

Влияние агрегации скварилиевого красителя на фотогенерацию зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках на основе поли-*N*-эпоксипропилкарбазола

© Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко*

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

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

E-mail: daviden@ukrpack.net

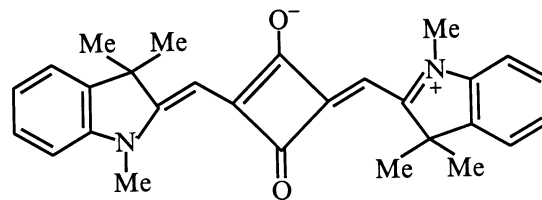
(Поступила в Редакцию 30 ноября 1999 г.)

Исследованы особенности фотопроводимости, фотоабсорбции и фотолюминесценции пленок поли-*N*-эпоксипропилкарбазола, допированных внутрионным красителем. Для объяснения аномальных температурных зависимостей фотопроводимости пленок в области поглощения красителя исследовано влияние концентрации красителя, температуры и внешнего электрического поля на освобождение захваченных зарядов из ловушек, появившихся в пленках после их допирования красителем. Сделан вывод, что увеличение концентрации красителя приводит к усилению его агрегации, увеличению фотогенерации триплетных электронно-дырочных пар, сужению пространственного распределения ловушек для дырок вблизи красителя. Захваченные заряды дырок в таких ловушках связаны кулоновским взаимодействием с отрицательно заряженными фрагментами молекул красителя. Ловушки термоактивированно разрушаются.

Пленки поли-*N*-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), допированного катионными полиметиновыми красителями, обладают фотополупроводниковыми свойствами и могут использоваться для записи и обработки оптической информации. Такие пленки имеют достаточно высокую фотопроводимость и проявляют электролюминесцирующие свойства [1]. Однако для использования в электрофотографических и голографических средах более предпочтительны внутрионные красители [2], способные к фотогенерации как положительных зарядов (дырок), так и отрицательных (электронов). Среди внутрионных соединений весьма перспективными в этом направлении оказались органические красители производные квадратной кислоты, называемые скварилиевыми. Они характеризуются высокой термо- и фотостойкостью и имеют интенсивные полосы поглощения [3]. В настоящее время скварилины широко используются в полимерных материалах лазерных дисков для записи и хранения информации [3]. Одним из факторов, понижающих фотопроводимость и интенсивность люминесценции, является захват неравновесных зарядов на ловушки, существование которых при комнатных температурах в ПЭПК с ионными красителями было установлено в [4]. Вопрос о влиянии ловушек на фотопроводимость и люминесценцию пленок ПЭПК с внутрионными красителями оставался открытым. Кроме того, скварилиевые красители имеют повышенную склонность к агрегации [5], что также проявляется на электрофизических свойствах пленок ПЭПК [2]. Поэтому цель настоящей работы — выяснение особенностей оптических и фотоэлектрических свойств пленок ПЭПК при изменении концентрации скварилиевого красителя.

1. Образцы и методика эксперимента

Использовали скварилиевый краситель на основе производного 1,3,3-триметил-3*H*-индолина (HISD)



Молекула этого красителя имеет отрицательно заряженный (A^-) и положительно заряженный (D^+) центры. Оптические спектры поглощения и фотолюминесценции пленок ПЭПК для различной концентрации (N) красителя представлены на рис. 1.

Для достижения поставленной в работе цели определяли: влияние концентрации красителя в ПЭПК на спектры фотоабсорбции и фотолюминесценции пленок; величину изменения интенсивности фотолюминесценции пленок в зависимости от напряженности внешнего электрического поля; величину фототока в образцах сэндвич-структуры при их облучении светом из области поглощения красителя при различных температурах; соотношение концентраций синглетных (n_1) и триплетных (n_3) электронно-дырочных пар (ЭДП) при облучении пленок светом из области поглощения красителя; влияние захваченных носителей заряда на фотопроводимость исследуемых пленок.

Образцы готовили либо в виде структур со свободной поверхностью: кварцевая подложка–полимерная пленка, либо в виде сэндвич-структур: Al–полимерная пленка– SnO_2 . Использовали пленки

ПЭПК + N mas.% HISD. Концентрацию N красителя изменяли в пределах от $1 \cdot 10^{-2}$ до 5 mas.%. Полимерные пленки получали в результате высушивания полных растворов ПЭПК + N mas.% HISD в дихлорэтане на кварцевые подложки либо со слоем SnO_2 , либо без слоя SnO_2 . Толщины высушенных пленок $L = 0.5\text{--}2 \mu\text{m}$. Пленки Al наносили методом термического напыления в вакуумной камере и толщина Al была 300–350 Å.

