

Необычные температурные зависимости фотопроводимости и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных ионными красителями

© Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, А.К. Кадашук, Н.Г. Кувшинский, Н.И. Остапенко, Ю.А. Скрышевский

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

(Поступила в Редакцию 17 апреля 1998 г.
В окончательной редакции 22 июля 1998 г.)

Обнаружено неэкспоненциальное увеличение фотопроводимости с ростом температуры пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), допированных полиметиновыми красителями. Высказано предположение, что в этих пленках во время облучения образуются ловушки для неравновесных носителей заряда, которые разрушаются с ростом температуры. Такие ловушки проявляются в уширении высокотемпературного плеча кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) после предварительного облучения пленок ПЭПК, допированных полиметиновыми и ксантоновыми ионными красителями, видимым или УФ светом при температуре 250–320 К и в появлении нового узкого максимума ТСЛ вблизи температуры предоблучения. Эти особенности ТСЛ исчезают после длительного хранения пленок в темноте или их нагрева до более высоких температур.

Пленки фотопроводящих аморфных молекулярных полупроводников (АМП) используются в качестве оптических регистрирующих сред в электрографии и голографии [1], в элементах электролюминесцирующих дисплеев [2]. Сенсбилизация внутреннего фотоэффекта в таких АМП происходит путем введения специальных добавок, поглощающих видимый свет и являющихся центрами фотогенерации носителей заряда. В настоящее время наиболее хорошо изучены фотофизические свойства АМП на основе поли-N-винилкарбазола (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), допированных органическими акцепторами электронов (например, 2,4,7-тринитро-9-флуореноном — ТНФ) или соединениями с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ) [3,4]. В АМП с ТНФ центрами фотогенерации носителей заряда являются межмолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся между карбазольными ядрами и молекулами ТНФ, а в АМП с СВПЗ — молекулы СВПЗ. Механизм фотогенерации носителей заряда состоит из двух стадий. После поглощения в центре фотогенерации кванта света образуется кулоновски связанная электронно-дырочная пара (ЭДП), в которой дырка локализована на карбазольном ядре, а электрон — на молекуле ТНФ или СВПЗ. На второй стадии фотогенерации носители зарядов в ЭДП либо разделяются, либо рекомбинируют. Характерной особенностью обсуждаемых АМП является экспоненциальная зависимость квантового выхода фотогенерации η носителей тока от корня квадратного из напряженности внешнего электрического поля E и температуры T в диапазонах $E = 1 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8$ В/м, $T = 290 - 340$ К. Величину η экспериментально определяют из измерений сквозного квазистационарного фототока j при равномерной объемной фотогенерации носителей. В этом случае зависимость η от E и T можно представить аналитичес-

ким выражением

$$j \sim \eta \sim \exp \left\{ - \left(W_{\text{ОРН}} - \beta E^{1/2} \right) / kT_{\text{эф}} \right\}, \quad (1)$$

где $W_{\text{ОРН}}$ — энергия активации фотопроводимости; β — постоянная, близкая к постоянной Пула–Френкеля; $T_{\text{эф}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$; T_0 — температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших T графики зависимостей $\lg j(T^{-1})$, измеренные для разных E .

Зависимости (1) для АМП на основе ПЭПК с КПЗ и СВПЗ можно было считать универсальными, так как они не изменяются даже при наличии ловушек для носителей зарядов, образующихся при введении допантов. Например, в [5] показано, что введение молекул СВПЗ в ПЭПК приводит к уширению энергетического спектра локализованных состояний, которые захватывают фотогенерированные носители заряда. При этом наблюдается смещение температурных спектров термостимулированной рекомбинационной люминесценции (ТСЛ) АМП в область больших T и уменьшаются j и квантовый выход фотогенерации носителей заряда, но не изменяется функциональная зависимость $j(E, T)$ вида (1).

С практической точки зрения более эффективными фотосенсибилизаторами внутреннего фотоэффекта в АМП могут быть ионные красители, так как они обладают высоким коэффициентом поглощения из-за большой степени переноса заряда в основном и в возбужденном состояниях и успешно используются как фотосенсибилизаторы окислительно-восстановительных реакций с участием электронов [6]. К таким красителям относятся и полиметиновые, для которых достаточно хорошо изучены их фотофизические свойства [7]. Однако наличие стабильных ионов в составе красителей может вносить существенные изменения в локальные электрические поля в объеме АМП и быть причиной появления новых

электронных состояний. Об этом свидетельствуют необычные температурные зависимости фотопроводимости и ТСЛ пленок АМП на основе карбазолсодержащих полимеров, допированных ионными красителями, исследование которых является целью настоящей работы.

