

Особенности фотопроводимости и спиновой конверсии электронно-дырочных пар допированных аморфных молекулярных полупроводников в области поглощения красителей

© Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко*

Киевский государственный университет им. Т. Шевченко,
252033 Киев, Украина

* Институт органической химии Академии наук Украины,
253094 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 1 июля 1998 г.)

Обнаружено увеличение фотопроводимости допированных пленок поли-*N*-эпоксипропилкарбазола в области поглощения катионного полиметинового красителя при замене аниона BF_4^- на Cl^- и I^- . При комнатной температуре исследовано влияние магнитного поля на фотолюминесценцию. Изучена зависимость фотопроводимости от напряженности электрического поля и длины волны света. Зависимость фотопроводимости от природы аниона объясняется изменением вероятности интеркомбинационной конверсии в ионных и электронно-дырочных парах.

Аморфные молекулярные полупроводники (АМП), обладающие фотопроводимостью в видимой области спектра, используются в качестве регистрирующих электрографических, голографических и электролюминесцирующих сред [1,2]. В связи с этим одним из основных требований, предъявляемых к АМП, является их высокая фотопроводимость. Ранее было показано [3,4], что в практически используемых АМП на основе поли-*N*-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), допированных ионными красителями, фотогенерация носителей зарядов состоит из двух стадий: фотогенерации электронно-дырочных пар (ЭДП) и диссоциации ЭДП на свободные носители тока, стимулируемой внешним электрическим полем и температурой. Однако экспериментально установлено, что эффективность фотогенерации ЭДП значительно зависит от выбора красителя (Dye^+An^-), состоящего, например, для катионного красителя из органического окрашенного (поглощающего свет) катиона Dye^+ и неорганического аниона An^- . До сих пор основное внимание уделялось выбору Dye^+ , инициирующего фотогенерацию ЭДП, а роль неокрашенного противоиона в этих процессах не учитывалась. В настоящей работе проведены исследования влияния An^- катионного полиметинового красителя на фотопроводимость пленок ПЭПК в области поглощения красителя.

1. Образцы и методика эксперимента

Для исследований использовали краситель 1, 3, 3, 1', 3', 3'-гексаметилиндокарбоцианин (НКС), с тремя различными An^- : BF_4^- , Cl^- , I^- . Структурные формулы ПЭПК и молекулы HIC^+An^- представлены на рис. 1, где Cz — карбазольный хромофор. Катион и анион красителя находятся в виде ионной пары, и их положение относительно друг друга определяется полярностью среды.

Образцы для исследований приготавливали либо в виде структур со свободной поверхностью: кварцевая подложка — ПЭПК + 0.5–5 mol.% HIC^+An^- , либо

в виде сэндвич-структур: кварцевая подложка — SnO_2 –ПЭПК + 0.5–5 mol.% HIC^+An^- –Al. Пленки АМП приготавливали путем полива на подложки растворов исходных компонент в дихлорэтаноле и высушивания в термощкафу при температуре +75°C. Алюминиевые электроды наносили на пленки АМП методом термического напыления в вакуумной камере. Толщина пленок АМП $L = 0.5$ – $1 \mu\text{m}$, а пленки Al — 300–350 Å.

Для достижения поставленной в работе цели определяли влияние типа An^- на спектры фотоабсорбции и фотолюминесценции пленок АМП; величину фототока в образцах сэндвич-структуры при их облучении светом из области поглощения красителя; соотношение концентраций синглетных (n_1) и триплетных (n_3) ЭДП.

Оптические спектры коэффициента поглощения (κ) и интенсивности фотолюминесценции (I_{PL}) пленок АМП измеряли на образцах со свободной поверхностью с помощью спектрально-вычислительного комплекса КСВИП–23.

Полность квазистационарного фототока (j_1) измеряли в режиме фотосопrotivления с помощью запоминающего осциллографа при облучении образцов сэндвич-

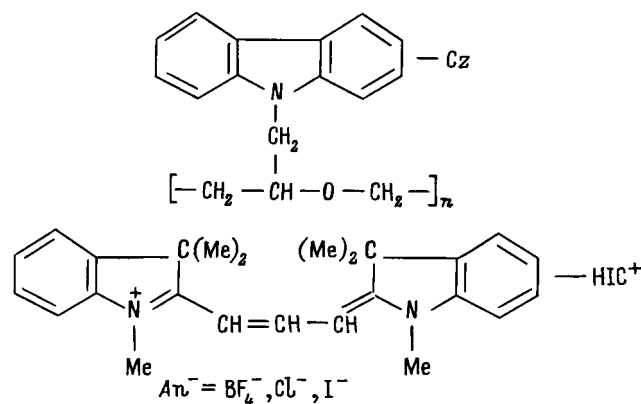


Рис. 1. Структурные формулы молекул ПЭПК и красителя HIC^+An^- .