В образцах сэндвич-структуры измеряли плотность фототока (j_{PH}) в режиме фотосопротивления и интенсивность фотолюминесценции (I_{PL}) в области длин волн света $\lambda = 350\text{--}1200 \text{ nm}$ во время облучения образца со стороны электрода SnO_2 светом с длиной волны с $\lambda_1 = 546, 633, 680$ или 711 nm (интенсивность I_1), или $\lambda_2 = 380 \text{ nm}$ (интенсивность I_2). Облучение производили светом от лампы накаливания с использованием светофильтров, He–Ne лазера, водородной лампы. Интенсивность света была в пределах $I_1 = 0.2\text{--}20, I_2 = 0.1\text{--}0.5 \text{ W/m}^2$. Напряженность электрического поля изменяли в пределах $E = 2 \cdot 10^7\text{--}3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$. Измерения выполнены для температуры T из диапазона 290–355 K, при которой используются пленки ПЭПК в качестве регистрирующих сред. По результатам измерений j_{PH} рассчитывали относительную величину квантового выхода фотогенерации носителей заряда $\eta = j_{\text{PH}} h\nu / q I_1 \kappa L$, где q — заряд электрона, $h\nu$ — энергия кванта света. Одновременно с j_{PH} измеряли I_{PL} и определяли величину δI_{PL} относительного изменения I_{PL} в E из соотношения $\delta I_{\text{PL}} = \{I_{\text{PL}}(E) - I_{\text{PL}}(0)\} / I_{\text{PL}}(0)$, где $I_{\text{PL}}(E)$ — квазистационарное значение I_{PL} после включения электрического поля, $I_{\text{PL}}(0)$ — квазистационарное значение I_{PL} до включения электрического поля.

Для определения соотношения n_1 и n_3 использовали предложенную в [6,7] методику определения изменения фотопроводимости аморфных молекулярных полупроводников (АМП) в области поглощения допантов при одновременной фотогенерации триплетных экситонов. Триплетные экситоны являются катализаторами $S\text{--}T$ -конверсии ЭДП [8,9]. Поэтому фотогенерация триплетных экситонов увеличивает фотопроводимость АМП, обусловленную диссоциацией синглетных ЭДП, и уменьшает фотопроводимость АМП, обусловленную диссоциацией триплетных ЭДП. В настоящей работе так же как в [6,7] для фотогенерации ЭДП образцы сэндвич-структуры облучали светом с λ_1 , а для фотогенерации экситонов — светом с λ_2 (длина волны света λ_2 не попадает в область поглощения HISD и находится вблизи красной границы поглощения ПЭПК, где происходит эффективная фотогенерация триплетных экситонов [10]). 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 N, E, λ_1 . Соотношение между n_1 и n_3 в фотогенерированных ЭДП так же как в [6,7] 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.

В образцах со свободной поверхностью полимерных пленок с помощью спектрально-вычислительного комплекса КСВИП-23 измеряли оптические спектры коэффициента поглощения (κ) и интенсивности фотолюминесценции (I_{PL}) в области длин волн света $\lambda = 350\text{--}1200 \text{ nm}$. Изменяли также оптическую плотность пленок K_1 и K_2 соответственно на длинах волн света λ_1 и λ_2 с помощью фотодиодов, усиленные сигналы которых регистрировали запоминающим осциллографом. Рассчитывали величину $\Delta K_1, \Delta K_2$ — отклонение оптической плотности пленок от стационарного значения во время облучения и после облучения пленок светом. Кроме того, измеряли изменение I_{PL}, K_1, K_2 в результате импульсного нагрева полимерных пленок до температуры $+(85\text{--}90)^\circ\text{C}$ со скоростью 10^6 K/s . Импульсный нагрев пленок осуществляли за счет джоулевого тепла, выделяемого в проводящем слое SnO_2 , нанесенного на кварцевые подложки под полимерными пленками, при прохождении через него импульса тока длительностью 0.1 s.

Для создания неравновесной концентрации (M) захваченных на ловушки зарядов образцы в течение времени t_1 облучали светом с длиной волны λ_2 . При этом происходит фотогенерация и захват подвижных дырок на ловушки, создаваемые карбазольными ядрами (Cz) ПЭПК. Захваченной дырке соответствует катион-радикал ($\text{Cz}^{\bullet+}$), оптический спектр поглощения которого находится в видимой области света (кривая 5 на рис. 1). Накопление M регистрировали по уменьшению K_2 и по увеличению K_1 , а релаксацию M — по восстановлению K_1 и K_2 за время t_2 после прекращения облучения светом с λ_2 .

