

О механизме фотогенерации носителей заряда в композитах ПЭПК—С₆₀

© М.А. Заболотный, Ю.М. Барабаш, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.А. Давиденко,
С.Л. Студзинский, А.П. Оласюк, А.В. Демченко

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
Киев, Украина

E-mail: olasyuk_sasha@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 26 декабря 2012 г.)

Исследуется процесс фотогенерации носителей электрического заряда при высоких значениях напряженности внешнего электрического поля и температура перехода в вязкотекучее состояние (T_{visc}) тонких пленок композитов ПЭПК—С₆₀, полученных с помощью полива из толуольного раствора. Реология пленок композитов исследовалась с помощью неразрушающего оптического метода. Установлено согласованное и коррелированное изменение значения T_{visc} и эффективной температуры в выражении квантового выхода фотогенерации (T_0) в представлении Мелла при варьировании концентрации С₆₀. Разность значений T_{visc} и T_0 в тонких пленках композитов не превышает (2–3)% величины $T_{\text{visc}}(T_0)$.

1. Введение

Величина квантового выхода фотогенерации носителей электрического заряд в слоях полимерных светочувствительных полупроводников (ПСП) является одной из базовых характеристик, определяющих сферы и возможности их использования. Так, при разработке фоточувствительных сред для солнечных батарей [1], реверсивных слоев для регистрации и анализа двух- и трехмерной амплитудно-фазовой оптической информации [1,2], оптических сенсоров с усилением сигналов с помощью селективных плазмонно-обусловленных электромагнитных полей [3,4] этот параметр является определяющим. Величина квантового выхода фотогенерации существенно зависит от молекулярного состава и строения вещества, поэтому в органических полимерных средах процесс фотогенерации является, в соответствии с распространенной точкой зрения, обусловленным особенностями строения фоточувствительной среды непосредственно в окрестности центра фотогенерации зарядов [2,5–7]. В случае, когда подвижности носителей зарядов разного знака существенно различаются по величине (сенсibilизированные электронно-акцепторными примесями полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК), поливинилкарбазол (ВПК)) [2,5–7] линейные размеры области, за пределами которой движение носителей зарядов перестает быть коррелированным, а заряды становятся независимыми друг от друга, определяется радиусом Онзагера. Величина радиуса составляет несколько нанометров. В таких средах разделение электронно-дырочной пары имеет диффузионно-дрейфовый характер и описывается, как правило, моделью Онзагера или ее вариантами [5,6,8–10], а подвижность носителей зарядов определяется прыжковым характером.

Одним из наиболее существенных факторов, ограничивающих использование светочувствительных полимерных пленок, является отсутствие адекватных моде-

лей происходящих в них фотопроцессов в области высоких значений внешних электрических полей. Так, отсутствует удовлетворительное объяснение параллельности зависимостей логарифма фототока (j_{PhC}) от обратной термодинамической температуры (T^{-1}) среды [7] при высоких (предпробойных) значениях напряженностей электрических полей. Нет также объяснения природы характеристической температуры (T_0) [7,10], с помощью которой при анализе квантового выхода фотогенерации носителей заряда и их подвижности производится перенормировка температуры: величина T^{-1} заменяется на $T_{\text{eff}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$. Согласно одной из возможных точек зрения [9] возникновение T_0 обуславливается сравнимыми по величине вероятностями преодоления кулоновского барьера заряженного центра локализации подвижного заряда с помощью как активационных, так и туннельных переходов. Можно отметить ряд обобщающих работ [2,10,11], в которых фиксируется наличие температуры T_0 , но не приводятся физические факторы, обуславливающие его происхождение. Пониманию природы T_0 может способствовать зарегистрированная при исследовании значительного количества сред [7] корреляция значений T_0 и температуры перехода фоточувствительных полимерных слоев в вязкотекучее состояние (T_{visc}). Эта близость значений T_0 и T_{visc} может быть не случайной, а являться следствием однотипных процессов, определяющих фотогенерационные и вязкотекучие свойства материала [12]. При учете такой возможности необходимо привлечение новых модельных представлений, так как обычно особенности поведения квантового выхода фотогенерации объясняются с привлечением возможности только электронных, а коэффициента вязкости — только конформационных [13] переходов. Поставленную задачу усложняет неоднозначность интерпретации закономерностей течения нагретых полимерных сред, которые можно считать ньютоновскими (в обычном [14,15] смысле) жидкостями с фиксирован-

ной реологией лишь с определенными оговорками. Такие реологические свойства полимерных сред, конечно, полностью определяются особенностями их молекулярной структуры.

Перечисленные вопросы определяют цель настоящей работы:

1) разработать модель прохождения фототока через плоский слой полимерной среды при неблокирующем характере токопроводящих контактов, учете а) термоактивационного механизма объемной генерации носителей электрического заряда и б) существенного различия между значениями плотностей световых и темновых фототоков в образцах, что может сделать затруднительным использование допущения о линейном характере рекомбинации носителей заряда;

2) разработать методику определения квантового выхода фотогенерации носителей заряда в таких образцах;

3) исследовать наличие корреляции значений характеристической температуры квантового выхода фотогенерации и температуры перехода в вязкотекучее состояние для композитов ПЭПК + С₆₀.