1. Образцы и методика эксперимента

Для исследований использовали катионный полиметиновый краситель 1,3,3,1',3',3'-гексаметилиндокарбоцианин (НКС), ксантеновый краситель Родамин 6Ж (R6G), соединение с внутримолекулярным переносом заряда 9-(4-метоксифенил метилен)-2,5,7-тринитрофлуорен-4-карбоновая кислота (СВПЗ1), ТНФ. Концентрацию допантов в ПЭПК изменяли в диапазоне 0–15 mol%. Структурные формулы молекул ПЭПК и НКС представлены на вставке к рис. 1. Образцы для исследований приготавливали либо в виде структур со свободной поверхностью (кварцевая подложка-пленка АМП), либо в виде сэндвич-структур (кварцевая подложка-SnO₂-пленка АМП-Al). Пленки АМП приготавливали разливанием на подложки растворов исходных компонент в дихлорэтаноле и высушиванием в термощкафу при температуре +75°C. Толщина пленок АМП в образцах сэндвич-структуры была 1–2 μm. Алюминиевые электроны наносили на пленки АМП методом термического напыления в вакуумной камере.

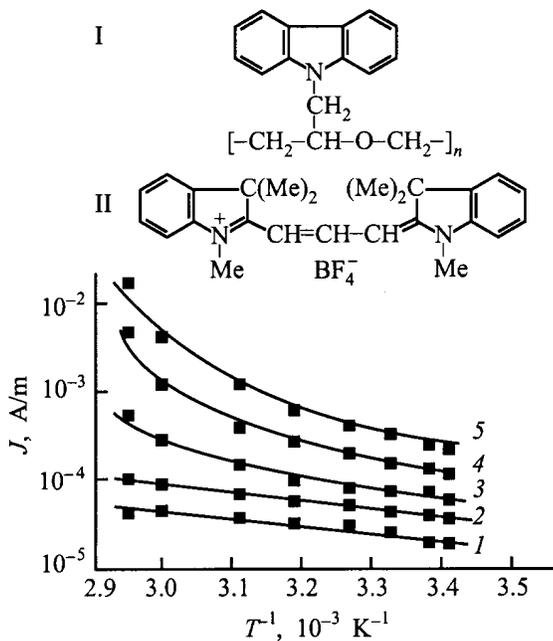


Рис. 1. Зависимость $j(T)$ в образце Al-ПЭПК + 0.5 mol% НКС-SnO₂ при облучении светом с длиной волны $\lambda = 540$ nm интенсивностью 1.5 W/m^2 для напряженности внешнего электрического поля $E = 1.8 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (кривая 1), $2.7 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (2), $4.5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (3), $6.4 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (4), $8.2 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (5). Толщина пленки АМП 1.1 μm. На вставке представлены структурные формулы молекул ПЭПК (I) и НКС (II).

Величину j измеряли в образцах сэндвич-структуры в режиме фотоспротивления при положительной полярности электрического напряжения на Al электроде с помощью запоминающего осциллографа при их облучении со стороны электрода SnO₂ монохроматическим светом с длиной волны $\lambda > 500$ nm в области поглощения центров фотогенерации и за пределами поглощения ПЭПК. Напряженность электрического поля и температуру в этих экспериментах изменяли в пределах $E = 2 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8 \text{ V/m}$, $T = 290 - 345 \text{ K}$. ТСЛ измеряли с помощью автоматизированной установки, в которой интегральная интенсивность I_{TL} регистрировалась ФЭУ, работающим в режиме счета фотонов и расположенным в непосредственной близости от окна криостата. Температуру исследуемого образца изменяли в диапазоне 4.2–330 K по линейному закону со скоростью 0.1 K/s. Для измерений зависимости $I_{\text{TL}}(T)$ охлажденный образец в криостате облучали светом либо с длиной волны $\lambda = 365$ nm (в области поглощения ПЭПК), либо с $\lambda > 500$ nm, выдерживали образец в темноте до затухания изотермической рекомбинационной люминесценции и включали линейный нагрев образца. Длительность облучения составляла 60 s и соответствовала насыщению I_{TL} от дозы облучения. В качестве источника света использовалась ртутная лампа ДРШ-500М с набором светофильтров.