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения и фотолюминесценции пленок ПЭПК с HISD. Рост концентрации красителя в пленке сопровождается батохромным сдвигом максимума и сужением полос. Эти

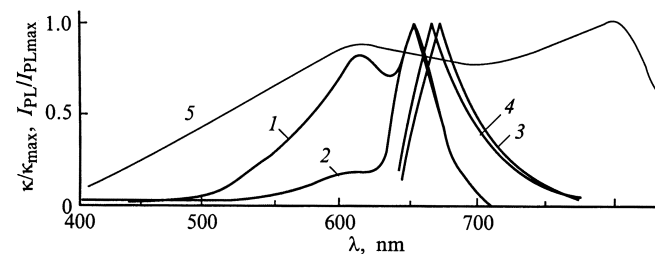


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3, 4) пленок ПЭПК + 0.01 mas.% HISD (1, 3) и ПЭПК + 1 mas.% HISD (2, 4), а также спектр поглощения пленок полистирол + 10 mas.% ПЭПК (5), полученный в работе [18] при γ -радиолизе.

результаты наряду с результатами наших предыдущих спектроскопических исследований в области температур $T = 4.2\text{--}320\text{ K}$ [5] указывают на то, что с увеличением N увеличивается агрегация молекул HISD. Нами также было установлено ранее, что строение агрегатов близко к структуре "голова-хвост".

В образцах $\text{Al-PЭПК} + N \text{ mas.}\% \text{ HISD-SnO}_2$ фототок увеличивается с ростом E и N . При $L = 1 \mu\text{m}$, $E = 1 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ и $N = 5$ величина η достигает 0.02. Графики зависимости $\eta(E)$ линейны в координатах $\ln \eta$ от $E^{1/2}$. Тангенсы угла наклона графиков этих зависимостей для всех исследуемых образцов одинаковы. Это позволяет предположить, что в исследуемых пленках механизм фотогенерации свободных носителей заряда подобен тому, какой предложен для АМП на основе ПЭПК [11]. Согласно этому механизму после поглощения света с λ_1 из возбужденного центра фотогенерации образуется ЭДП. Во внешнем электрическом поле ЭДП диссоциирует, причем при диссоциации дырка посредством прыжков по карбазольным ядрам ПЭПК удаляется от центра фотогенерации, в котором остался квазине-подвижный электрон. Вероятность диссоциации зависит от возможности активационного преодоления дыркой кулоновского барьера (W_{0ph}), который равен энергии кулоновского притяжения между дыркой и электроном. При этом зависимости j и η от E и T можно было бы представить в аналитическом виде

$$j \sim \eta \sim \exp(-(W_{0ph} - \beta E^{1/2})) / (T^{-1} - T_0^{-1}), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T_0 — характеристическая температура, которая для АМП на основе ПЭПК составляет $490 \pm 20 \text{ K}$. Рассчитанное значение коэффициента β из графиков зависимости $\eta(E)$ в координатах $\lg \eta$ от $E^{1/2}$ составляет $(4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot (\text{V/m})^{-1/2}$, что близко к теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля [11].

Однако в механизме фотопроводимости для пленок ПЭПК с HISD имеются существенные отличия от других допированных пленок ПЭПК. На рис. 2 представлены результаты измерений зависимости j_1 от T для разных N, E . Особенностью этих зависимостей является нелинейность экспериментальных кривых в координатах $\ln j_1$ от $1/T$. При малых N и E эти кривые имеют пологий минимум, который исчезает с увеличением N и E . Эти результаты подобны тем, которые были получены в пленках ПЭПК с катионными красителями [5], и могут быть объяснены захватом фотогенерированных дырок на ловушки, образующиеся в полимере вблизи электрически заряженных фрагментов молекул красителя. Однако пологого минимума зависимостей j_1 от T для пленок ПЭПК с катионными красителями не наблюдалось. Последнее указывает на то, что обсуждаемые зависимости хотя и могут быть связаны с термическим разрушением ловушек для фотогенерированных зарядов при увеличении температуры, но природа этих ловушек более сложная, чем в пленках ПЭПК с катионными красителями.