2. Фототок в слое с неблокирующими контактами

Исследование фототока в слоях ПСП часто используется для получения информации о величине квантового выхода фотогенерации носителей заряда [16,17]. Обычно, для обоснованного использования этой методики необходимо выполнение следующих условий:

1) выполнение приближения дрейфа малого заряда (поле объемных носителей заряда намного меньше величины напряженности внешнего электрического поля — E), 2) блокирующий характер токопроводящих контактов слоя ПСП, 3) малость вклада процессов термоактивационной генерации зарядов и рекомбинационных явлений в величину плотности проходящего через слой тока. При невыполнении одного из перечисленных условий использование фотопроводимости для изучения квантового выхода фотогенерации требовало бы дополнительного обоснования.

Будем рассматривать случай слабого поглощения света при прохождении его через слой образца. Такой случай возможен, когда $\alpha d \ll 1$. Здесь α — коэффициент поглощения материала образца, а d — его толщина. Допускаем выполнение условий дрейфа малого заряда и выбираем ось OY параллельной вектору E . Тогда стационарное распределение концентраций дырок ($p(y)$) и электронов ($n(y)$) внутри слоя образца, измеряемое при его постоянном равномерном освещении, можно получить с помощью решения следующих уравнений:

$$0 = G + G_{\text{dark}} - \gamma n(y)p(y) + \mu_n E \frac{dn(y)}{dy}, \quad (1)$$

$$0 = G + G_{\text{dark}} - \gamma n(y)p(y) - \mu_n E \frac{dp(y)}{dy}. \quad (2)$$

Граничные условия должны учитывать возможность инжекции (или выхода) носителей заряда в объем ПСП и поэтому имеют следующий вид:

$$p(y = 0) = p_0, \quad (3)$$

$$n(y = d) = n_0. \quad (4)$$

Здесь G — эффективность фотогенерации электронов (дырок) в единицу времени, G_{dark} — эффективность термополовой фотогенерации носителей заряда, $n_0(p_0)$ — концентрации электронов (дырок) в приконтактной области вблизи инжектирующих контактов, определяющих величину инжекционного тока, μ_n, μ_p — подвижности электронов, дырок, γ — константа парной рекомбинации носителей зарядов, определяющая интенсивность рекомбинационных процессов и обуславливающая нелинейный характер транспортных процессов.

Величину плотности тока, проходящего через образец без его освещения (j_{dark}), при слабом влиянии рекомбинационных процессов можно представить в следующем виде

$$j_{\text{dark}} = e\mu_p E p_0 + e\mu_n E n_0 + eG_{\text{dark}}d. \quad (5)$$

Здесь e — элементарный электрический заряд. Из уравнения (5) видно, что величина j_{dark} является суммой инжекционного тока и тока, определяемого термополовой фотогенерацией носителей заряда.

При включенном освещении плотность регистрируемого тока (j_{light}) можно определить с помощью следующего соотношения:

$$j_{\text{light}} = \frac{e}{d} \int_0^d [\mu_p E p(y) + \mu_n E n(y)] dy. \quad (6)$$

Для выяснения условий, при которых, используя значения j_{dark} и j_{light} , можно определить величину плотности объемно генерированного фототока j_{phc} , была решена система уравнений (1)–(4). Полученные выражения для $p(y), n(y)$ имеют довольно громоздкий вид, что иллюстрирует следующая формула:

$$p(y) = \{ [AB + (CD + E)] F \} \times \exp\left(-\frac{y\gamma(2n_0\mu_n E - 2Gd + Gy)}{2\mu_n\mu_p E^2}\right), \quad (7)$$

где

$$A = \frac{(G + G_{\text{dark}})\sqrt{\pi} \exp\left[-\gamma \frac{(n_0\mu_n E - (G + G_{\text{dark}})d)^2}{2\mu_n\mu_p E^2(G + G_{\text{dark}})}\right]}{\mu_p \sqrt{-\frac{2(G + G_{\text{dark}})\gamma}{\mu_n\mu_p}}},$$

$$B = \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{-\frac{2(G + G_{\text{dark}})\gamma}{\mu_n\mu_p}}}{2E} - \gamma \frac{n_0\mu_n E - (G + G_{\text{dark}})d}{\mu_n\mu_p E \sqrt{-\frac{2(G + G_{\text{dark}})\gamma}{\mu_n\mu_p}}}\right),$$

$$C = -G\sqrt{\pi} \exp\left(-\frac{\gamma\mu_n n_0^2}{2\mu_p(G + G_{\text{dark}})} + \frac{\gamma n_0 d}{E\mu_n} - \frac{\gamma(G + G_{\text{dark}})d^2}{2\mu_n\mu_p E^2}\right),$$

$$D = \operatorname{erf}\left(\gamma \frac{-n_0\mu_n E + (G + G_{\text{dark}})d}{\mu_n\mu_p E \sqrt{-\frac{2(G+G_{\text{dark}})\gamma}{\mu_n\mu_p}}}\right),$$

$$E = p_0\mu_p \sqrt{-\frac{2G\gamma}{\mu_n\mu_p}}, \quad F = \left(\mu_p \sqrt{-\frac{2G\gamma}{\mu_n\mu_p}}\right)^{-1}.$$