2. Результаты

Во всех исследованных образцах сэндвич-структуры наблюдалась фотопроводимость допированных АМП при их облучении светом в области поглощения центров фотогенерации. В образцах с пленками ПЭПК:ТНФ и ПЭПК:СВПЗ1 зависимости $j(E, T)$ можно представить аналитическим выражением (1), где $\beta = (4.2 \pm 0.1) 10^{-5} \text{ eV} \cdot (\text{V/m})^{-1/2}$ и $T_0 = 490 \pm 15 \text{ K}$, что хорошо коррелирует с известными литературными данными [3,4,8,9]. В образцах с пленками ПЭПК:НКС зависимость $j(E, T)$ существенно отличается от (1). На рис. 1 представлены графики зависимости $j(T)$ в координатах $\lg j$ от T^{-1} , измеренные для разных E . Для $E > 3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ эти графики существенно нелинейны и с ростом T зависимость $j(E)$ усиливается. На рис. 2 представлены графики зависимости $j(E)$ в координатах $\lg j$ от $E^{1/2}$, измеренные для разных T . Эти графики хотя и можно аппроксимировать прямыми линиями, но тангенс угла наклона этих прямых увеличивается с ростом T . На рис. 3 кривой 1 представлен график зависимости $\beta(T)$, где β рассчитывали как величину $(\Delta \lg j / \Delta E^{1/2}) \cdot kT$ по результатам измерений тангенса угла наклона соответствующего графика зависимости $\lg j(E^{1/2})$ на рис. 2. Кривой 2 на рис. 3 представлен график зависимости $\beta(T)$, рассчитанный таким же способом, но по данным измерений зависимости $j(E, T)$ в образцах с пленками ПЭПК:ТНФ. Кривой 3 на рис. 3 представлен график зависимости $\beta(T)$, рассчитанный как $(\Delta \lg j / \Delta E^{1/2}) \cdot kT_{\text{eff}}$, от T в образцах ПЭПК:ТНФ.

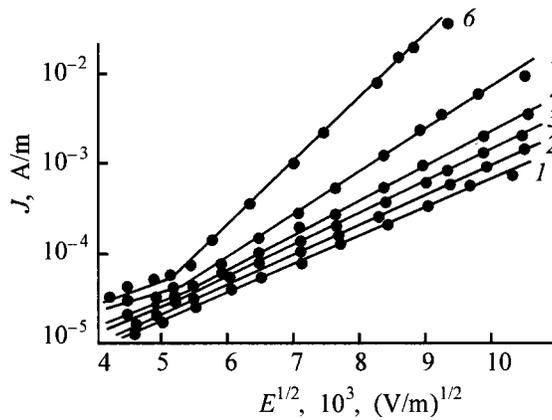


Рис. 2. Зависимость $j(E)$ в образце Al-ПЭПК + 0.5 mol% NiS-SnO₂ при облучении светом с длиной волны $\lambda = 540$ nm интенсивностью 1.5 W/m^2 для температуры 295 K (кривая 1), 305 K (2), 313 K (3), 323 K (4), 330 K (5), 337 K (6). Толщина пленки АМП 1.1 μm .

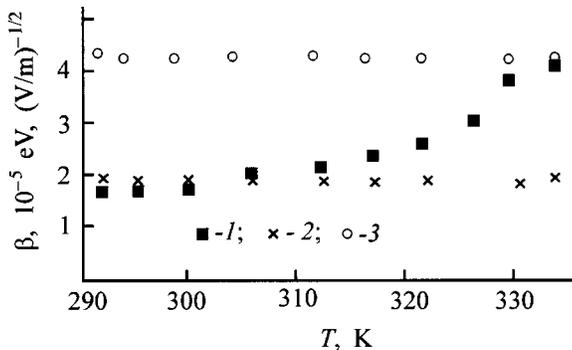


Рис. 3. Зависимость $\beta(T)$ в образце Al-ПЭПК + 0.5 mol% NiS-SnO₂ (кривая 1) Al-ПЭПК + 1 mol% THF-SnO₂ (2, 3) при их облучении светом с длиной волны $\lambda = 540$ nm.

На рис. 4 представлены кривые ТСЛ после облучения образцов при температуре $T = 5$ K. Кривые 1–4 получены на образцах, которые более двух суток были выдержаны в темноте при комнатной температуре. Кривые 1'–4' получены на образцах, которые перед охлаждением были облучены светом с $\lambda = 365$ nm в течение 60 s при температуре $T_{\text{irr}} = 300$ K. Видно, что ТСЛ пленок ПЭПК и ПЭПК:ТНФ мало чувствительны к облучению при комнатной температуре. После облучения УФ светом при комнатной температуре в ТСЛ пленок ПЭПК:СВПЗ1, ПЭПК:NiS появляется высокотемпературное плечо ТСТ в интервале температур 200–300 K.

Если образец ПЭПК:NiS облучить светом с $\lambda = 365$ nm или $\lambda > 500$ nm при температуре $T_{\text{irr}} = 290$ K и быстро его охладить до температуры $T = 5$ K (скорость охлаждения 5–10 K/s), а затем облучить образец светом для возбуждения ТСЛ, то на кривой ТСЛ появляется дополнительная узкая полоса с максимумом при температуре $T_{\text{max}2} = T_{\text{irr}} \mp 7$ K. Эта новая полоса ТСЛ появляется для $250 < T_{\text{irr}} < 320$ K,

интенсивность максимума ТСЛ при $T_{\text{max}2}$ возрастает с понижением T_{irr} и достигает наибольшей величины для $T_{\text{irr}} = 250$ K, а равенство $T_{\text{max}2} = T_{\text{irr}} \mp 7$ K не зависит от длины волны света и температуры возбуждения ТСЛ (рис. 5).

