

## Фотогенерация дырок и электронов в аморфных молекулярных полупроводниках

© Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский, С.Л. Студзинский, Н.Г. Чуприн, Н.А. Деревянко\*,  
А.А. Ищенко\*, А.Д. Аль-Кадими\*\*

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,  
01033 Киев, Украина

\* Институт органической химии Национальной академии наук Украины,  
02094 Киев, Украина

\*\* Национальный технический университет Украины (КПИ),  
03056 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 27 марта 2003 г.  
В окончательной редакции 26 августа 2003 г.)

Исследованы фотопроводящие свойства аморфных молекулярных полупроводников на основе пленок полистирола, допированных эпоксипропилкарбазолом и катионным полиметиновым красителем, тетранитрофлуореноном и анионным полиметиновым красителем. Первый тип пленок имеет дырочную проводимость, второй — электронную. Для второго типа пленок в отличие от первого с уменьшением длины волны света из области поглощения красителей обнаружено уменьшение энергии активации фотогенерации подвижных носителей заряда. Проведен анализ возможных механизмов влияния энергии кванта света возбуждения на начальное состояние между носителями заряда в электронно-дырочных парах. Сделан вывод, что при невысоких скоростях рассеивания избытка тепловой энергии от возбужденных молекул красителя из-за электрон-ядерного взаимодействия фотогенерированные электроны имеют возможность уйти от центра фотогенерации на большие расстояния по сравнению с дырками.

Аморфные молекулярные полупроводники (АМП) способны изменять свои фото- и электрофизические характеристики под действием поглощаемого света видимого и ближнего ИК-диапазона и используются в качестве сред для записи и отображения оптической информации, преобразования солнечной энергии, управления излучением света [1–3]. Для АМП характерно отсутствие трансляционной симметрии в распределении молекул, они представляют собой твердый раствор [4]. В общем случае это истинный раствор трех типов веществ в нейтральном пленкообразующем связующем. Молекулы двух веществ в твердом растворе образуют зоны транспорта электронов и дырок, а молекулы третьего вещества представляют собой центры фотогенерации и/или рекомбинации носителей заряда. Зона транспорта электронов образуется нижними свободными молекулярными орбиталями (LUMO) молекул, обладающих акцепторными свойствами и находящихся друг относительно друга на среднем расстоянии  $R_n = N_a^{-1/3}$  ( $N_a$  — концентрация этих молекул в АМП). Зона транспорта дырок образуется верхними занятыми молекулярными орбиталями (НОМО) молекул, обладающих донорными свойствами и находящихся друг относительно друга на среднем расстоянии  $R_p = N_d^{-1/3}$  ( $N_d$  — концентрация этих молекул в АМП). Электронные уровни молекул, образующих зону транспорта, не расщеплены и остаются локальными, причем радиусы локализации волновых функций электронов ( $\alpha_n$ ) на акцепторных молекулах и дырок ( $\alpha_p$ ) на донорных молекулах могут отличаться.

Перенос носителей заряда в зоне транспорта осуществляется в результате туннельных переходов меж-

ду локальными уровнями молекул. Для большинства практически применяемых АМП [5] (за некоторым исключением [4]) характерна эмпирически установленная зависимость подвижности электронов ( $\mu_n$ ) и дырок ( $\mu_p$ ) в соответствующих зонах транспорта от напряженности внешнего электрического поля ( $E$ ) и температуры ( $T$ )

$$\mu_n \sim R_n^2 \exp(-2R_n/\alpha_n) \times \exp(-(W_{0n} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B), \quad (1)$$

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

где  $W_{0n}$  и  $W_{0p}$  — энергии активации подвижности электронов и дырок при  $E = 0$ ,  $\beta$  — коэффициент, численно совпадающий с постоянной Пула–Френкеля,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_0$  — температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших  $T$  экспериментальные графики зависимостей  $\lg(\mu_n)$  и  $\lg(\mu_p)$  от  $1/T$ , измеренные для разных  $E$ . Примечательно, что первый из множителей в (1) и (2) подобен выражению для вероятности туннельного перехода электрона между локализованными состояниями, а второй — выражению для вероятности преодоления носителем заряда потенциального барьера, создаваемого противоположно заряженным центром, при его движении во внешнем электрическом поле. Поэтому транспорт носителей заряда в зонах транспорта можно представить включающим диффузию внутри молекул и прыжки (туннелирование) между этими молекулами.