Здесь $\operatorname{erf}(\dots)$ — интеграл ошибок. Далее допускаем поправочный характер рекомбинационных процессов, представляем полученные выражения для $p(y)$, $n(y)$ в виде степенных рядов по γ и учитываем только два основных члена разложения в пределе высоких значений напряженности E . Тогда справедливо следующее выражение:

$$j_{\text{PhC}} \approx eGd + j_{\text{dark}} - \gamma e \left(dn_0 p_0 + \frac{d^2 G j_{\text{dark}}}{2e\mu_n\mu_p E^2} + \frac{G^2 d^3}{6\mu_n\mu_p E^2} \right). \tag{8}$$

Легко видеть, что при заданной величине j_{dark} максимально возможное значение $n_0 p_0 = \frac{(j_{\text{dark}})^2}{e^2 E^2 \mu_n \mu_p}$. Следовательно, при выполнении условия

$$eGd + j_{\text{dark}} \gg \frac{\gamma e}{\mu_p \mu_n E^2} \left(d \frac{(j_{\text{dark}})^2}{e^2} + \frac{d^2 G j_{\text{dark}}}{2e} + \frac{G^2 d^3}{6} \right) \tag{9}$$

справедливо выражение

$$j_{\text{light}} \approx eGd + j_{\text{dark}}, \tag{10}$$

согласно которому ток через образец ПСП при его освещении является суммой инжекционного тока и токов, определяемых процессами термополевой генерации и фотогенерации носителей электрического заряда. Видно, что для выполнения условия (9) необходим малый коэффициент рекомбинации, небольшие толщины слоев образцов и высокие значения напряженностей внешнего электрического поля. Условие (9) является критерием обоснованности использования результатов исследования стационарных фототоков в плоских слоях слабо проводящих материалов с неблокирующими контактами для изучения квантового выхода фотогенерации носителей электрического заряда.

3. Эксперимент

3.1. Методы получения образцов. Исследовались тонкие слои пленок ПЭПК с примесями фуллеренов C_{60} с помощью полива из толуолового раствора. Предварительно изготавливались отдельные растворы известных количеств исходных компонентов (ПЭПК и C_{60}) в толуоле; растворение фуллерена выполнялось в

определенном количестве толуола, нагретого до 320 К. После полного растворения C_{60} , полученный раствор взвешивался, что позволяло определить его весовую и объемную концентрации. Растворение порошка ПЭПК в толуоле выполнялось без подогрева. Полученные растворы смешивались между собой таким образом, чтобы обеспечивалось получение композита ПЭПК + C_{60} с концентрацией 0; 0.5; 0.7; 2.5, 3 wt.%, после чего производился их полив на плоскую подложку. В качестве подложки использовались кварцевые прямоугольные пластинки размером 1×2 см, на используемую поверхность которой был нанесен полупрозрачный токопроводящий слой SnO_2 с сопротивлением 30Ω на квадратный сантиметр. После полива образцы высушивались в термошкафу при температуре 350 К в течение 4 часов. Отбирались образцы с толщиной $d = 0.9 - 1.2 \mu\text{m}$ (при меньших толщинах доминирующими [16] становятся инжекционные, а фотогенерационные в объеме эффекты; при больших толщинах сложно обеспечить высокое значение напряженностей электрического поля, кроме того, проявляется влияние рекомбинационных эффектов). Толщины высушенных пленок определялись с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. При изготовлении образцов, используемых для измерения фототоков, на свободную (не контактирующую с SnO_2) границу ПСП наносили токопроводящий контакт с помощью пасты Ag/Pd/Pt ПП-33.

3.2. Методики измерений. Экспериментальная часть работы обеспечивалась двумя самостоятельными блоками измерений, которые обеспечивали определение спектра поглощения образца и величины плотности поперечного слоя образца фототока в зависимости от значения приложенного к его контактам электрического поля.

Измерения оптических спектров поглощения производились на спектрофотометре „Spectord M-40“. Для генерации фототока образцы освещались монохроматическим светом видимого диапазона, который формировался с помощью лампы накаливания и набора монохроматических светофильтров. Варьирование мощности светового потока в пределах $0.2 - 5 \text{ W/m}^2$ обеспечивалось использованием нейтральных фильтров. Максимальное значение используемой мощности обусловливалось необходимостью поддерживать стабильным заданный температурный режим образца во время эксперимента. Величина используемых напряжений электрического поля в ПСП находилась в диапазоне $(1 - 20) \times 10^7 \text{ V/m}$. Величина и кинетика фототока регистрировалась с помощью запоминающего осциллографа.

Температура плавления образца измерялась с помощью оптической методики, являющейся модификацией известной [18] методики определения реологических характеристик тонких пленок термопластических сред.