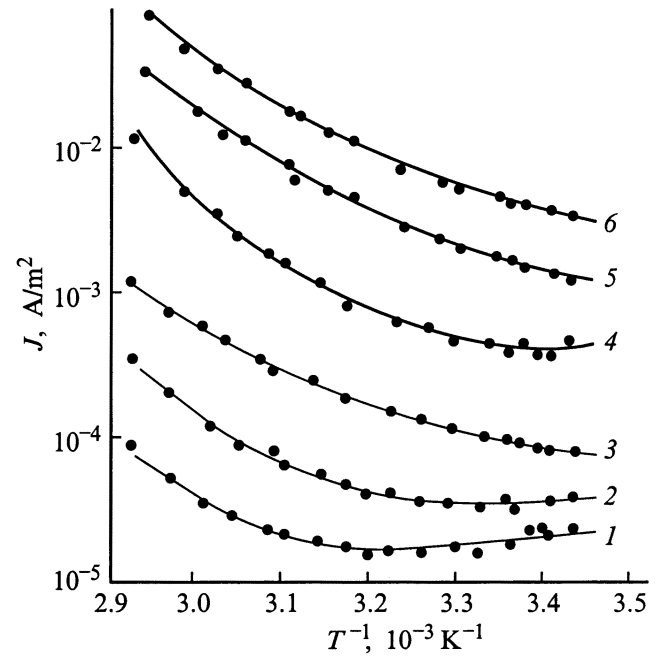


Рис. 2. Зависимость $\ln j_1$ от $1/T$ в образцах $\text{Al-PЭПК} + 0.01 \text{ mas.}\% \text{ HISD-SnO}_2$ (1–3) и $\text{Al-PЭПК} + 1 \text{ mas.}\% \text{ HISD-SnO}_2$ (4–6) для $E = 3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (1–4), $5.2 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (2, 5), $7 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (3, 6).

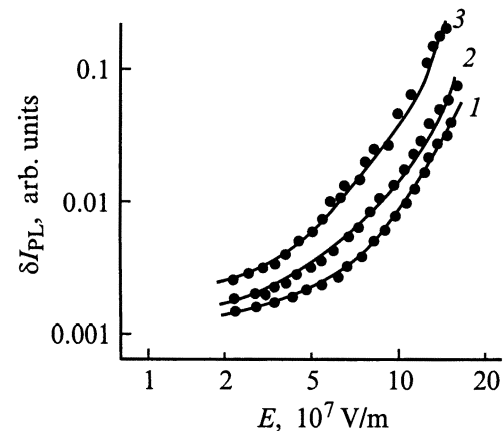


Рис. 3. Зависимость δI_{PL} от E в образцах $\text{Al-PЭПК} + N \text{ mas.}\% \text{ HISD-SnO}_2$ для $L = 1 \mu\text{m}$ и $N = 0.1$ (1), 0.5 (2), 5 (3), измеренные при их облучении светом с $\lambda = 633 \text{ nm}$.

На рис. 3 представлены графики зависимости δI_{PL} от N для разных E . Результаты измерений этих зависимостей свидетельствуют об увеличении тушащего действия электрического поля на фотолюминесценцию с ростом агрегации HISD. Согласно выводам работы [12], такое увеличение δI_{PL} может быть связано с увеличением вероятности диссоциации ЭДП (при этом увеличивается η) из-за увеличения подвижности второго носителя заряда в ЭДП (электрона) и/или из-за увеличения вероятности фотогенерации долгоживущих ЭДП (триплетных). Для

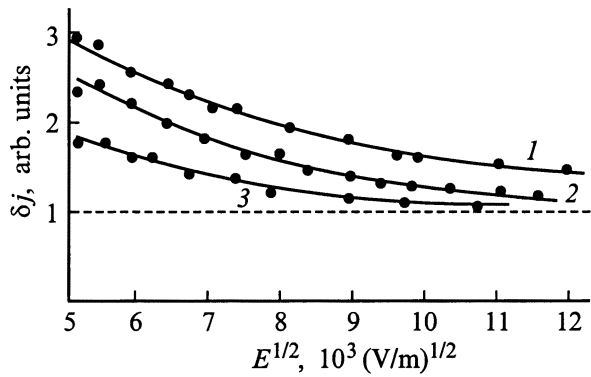


Рис. 4. Зависимость δj от E в образцах Al-ПЭПК + N mas.% HISD-SnO₂ для $L = 1 \mu\text{m}$ и $N = 0.01$ (1), 0.1 (2), 5 (3), измеренные при их облучении светом с $\lambda = 633 \text{ nm}$.