При поглощении кванта света ( $h\nu$ ) центром фотогенерации в АМП электрон и дырка оказываются разделенными и могут покинуть центр фотогенерации, переходя в соответствующую зону транспорта и образуя кулоновски связанную электронно-дырочную пару (ЭДП) с начальным расстоянием ( $r_0$ ) между зарядами в ней. Квантовый выход образования ЭДП ( $\Phi_0$ ) определяется внутримолекулярной конверсией и интерконверсией молекулы центра фотогенерации, соотношением энергий НОМО и ЛУМО этого центра с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей молекул, образующих зоны транспорта электронов и дырок, стерическими факторами и расстоянием от центра до молекул зоны транспорта, спиновой конверсией в ЭДП. Носители заряда в ЭДП далее могут либо разойтись на большие расстояния, создавая тем самым свободные неравновесные носители фотопробности, либо рекомбинировать в центре фотогенерации. Для большинства АМП квантовый выход ( $\eta$ ) фотогенерации свободных носителей заряда может быть представлен эмпирически установленной зависимостью [5]

$$\eta \sim \Phi_0 R_n R_p \exp(-R_n/\alpha_n - R_p/\alpha_p) \times \exp(-(W_{\text{ОРН}} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B), \quad (3)$$

где  $W_{\text{ОРН}}$  — энергия активации фотогенерации свободных носителей заряда при  $E = 0$ ,  $T_0$  — температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших  $T$  экспериментальные графики зависимостей  $\lg(\eta)$  от  $1/T$ , измеренные в разных  $E$ . Отметим, что в рамках модели двухстадийного процесса фотогенерации носителей через образование ЭДП и ее диссоциацию величину  $W_{\text{ОРН}}$  можно отождествить [1,5] с энергией кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в ЭДП

$$W_{\text{ОРН}} = q^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r_0, \quad (4)$$

где  $q$  — заряд электрона,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость.

Приведенная схема фотогенерации, транспорта и рекомбинации носителей заряда в АМП очень приближенно отражает реальную ситуацию, но она достаточна для того, чтобы продемонстрировать существенные отличия от кристаллических и аморфных стеклообразных полупроводников. Поэтому она представлена для пояснения возможных путей реализации АМП, применяемых в средах для записи оптической информации методами электрографии и голографии, в фотоэлектрических преобразователях. Основным здесь является требование к увеличению эффективности фотогенерации ЭДП с максимально большим начальным расстоянием между зарядами. Однако, в литературе вопрос о зависимости этих параметров от того, какой из носителей заряда (дырка или электрон) первым покидает центр фотогенерации при образовании ЭДП, обсуждался мало. Этот вопрос может оказаться существенным, так как выход электрона из возбужденного центра фотогенерации осуществляется при межмолекулярном переходе электрона

с ЛУМО этого центра на ЛУМО молекулы акцептора, а выход дырки — при межмолекулярном переходе электрона с НОМО молекулы донора на НОМО центра фотогенерации. Эти процессы не тождественны еще и потому, что в релаксации возбужденного состояния центра фотогенерации участвует электрон на ЛУМО центра, а не электрон на НОМО донора. Поэтому цель настоящей работы — исследование зависимости энергии активации фотогенерации свободных носителей заряда и начального расстояния между зарядами в ЭДП для случая фотогенерации либо дырок, либо электронов, а также уточнение модели фотогенерации дырок и электронов.

## 1. Образцы и методы исследования

Для достижения поставленной цели были приготовлены пленки АМП на основе полистирола (ПС), допированного полиметиновым катионным красителем (ПК1) и донором электронов эпоксипропилкарбазолом (ЭПК), полиметиновым анионным красителем (ПК2) и акцептором электронов тетранитрофлуореноном (ТеНФ). Структурные формулы молекул допантов представлены на рис. 1.

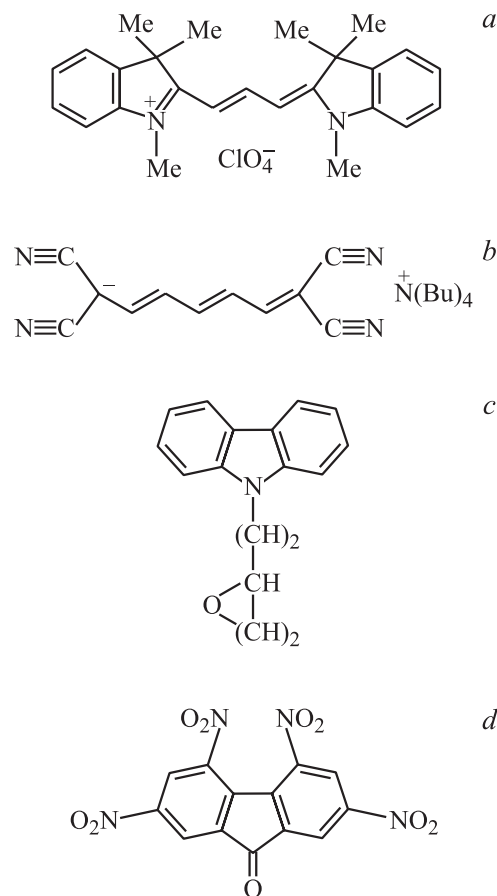


Рис. 1. Структурные формулы молекул: ПК1 (а), ПК2 (б), ЭПК (с), ТеНФ (д).