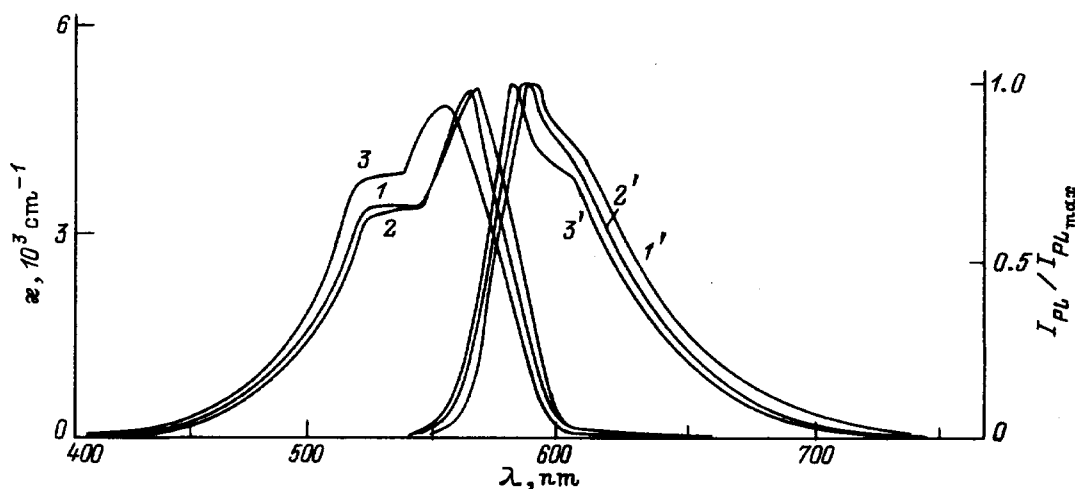


Рис. 2. Оптические спектры поглощения (1–3) и фотолуминесценции (1'–3') пленок ПЭПК+1 mol.% HIC^+An^- с анионом BF_4^- (1, 1'), Cl^- (2, 2'), I^- (3, 3').

структуры со стороны электрода SnO_2 монохроматическим светом с длиной волны $\lambda_1 = 511, 546, 578, 633 \text{ nm}$ из области поглощения HIC^+An^- . Источником света с λ_1 была лампа накаливания с интерференционными светофильтрами. Интенсивность (I_1) света с λ_1 изменяли нейтральными светофильтрами. Напряженность внешнего электрического поля изменяли в диапазоне $E = 4 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8 \text{ V/m}$.

Образцы со свободной поверхностью использовали также для измерений влияния внешнего магнитного поля на I_{PL} . Напряженность магнитного поля, создаваемого между рабочими полюсами электромагнита радиоспектрометра РЭ-1306, изменяли в диапазоне $H = 0 - 6 \text{ kOe}$. В этих измерениях использовали оптическую схему со световолоконными кабелями. Для анализа результатов рассчитывали величину отношения $\delta I_{PL} = \{I_{PL}(H) - I_{PL}(0)\} / I_{PL}(0)$, где $I_{PL}(H)$ и $I_{PL}(0)$ — интенсивность фотолуминесценции соответственно в поле и без поля.

Для определения соотношения n_1 и n_3 кроме методики измерений влияния магнитного поля на I_{PL} использовали предложенную в [5,6] методику определения изменения фотопроводимости АМП в области поглощения допантов при одновременной фотогенерации триплетных экситонов. Известно, что триплетные экситоны являются катализаторами $S-T$ -конверсии ЭДП [7,8]. Поэтому фотогенерация триплетных экситонов увеличивает фотопроводимость АМП, обусловленную диссоциацией синглетных ЭДП, и уменьшает фотопроводимость АМП, обусловленную диссоциацией триплетных экситонов. В настоящей работе так же, как в [5,6], для фотогенерации ЭДП образцы сэндвич-структуры облучали светом с λ_1 , а для фотогенерации экситонов — светом с длиной волны $\lambda_2 = 365 \pm 2 \text{ nm}$ (длина волны света λ_2 не попадает в область поглощения HIC и находится вблизи красной границы поглощения ПЭПК,