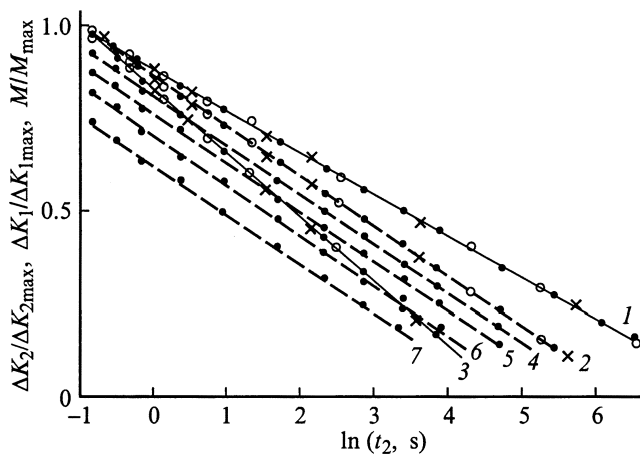


Рис. 5. Зависимости ΔK_1 (крестики), ΔK_2 (кружки), M (точки) от $\ln t_2$ при $t_1 = 1 \text{ s}$, $T = 293 \text{ K}$, $\lambda_2 = 380$, $\lambda_1 = 633 \text{ nm}$ в образцах с пленками ПЭПК + 0.01 mas.% HISD (1) и ПЭПК + 0.1 mas.% HISD (2, 4–7) ПЭПК + 1 mas.% HISD (3) при температуре $T = 293$ (1–3), $T = 307$ (4), 324 (5), 331 (6), 340 (7).

проверки второго предположения авторами были проведены дополнительные исследования.

На рис. 4 представлены графики зависимости δj от E для разных N . Поскольку величина $\delta j > 1$, то, согласно [6,7], можно считать, что при облучении исследуемых образцов светом с λ_1 в пленках ПЭПК + N mas.% HISD происходит фотогенерация в основном синглетных ЭДП. Но так как с ростом N величина δj уменьшается, то можно также считать, что с увеличением степени агрегации красителя уменьшается разница между фотогенерированными синглетными и триплетными ЭДП, а именно увеличивается отношение n_3/n_1 . Последнее означает, что с ростом концентрации красителя в ПЭПК увеличение вероятности диссоциации ЭДП связано и с увеличением их времени жизни из-за триплетного спинового состояния ЭДП.

В образцах Al-ПЭПК + N mas.% HISD-SnO₂ после начала облучения светом фототок вначале увеличивается до квазистационарного значения, а при выключении света — уменьшается до нуля. Но если образец после облучения светом с λ_2 в течение времени t_1 через интервал времени t_2 облучить светом с λ_1 , то на переднем фронте импульса тока наблюдается максимум, уменьшающийся затем до квазистационарного значения. По величине этого максимума можно оценить концентрацию M зарядов, образовавшихся после облучения светом с λ_2 и участвующих в фотопроводимости, стимулированной светом с λ_1 . Важно отметить, что наибольшее влияние облучения светом с λ_1 наблюдается при $\lambda_1 = 633 \text{ nm}$ и уменьшается до нуля при переходе к $\lambda_1 = 711 \text{ nm}$. Из графиков зависимости $M(t_1)$ установлено, что ее можно аппроксимировать простой экспоненциальной функцией с одной постоянной времени ($3.1 \pm 0.2 \text{ s}$ для $I_1 = 20 \text{ W/m}^2$).

Величина M уменьшается с ростом t_2 , не зависит от E в промежутке времени $t_1 + t_2$, но уменьшается до нуля, если в интервале времени t_2 даже при $E = 0$ образец был облучен светом с λ_1 . Зависимости $M(t_2)$ не могут быть представлены простой экспоненциально спадающей функцией, но графики этих зависимостей можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах M от $\ln t_2$. На рис. 5 видно, что с ростом концентрации HISD тангенс угла наклона этих графиков увеличивается. При увеличении N от 0.01 до 1 тангенс угла наклона графиков $M(\ln t_2)$ увеличивается в 1.6 раза. Тангенсы угла наклона графиков не зависят от E . При измерениях обсуждаемых зависимостей для разных температур образцов в диапазоне $T = 293\text{--}350 \text{ K}$ установлено (кривые 1, 5, 6 на рис. 5), что с ростом T величина M уменьшается и это уменьшение имеет активационный характер с энергией активации $0.17 \pm 0.03 \text{ eV}$. На рис. 5 также представлены графики зависимостей ΔK_1 и ΔK_2 от $\ln t_2$. Видно, что последние коррелируют друг с другом и с графиками зависимости $M(t_2)$.

