

Н. Г. КУВШИНСКИЙ
Н. А. ДАВИДЕНКО
В. М. КОМКО



**ФИЗИКА
АМОРФНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Академия наук высшей школы Украины
Киевский университет им. Тараса Шевченко

Н. Г. КУВШИНСКИЙ
Н. А. ДАВИДЕНКО
В. М. КОМКО



**ФИЗИКА
АМОРФНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

КИЇВ
«ЛИБІДЬ»
1994

Распространение и тиражирование без официального разрешения издательства запрещены

Исследуются фотофизические свойства аморфных молекулярных полупроводников. Рассматриваются физические модели формирования скрытого изображения в тонких пленках аморфных молекулярных полупроводников, используемых в качестве голографических регистрирующих сред.

Для преподавателей, научных работников, аспирантов и студентов старших курсов.

Фізика аморфних молекулярних напівпровідників / М. Г. Кувшинський, М. О. Давиденко, В. М. Комко. — К.: Либідь, 1994. — 176 с. ISBN 5-325-00435-2. — Рос. мовою.

Досліджуються фотофізичні властивості аморфних молекулярних напівпровідників. Розглядаються фізичні моделі формування прихованого зображення в тонких плівках аморфних молекулярних напівпровідників, що використовуються як голографічні реєструючі середовища.

Для викладачів, науковців, аспірантів і студентів старших курсів.
Л. 99. Бібліогр.: 101 назва.

Редактор Ю.Е.Кострица

Печатается в авторской редакции

Издание осуществлено за счет средств Киевского университета

К 1604110000-022 Без объявления
224-94
ISBN 5-325-00435-2

© П.Г.Кувшинский, П.А.Давиденко, В.М.Комко, 1994

Открытие голографии и разработка на ее основе методов регистрации и обработки информации стимулировали исследования в области создания запоминающих сред, способных обеспечить регистрацию и проявление голограмм в реальном масштабе времени, синхронно с изменениями объекта наблюдения. Одним из важных исследований в этом направлении является разработка запоминающих сред для фотопластического способа регистрации [74]. При этом регистрация голограмм осуществляется на тонкие пленки 1 (рис. 0.1), обладающие фотопроводниковыми и термопластическими свойствами, и нанесенные на покрытые прозрачным проводящим подслоем 2 прозрачные подложки 3. Способ регистрации состоит из нескольких последовательных стадий. Сначала поверхность пленки равномерно заряжают в коронном разряде (рис. 0.1, а). Затем при регистрации голограмм вследствие фотопроводимости пленки происходит модуляция поверхностной плотности заряда и образуется скрытое электростатическое изображение (рис. 0.1, б). Проявление скрытого изображения осуществляется при нагреве пленки до температуры размягчения за счет тепла,

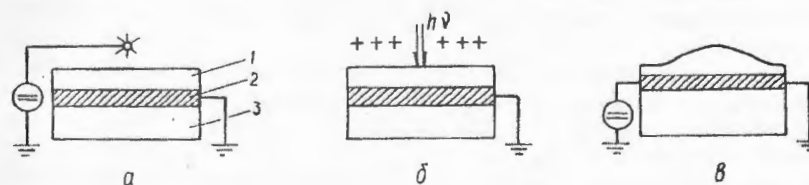


Рис. 0.1

выделяющегося в проводящем подслое образца, при прохождении импульса тока (рис. 0.1, в). Во время этого процесса электростатические силы скрытого изображения деформируют пленку и скрытое изображение преобразуется в геометрический рельеф поверхности. Чтобы закрепить изображение голограммы, достаточно по окончании импульса тока проявления дать возможность пленке естественно охладиться до комнатной температуры. Стереть проявленное изображение довольно просто: для этого надо всего лишь пропустить через проводя-

щий подслои импульс тока большей длительности, чем импульс тока проявления. После стирания изображения голограммы и охлаждения пленки, ее снова можно использовать для регистрации новой голограммы.