где происходит эффективная фотогенерация триплетных экситонов [9]). Интенсивность света с λ_2 изменяли светофильтрами в пределах $I_2 = 0.05 - 0.2 \text{ W/m}^2$. При облучении образца светом с λ_1 или λ_2 регистрировали квазистационарный фототок соответственно j_1 или j_2 . При облучении образца одновременно светом с λ_1 и λ_2 регистрировали квазистационарный фототок j_3 . Для анализа результатов рассчитывали величину отношения фототоков $\delta j = j_3 / (j_1 + j_2)$ и определяли зависимости $j_1, \delta j$ от E, λ_1, l_1 . Соотношение между n_1 и n_3 в фотогенерированных ЭДП так же, как в [5,6], оценивали по тому, на сколько δj отличается от единицы: если $\delta j > 1$ или $\delta j < 1$, то при фотогенерации больше образуется соответственно синглетных или триплетных ЭДП. Все измерения в настоящей работе выполнены при комнатной температуре.

2. Экспериментальные результаты

Электронные спектры поглощения АМП ПЭПК + HIC^+An^- в диапазоне длины волны света $\lambda > 400 \text{ nm}$ имеют узкую интенсивную полосу с колебательной структурой на коротковолновом краю спектра (рис. 2), характерную для полиметиновых красителей. С ростом концентрации красителя в ПЭПК поглощение в области колебательного максимума увеличивается сильнее, чем основного, а в спектрах фотолуминесценции наблюдается батохромный сдвиг спектра и уменьшение интенсивности. Эти особенности электронных спектров свидетельствуют о появлении H -агрегатов красителей, поглощающих свет в более коротковолновой области по сравнению с неассоциированными молекулами [10]. Замена An^- с BF_4^- на Cl^- и I^- приводит к гипсохромному сдвигу электронных спектров.

Во всех исследованных образцах сэндвич-структуры наблюдалась фотопроводимость при их облучении све-

том с λ_1 . Графики зависимости j_1 от E линейны в координатах $\lg j_1$ от $E^{1/2}$ (рис. 3), причем для всех образцов тангенс угла наклона этих графиков одинаков. Это позволяет представить зависимость j_1 от E аналитическим выражением $j_1(E) \sim \exp\{-(W_{0PH} - \beta E^{1/2})/k_B T_{eff}\}$, подобным характерному для АМП выражению зависимости фотопроводимости от E и T [3,11]. Здесь W_{0PH} — энергия активации фотогенерации при $E = 0$; k_B — постоянная Больцмана; T_{eff} рассчитывается из выражения $T_{eff}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$, где для АМП на основе ПЭПК $T_0 = 490 \pm 20$ К [3]. Из тангенса угла наклона прямых на рис. 3 находим, что коэффициент пропорциональности β равен $(4.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{m}^{1/2}$ и близок к соответствующим значениям β , измеренным в других АМП на основе ПЭПК, а также к теоретическому значению постоянной Пула–Френкеля.

В образцах с равными L при одинаковой интенсивности поглощаемого света с λ_1 величина j_1 увеличивается в несколько раз при переходе от образцов с анионом BF_4^- к образцам с Cl^- и I^- (рис. 3). Из измерений зависимости δj от E , λ_1 установлено, что δj уменьшается при возрастании E и при переходе от образцов с BF_4^- к Cl^- и I^- , но увеличивается с ростом λ_1 . Графики зависимости δj от λ_1 представлены на рис. 4.

Заметное влияние магнитного поля на I_{PL} в наших условиях эксперимента обнаружено только для $\lambda_1 = 633 \text{ nm}$, а для других значений λ_1 изменение I_{PL} в

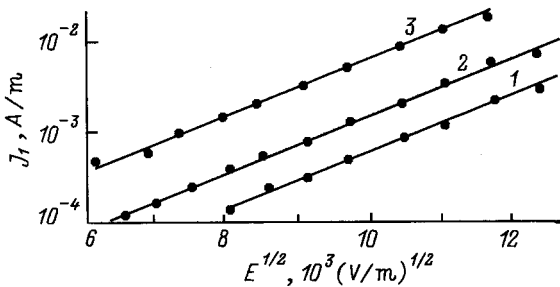


Рис. 3. Зависимость $\lg j_1$ от $E^{1/2}$ в образцах Al-ПЭПК + 1 mol.% $\text{HIC}^+\text{An}^- - \text{SnO}_2$ с анионом BF_4^- (1), Cl^- (2), I^- (3). $L = 1 \mu\text{m}$, $\lambda_1 = 546 \text{ nm}$, $I_1 = 12 \text{ W/m}^2$.