Во время облучения образцов величина I_{PL} уменьшается, но если во время или после облучения полимерную пленку быстро нагреть, то интенсивность фотолюминесценции восстанавливается. Одновременно с восстановлением I_{PL} при импульсном нагреве происходит восстановление K_1 и K_2 .

3. Обсуждение результатов

Обратимся к рис. 2. Авторами уже было высказано предположение, что неэкспоненциальный характер зависимостей j_1 от T может быть связан с тем, что после фотогенерации из HISD дырки захватываются на ловушки в ПЭПК. С ростом T концентрация таких ловушек уменьшается, и они оказывают меньшее влияние на процесс диссоциации ЭДП. Однако примечательным является уменьшение j_1 с ростом T для малых N и E . В АМП на основе ПЭПК подвижными являются дырки, и зависимость подвижности (μ_p) от E и T может быть

представлена [11,13] в аналитическом виде, подобном (1)

$$\mu_p \sim \mu_0 \exp(-(W_{0p} - \beta E^{1/2})) / (T^{-1} - T_0^{-1}), \quad (2)$$

где μ_0 — величина подвижности дырок в нулевом электрическом поле, W_{0p} — энергия активации подвижности дырок, которая для ПЭПК составляет 0.62 eV [11]. Поэтому можно предположить, что в малых электрических полях дрейфовая подвижность дырок мала, и она не достаточна для того, чтобы дырки, термически освобожденные из ловушек вблизи центров рекомбинации, могли уйти от центра и не рекомбинировать. Энергия активации освобождения дырок из ловушек вблизи красителя меньше величины $W_{0p} - \beta E^{1/2}$ и с ростом T дырки из ловушек с большей вероятностью участвуют в рекомбинации, чем в диссоциации ЭДП. С ростом E величина μ_p увеличивается и термически освобождаемые дырки с большей вероятностью уходят от центра рекомбинации. Такой механизм позволяет объяснить наблюдаемый пологий минимум на графиках зависимостей j_1 от T (рис. 2). Мы также предполагаем, что с ростом концентрации HISD появляются дополнительные условия для увеличения вероятности диссоциации ЭДП. Этим условием является увеличение времени жизни ЭДП из-за триплетного спинового состояния. Действительно, согласно выводам работы [12] увеличение тушащего действия электрического поля на фотолюминесценцию (рис. 3) может быть связано с увеличением доли триплетных состояний в агрегатах HISD и с увеличением отношения n_3/n_1 . Об этом же свидетельствуют результаты измерений зависимостей δj от E для разных N (рис. 4). Таким образом, при увеличении степени агрегации красителя сближаются энергии возбужденных S и T состояний красителя [14] и увеличивается вероятность фотогенерации из этих состояний триплетных ЭДП.

Для анализа сделанного предположения рассмотрим более детально особенности образования и релаксации ловушек вблизи HISD в ПЭПК. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследуемых АМП при облучении светом с λ_2 происходит накопление неравновесных частиц, поглощающих свет видимого и ближнего ИК-диапазонов. После прекращения облучения эти частицы достаточно медленно исчезают. Синхронно с изменением концентрации таких частиц изменяется интенсивность фотолюминесценции красителей. После облучения светом с λ_2 и при последующем импульсном нагреве образцов величина I_{PL} восстанавливается. Кроме того, возбуждение молекул HISD светом с λ_1 приводит к ускорению релаксации концентрации этих частиц.

Результаты измерений зависимостей $M(t_2)$ (рис. 5) указывают на то, что после облучения светом с λ_2 в пленках образуются некоторые связанные состояния, состоящие из положительно и отрицательно заряженных частиц, образовавшиеся после фотогенерации молекулярных экситонов [13]. Уменьшение концентрации таких состояний может быть рассмотрено в рамках модели