Пленки ПС прозрачны и не имеют собственной фотопроводимости в видимом и ближнем ИК-диапазоне, обладают хорошими пленкообразующими свойствами и являются удобными для исследования межмолекулярных взаимодействий при их допировании органическими веществами. Полиметиновые красители используются в качестве сенситизаторов фотопроводимости и электролюминесценции фотопроводящих полимеров благодаря своей способности эффективно трансформировать световую энергию и интенсивным полосам поглощения и люминесценции в широком спектральном диапазоне [6] и являться удобными для моделирования зависимостей фотоэлектрических свойств АМП от молекулярной структуры. Наш выбор ПК1 и ПК2 для исследований определяется тем, что в видимой области света форма спектров и максимумы электронного поглощения этих красителей в пленках ПС близки (рис. 2) и определяются только одним электронным переходом, но в АМП краситель ПК1 играет роль центра фотогенерации дырок, а ПК2 — электронов. Последнее определяется тем, что окрашенные ионные органические структуры ПК1 и ПК2 имеют противоположные электрические заряды и их НОМО и ЛУМО существенно отличаются [7]. АМП, содержащие карбазольные группы, обладают дырочной проводимостью, и пленки на основе полимеров поли-N-винилкарбазола (ПВК) или поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) широко используются в голографических и электрографических регистрирующих средах [1,4]. Поэтому полимерные пленки, допированные мономером ЭПК, являются удобными для исследований процессов межмолекулярного переноса дырок. Акцепторы электронов на основе флуоренонов используются в АМП для создания электронной проводимости, и поэтому полимерные пленки, допированные ТеНФ, являются удобными для исследований процессов межмолекулярного переноса электронов.

Для установления зависимости энергии активации фотогенерации и начального расстояния между носителями зарядов в ЭДП от типа подвижных носителей, которые первыми покидают центр фотогенерации при образовании ЭДП, определяли энергию активации фотогенерации дырок ( $W_{PHp}$ ) в пленках ПС +  $N_d\%$  ЭПК +  $N_1\%$  ПК1<sup>1</sup> с монополярной дырочной проводимостью, энергию активации фотогенерации электронов ( $W_{PHe}$ ) в пленках ПС +  $N_a\%$  ТеНФ +  $N_2\%$  ПК2 с монополярной электронной проводимостью в зависимости от  $E$  и длины волны света возбуждения фотогенерации носителей заряда.

Измерялись спектры оптического поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости полимерных пленок ПС +  $N_d\%$  ЭПК +  $N_1\%$  ПК1, ПС +  $N_a\%$  ТеНФ +  $N_2\%$  ПК2 в области длин волн света  $\lambda = 400-1000$  nm. Концентрацию донора  $N_d$ , акцептора  $N_a$  и красителей  $N_1, N_2$  изменяли соответственно от нуля до 30, 20 и 1% по отношению к массе полимера. Образцы для исследований готовили путем полива растворов полиме-

<sup>1</sup> Здесь и далее состав пленок указан в молекулярных процентах.

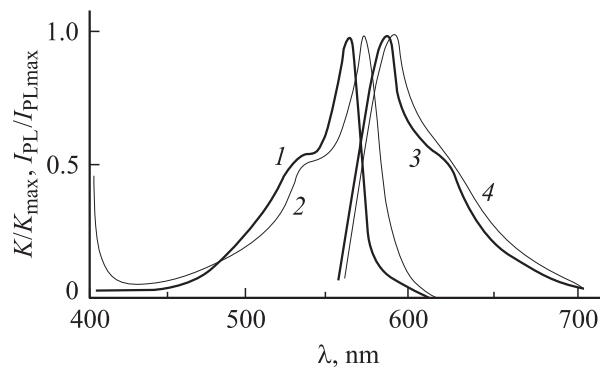


Рис. 2. Оптические спектры поглощения (1, 2) и фотолюминесценции (3, 4) пленок ПС + 30% ЭПК + 1% ПК1 (1, 3) и ПС + 20% ТеНФ + 1% ПК2 (2, 4).

ров с добавками в дихлорэтане на стеклянные подложки либо с прозрачным электропроводящим слоем  $\text{SnO}_2$ , либо без этого слоя и высушивания политых подложек в термошкафу при температуре  $+80^\circ\text{C}$  в течение 4 h. Толщина приготовленных полимерных пленок измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, она составляла  $0.6-3 \mu\text{m}$ . Образцы без электропроводящего слоя использовались для измерений спектров коэффициента поглощения ( $\kappa$ ) и интенсивности ( $I_{PL}$ ) фотолюминесценции полимерных пленок с помощью спектрально-вычислительного комплекса КСВИП-23. Для приготовления образцов сэндвич-структуры на поверхность полимерных пленок в образцах со слоем  $\text{SnO}_2$  методом термического напыления в вакуумной камере наносили пленку Al. Приготовленные таким образом образцы сэндвич-структуры использовались для измерений плотности фототока ( $j_{PH}$ ) при их облучении монохроматическим светом. Для облучения образцов использовалась лампа накаливания с набором светофильтров. Интенсивность ( $I$ ) света в диапазоне  $0.2-5 \text{ W/m}^2$  изменяли нейтральными светофильтрами. Напряженность  $E$  электрического поля в полимерной пленке при приложении электрического напряжения к контактам Al и  $\text{SnO}_2$  измеряли в диапазоне  $(1-20) \cdot 10^7 \text{ V/m}$ . Кинетика тока во время облучения и после выключения света регистрировалась с помощью запоминающего осциллографа. Для измерений зависимостей  $j_{PH}$  от  $E$  и  $T$  образцы помещали в термостат с оптическим окном, температуру в котором можно было изменять от 293 до 343 K. Из результатов измерений зависимостей  $j_{PH}$  от  $T$  определялась величина  $W_{PHp}$  и  $W_{PHe}$ .

