннельного переноса в районе низкотемпературной полосы ТСЛ с максимумом  $T=30$  К свидетельствует малая величина частотного фактора ( $10^3-10^4$  с<sup>-1</sup>) в этой области.

Наличие туннельных процессов подтверждается следующими фактами. После возбуждения пленок ПЭПК светом при достаточно высоких тем-

пературах, например при  $T=50$  К, и при последующем их охлаждении до  $T=4.2$  К наблюдалось очень длительное послесвечение (в течение нескольких часов). Кинетика затухания этого свечения дана на рис. 2. Наличие свечения образца после его охлаждения, когда термоактивированное освобождение носителей заряда из ловушек невозможно (так как самые мелкие ловушки опустошились еще за время облучения, а более глубокие при  $T=4.2$  К имеют очень большое время жизни), и характерное уменьшение интенсивности этого свечения от времени по гиперболическому закону указывают на то, что наблюдается туннельная рекомбинационная люминесценция (ТЛ) [1, 3] между парами пространственно разделенных локальных центров. Заметим, что из кинетики ТЛ можно восстановить распределение ионизированных центров по расстояниям между ними [1]. Более крутой спад кинетической кривой в начальном участке может быть обусловлен наложением фосфоресценции ПЭПК.

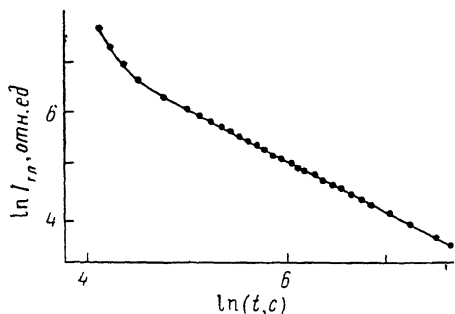


Рис. 2. Затухание интенсивности туннельной люминесценции  $I_{ТЛ}$  при 4.2 К в зависимости от времени  $t$  после прекращения возбуждения пленок ПЭПК.

Образец возбуждался светом с  $\lambda_{в}=313$  нм при 50 К.

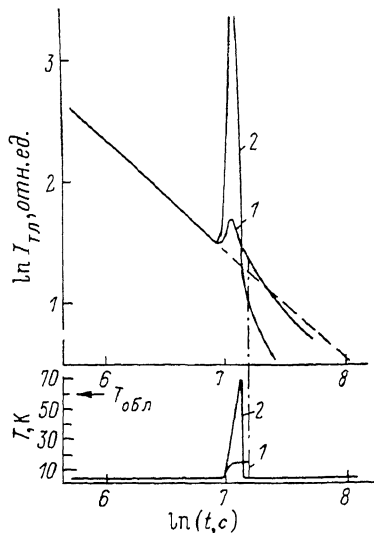


Рис. 3. Кинетика туннельной люминесценции ПЭПК и температуры образца от времени после УФ возбуждения при 60 К после термостабилизации до  $T=20$  (1) и 70 К (2).

Чтобы определить, какие центры участвуют в ТЛ, был использован метод температурной зависимости эффективности аккумуляции ТЛ (ЭАТЛ), который состоит в следующем. Образец при определенной температуре возбуждения облучался в течение 1 мин, затем резко охлаждался до  $T=4.2$  К, и через фиксированный промежуток времени  $\Delta t=3$  мин измерялась интенсивность ТЛ. Температура, при которой производилось возбуждение образца, изменялась от 4.2 до 140 К. На рис. 1 (кривая 3) представлена зависимость ЭАТЛ от температуры пленки ПЭПК. Видно, что при температуре возбуждения, соответствующей максимуму высокотемпературной полосы ТСЛ при  $T=140$  К, интенсивность ТЛ уменьшалась практически до нуля. Это указывает на то, что в ТЛ участвуют те же центры, которые ответственны за возникновение высокотемпературной полосы ТСЛ. Дополнительным подтверждением такого вывода служит совпадение спектрального состава ТСЛ и ТЛ.

Следует отметить, что в ряде работ при исследовании щелочно-галоидных кристаллов [10] и стекол [11] наблюдалась слабая зависимость интенсивности ТЛ от температуры. Мы впервые показали, что в пленках ПЭПК также существует слабое влияние температуры на ТЛ. Для этого образцы облучались при  $T=60$  К, когда мелкие ловушки освобождались в ходе облучения и исследовалась кинетика ТЛ после охлаждения до  $T=4.2$  К. Как видно из рис. 3, увеличение интенсивности ТЛ наблюдалось при нагревании образца до  $T=20$  К. Кинетики затухания интенсив-

ности ТЛ при двух температурах термостимуляции 20 и 70 К даны на рис. 3 (кривые 1, 2 соответственно).