рекомбинации пар зарядов с конечным пространственным распределением по расстояниям между этими зарядами [15,16]. Для парного распределения зарядов, участвующих в рекомбинации, изменение их концентрации определяется выражением

$$M(t_2)/M_0 = \int_{r_1}^{\infty} f(r) \exp(-\omega(r)t) dr, \quad (3)$$

где $\omega(r)$ — скорость вероятности перехода дырки в центр рекомбинации, r_1 — наименьшее расстояние между зарядами в распределении пар, $f(r)$ — функция распределения пар зарядов по расстояниям. Для прямоугольного распределения пар зарядов (дырки на карбазольном ядре ПЭПК и электрона, оставшегося после диссоциации экситона) с расстояниями r_1 и r_2 между дыркой и электроном выражение (3) может быть представлено в виде

$$M(t_2)/M_0 = (r_2 - \alpha_p \ln(\nu_1 t_2)/2) / (r_2 - r_1), \quad (4)$$

где α_p — радиус локализации дырки, ν_1 — частотный фактор перехода дырки при рекомбинации. Согласно этой модели, увеличение тангенса угла наклона графиков зависимостей на рис. 5 с ростом N связано с уменьшением ширины этого пространственного распределения. Последнее обусловлено усилением связи зарядов в парах и уменьшением вероятности диффузионного разделения зарядов в парах за время их жизни. На то, что заряды в этих парах не разделяются посредством диффузии, указывают и результаты измерений зависимостей $M(t_2)$ для разных T (рис. 5), так как с ростом температуры не изменяется тангенс угла наклона графиков $M(t_2)/M_0$ от $\ln t_2$. Поскольку в ПЭПК подвижными являются дырки и они могут диффундировать по Cz, то можно считать, что с ростом N в этих парах зарядов не происходит ухудшение транспорта носителей из-за увеличения агрегации красителя, а уменьшается пространственное распределение ловушек для дырок вблизи агрегатов красителя.

Наблюдаемые эффекты захвата и освобождения дырок, по-видимому, не могут быть объяснены образованием лабильных комплексов или триплетных комплексов, подобных тем, которые образуются в ПЭПК с катионным красителем Родамин 6Ж [17], так как релаксация возникающих состояний в нашем случае не описывается простой экспоненциальной функцией (рис. 5). Нельзя описать наблюдаемые эффекты и фотоосвобождением захваченных зарядов. После облучения светом с λ_2 образуются захваченные дырки, поглощающие свет с λ_1 , и именно они должны были бы участвовать в наведенной фотопроводимости. Максимум в электронных спектрах поглощения $Cz^{\bullet+}$ находится вблизи $\lambda = 800$ nm [18], но для этих длин волн света в образцах Al-ПЭПК + N мас.% HISD-SnO₂ не наблюдается максимума фототока, вызванного предварительным облучением светом с λ_1 .

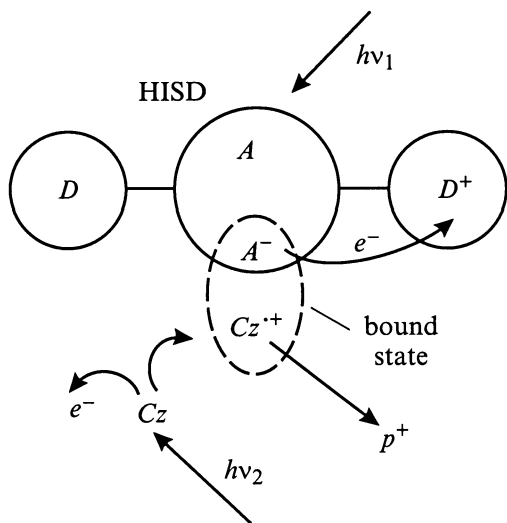


Рис. 6. Схема процессов образования и релаксации связанных состояний в пленке ПЭПК + HISD.

Наиболее адекватной моделью образования, релаксации и влияния ловушек на фотопроводимость может быть модель, основанная на предположении о захвате дырок $Cz^{\bullet+}$ вблизи заряженных фрагментов молекул красителя. Для пояснения этой модели воспользуемся рис. 6, где изображена схема процессов образования и релаксации связанных состояний после диссоциации молекулярных экситонов в ПЭПК с HISD. Эту схему можно представить следующими реакциями.

1) После поглощения в ПЭПК кванта света с энергией $h\nu_2$ и диссоциации молекулярного экситона возможен захват дырки вблизи отрицательно заряженного фрагмента красителя, в результате чего образуется связанное состояние $(Cz^{\bullet+}A^-)$.

2) Релаксация состояния $(Cz^{\bullet+}A^-)$ носит активационный характер и сопровождается рекомбинацией $Cz^{\bullet+}$ с электроном, оставшимся после диссоциации экситона. Энергия активации этого процесса составляет 0.17 ± 0.03 eV.

3) Увеличение концентрации $Cz^{\bullet+}$ обуславливает увеличение оптической плотности пленок в области поглощения этих катион-радикалов и тушение люминесценции красителя.