## 2. Экспериментальные результаты

Полимерные пленки ПС +  $N_d\%$  ЭПК не обладают поглощением в области  $\lambda > 400$  nm. В пленках ПС +  $N_a\%$  ТеНФ становится заметным красная граница собственного поглощения ТеНФ (кривая 2 на рис. 2) [5]. С ростом  $N_a$  пропорционально увеличивается  $\kappa$ , но форма полосы поглощения не изменяется. Последнее

свидетельствует о малой склонности молекул ЭПК и ТеНФ к агрегации в пленках ПС [6] и возможности рассмотрения этих пленок как твердых растворов. В образцах сэндвич-структуры с пленками ПС +  $N_d\%$  ЭПК и ПС +  $N_a\%$  ТеНФ фототок не наблюдается в исследуемом диапазоне  $E$ ,  $T$  и  $\lambda$ .

В пленках ПС +  $N_d\%$  ЭПК +  $N_1\%$  ПК1 и ПС +  $N_a\%$  ТеНФ +  $N_2\%$  ПК2 появляются новые полосы поглощения (кривые 1 и 2 на рис. 2), обусловленные электронным поглощением соответственно ПК1 и ПК2. Нормированные спектры поглощения и фотолуминесценции этих красителей симметричны и мало изменяются при изменении концентрации допантов в ПС. Эти спектры свидетельствуют о том, что эффекты агрегации красителей и образования КПЗ между ЭПК и ПК1, ТеНФ и ПК2 в исследуемых пленках не существенны. Это позволяет рассматривать исследуемые пленки как твердые растворы.

В образцах сэндвич-структуры с пленками ПС +  $N_d\%$  ЭПК +  $N_1\%$  ПК1 и ПС +  $N_a\%$  ТеНФ +  $N_2\%$  ПК2 обнаружена их фотопроводимость в области поглощения красителей. После начала облучения светом этих образцов с приложенным электрическим напряжением величина электрического тока, проходящего через АМП, увеличивается и через 40–60 с достигает своего квазистационарного значения  $j_{PH}$ , которое в процессе дальнейшего облучения образца мало изменяется. После выключения света величина тока уменьшается. Кинетики нарастания и релаксации фототока симметричны. При постоянных  $E$  и  $I$  величина  $j_{PH}$  увеличивается с ростом  $N_d$  и/или  $N_a$ . Графики зависимости  $j_{PH}$  от  $E$  могут быть аппроксимированы прямыми линиями в координатах  $\lg j_{PH}$  от  $E^{1/2}$  и аналитически описаны выражением, подобным (3). Значения энергии активации  $W_{PHp}$  и  $W_{PHe}$  фототока, рассчитанные из тангенсов углов наклона графиков зависимостей  $\lg j_{PH}$  от  $1/T$  уменьшаются с ростом  $E$ . Графики зависимости  $W_{PHp}(E)$  и  $W_{PHe}(E)$  линейны в координатах  $W_{PHp}$  и  $W_{PHe}$  от  $E^{1/2}$ , причем значение тангенса угла наклона составляет  $(4.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot (\text{V/m})^{-1/2}$  и близко к постоянной Пула–Френкеля [4,8]. Экстраполированные в область  $E = 0$  участки этих графиков пересекаются с осью ординат, что позволяет определить значения соответствующих энергий активаций фотогенерации дырок ( $W_{0PHp}$ ) и электронов ( $W_{0PHe}$ ) в нулевом поле, а также рассчитать расстояния между зарядами в ЭДП перед началом диссоциации.

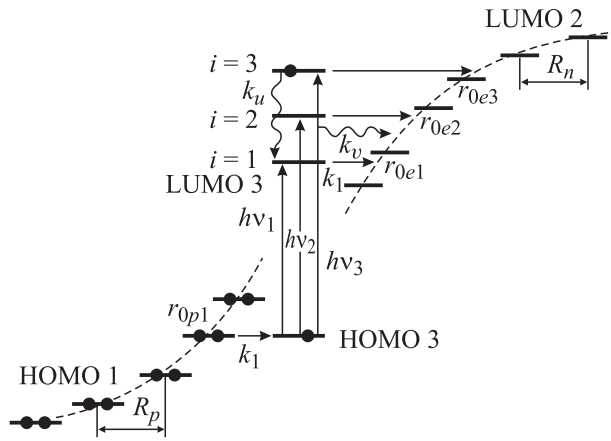
Однако, с уменьшением  $\lambda$  при постоянных  $E$  величина  $W_{PHp}$  изменяется не существенно, а величина  $W_{PHe}$  уменьшается. Оказалось, что с уменьшением  $\lambda$  энергия активации фотогенерации дырок и начальное расстояние ( $r_{0p}$ ) между зарядами в ЭДП для пленок ПС +  $N_d\%$  ЭПК +  $N_1\%$  ПК1 мало изменяются, а для пленок ПС +  $N_a\%$  ТеНФ +  $N_2\%$  ПК2 энергия активации фотогенерации электронов уменьшается и начальное расстояние ( $r_{0e}$ ) между зарядами в ЭДП увеличивается. Так, например, для длины волны света 540, 445