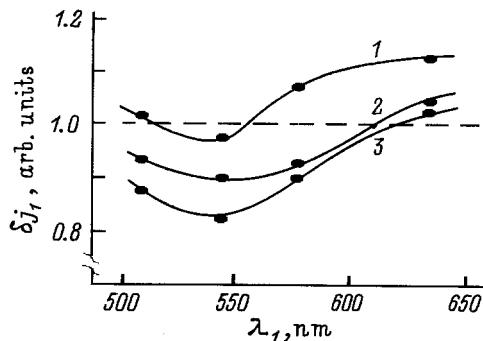


Рис. 4. Зависимость δj_1 от λ_1 в образцах Al-ПЭПК + 1 mol.% $\text{HIC}^+\text{An}^- - \text{SnO}_2$ с анионом BF_4^- (1), Cl^- (2), I^- (3). $L = 1 \mu\text{m}$, $I_2 = 0.1 \text{ W/m}^2$, $E = 1.2 \cdot 10^8 \text{ W/m}$.

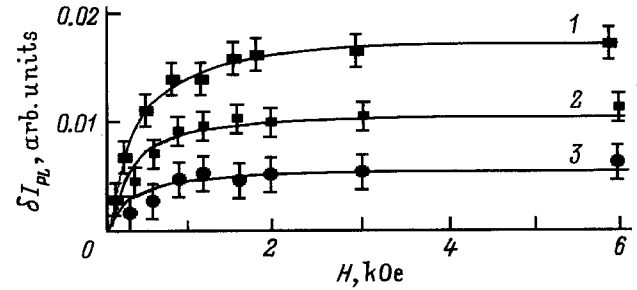


Рис. 5. Зависимость δI_{PL} от H для пленок ПЭПК + 1 mol.% HIC^+An^- с анионом BF_4^- (1), Cl^- (2), I^- (3). $\lambda_1 = 633 \text{ nm}$.

магнитном поле мы не смогли выделить на фоне шумов ФЭУ. На рис. 5 представлены графики зависимости δI_{PL} от H для $\lambda_1 = 633 \text{ nm}$. Из этого рисунка видно, что с ростом H до $H = 1 \text{ kOe}$ интенсивность фотолюминесценции пленок ПЭПК + HIC^+An^- увеличивается, а для $1 < H < 6 \text{ kOe}$ величина I_{PL} изменяется незначительно. Такие особенности влияния H на I_{PL} [12,13] указывают на то, что при облучении пленок светом с λ_1 некоторая часть I_{PL} определяется геминальной рекомбинацией зарядов синглетных ЭДП.

3. Обсуждение результатов

Увеличение фотопроводимости пленок ПЭПК + HIC^+An^- в результате замены An^- BF_4^- на Cl^- и I^- может быть вызвано несколькими возможными причинами. Обсудим наиболее существенные из них.

1) При замене An^- из указанного ряда увеличивается радиус локализации электрона (α_n) на анионе в молекуле красителя и при диссоциации ЭДП подвижный заряд дырки (радиус локализации дырки на карбазольном хроматоре (Cz) в ПЭПК $\alpha_p = 1.1 \text{ \AA}$ [3,14]) с большей вероятностью преодолевает кулоновское притяжение делокализованного электрона. Такой механизм влияния делокализации электрона на квантовый выход фотогенерации носителей заряда рассмотрен в работах [3,14,15], и он особенно проявляется в АМП, где центрами фотогенерации являются межмолекулярные комплексы с переносом заряда. Однако в рассматриваемом ряду An^- α_n должен быть больше для BF_4^- , чем для I^- , как следует из значений ван-дер-ваальсовых радиусов [16]. Поэтому энергия электростатического взаимодействия между An^- и Cz^+ должна увеличиваться в рассматриваемом ряду An^- , а, следовательно, вероятность диссоциации ЭДП должна была бы уменьшаться.