Метод заключается в измерении логарифмических декрементов (w) изменения амплитуд гармонического геометрического рельефа (h), созданного на свободной поверхности пленки тонкого слоя ПСП, нанесенного на

недеформированную основу и нагретого выше температуры стеклования. Логарифмические декременты изменения амплитуды рельефа в этом случае оказываются зависящими [19,20] как от реологических характеристик деформируемого слоя, так и от пространственной частоты (k) гармоник геометрического рельефа на свободной поверхности деформируемого слоя. Амплитуда гармоники геометрического рельефа на поверхности плоского слоя с течением времени изменяется по закону

$$h(k, t) = h_0 \exp(w(k)t) \sin(ky), \quad (11)$$

где h_0 — величина амплитуды в начальный момент времени $t = 0$.

При написании формулы (11) предполагался одномерный характер (вдоль оси OY) изменения поверхностной деформации.

Величина логарифмического декремента изменения амплитуды деформации электрически нейтрального слоя деформируемой среды определяется силами поверхностного натяжения, вязкости с помощью соотношения [18–20]

$$w(k) = -\frac{T_M}{2\eta d} \frac{0.5 \operatorname{sh}(2kd) - kd}{\operatorname{ch}^2(kd) + (kd)^2}. \quad (12)$$

Здесь T_M — коэффициент поверхностного натяжения образца, η — величина динамической вязкости деформируемого слоя ПСП, d — толщина образца.

Такой подход обоснован [18,19] в том случае, когда величина амплитуды гармонического рельефа на поверхности деформируемого слоя невелика по сравнению с толщиной слоя и пространственной длиной волны деформации. Динамику величины амплитуды образованного на поверхности слоя ПСП рельефа исследовали с помощью измерений интенсивности первого порядка, дифрагированного на образованной поверхностной решетке света. Предполагалось, что величина интенсивности первого порядка интенсивности дифрагированного света пропорциональна корню квадратному величине амплитуды рельефа [21]. В связи с этим, исследуя динамику получающейся дифракционной картины и используя соотношение (11), можно определить реологическую модель и параметры деформируемой среды. В случае ньютоновского характера течения нагретого ПСП из соотношений (11), (12) следует, что зависимость логарифма отношения интенсивности света в момент наблюдения ($I(t)$) к интенсивности света в начальный момент времени (I_0) должна быть линейной функцией времени, с тангенсом угла наклона, зависящим от отношения коэффициентов поверхностного натяжения и вязкости среды. В соответствии с методикой [18] значения температуры (T_{visc}), при которых начинается нарушение линейного характера зависимости $\ln\left(\frac{I(t)}{I_0(t)}\right)$, имеют смысл перехода среды в вязкотекучее состояние. Точность определения T_{visc} с помощью описанной методики обуславливается минимальной величиной регистрируемого остаточного рельефа, погрешность не превышает 2% от измеряемой величины.

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

С целью проверки обоснованности использования уравнения (10) были проведены измерения плотности тока при выключенном освещении. Результаты измерений j_{dark} представлены на рис. 1, 2.

Из приведенных данных видно, что при $E > 10^7$ В/м в сэндвич-слоях ПЭПК, допированных C₆₀, плотность темнового тока слабо зависит от напряженности внешнего электрического поля. Это обстоятельство может свидетельствовать о доминирующей роли процессов термополевой генерации носителей электрического заряда. Полевая зависимость плотностей инжекционных то-

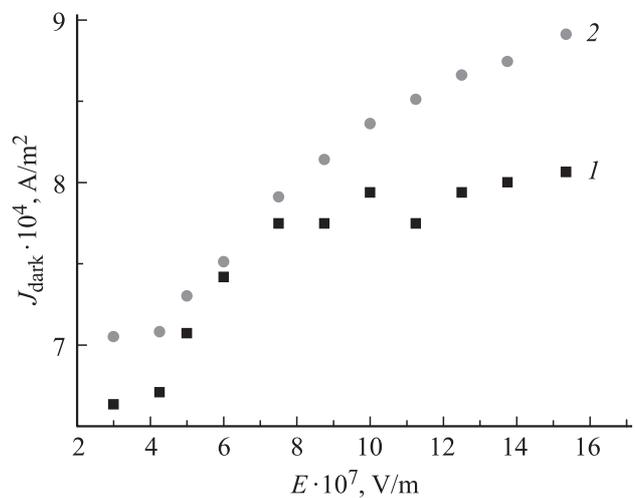


Рис. 1. Зависимость плотности тока через неосвещаемый плоский слой ПЭПК + 0.7 wt.% C₆₀ при комнатной температуре от напряженности внешнего электрического поля. $d, \mu\text{m}$: 1 — 0.9, 2 — 1.2.

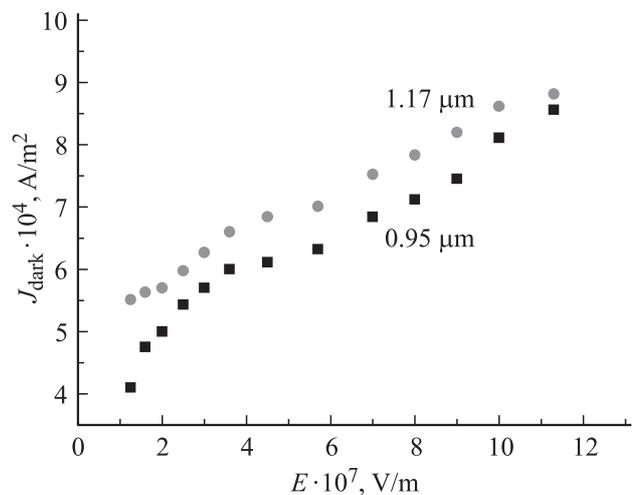


Рис. 2. Зависимость плотности тока через неосвещаемый плоский слой ПЭПК + 2.5 wt.% C₆₀ для двух значений толщин пленки при комнатной температуре от напряженности внешнего электрического поля. $d, \mu\text{m}$: 1 — 0.95, 2 — 1.17.