и 420 nm в образцах с пленками ПС + 30% ЭПК + 1% ПК1  $W_{0PHp} = 0.97 + 0.05 \text{ eV}$  и  $r_{0p} = 5.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Для этих же длин волн света в образцах с пленками ПС + 20% ТеНФ + 1% ПК2  $W_{0PHe1} = (1.05 \pm 0.05) \text{ eV}$  и  $r_{0e1} = (5.4 \pm 0.1) \text{ \AA}$ ,  $W_{0PHe2} = (0.72 \pm 0.05) \text{ eV}$  и  $r_{0e2} = (7.8 \pm 0.1) \text{ \AA}$ ,  $W_{0PHe3} = (0.54 \pm 0.05) \text{ eV}$  и  $r_{0e3} = (10.5 \pm 0.1) \text{ \AA}$ . Отметим, что при расчетах расстояний между носителями заряда в ЭДП использовалось значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 2.55$  для ПС, считалось, что эта величина мало изменяется для разных ЭДП. Последнее мы связываем с тем, что пленки исследуемых образцов можно считать твердыми растворами, а значит, в ближней сфере окружения молекул донора, акцептора и красителей преобладают мономерные звенья твердого связующего (ПС).

### 3. Обсуждение результатов экспериментальных исследований

Линейность графиков зависимостей  $\lg j_{PH}$  от  $E^{1/2}$ , близость значения коэффициента  $\beta$  в (3) к теоретическому значению постоянной Пула–Френкеля, возможность использования выражения (3) для описания зависимостей  $j_{PH}$  от  $E$  в исследованных пленках АМП с ПК1, ПК2 позволяют использовать для этих пленок ранее разработанные модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в пленках АМП [4,8]. Согласно этим модельным представлениям фотогенерация зарядов из центров фотогенерации, которыми являются молекулы красителей, протекает в две стадии. На первой стадии фотогенерации после поглощения молекулой красителя кванта света образуется связанная ЭДП. На второй стадии фотогенерации во внешнем электрическом поле и под влиянием температуры ЭДП диссоциирует на свободные носители заряда.

Окончание первой и второй стадии фотогенерации соответствует моменту времени после акта поглощения кванта света в центре фотогенерации, при котором носитель заряда, вышедший из центра фотогенерации (из молекулы красителя) на молекулы соответствующей зоны транспорта, приходит в тепловое равновесие с окружающей средой. До этого момента времени последовательно происходят следующие процессы: поглощение кванта света и возбуждение молекулы красителя, внутримолекулярная конверсия в возбужденной молекуле красителя и межмолекулярный переход электрона между молекулой красителя и молекулой из соответствующей зоны транспорта, диссипация части энергии возбужденной молекулой красителя и/или вышедшим из нее носителем заряда. Именно при протекании этих процессов и из-за них носитель заряда может оказаться на меньшем и большем расстоянии от центра фотогенерации, что в эксперименте проявляется в разных значениях энергии активации фотогенерации в нулевом поле. Поэтому для объяснения слабой зависимости энергии активации фотогенерации дырок от длины волны



**Рис. 3.** Схема электронных переходов при фотогенерации дырок и электронов, где НОМО 1 — верхняя занятая молекулярная орбиталь донорных молекул, LUMO 2 — нижняя свободная молекулярная орбиталь акцепторных молекул, НОМО 3 и LUMO 3 — соответственно верхняя занятая и нижняя свободная молекулярные орбитали молекулы красителя.

света возбуждения фотогенерации и экспериментально наблюдаемого уменьшения энергии активации фотогенерации электронов с уменьшением  $\lambda$  проведем анализ возможных механизмов образования ЭДП.

В описанных выше экспериментах использованы красители ПК1 и ПК2, имеющие в видимой области света только по одному электронному переходу, и в исследуемом диапазоне температур для отдельной молекулы красителя этот переход можно интерпретировать как внутримолекулярный переход электрона с нижнего колебательного состояния НОМО на  $i$ -й дискретный колебательный уровень LUMO. Для пояснения взаимосвязи процессов диссипации энергии возбуждения и фотогенерации носителей заряда воспользуемся схемой рис. 3 и дополнительно введем следующие обозначения:  $hv_i$  и  $P_i$  — энергия кванта света и эффективность фотовозбуждения молекулы красителя из основного синглетного состояния ( $S_0$ ) в возбужденное не релаксированное синглетное ( $S_i$ ) состояние;  $N_i$  — концентрация молекул красителя в нерелаксированном состоянии  $S_i$ ;  $hv_1$  — энергия кванта света, соответствующего 0–0-перехода;  $U = hv_i - hv_1$  — разница энергии квантов света возбуждения и 0–0-перехода;  $k_U$  — константа скорости внутренней конверсии возбужденной молекулы красителя из состояния  $S_i$  в  $S_1$ ;  $k_V$  — константа скорости рассеивания энергии  $U$  в окружающую среду;  $k_{SU}$  и  $k_S$  — константы скорости безызлучательного и излучательного перехода  $S_1 - S_0$ ;  $n_i$  — концентрация ЭДП, в которых носитель заряда на молекуле из соответствующей зоны транспорта образован в результате межмолекулярного электронного перехода из состояния  $S_i$  или имеет ту же потенциальную энергию, что и электрон в этом состоянии, и находится на расстоянии  $r_{0i}$  от центра фотогенерации;  $k_i$ ,  $k_{-i}$  — константы скорости образования ЭДП из состояния  $S_i$  и рекомбинации ЭДП через