Увеличение интенсивности ТЛ при повышении температуры может происходить в результате следующих процессов [11, 12]: 1) заселения электронно-колебательных состояний ловушек, с которых облегчен туннельный рекомбинационный переход; 2) движения носителей заряда по дефектным состояниям; 3) переориентации сильноанизотропных центров, участвующих в ТЛ.

Увеличение наклона кинетической кривой после термостимуляции по сравнению с наклоном кривой, когда нагрев образца не производился (показанной пунктиром на рис. 3), подтверждает справедливость моделей «2» и «3». Действительно, каждому моменту времени можно сопоставить расстояние между теми компонентами электронно-дырочных пар, для которых рекомбинация происходит наиболее эффективно [1]. Поэтому увеличение угла наклона ТЛ после термостимуляции свидетельствует о том, что увеличение температуры образца приводит к увеличению числа пар с близким расстоянием между компонентами по сравнению с числом пар с более удаленными компонентами. Это может происходить вследствие переноса дырок по дефектным состояниям, если концентрация последних достаточно велика. В случае ПЭПК этими дефектами могут быть преддимерные состояния. Кроме того, теоретически предсказана [13] ориентационная зависимость вероятности туннельного переноса заряда между плоскими ароматическими молекулами. Возможно, что при нагреве меняется ориентация боковых карбазолильных колец, что в свою очередь приводит к увеличению вероятности туннельного переноса локализованных на них дырок. Установление более конкретного микромеханизма, вызывающего увеличение ТЛ при термостимуляции, требует дальнейших исследований. Дополнительным подтверждением правильности моделей «2» и «3» служит тот факт, что после прекращения стимуляции интенсивность ТЛ в течение примерно 100 с остается выше той интенсивности, когда термостимуляция не производилась.

Следует отметить, что увеличение вероятности туннелирования с ростом температуры описывается в рамках модели фононно-индуцированного туннелирования [14], когда фононы модулируют энергетический зазор между различными локализованными состояниями, или туннельно-контролируемого процесса [15], который осуществляется благодаря тепловому возбуждению колебательных состояний, для которых туннельный матричный элемент больше, чем для основного состояния. Однако на данном этапе невозможно установить, какой из этих процессов является более эффективным.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Замараев К. Г., Зайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии: Химические реакции на больших расстояниях. Новосибирск: Наука, 1985. 318 с.
- [2] Аулов В. А. // ДАН СССР. 1980. Т. 254. № 4. С. 910—914.
- [3] Бутлерс П. И., Тале И. А. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук. 1986. № 2. С. 38—45.
- [4] Осадько И. С. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 4. С. 1453—1465.
- [5] Halperin A., Braner A. A., Benz-Zvi A., Kristianpoller N. // Phys. Rev. 1960. V. 17. N. 2. P. 416—422.
- [6] Гайдялис В. И., Монтримас Э. А., Пажера А. А. // Лит. физ. сб. 1979. Т. 19. № 3. С. 383—393.
- [7] Hrstka J., Klimovič J. // Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 631—638.
- [8] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 2. М.: Мир, 1985. 464 с.
- [9] Бутлерс Н. И., Тале И. А. // Изв. ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук. 1987. № 4. С. 40—43.
- [10] Абалтынь Д. Э., Карис Я. Э., Плеханов В. Г. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 3. С. 875—877.
- [11] Арбузов В. И., Витол И. К., Кангаро А. Р., Рогулис У. Т., Толстой М. Т. // Физ. хим. стекла. 1986. Т. 12. № 1. С. 75—80.

- [12] Витол И. К., Роголис У. Т. // Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983. С. 83—96.
- [13] Демиденко А. А., Петров Э. Г. Спектроскопия конденсированных сред. Киев: Наукова думка, 1988. С. 138—142.
- [14] Зарицкий И. М., Братусь В. Я., Вихнин В. С. и др. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 11. С. 3226—3230.
- [15] Вихнин В. С. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 5. С. 1340—1346.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
8 декабря 1988 г.  
В окончательной редакции  
10 марта 1989 г.

---