Запоминающие среды для фотопластического способа регистрации должны удовлетворять по крайней мере трем требованиям, противоречащим друг другу: высокое электрическое сопротивление как в твердом, так и в размягченном состоянии, чтобы накопить во время зарядки большой электрический заряд для последующего формирования скрытого изображения (рабочие значения напряженности электрического поля в пленке должны составлять не менее $10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$) и не дать релаксировать электрическим силам при переходе пленки в размягченное состояние при проявлении скрытого изображения; иметь значительную фотопроводимость в видимой и ближней ИК-областях спектра для обеспечения удовлетворительной светочувствительности при образовании скрытого изображения; запоминающие среды должны быть термопластическими и иметь невысокие значения вязкости при температурах проявления скрытого изображения для уменьшения механического сопротивления процессу деформирования пленки при преобразовании скрытого изображения в геометрический рельеф поверхности.

Такой совокупности противоречивых требований не отвечали известные полупроводниковые материалы. Поэтому для реализации фотопластического способа регистрации, обеспечивающего сухое, быстрое проявление голограмм и многократное использование запоминающей среды необходим был поиск новых материалов. Модельные материалы для реализации фотопластического способа регистрации были сравнительно быстро найдены. Ими явились аморфные органические пленки, обладающие фотопроводящими свойствами, которые в настоящее время относят к новому классу полупроводниковых материалов — АМП.

У этих материалов отсутствует трансляционная симметрия в распределении молекул, и они с точки зрения модели беспорядка и строения представляют собой твердый раствор. 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 носителей.

На рис.0.2 схематически представлена диаграмма зон транспорта электронов и дырок и электронных уровней центров фотогенерации, где 1 — зона транспорта электронов, образованная свободными локальными электронными уровнями молекул, обладающих акцепторными свойствами; 2 — зона транспорта дырок, образованная верхними валентными уровнями молекул, обладающих донорными свойствами; 3 — центры фотогенерации, которые представлены на рис. 0.2 двумя молекулами. Электронные уровни молекул, образующих зону транс-

порта, не расщепляются и остаются локальными. Перенос носителей заряда в зоне транспорта осуществляется в результате туннельных переходов между локальными уровнями (между молекулами) и диффузии внутри этих молекул. Зоны транспорта в АМП разделены не только энергетически, но и пространственно, так как образованы электронными уровнями молекул различных веществ.

Представляя центры фотогенерации состоящими из двух молекул, мы тем самым стремились подчеркнуть, что во время возбуждения фотогенерации в АМП при поглощении кванта света центром фотогенерации происходит полный перенос электрона или между молекулами, как это имеет место в комплексах с переносом заряда, или между различными частями молекул (донорной и акцепторной), как это имеет место в СВПЗ, или перераспределение электронной плотности и ее сосредоточение в одной из частей возбужденной молекулы красителя.

При поглощении кванта света центром фотогенерации электрон и дырка оказываются разделенными и могут покинуть центр фотогенерации, переходя в соответствующую зону транспорта и создавая свободные неравновесные носители фотопроводимости. Приведенная энергетическая диаграмма АМП, а также интерпретация процесса фотогенерации в АМП хотя и очень приближенно отражают реальную ситуацию, но в то же время являются достаточными для того, чтобы заметить существенную разницу между АМП и их ближайшими соседями — аморфными стеклообразными полупроводниками.

У АСП сохраняется ближний порядок в распределении молекул и с ним, как известно [48], применима зонная теория. Ближний порядок в распределении молекул создает условия для расщепления электронных уровней в энергетические зоны (валентная зона и зона проводимости). Отсутствие дальнего порядка приводит к появлению локальных состояний в запрещенной зоне, по которым возможен транспорт носителей тока. Концентрация таких уровней убывает по мере приближения к центру запрещенной зоны. При поглощении кванта света АСП электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости и образуются свободные неравновесные носители фотопроводимости.