это состояние;  $k_{Di}$  — константы скорости диффузии носителей заряда в соответствующей зоне транспорта в направлении от центра фотогенерации.

Для большинства органических красителей и родственных им соединений релаксация возбужденных состояний в основное происходит при переходе  $S_1 - S_0$  [6]. Поэтому можно считать, что диссипация энергии  $U$  возбужденной молекулы красителя происходит посредством переноса энергии тепловых колебаний от этой молекулы красителя к соседним молекулам [9] или путем увеличения кинетической энергии носителя заряда при межмолекулярном электронном переходе в процессе образования ЭДП [10]. Последний случай рассмотрен в [10] для объяснения зависимости  $W_{ОРHe}$  и  $r_{0e}$  от  $hv_i$  в органических кристаллах. В [10] предполагается, что фотогенерация электрона происходит из высших возбужденных состояний молекул. В процессе образования ЭДП электрон удаляется от центра фотогенерации посредством движения в зоне проводимости кристалла и отдает избыток кинетической энергии при электрон-фононном взаимодействии с кристаллической решеткой. Увеличение энергии возбуждения сопровождается возрастанием кинетической энергии электрона и величины  $r_{0e}$ . Однако в работах [11–13] было показано, что межмолекулярные электронные переходы при фотогенерации или рекомбинации носителей заряда в АМП осуществляются посредством туннелирования электрона между двумя молекулами: центром фотогенерации и молекулой из соответствующей зоны транспорта. Последнее означает, что при удалении носителя заряда от центра фотогенерации изменение энергии этого носителя происходит только в результате взаимодействия с электрон-ядерной системой молекул, входящих в соответствующую зону транспорта. Кроме того, следует еще раз подчеркнуть, что АМП отличаются от органических кристаллов тем, что молекулы из соответствующих зон транспорта не имеют трансляционной симметрии и не образуют широкие энергетические зоны, а при невысоких концентрациях этих молекул между ними в объеме АМП находится полимерное связующее.

Для уточнения механизма фотогенерации носителей заряда в АМП дальнейший анализ проведем с использованием системы кинетических уравнений, описывающей кинетику изменения концентраций возбужденных молекул красителя и ЭДП с расстоянием между зарядами  $r_{0i}$

$$\begin{aligned} dN_i/dt = & P_i + N_{i+1}k_U + n_i k_{-i} \\ & - N_i(k_U + (k_{SU} + k_S)\delta_{i1} + k_i), \end{aligned} \quad (5)$$

$$dn_i/dt = N_i k_i + n_{i-1} k_{Di-1} - n_i(k_{-i} + k_{Di}), \quad (6)$$

где  $\delta_{i1} = 1$  для  $i = 1$ ,  $\delta_{i1} = 0$  для  $i > 1$ .

Конкурирующими процессами при образовании ЭДП из возбужденных состояний центра фотогенерации являются внутренняя конверсия и переходы  $S_1 - S_0$ . Проведем анализ системы уравнений (5), (6) для разных



соотношений между константами скоростей соответствующих процессов.

1)  $k_U, (k_{SU} + k_S) \gg k_i$ . В этом случае фотогенерация ЭДП невозможна, так как процесс релаксации возбужденных состояний и переход  $S_1 \rightarrow S_0$  являются самыми быстрыми.

2)  $k_V \gg k_U > k_i > (k_{SU} + k_S)$ . В этом случае независимо от энергии кванта света возбуждения электрон из возбужденной молекулы красителя может перейти на молекулу акцептора только из состояния  $S_1$ . К моменту завершения образования ЭДП происходит полная диссипация избытка энергии  $U$ . И для дырок, и для электронов функция распределения концентрации ЭДП по расстоянию между зарядами в ЭДП описывается дельта-функцией и эти распределения не зависят от  $h\nu_i$ . По-видимому, этот случай не применим к описанию экспериментов, проведенных в настоящей работе, так как в АМП на основе пленок ПС + 20% ТеНФ + 1% ПК2 такая зависимость наблюдается.