Особенность ТСЛ образцов ПЭПК:NiS еще и в том, что в диапазоне температур 250–320 K можно получить не один дополнительный максимум ТСЛ вблизи температуры T_{irr} , а два или даже три новых максимума вблизи температур, при которых было произведено дополнительное облучение образца в процессе его охлаждения до температуры возбуждения ТСЛ (вставка на рис. 5).

На рис. 6 представлены кривые ТСЛ образцов ПЭПК:NiS с различной концентрацией NiS, облученных при температуре $T_{\text{irr}} = 290$ K перед охлаждением до возбуждения ТСЛ. Особенностью этих кривых ТСЛ является то, что с ростом концентрации красителя интенсивность максимума ТСЛ при $T_{\text{max}2}$ уменьшается более быстро, чем интенсивность максимума ТСЛ при $T_{\text{max}1}$.

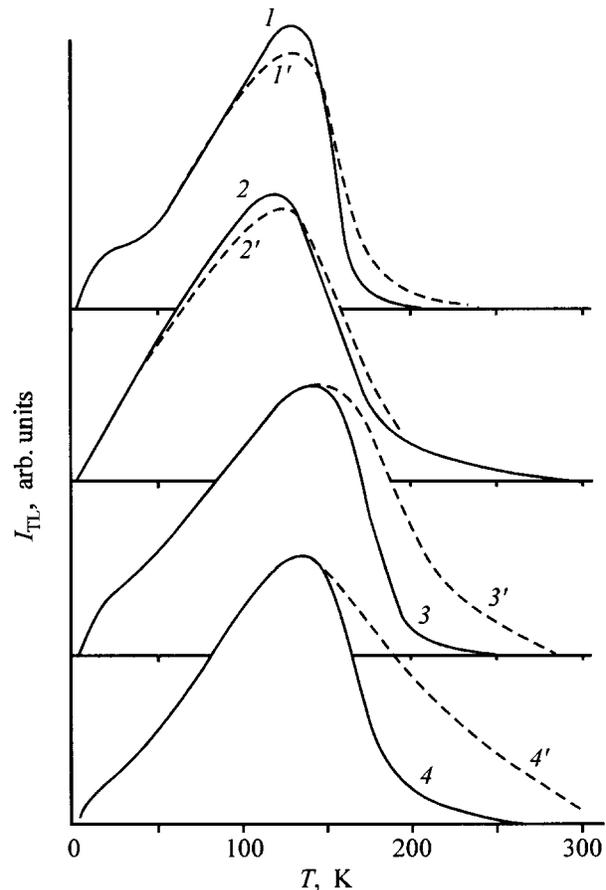


Рис. 4. Кривые ТСЛ образцов ПЭПК (1, 1'), ПЭПК + 0.1 mol% THF (2, 2'), ПЭПК + 0.1 mol% СВПЗ1 (3, 3'), ПЭПК + 0.5 mol% NiS (кривые 4, 4') при возбуждении ТСЛ светом с длиной волны $\lambda = 365$ nm в течение 60 s при температуре $T = 5$ K. Для получения кривых 1'–4' образцы перед охлаждением при температуре $T_{\text{irr}} = 300$ K облучали светом с $\lambda = 365$ nm в течение 60 s.

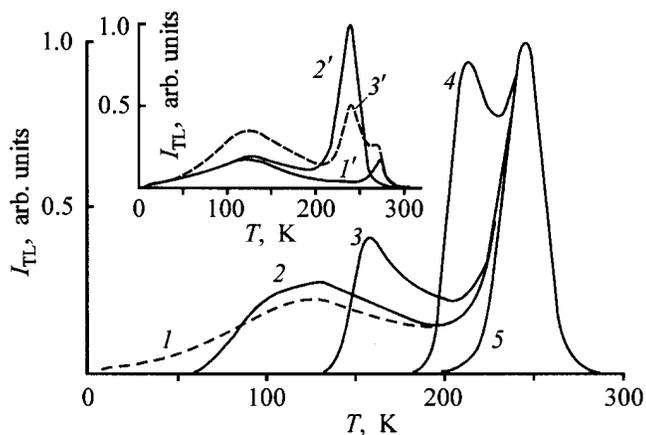


Рис. 5. Кривые ТСЛ образца ПЭПК + 0.1 mol% НИС для возбуждения ТСЛ светом с длиной волны $\lambda = 546$ nm при температуре 5 К (кривая 1), 50 К (2), 150 К (3), 200 К (4), 250 К (5) после его предоблучения светом с $\lambda = 365$ nm в течение 60 с при температуре $T_{\text{ит}} = 250$ К. На вставке: кривые ТСЛ этого же образца для возбуждения ТСЛ светом с $\lambda = 546$ nm при $T = 5$ К после его предоблучения светом с $\lambda = 365$ nm в течение 60 с при температуре $T_{\text{ит}} = 280$ К (1'), 250 К (2'), 280 К и 250 К (3').