4) Поглощение молекулой красителя кванта света с энергией $h\nu_1$ приводит к перераспределению электронной плотности в ней (на рис. 6 это изображено переносом электрона e^- от A^- на D^+), что в свою очередь является причиной разрыва связи между зарядами в состоянии $(Cz^{\bullet+}A^-)$.

5) После освобождения заряда из $Cz^{\bullet+}$ возможна либо его рекомбинация, либо рождение свободной дырки p^+ , участвующей в наведенной фотопроводимости.

Эти же ловушки захватывают положительные заряды дырок и при фотогенерации ЭДП в результате облучения пленок светом из области поглощения красителя. С ростом агрегации красителя уменьшается простран-

ственное распределение ловушек вблизи отрицательно заряженных фрагментов красителя и в электрическом поле уменьшается вероятность захвата дырок на эти ловушки. Последнее является дополнительной причиной исчезновения пологого минимума на графиках зависимости $\ln j_1$ от $1/T$ при возрастании N (рис. 2). Поэтому можно считать, что в пленках ПЭПК с HISD вблизи отрицательных фрагментов молекул красителя происходит изменение конформации карбазольных фрагментов ПЭПК и образуются ловушки для дырок. С ростом концентрации HISD сужается пространственное распределение ловушек конформационного типа. С ростом температуры увеличивается молекулярное движение фрагментов ПЭПК и эти ловушки разрушаются. При облучении пленок ПЭПК с HISD светом из области поглощения красителя происходит фотогенерация в основном синглетных электронно-дырочных пар, в которых дырки локализованы на карбазольных фрагментах ПЭПК и могут быть захвачены на ловушки конформационного типа вблизи отрицательно заряженных фрагментов молекул красителя. При термическом разрушении этих ловушек уменьшается время жизни фотогенерированных дырок и увеличивается вероятность их рекомбинации в слабых электрических полях. С ростом концентрации HISD увеличивается степень агрегации красителя. При этом сближаются S и T состояния агрегированных молекул красителя. Последнее приводит к увеличению вероятности фотогенерации триплетных электронно-дырочных пар из возбужденных состояний красителя. Время жизни триплетных пар больше времени жизни синглетных и поэтому увеличивается вероятность их диссоциации даже в слабых электрических полях.

Список литературы

- [1] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко. ФТТ **40**, 4, 629 (1998).
- [2] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, В.А. Павлов. Журн. науч. и прикл. фотографии **44**, 2, 45 (1999).
- [3] Chemistry of Functional Dyes. / Ed. by Z. Zochioda, J. Shirota. Mita Press, Tokyo (1993). 320 p.
- [4] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, А.К. Кадашук, Н.Г. Кувшинский, Н.И. Остапенко, Ю.А. Скрышевский. ФТТ **41**, 2, 203 (1999).
- [5] Ю.А. Скрышевский, А.А. Ищенко, А.К. Кадашук, Н.А. Давиденко, Н.И. Остапенко. Оптика и спектроскопия **88**, 3, 000 (2000).
- [6] Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский. ФТТ **39**, 6, 1020 (1997).
- [7] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. Advanced materials for optics and electronics **7**, 255 (1997).
- [8] В.Л. Бердинский, А.Л. Бучаченко. Кинетика и катализ **37**, 5, 659 (1996).
- [9] A.L. Buchachenko, V.L. Berdinsky. J. Phys. Chem. **100**, 18 292 (1996).
- [10] А. Ундзенас, Ю. Гражулявичус, Я. Урбанавичене. Лит. физ. сб. **21**, 6, 106 (1981).
- [11] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Лыбидь, Киев (1994). 176 с.

- [12] N.A. Davidenko, A.A. Ishchenko. Chem. Phys. **247**, 237 (1999).
- [13] M. Pope, C.E. Swenberg. Electronic Processes in Organic Crystals. Clarendon Press, Oxford (1982). 725 p.
- [14] А.А. Ищенко. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Наук. думка, Киев (1994). 232 с.
- [15] К.И. Замаараев, Р.Ф. Хайрутдинов, В.П. Жданов. Туннелирование электрона в химии. Наука, Новосибирск (1985). 317 с.
- [16] В.П. Гольданский, Л.И. Трахтенберг, В.Н. Флёров. Туннельные явления в химической физике. Наука, М. (1986). 296 с.
- [17] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky, V.G. Syromyatnikov, L.N. Fedorova. Advanced Materials of Optics and Electronics **7**, 207 (1997).
- [18] А.С. Холманский, Б.М. Румянцев, Е.Л. Кузьмина. Химия высоких энергий **21**, 4, 379 (1987).