ков должна описываться экспоненциальными зависимостями, близкими к соотношению Ричардсона–Шоттки. Сделанный вывод о преимущественном термополевом характере генерации носителей заряда в неосвещенных слоях ПЭПК, допированных фуллеренами, подтверждает увеличение плотности j_{dark} при увеличении d в интервале $0.9\text{--}1.2\ \mu\text{m}$. Из приведенных графиков видно, что при $10^7 \leq E \leq 1.67 \cdot 10^8\ \text{V/m}$, плотность темнового тока через образцы не превышает $10^{-3}\ \text{A/m}^2$.

Используемые при исследовании особенностей плотности темнового тока образцы использовались и при изучении зависимости фототока $j_{\text{light}}(E)$. Полученные результаты иллюстрирует рис. 3, где представлена зависимость j_{light} в образце ПЭПК + 2% C_{60} $d = 1.2\ \mu\text{m}$ от плотности возбуждающего освещения при двух значениях напряженности внешнего электрического поля.

Представленные на рис. 3 данные указывают на близкую к линейной зависимость $j_{\text{light}}(I)$, что дополнительно подтверждает выполнение условия (9) и справедливость выражения (10).

Сравнение данных приведенных на рис. 1 и 3 показывает, что в используемых образцах при $I > 1.25\ \text{W/m}^2$ величина фототока $j_{\text{PhC}} = j_{\text{light}} - j_{\text{dark}}$ намного превышает соответствующее значение j_{dark} .

Данные измерений $j_{\text{PhC}}(E)$ для ПЭПК + 0.7 wt.% C_{60} при комнатной температуре (300 К) иллюстрирует рис. 4. Из представленного рисунка видно, что зависимость $\ln(j_{\text{PhC}}(\sqrt{E}))$ с хорошей степенью точности можно считать линейной с тангенсом угла наклона в пределах $(3.15\text{--}3.21) \cdot 10^{-4}$.

Зависимость, аналогичная представленной на рис. 4 (сохранился линейный характер зависимости, но изменялся тангенс угла наклона), была получена при других концентрациях фуллерена.

Линейный характер функции $\ln(j_{\text{PhC}}(\sqrt{E}))$ может свидетельствовать о вероятности реализации механизма

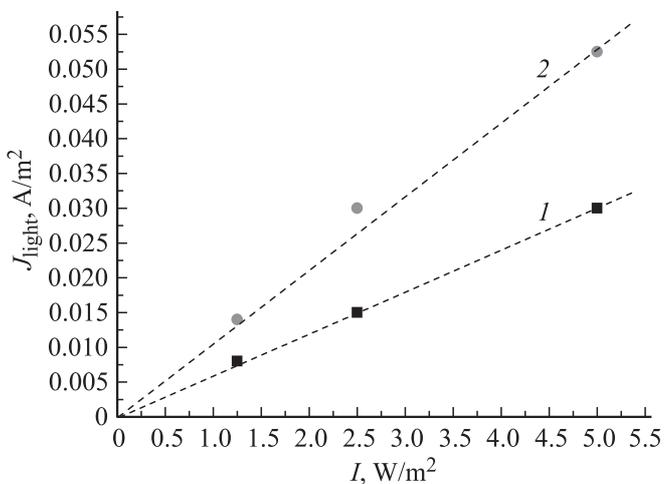


Рис. 3. Зависимость j_{light} для слоя $d = 1.2\ \mu\text{m}$ при $T = 300\ \text{K}$ от интенсивности возбуждающего света при двух значениях напряженности электрического поля. $E \cdot 10^{-7}, \text{V/m}$: 1 — 1.25, 2 — 1.67.

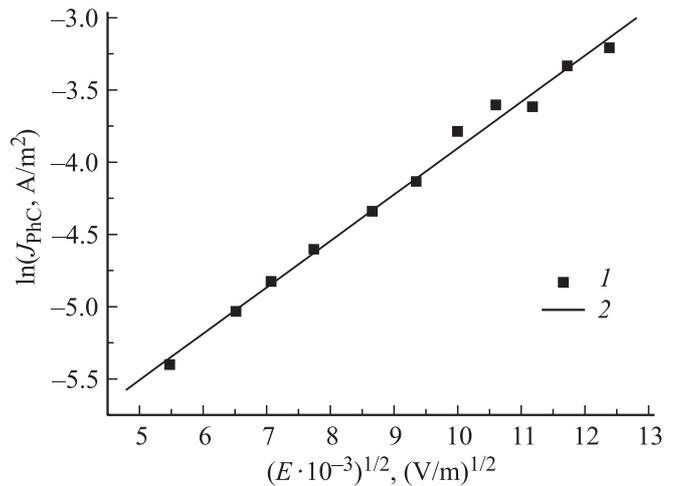


Рис. 4. Экспериментальная зависимость $\ln(j_{\text{PhC}}(\sqrt{E}))$ (1), определенная для образца ПЭПК + 0.7 wt.% C_{60} с $d = 1.2\ \mu\text{m}$ и их линейная аппроксимация (2).