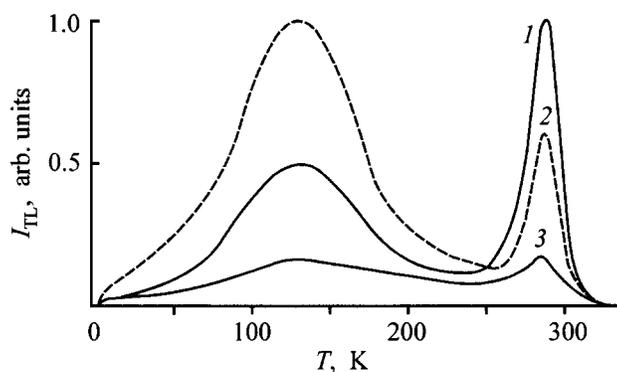


Рис. 6. Кривые ТСЛ образцов ПЭПК:НИС с концентрацией НИС в ПЭПК 0.1 mol% (кривая 1), 0.5 mol% (2), 5 mol% (3) при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 546$ nm и температуре 5 К.

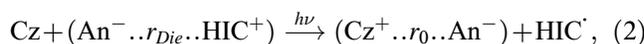
Аналогичные особенности ТСЛ обнаружены в АМП на основе ПЭПК, допированных НИС с различными анионами (BF_4^- , Cl^-), R6G, а также в образце ПЭПК + 0.1 mol% СВПЗ1 (рис. 7). Методом фракционного нагрева при измерении $I_{\text{ТЛ}}$ в этих образцах была определена энергия активации термического высвобождения носителей из ловушек $W_{\text{ТЛ}}$ для всего исследуемого диапазона температуры. Установлено, что независимо от предварительного облучения при больших температурах величина $W_{\text{ТЛ}}$ линейно зависит от T и эта зависимость не изменяется вблизи температуры $T_{\text{ит}}$. Вблизи $T_{\text{ит}} = 250$ К $W_{\text{ТЛ}} = 0.82 \pm 0.01$ eV, и это значение близко к значению энергии активации β -релаксации ПЭПК, измеренной ранее независимым методом [10].

3. Обсуждение результатов

Для анализа необычных зависимостей $j(T, E)$ в ПЭПК:НИС и их отклонения от аналитического представления выражением (1) можно сделать несколько предположений.

1) Так как в модели фотогенерации носителей заряда (1), которой пользуются [3,4] для объяснения зависимости η и j от E и T , коэффициент $\beta = (q^3/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$, где q — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость образца, то увеличение β с ростом температуры (рис. 3) может быть связано с уменьшением ϵ . Из результатов на рис. 3 следует, что в этом случае при увеличении температуры от 295 К до 330 К величина ϵ должна уменьшиться в 3 раза и приблизиться к $\epsilon = 1$. Однако известно, что введение полярных добавок в АМП, которыми являются ионные красители, может приводить к увеличению ϵ . Кроме того, нами экспериментально установлено, что в этом диапазоне температур изменения коэффициента преломления пленок ПЭПК:НИС не превышают 2% и нет оснований для учета изменения ϵ .

2) В модели фотогенерации носителей заряда [3,4] энергия активации фотогенерации $W_{\text{ОРН}}$ в (1) имеет смысл энергии кулоновского взаимодействия между зарядами с начальным расстоянием r_0 в фотогенерированных ЭДП. Тогда отклонение от линейности графиков зависимости $j(T)$ в координатах $\lg j$ от T^{-1} (рис. 1) можно было бы объяснить уменьшением $W_{\text{ОРН}}$ с ростом T по причине увеличения r_0 . Действительно, фотогенерация ЭДП в пленках ПЭПК:НИС происходит по схеме



где Cz — карбазольное ядро ПЭПК вблизи центра фотогенерации, состоящего из фотоактивного катиона красителя НИС^+ и удаленного от него на расстояние r_{Die} аниона An^- ; $h\nu$ — энергия кванта света, поглощаемого НИС^+ ; НИС^{\cdot} — электронейтральный радикал катиона красителя, образующийся после перехода положительного заряда