2) При замене An^- из указанного ряда уменьшается влияние ловушек для подвижных дырок. Действительно, во всех исследованных образцах при постоянном E величина j_1 уменьшается с ростом L и I_1 , что характерно для фотопроводимости АМП, контролируемой захватом носителей на ловушки. Такими ловушками могут быть агрегаты красителя, у которых энергия иониза-

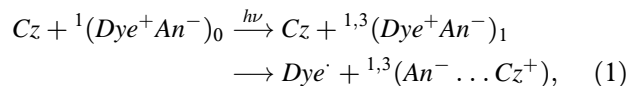
ции верхних занятых орбиталей может быть меньше энергии ионизации такой же орбитали карбазольного хромофора Cz. Однако из рис. 2 видно, что при замене $An^- BF_4^-$ на Cl^- и I^- увеличивается интенсивность коротковолновой полосы поглощения, характеризующей поглощение *H*-агрегатов. Данный факт указывает на то, что концентрация *H*-агрегатов больше в пленках АМП с I^- , чем с BF_4^- . Следовательно, концентрация ловушек для дырок должна быть больше в АМП с I^- , что не согласуется с нашими экспериментальными данными.

3) При замене An^- из указанного ряда увеличивается концентрация диссоциирующих ЭДП из-за увеличения скорости *S*–*T*-конверсии и перехода синглетных ЭДП в триплетные. На возможность такого механизма увеличения фотопроводимости указывают результаты измерений зависимостей δj и δI_{PL} от λ_1 , *H* для исследуемого ряда An^- (рис. 4, 5). Уменьшение δj при замене An^- , согласно [7,8], свидетельствует об увеличении доли диссоциирующих триплетов ЭДП, образованных в результате фотогенерации. Из рис. 4 также видно, что δj уменьшается с понижением λ_1 , а значит, с уменьшением λ_1 увеличивается доля триплетных ЭДП. Последнее согласуется с результатами проведенных ранее исследований влияния магнитного поля на фотопроводимость допированных АМП [3,17]: с увеличением энергии квантов света в области поглощения центров фотогенерации увеличивается вероятность фотогенерации триплетных ЭДП. Видимо, по этой же причине мы не смогли обнаружить влияния магнитного поля на I_{PL} для $\lambda_1 < 633$ nm и получили зависимости δI_{PL} только для $\lambda_1 = 633$ nm (рис. 5).

В малополярных средах, к числу которых относится ПЭПК, полиметиновые красители находятся в виде ионных пар и их ассоциатов [10]. Зависимость спектрально-люминесцентных характеристик красителей 1–3 в ПЭПК от природы аниона (рис. 1) свидетельствует о том, что названные пары являются преимущественно контактными. В таких парах даже неокрашенный противоион способен влиять на дезактивацию их возбужденных электронных состояний [18]. Исходя из эффекта внешнего "тяжелого" атома, увеличивающего спин-орбитальное взаимодействие в ряду галогенов от F к I, можно ожидать ее усиления при переходе от красителя 1 к 2 и 3. Это в свою очередь должно привести к увеличению скорости синглет-триплетной конверсии зарядовых пар и к увеличению концентрации долгоживущих триплетных ЭДП, диссоциация которых в электрическом поле и обуславливает рост фотопроводимости [3].

Таким образом, увеличение фотопроводимости исследованных АМП при замене $An^- BF_4^-$ на Cl^- и I^- в основном обусловлено возрастанием доли триплетных ЭДП из-за увеличения вероятности *S*–*T*-конверсии. Это позволяет уточнить физические представления процесса фотогенерации носителей зарядов в соответствии с двухстадийной моделью фотогенерации [1,3,4]. На первой стадии фотогенерации после поглощения молекулой красителя кванта света с энергией $h\nu$ образуется ЭДП,

в которой дырка локализована на карбазольном хромофоре ПЭПК Cz, а электрон — в молекуле красителя. Если краситель состоит из органического катиона Dye^+ и неорганического аниона An^- , то процесс фотогенерации ЭДП можно представить схемой



где указано, что ЭДП ${}^{1,3}(An^- \dots Cz^+)$ может находиться как в синглетном (*S*), так и в одном из трех триплетных спиновых состояний (T_0, T_-, T_+) [12,13].