типа Пула–Френкеля в процессе фотогенерации носителей заряда в композитах ПЭПК + C_{60} . В связи с этим предположением для описания поведения плотности фототока в слоях ПЭПК + C_{60} используем параметризацию Джилла [10,7,17]

$$J_{\text{PhC}}(E) = j_{\text{PhC}}^0 \exp \left[\frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (13)$$

здесь j_{PhC}^0 — слабо зависящая от напряженности электрического поля и температуры образца величина, $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}}$ — постоянная Пула–Френкеля, T_0 — эффективная температура, $\epsilon \epsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость среды, k_B — постоянная Больцмана. Для анализа результатов экспериментальных исследований нами использовалось следующее из (13) соотношение:

$$\ln j_{\text{PhC}}(E) \propto \sqrt{E} \frac{\beta_{PF}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \gamma \sqrt{E}, \quad (14)$$

где $\gamma \equiv \frac{\beta_{PF}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$. Как видно из определения величин β_{PF} и γ , их значение зависит от величины диэлектрической проницаемости среды. (Параметр γ определяет тангенс угла наклона зависимости $\ln j_{\text{PhC}}(\sqrt{E})$). Для тонкопленочных композитов ПЭПК + C_{60} , полученных с помощью полива толуольного раствора, этот параметр может изменяться в достаточно широких пределах. Было рассчитано значение постоянной Пула–Френкеля для $\epsilon = 3; 3.5; 4; 5$ и с ее помощью определены зависимости $\gamma(T_0)$ для указанных величин ϵ . Результаты расчетов иллюстрирует рис. 5.

Из приведенных на рис. 5 данных следует, что угол наклона зависимости $\ln j_{\text{PhC}}(\sqrt{E})$ в рамках модели Джилла существенно зависит как от диэлектрической проницаемости среды, так и от величины T_0 . При $\epsilon = 3$,

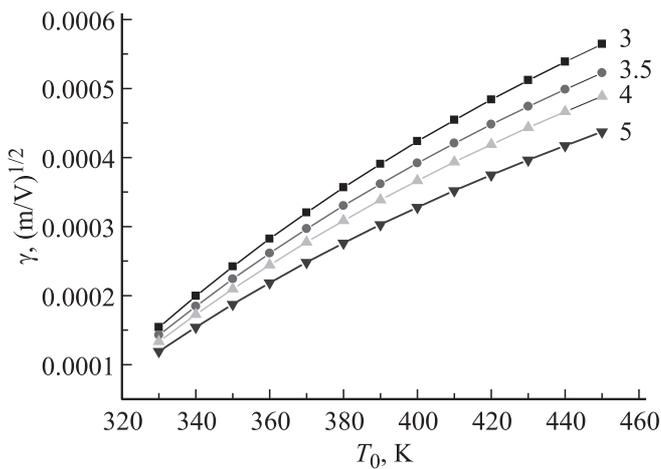


Рис. 5. Зависимость тангенса угла наклона γ зависимости фототока от E в представлении Джилла от характеристической температуры T_0 .

что близко к значению диэлектрической проницаемости для слоя, не допированного ПЭПК [7], были рассчитаны теоретические зависимости $\ln j_{\text{phc}}(\sqrt{E})$ для разных значений T_0 и произведено их сравнение с данными экспериментов, полученных при использовании образцов ПЭПК + C₆₀. При сопоставлении данных, полученных на образце с конкретной концентрацией фуллерена, и модельных зависимостей производилось варьирование T_0 , в результате чего определялась величина T_0 , при которой среднеквадратичная разность между экспериментальной и модельными зависимостями была минимальной. Результаты такого сопоставительного анализа представлены на рис. 6 и 7.

Из представленных на рис. 6, 7 данных следует, что наилучшее согласование модели Джилла и данных эксперимента достигается при $T_0 = 360$ К в случае 0.7 wt.% C₆₀ и $T_0 = 380$ К при концентрации допанта 2.5 wt.%. Аналогичный анализ данных, полученных при исследовании фототока в образце ПЭПК + 3 wt.% C₆₀, приводит к значению $T_0 = 385$ К. Таким образом, величина эффективной температуры фотогенерации T_0 композита ПЭПК + C₆₀ возрастает при увеличении концентрации фуллерена, что может свидетельствовать об уменьшении роли туннельных процессов при разделении электронно-ионной пары [8].

С целью определения возможной корреляции между величинами T_0 и температурой среды в вязкотекучем состоянии были выполнены измерения T_{visc} для ПЭПК + x% C₆₀ при $x = 0; 0.7; 2.5; 3$. Данные измерений представлены на рис. 8.