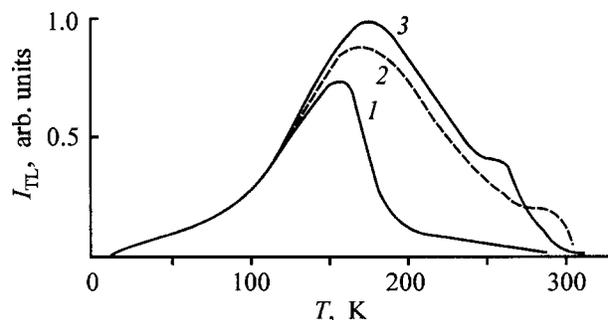


Рис. 7. Кривые ТСЛ образца ПЭПК + 0.1 mol% СВПЗ1 после возбуждения ТСЛ светом с $\lambda > 500$ nm при температуре $T = 5$ К, выдержанного более двух суток в темноте (кривая 1), предварительно облученного светом с длиной волны $\lambda > 500$ nm при температуре $T_{\text{ит}} = 290$ К (2), 250 К (3) и быстро охлажденного (со скоростью 5–10 К/с) до $T = 5$ К.

с NiS^+ на Cz ; $(\text{Cz}^+ \dots r_0 \dots \text{An}^-)$ — ЭДП, образованная катион-радикалом карбазольного ядра ПЭПК с анионом красителя. Тогда можно было бы предположить, что увеличение r_0 с ростом температуры превосходит из-за увеличения молекулярной диффузии An^- . Однако в этом случае после нагрева и охлаждения АМП должны были бы измениться расстояния r_{Die} и r_0 по сравнению с теми, которые были до нагрева, и повторные измерения зависимостей $j(T, E)$ должны были бы указать на возрастание j после нагрева, измерения j при больших T и последующего охлаждения. В наших экспериментах такие эффекты не обнаружены и значения j не зависят от предварительного нагрева и охлаждения образцов в электрическом поле и без поля.

3) Уменьшение $W_{\text{орн}}$ с ростом температуры могло бы быть связано и с увеличением r_0 из-за изменения условий обмена энергии удаляющейся из центра фотогенерации дырки с окружающей средой. Из схемы (2) следует, что при фотогенерации горячая дырка в основном взаимодействует с карбазольными ядрами ПЭПК. Такой же процесс предполагается и при фотогенерации дырок в ПЭПК с ТНФ или с СВПЗ1. Однако в ПЭПК с ТНФ или СВПЗ1 зависимость (1) выполняется.

4) Можно предположить, что в соотношении (1) величина параметра T_0 увеличивается с ростом температуры. Однако параметр T_0 в модели фотогенерации носителей зарядов в АМП [4] отражает особенности транспорта подвижного носителя заряда по локализованным состояниям при диссоциации ЭДП. При малых концентрациях допанта в ПЭПК диссоциация фотогенерированных ЭДП происходит в результате переходов дырок между карбазольными ядрами ПЭПК, а электроны на стадии диссоциации можно рассматривать квазинеподвижными. Поэтому величина параметра T_0 слабо зависит от типа центра фотогенерации [4] и нет видимых причин ее изменения в ПЭПК с ионными красителями.

5) Необычное увеличение j с ростом T (рис. 1) можно было бы объяснить увеличением квантового выхода фотогенерации электронно-дырочных пар с ростом T . Однако зависимость начальной концентрации ЭДП от температуры не должна влиять на зависимость j от E (рис. 2) и β от T (рис. 3), что не согласуется с нашими результатами.

Можно предположить, что отклонение зависимости $j(T, E)$ от аналитического представления (1) происходит из-за уменьшения влияния заряженных ловушек на стадии диссоциации ЭДП. Действительно, в АМП с ионными красителями есть достаточно много стабильных ионов, способных создавать новые по сравнению с недопированным ПЭПК локальные энергетические уровни, освобождение из которых должно облегчаться внешним электрическим полем. Предположение о новых заряженных ловушках в ПЭПК: NiS подтверждается результатами исследований ТСЛ.