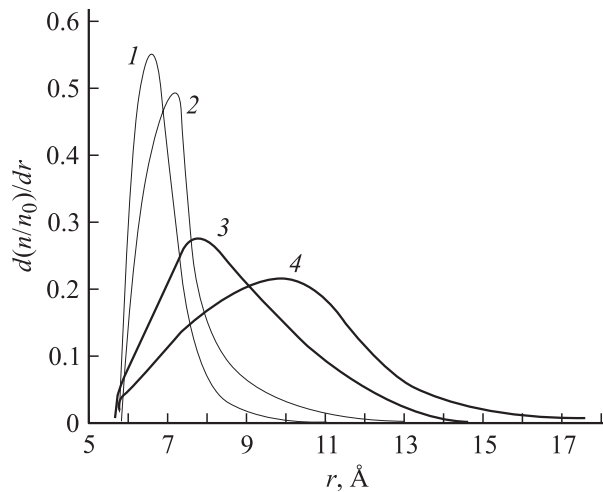
3)  $k_i \gg k_V > k_U > (k_{SU} + k_S)$ . В этом случае после поглощения кванта света  $h\nu_i$  до образования ЭДП внутренняя конверсия в возбужденном центре фотогенерации не успевает произойти, а межмолекулярный переход электрона при образовании ЭДП осуществляется из возбужденного состояния  $S_i$ . При фотогенерации дырки межмолекулярный переход осуществляется посредством перехода электрона с НОМО молекулы донора из зоны транспорта дырок, расположенной от молекулы красителя на расстоянии  $r_{0p}$ , на частично заполненную НОМО молекулы красителя (рис. 3). Поскольку в рассматриваемом случае энергия кванта света возбуждения  $h\nu_i$  не влияет на энергию НОМО молекул донора и красителя, зависимости  $r_{0p}$  от  $h\nu_i$  не наблюдается. Последнее подтверждается результатами наших экспериментов, проведенных в образцах с пленками ПС + 30% ЭПК + 1% ПК1, где с ростом  $h\nu$  энергия активации фотогенерации носителей тока не изменяется.

В рассматриваемом случае соотношения констант скоростей и с учетом туннельного механизма образования ЭДП следует ожидать, что при уходе электрона из возбужденной молекулы красителя он должен попасть на молекулу акцептора из зоны транспорта электронов, находящуюся от молекулы красителя на расстоянии  $r_{0ei}$ . Поэтому с увеличением энергии кванта света должно увеличиваться расстояние между центром фотогенерации и электроном (рис. 3). Однако в образцах с пленками ПС +  $N_a\%$  ТеНФ +  $N_2\%$  ПК2 с ростом энергии  $h\nu_i$  увеличение  $r_{0ei}$  не столь значительно, как этого можно было ожидать. Например, для длины волны света 540, 445 и 420 nm в образцах с пленками ПС + 20% ТеНФ + 1% ПК2 энергия активации фотогенерации электронов в нулевом поле и расстояния  $r_{0ei}$  должны были быть равны соответственно  $W_{0pHe1} = 1.05$  eV и  $r_{0e1} = 5.4$  Å,  $W_{0pHe2} = 0.56$  eV и  $r_{0e2} = 10.1$  Å,  $W_{0pHe3} = 0.4$  eV и  $r_{0e3} = 14.2$  Å. Энергия активации фотогенерации электронов здесь рассчитывается как разность энергии активации фотогенерации при

образовании ЭДП из состояния  $S_1$  и энергии  $h\nu_i - h\nu_1$ . Величина  $h\nu_1$  рассчитывается из значения  $\lambda$  в точке пересечения нормированных графиков зависимости коэффициента поглощения и интенсивности фотолюминесценции пленок АМП (рис. 2). Рассчитанные таким способом значения  $r_{0e2}$  и  $r_{0e3}$  оказались гораздо большими определенных из измерений зависимости  $j_{PH}$  от  $T$ .

4)  $k_U > k_i > k_V > (k_{SU} + k_S)$ . В этом случае после поглощения кванта света  $h\nu_i$  до образования ЭДП внутренняя конверсия в возбужденном центре фотогенерации успевает произойти. Образование ЭДП осуществляется из возбужденного состояния  $S_1$  одновременно с рассеиванием тепловой энергии  $U$ . Электронно-возбужденная молекула центра фотогенерации в процессе межмолекулярной колебательной релаксации безызлучательно передает избыток поглощенной световой энергии колебательным состояниям окружающих молекул полимерной матрицы. Чем подвижнее полимерные цепи и чем более эластичен полимер, тем эффективнее рассеяние избыточной колебательной энергии (теплоотвод) от молекулы красителя к молекулам полимера [14], донора и/или акцептора. Последнее может оказать существенное влияние на увеличение расстояния между зарядами в ЭДП, так как межмолекулярный электронный переход происходит между молекулами центра фотогенерации и зоны транспорта, которые для  $U > 0$  не находятся в тепловом равновесии и имеют избыток колебательной энергии. Этот избыток тепловой энергии зависит от механизма рассеивания, расстояния от центра фотогенерации и способствует удалению подвижного носителя заряда в ЭДП от центра фотогенерации до того расстояния, на котором уже все молекулы находятся в тепловом равновесии. При одинаковых  $U$ , механизме рассеивания избытка тепловой энергии,  $k_i$ ,  $k_V$  и числе молекул, образующих ближнюю сферу окружения отдельной молекулы, величина  $r_{0ei}$  больше величины  $r_{0pi}$ . Последнее связано с тем, что при фотогенерации электрона межмолекулярные электронные переходы осуществляются между „горячей“ и „холодной“ молекулами, а при фотогенерации дырки межмолекулярные переходы осуществляются посредством перехода электрона с НОМО молекулы донора из зоны транспорта дырок, которая удалена от центра фотогенерации и получает от него незначительный избыток тепловой энергии. Таким образом, продвижение дырки от центра фотогенерации происходит посредством межмолекулярных электронных переходов между „холодной“ и „горячей“ молекулами.