Из представленных на рис. 8 данных видно, что значение T_{visc} увеличивается при возрастании концентрации фуллерена (практически по линейному закону). Такая зависимость может свидетельствовать либо об одновременном увеличении сил межмолекулярного взаимодействия, либо об образовании локальных жестких наноструктур, пространственные размеры которых зави-

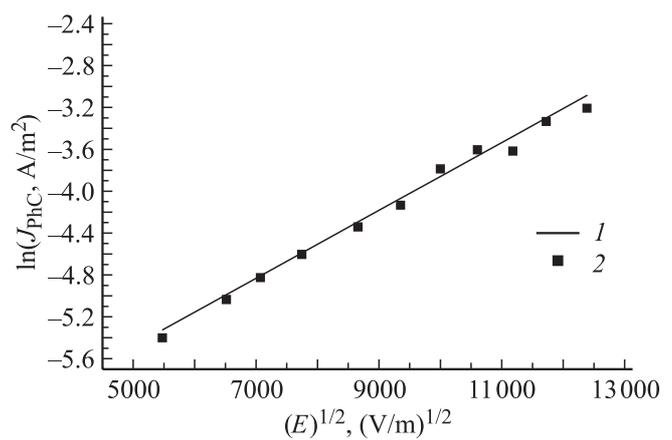


Рис. 6. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости натурального логарифма плотности фототока от $(E)^{1/2}$. При измерениях использовался образец ПЭПК + 0.7 wt.% C₆₀ при $T = 300$ К, расчетная линия получена при $T_0 = 360$ К.

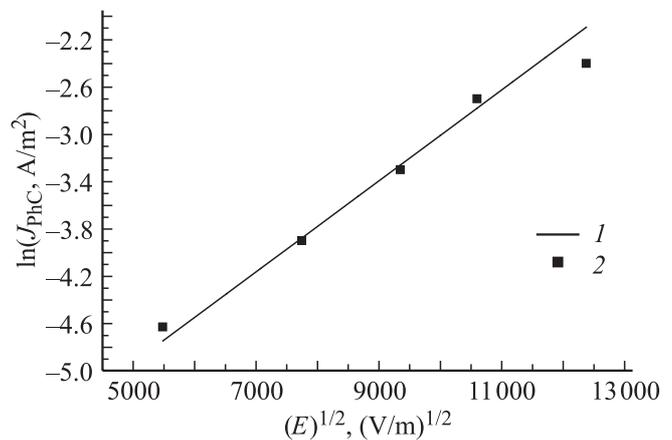


Рис. 7. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости натурального логарифма плотности фототока от $(E)^{1/2}$. При измерениях использовался образец ПЭПК + 2.5 wt.% C₆₀ при $T = 300$ К, расчетная линия получена при $T_0 = 380$ К.

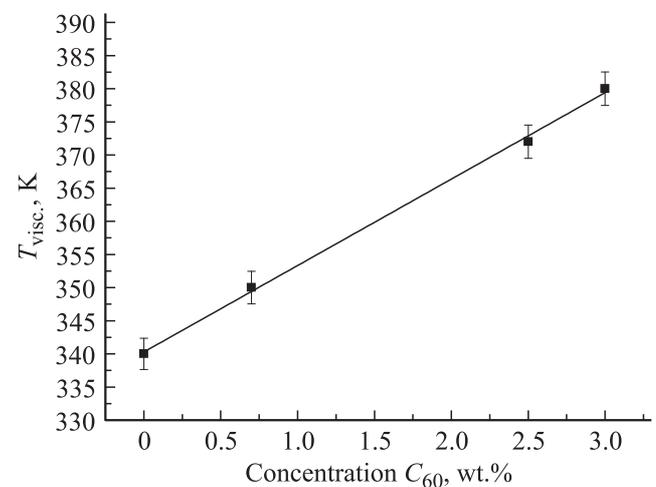


Рис. 8. Зависимость температуры перехода композита ПЭПК + C₆₀ в вязкотекучее состояние от концентрации фуллерена.

сят от концентрации фуллерена. Сравнение данных, приведенных на рис. 7, 8, показывает, что с погрешностью не более 2–3% выполняется соответствие $T_{\text{visc}} = T_0$. Это может свидетельствовать о том, что 1) величины как T_{visc} так и T_0 определяются силами межмолекулярного взаимодействия в полимерном гомогенном нанокompозите, 2) обе характеристики определяются процессами коагуляции, стимулированной фуллеренами в полимерной матрице.

В реальных условиях течение образца из молекулярного полупроводника под действием внешних сил может быть как ньютоновским, так и неньютоновским. В последнем случае течение может иметь как активационный, так и ориентационный характер. В первом случае течение осуществляется без разрушения структуры образца. При этом после снятия напряжения система восстанавливает свою первоначальную структуру. Во втором случае течение полимера происходит с разрушением структуры (механизм Ребиндера [22]). При этом в процессе течения исследуемого образца под действием внешней силы меняется его энтропия и остается неизменной величина энергии активации вязкого течения. Таким образом, процесс деформирования в ПСП подчиняется следующим закономерностям [23,24]: 1) течение деформируемого молекулярного полупроводника может носить ньютоновский или неньютоновский характер и зависеть от характера деформации, величины напряжения, временных характеристик внешнего воздействия; 2) механизм вязкого течения и высокоэластичной деформации носит энтропийный характер, который вызван наличием в молекулярной системе макроструктуры флуктуационной природы.