На второй стадии фотогенерации заряды в ЭДП либо рекомбинируют в результате возвращения дырки в центр фотогенерации, либо разделяются посредством прыжков дырки по Cz. Обычно основное невозбужденное состояние ионной пары красителя ${}^1(Dye^+An^-)_0$ является синглетным и константа скорости рекомбинации синглетных ЭДП (k_1) больше константы скорости рекомбинации триплетных ЭДП (k_3). С ростом напряженности внешнего электрического поля *E* и температуры *T* скорость диссоциации ЭДП (k_η) увеличивается. Рекомбинация и диссоциация ЭДП являются конкурирующими процессами, и преобладание одного над другим зависит как от k_1, k_3, k_η , так и от скорости *S*–*T*-конверсии ЭДП (k_{ST}), поскольку зачастую выполняется неравенство $k_{ST} > k_1, k_\eta, k_3$. Например, для АМП на основе ПЭПК, где центрами фотогенерации являются межмолекулярные комплексы с переносом заряда или соединения с внутримолекулярным переносом заряда, $k_{ST} = 10^9 - 10^8$ s⁻¹, $k_1 = 10^8 - 10^7$ s⁻¹, $k_\eta = 10^7 - 10^5$ s⁻¹, $k_3 < 10^3$ s⁻¹ [3].

Из схемы фотогенерации (1) следует, что во внешнем электрическом поле подвижная дырка удаляется от электрона, локализованного на An^- . В нулевом магнитном поле магнитные взаимодействия [12,13] и немагнитные спин-обменные взаимодействия [19,20] электрона и дырки с радикалом Dye^+ индуцируют *S*–*T*-конверсию ЭДП. Поэтому ее скорость зависит от природы An^- . В случае фотогенерации ЭДП из синглетного возбужденного состояния красителя ${}^1(Dye^+An^-)_1$ увеличение k_{ST} при соответствующей замене An^- стимулирует увеличение концентрации триплетных ЭДП и увеличение концентрации свободных носителей заряда.

Список литературы

- [1] А.Н. Дьяконов. Химия фотографических материалов. М. (1989). 270 с.
- [2] D. Neher, M. Remmers, V. Cimrova. In: R.W. Munn. Electrical and Related Properties of Organic Solids. Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1997). P. 79–99.
- [3] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Лыбидь, Киев (1994). 176 с.
- [4] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky, V.G. Syromyatnikov, L.N. Fedorova. Adv. Mater. Opt. Electron. 7, 207 (1997).
- [5] Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский. ФТТ 39, 6, 1020 (1997).

- [6] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **7**, 255 (1997).
- [7] В.Л. Бердинский, А.Л. Бучаченко. *Кинетика и катализ* **37**, 5, 659 (1996).
- [8] A.L. Buchachenko, V.L. Berdinsky. *J. Phys. Chem.* **100**, 18 292 (1996).
- [9] А. Ундзенас, Ю. Гражулявичус, Я. Урбанавичене. *Литов. физ. сб.* **21**, 6, 106 (1981).
- [10] А.А. Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей.* Наук. думка, Киев (1994). 232 с.
- [11] M. Pope, С.Е. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals.* Clarendon Press, Oxford (1982). 725 p.
- [12] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях.* Наука, Новосибирск (1978). 296 с.
- [13] Е.Л. Франкевич. В кн.: *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Перенос, захват, спиновые эффекты / Под ред. Э.Л. Силиньша.* Рига (1992). 363 с.
- [14] N.G. Kuvshinsky, N.A. Davidenko, V.V. Reshetnjak, L.I. Savransky, V.L. Sheptun. *Chem. Phys. Lett.* **165**, 4, 323 (1990).
- [15] N.G. Kuvshinsky, N.A. Davidenko, V.V. Reshetnyak. *Mol. Phys.* **69**, 5, 933 (1990).
- [16] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика.* Мир, М. (1976). 541 с.
- [17] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. *J. Inf. Rec. Mat.* **22**, 149 (1994).
- [18] M.I. Demchuk, A.A. Ishchenko, V.P. Mikhailov, V.I. Avdeeva. *Chem. Phys. Lett.* **144**, 1, 99 (1988).
- [19] A.L. Buchachenko, V.L. Berdinsky, N.J. Turro. *Chem. Phys. Lett.* **242**, 1, 43 (1996).
- [20] А.Л. Бучаченко, В.Л. Бердинский. *Изв. РАН. Сер. хим.* **9**, 1646 (1995).