Обратимся к рис. 4. Увеличение интенсивности высокотемпературного плеча ТСЛ пленок ПЭПК: NiS после их облучения при комнатной температуре и сохранение этого высокотемпературного плеча ТСЛ после

неоднократных процедур возбуждения ТСЛ при низких температурах и нагрева до комнатных температур свидетельствуют о том, что после облучения светом при комнатной температуре в пленках ПЭПК с красителем увеличивается концентрация более глубоких уровней захвата носителей заряда. Эти уровни захвата могут быть заселены фотогенерированными зарядами как при высоких, так и при низких температурах. Освобождение носителей заряда из этих уровней имеет активационный характер. Можно предположить, что эти новые локализованные состояния находятся вблизи ранее фотогенерированных при комнатной температуре электронов. Иными словами, если в ПЭПК есть долгоживущие электроны (например, анионы катионных красителей, электроны долгоживущих ЭДП в пленках ПЭПК с СВНЗ), то после фотогенерации носителей заряда происходит автолокализация фотогенерированных электронов, которые формируют центры захвата. Предположение о таком влиянии локализованных электронов основано на том, что увеличение интенсивности высокотемпературного плеча ТСЛ не наблюдается в ПЭПК без добавок, например в ПЭПК: ТНФ. В этих АМП в результате облучения при комнатной температуре не удается накопить большое количество захваченных зарядов из-за малых времен жизни ЭДП. Но обсуждаемое увеличение интенсивности высокотемпературного плеча ТСЛ есть в ПЭПК: СВПЗ1 (кривые 3, 3' на рис. 4), где после облучения при комнатной температуре образуются ЭДП, времена жизни которых могут достигать нескольких часов [11–13].

С увеличением температуры происходит освобождение захваченных носителей из заряженных ловушек, а также уменьшается концентрация таких ловушек из-за возрастания подвижности локализованного заряда и уменьшения концентрации захваченных электронов. Последнее подтверждается тем, что после регистрации ТСЛ (кривая 4' на рис. 4) можно вновь получить исходную кривую ТСЛ (кривая 4 на рис. 4), если образец несколько суток выдержать в темноте при комнатной температуре или нагреть до температуры, близкой к температуре стеклования.

Однако заряженные ловушки, возникающие после фотогенерации и автолокализации электронов, — не единственный тип ловушек, которые образуются при облучении ПЭПК с ионными красителями и концентрация которых уменьшается с ростом температуры. Обратимся к рис. 5. Если при температуре $250 < T < 320$ К облучить образец светом, вызывающим фотогенерацию носителей заряда, то некоторая часть из числа этих зарядов будет захвачена на длительное время и освободится только при той же температуре, при которой было проведено облучение. Об этом свидетельствует тот экспериментальный факт, что после облучения образца при температуре из указанного диапазона и его выдерживания в темноте при этой же температуре в течение нескольких десятков минут или даже часов, а затем охладив образец и включив нагрев, на кривых ТСЛ появляется узкий максимум вблизи той температуры, при которой было проведено

облучение (например, кривая 5 на рис. 5). Причем облучение вблизи температуры $T_{\max 2}$ не приводит к образованию пустых мест захвата для вновь фотогенерированных носителей заряда и "память" на такое облучение исчезает после нагрева образца до температуры $T > T_{\text{ит}}$. Вывод о том, что при таком облучении происходит только накопление зарядов на ловушках, но не образуются новые незаполненные ловушки, основан на том, что интенсивность рекомбинационной люминесценции вблизи температуры $T_{\text{ит}}$ на кривых ТСЛ не зависит от того, было или не было проведено облучение образца светом после его охлаждения до более низких температур (можно сравнить кривую 5 и кривые 1–4 на рис. 5, где видно, что величина I_{TL} при температуре $T = 250$ К одинакова для всех кривых). Важно отметить, что захват фотогенерированных носителей происходит вблизи мономеров красителя, а не возле агрегатов молекул красителя, так как концентрационное тушение интенсивности ТСЛ наступает раньше вблизи температуры $T_{\max 2}$, чем вблизи температуры $T_{\max 1}$ (рис. 6).

Освобождение захваченных носителей из таких фотоиндуцированных ловушек не связано с преодолением потенциального барьера, созданного разностью потенциалов ионизации центра рекомбинации и карбазольного ядра ПЭПК, на котором находится дырка. Последнее следует из результатов измерения ТСЛ в ПЭПК + 0.1 mol% СВНЗ1 (рис. 7), где энергия активации ТСЛ вблизи температуры $T_{\max 2}$ составляет 0.82 ± 0.01 eV, а разница потенциалов ионизации СВНЗ1 и карбазольных ядер ПЭПК по данным работы [11] — 0.38 ± 0.01 eV.

Таким образом, в ПЭПК:НПС после облучения светом появляется два типа ловушек фотогенерированных носителей заряда. Характерными для фотоиндуцированных ловушек первого типа являются следующие черты.

1) В ПЭПК эти ловушки возникают при наличии стабильных локализованных ионов (например, An^-) и проявляются в уширении высокотемпературного плеча ТСЛ после предварительного облучения образцов при высоких температурах (близких к комнатной) и последующего возбуждения ТСЛ при низких температурах.

2) Автолокализованные электронные состояния, подобные заряженным ловушкам, появляются после фотогенерации электронов при высоких температурах и захвата этих электронов.