5. Выводы

1. Теоретически исследован процесс фотогенерации фототока в слоях слабо проводящих материалов с инжекционными контактами при допущении термоактивационной генерации носителей тока. Определены условия использования фототока в такой системе для анализа квантового выхода фотогенерации носителей заряда.

2. Зависимость плотности объемно генерированного фототока от напряжения электрического поля в пленках ПЭПК–C₆₀ согласуется с модифицированным законом Пула–Френкеля, что указывает на скачкообразный механизм транспорта носителей заряда во время его фотогенерации.

3. Модифицированная постоянная Пула–Френкеля зависит от концентрации C₆₀, что свидетельствует об изменении локальной диэлектрической проницаемости в окрестности центра фотогенерации при изменении концентрации C₆₀.

4. Температура плавления композитов ПЭПК–C₆₀ зависит от концентрации C₆₀ — при увеличении концентрации она возрастает, что свидетельствует об увеличении интенсивности межмолекулярного взаимодействия или об образовании жестких наноструктур с участием C₆₀.

5. Значение характеристической температуры с точностью 2–3% совпадает со значением температуры плавления композита ПЭПК–C₆₀, что указывает на зависимость эффектов фотогенерации носителей заряда и плавления от одинаковых процессов.

Список литературы

- [1] G. Dennler, N.S. Sariciftci, C.J. Brabec. *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*. V. I. Second Edition / Eds G. Hadziioannou, G.G. Hunray. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006).
- [2] Е.Л. Александрова. *ФТП* **38**, 10, 1153 (2004).
- [3] С.Г. Тиходеев, Н.А. Гипшиус. *УФН*, **179**, 9, 1003 (2009).
- [4] Г.Г. Влайков, М.Ю. Барабаш, М.А. Заболотный, Д.О. Гринько, Ю.М. Барабаш, Л.Ю. Куницкая. *Формирование наноструктур темплатным синтезом*. ТЦ НАНУ (2010) 232 с.
- [5] M. Pope, C.E. Swenberg. *Ann. Rev. Chem.* **35**, 613 (1984).
- [6] Э. Силиньш, М. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах*. Зинатне, Рига (1988) 329 с.
- [7] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, П.М. Комко. *Физика аморфных молекулярных полупроводников*. Лыбедь, Киев (1994). 176 с.
- [8] K. Falkowski, W. Stampor, P. Grygiel, W. Tomaszewicz. *Chem. Phys.* **392**, 1, 122 (2012).
- [9] Н.П. Кулиш, Ю.М. Барабаш, М.А. Заболотный, Д.А. Гринько, О.П. Дмитренко, Е.С. Кобус. *ФТТ* **50**, 7, 1321 (2008).
- [10] V. Gulbinas, D. Hertel, A. Yartsev, V. Sundström. *Phys. Rev.* **76**, 235 203 (2007).
- [11] В.А. Колесников, В.С. Саенко, А.П. Тютнев, Е.Д. Пожидаев. *Высокомолекуляр. соединения А* **48**, 1, 57 (2006).
- [12] Ch. Chong, W. Fan, G. Hongwei, Sh. Wei, W. Mingtao. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 1, 350 (2011).
- [13] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, М. (1989) 344 с.
- [14] Т.Г. Елизарова. *Математические модели и численные методы в динамике жидкости и газа*. Физ. фак. МГУ (2005). С. 224.
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Гидродинамика*. ИФМЛ, М. (1986) 736 с.
- [16] N.A. Davydenko, N.A. Derevjanko, A.A. Ischenko, G.P. Olkhoviyk, P.S. Smertenko, L.I. Fenenko. *Phys. Chem. Solid State* **2**, 4, 623 (2001).
- [17] Н.Г. Кувшинский, Н.Г. Находкин, М.А. Заболотный, В.М. Комко. *Укр. физ. журн.* **28**, 11, 1729 (1983).
- [18] Ю.М. Барабаш, М.С. Бородкина, И.А. Малахова, Н.А. Маршак. *Фундаментальные основы оптической памяти и среды*, № 15, 9 (1984).
- [19] Y.F. Budd. *J. Appl. Phys.* **36**, 5, 1613 (1965).
- [20] N.A. Davydenko, Yu.P. Get'manchuk, M.A. Zabolotnyi, T.G. Zabolotnaya, L.P. Linets, E.V. Mokrinskaya, V.A. Pavlov, S.L. Studzinskii, N.G. Chuprina. *High Energy Chem.* **40**, 6, 410 (2006).
- [21] Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин. *Оптическая голография*. Мир, М. (1973). 698 с.
- [22] П.А. Ребиндер. *Коллоид. журн.* **8**, 3, 157 (1946).
- [23] Дж. Берни, У. Олдер, А.У. Эдвард. *Обобщенная гидродинамика* // В кн.: *Физика за рубежом*. Под ред. И.А. Федосеевой. Сер. А. Мир, М. (1986). 52 с.
- [24] Г.М. Баргтнев, Ю.В. Зеленев. *Физика и механика полимеров*. Высш. шк. М. (1983). 392 с.