Существенным здесь является и то, что функция распределения ЭДП по расстояниям между зарядами ( $r$ ) не является  $\delta$ -функцией и зависит от  $U$ . На рис. 4 представлены результаты численного моделирования функции распределения  $n_i$  от  $r$  в зависимости от  $U$  для АМП на основе пленок ПС + 30% ЭПК + 1% ПК1 (кривые 1, 2) и ПС + 20% ТеНФ + 1% ПК2 (кривые 3, 4). Эти зависимости получены из решения системы уравнений (5), (6) для  $T = 293$  К при условиях:  $k_{-i} \ll k_i$ ,



**Рис. 4.** Зависимость  $d(n/n_0)/dr$  от  $r$  для АМП на основе пленок ПС + 30% ЭПК + 1% ПК1 (1, 2) и ПС + 20% ТеНФ + 1% ПК2 (3, 4) при облучении светом с длиной волны 445 nm ( $U = 0.49$  eV) (1, 3) и 420 nm ( $U = 0.65$  eV) (2, 4).

$k_i \sim k_S = 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  [6]; число молекул, образующих ближнюю сферу для отдельной молекулы, равно 6;  $k_{Di} = \nu_D \exp[-q^2(1/r_i - 1/r_{i+1})/4\pi\epsilon_0\epsilon(k_B T + U/m)]$ , где  $\epsilon = 2.55$ ;  $\nu_D$  — частотный фактор, учитывающий диффузию носителя заряда внутри молекул и его туннелирование между молекулами (его считали близким к  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  [12]);  $m$  — число актов рассеивания энергии  $U$  на молекулах к моменту времени  $t$  с константой скорости этого процесса  $k_V = 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  [9]. Условием теплового равновесия было выбрано  $U/mk_B = 1$  К. Оказалось, что с ростом  $h\nu$  и  $U$  среднее расстояние между фотогенерированным электроном и центром фотогенерации увеличивается более значительно, чем в случае фотогенерации дырки. Последнее согласуется с описанными выше результатами измерений зависимости  $j_{PH}$  от  $T$  в исследуемых АМП.

#### 4. Заключение

Проведенный анализ результатов экспериментальных исследований позволяет интерпретировать зависимости энергии активации фотогенерации носителей заряда в АМП от длины волны света и предложить практические рекомендации для выбора АМП с высоким квантовым выходом фотогенерации носителей в коротковолновой части спектра поглощения. Мы считаем, что в АМП фотогенерация подвижных носителей заряда происходит с участием электрон-ядерного взаимодействия и рассеяние избытка тепловой энергии  $U$  может способствовать увеличению среднего расстояния между носителями заряда в ЭДП. Этот эффект в большей мере проявляется в АМП с электронным типом проводимости и в меньшей — в АМП с дырочным типом. Поэтому для увеличения квантового выхода фотогенерации носителей тока следует выбирать молекулы центров фотогенера-

ции, доноров электронов, акцепторов электронов и полимерного связующего таким образом, чтобы скорость теплового обмена между ними была не слишком высока. Одной из возможностей здесь может быть увеличение молекулярной жесткости молекул, образующих АМП.

#### Список литературы

- [1] P.M. Borsinberger, D.S. Weiss. Photoreceptors for xerography. Marcel Dekker, N. Y. (1998).
- [2] В.Я. Кабанов. Химия высоких энергий **34**, 4, 243 (2000).
- [3] J. Rostalski, D. Meissner. Solar Energy Mater., Solar Cells **61**, 87 (2000).
- [4] D. Hertel, H. Bassler, U. Scherf, H. Horhold. J. Chem. Phys. **110**, 9214 (1999).
- [5] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Лыбидь, Киев (1994). 174 с.
- [6] А.А. Ищенко. Стросние и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Наук. думка, Киев (1994). 232 с.
- [7] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко. Теорет. и эксперим. химия **38**, 2, 84 (2002).
- [8] M. Pope, C.E. Swenberg. Electronic Processes in Organic Crystals. Clarendon Press, Oxford (1982). 725 p.
- [9] В.А. Гайсенок, А.М. Саржевский. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Изд-во Минского ун-та, Минск (1986). 317 с.
- [10] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Зинатне, Рига (1988). 329 с.
- [11] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. 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] Н.А. Давиденко, С.Л. Студзинский, Н.А. Дервянко, А.А. Ищенко, Ю.А. Скрышевский, А.Д. Аль-Кадими. Физика и техника полупроводников **36**, 10, 1248 (2002).
- [14] В.И. Безродный, А.А. Ищенко. Квантовая электроника **30**, 1043 (2000).