3) Время жизни этих автолокализованных электронных состояний равно времени жизни захваченных электронов и уменьшается с ростом температуры. Для увеличения концентрации автолокализованных электронных состояний образец должен быть повторно облучен при высоких температурах.

Характерными для фотоиндуцированных ловушек второго типа, возникающих в ПЭПК с ионными красителями, являются следующие черты.

1) Эти ловушки возникают при наличии стабильных локализованных ионов (An^-) мономеров красителя и не обнаружены в ПЭПК с другими добавками (СВПЗ, ТНФ), которые не содержат таких ионов.

2) Эти ловушки появляются в процессе фотогенерации носителей заряда и существуют только в заполненном состоянии. Второй тип ловушек мы назвали фотоиндуцированными заряженным конформером и считаем, что он образуется в результате доворота карбазольных ядер ПЭПК, входящих в состав преддимерных состояний вблизи стабильного иона (например, вблизи An^-), при фотогенерации на эти карбазольные ядра дырки из центра фотогенерации (при переходе дырки с HIC^+ на Cz).

3) Образование этой ловушки, захват носителя заряда на ловушку, разрушение ловушки и освобождение носителя заряда происходят при одной и той же температуре, а энергия активации этих процессов близка к энергии активации β -релаксации. При одной и той же температуре скорость разрушения этой ловушки гораздо меньше скорости ее создания, что обусловлено тем, что в ПЭПК уже есть преддимерные состояния, которые переходят в димерные состояния при разных температурах (есть дисперсия энергии образования димеров карбазольных ядер). Димерные состояния являются ловушками для дырок. Фотогенерированные дырки могут попасть в преддимерные состояния, расположенные вблизи An^- , и в электростатическом поле An^- могут способствовать переходу преддимерных состояний в димерные посредством доворота карбазольных ядер (β -релаксация). Таким образом, появится заполненная димерная ловушка для дырок, а дефицит энергии для ее образования при данной температуре восполнен поляризацией среды локализованной дыркой и электростатическим взаимодействием этой дырки с An^- . Если температура увеличится, то дырка покинет эту ловушку, но при этом произойдет распад димера посредством разворота карбазольных ядер и из димерного состояния вновь образуется преддимерное, но уже пустое. Однако из-за существования дисперсии энергии димерных состояний при этих более высоких температурах в ПЭПК имеются другие преддимерные состояния, которые так же могут перейти в заполненные димерные ловушечные состояния при попадании в них фотогенерированных дырок. Поэтому каждой температуре соответствуют свои фотоиндуцированные заряженные конформеры, проявляющиеся в появлении высокотемпературных узких максимумов ТСЛ вблизи температур облучения (вставка на рис. 5).

4) В ТСЛ такие ловушки проявляются в появлении нового узкого максимума ТСЛ вблизи температуры облучения образца светом, а амплитуда и положение на шкале температур этого максимума не зависят от последующего возбуждения ТСЛ.

Таким образом, необычные зависимости $j(T, E)$ и ТСЛ в ПЭПК с ионными красителями можно объяснить влиянием фотоиндуцированных ловушек двух типов, разрушающихся с ростом температуры. Эти ловушки свойственны АМП, имеющим в своем составе стабильные ионы.

Список литературы

- [1] R.M. Schaffert. *Electrophotography*. Wiley, N.Y. (1981). 420 p.
- [2] D. Neher, M. Remmers, V. Cimrova. In: *Electrical and Related Properties of Organic Solids* / Ed. R.W. Munn et al. Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1997). P. 79–99.
- [3] M. Pope, C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals*. Clarendon Press, Oxford (1982). 725 p.
- [4] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. *Физика аморфных молекулярных полупроводников*. Лыбидь, Киев (1994). 176 с.
- [5] N.A. Davidenko, A.K. Kadashchuk, N.G. Kuvshinsky, N.I. Ostapenko, N.V. Lukashenko. *J. Inf. Rec. Mats.* **24**, 327 (1996).
- [6] А.Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей*. Наука, Л. (1967). 616 с.
- [7] А.А. Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*. Наукова думка, Киев (1994). 232 с.
- [8] P.J. Melz. *J. Chem. Phys.* **5**, 4, 1694 (1972).
- [9] A. Halperin, A.A. Braner, A. Ben-Zvi, N. Kristianpoller. *Phys. Rev.* **117**, 2, 416 (1960).
- [10] J.M. Pochan, D.F. Hinman, R. Nash. *J. Appl. Phys.* **46**, 10, 4115 (1975).
- [11] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. *J. Inf. Rec. Mats.* **21**, 185 (1993).
- [12] А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко, Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский, Н.В. Лукашенко. *ФТТ.* **39**, 7, 1183 (1997).
- [13] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. *J. Inf. Rec. Mats.* **22**, 37 (1994).