Из изложенного следует, что при сравнении АМП и АСП энергетические зоны транспорта электронов и дырок АМП нельзя отождествить с зоной проводимости и валентной зоной АСП и между зонами транспорта АМП невозможны электронные переходы (за исключением случая, когда между молекулами, участвующими в образовании различ-

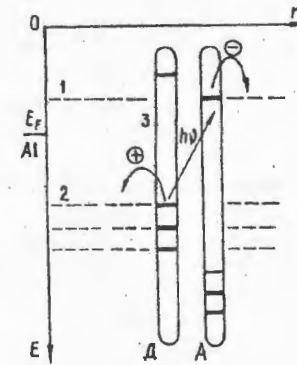


Рис. 0.2

ных зон транспорта, возникают межмолекулярные соединения типа комплекса с переносом заряда). Это является одним из штрихов, подчеркивающих фундаментальное отличие между АСП и АМП.

АМП являются новым классом полупроводниковых материалов и для их успешного применения в качестве запоминающих сред необходима разработка физических представлений об их электро-, фото- и гидродинамических свойствах. В настоящей работе предпринята попытка обобщить результаты исследований АМП, проведенных в межфакультетской научно-исследовательской лаборатории прикладных проблем записи информации Киевского университета и опубликованных в научной периодике.

Книга состоит из восьми глав. В гл. 1 рассмотрены и обоснованы объекты и методы исследований; гл. 2 посвящена анализу результатов исследования подвижности носителей и энергетических зон транспорта; в гл. 3, 5 и 6 проведен анализ результатов исследований процессов фотогенерации носителей тока при использовании в качестве центров фотогенерации комплексов с переносом заряда (гл. 3), молекул соединений с внутримолекулярным переносом заряда (гл. 5) и красителей (гл. 6); в гл. 7 рассмотрены результаты исследований электропроводности, а в гл. 4 приведены результаты теоретических исследований процесса диссоциации связанной электронно-дырочной пары и соответствия результатов теоретических исследований экспериментальным; в гл. 8 рассмотрены процессы, протекающие в пленке АМП со свободной поверхностью и заряженной в коронном разряде при формировании скрытого изображения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. КОМПОНЕНТЫ АМП

Во введении отмечалось, что АМП в общем случае содержат четыре вещества, выполняющие четыре независимые функции. Однако успешные исследования в области тонкого органического синтеза веществ для АМП позволили сократить количество веществ до двух-трех, где одно из веществ выполняет одновременно две функции. В настоящей работе мы рассматриваем три типа АМП, отличающихся центрами фотогенерации. Они имеют одинаковые пленкообразующие основы, которые одновременно выполняют функции транспорта дырок и образования центров фотогенерации (комплексов с переносом заряда) при введении в них акцепторов электронов в первом типе АМП. В качестве указанной основы использованы карбазолсодержащие полимеры, включающие сопряженные π -электронные системы (карбазольные ядра): ПВК, ПЭПК, сополимер эпоксипропилкарбазола с 5мас. % бутилглицидилового эфира (ЭПК+5мас. % БГЭ), КСПО. Структурные формулы этих веществ приведены на рис. 1.1.

По сравнению с ПВК, ПЭПК и ЭПК+5мас. % БГЭ следует рассматривать как модификацию ПВК, направленную на улучшение реологических свойств термопластической пленкообразующей основы за счет увеличения расстояний между карбазольными ядрами и между карбазольным ядром и основной цепью полимера, а также за счет введения в цепь полимера вместо карбазольного ядра гибкой цепочки $-C_4H_9$ (в случае ЭПК+5мас. % БГЭ на 10 карбазольных ядер приходится одна цепочка $-C_4H_9$). Эта модификация не приводит к заметному изменению электро- и фотофизических свойств термопластической пленкообразующей основы, которые в основном определяются карбазольными ядрами и их концентрацией.

В настоящее время синтезированы другие термопластические пленкообразующие основы, содержащие π -электронные сопряженные системы на основе антрацена [17] и финантрена [18], выполняющие так же, как и карбазолсодержащие пленкообразующие основы, функции транспорта дырок и образования комплексов с переносом заряда при введении в них акцепторов электронов. Последнее обстоятельство, а также и то, что пленки АМП, содержащие пленкообразующие термопластические основы с антраценом и финантреном, значительно усту-

пают пленкам АМП с карбазолсодержащей пленкообразующей основой по голографической чувствительности, позволило ограничиться

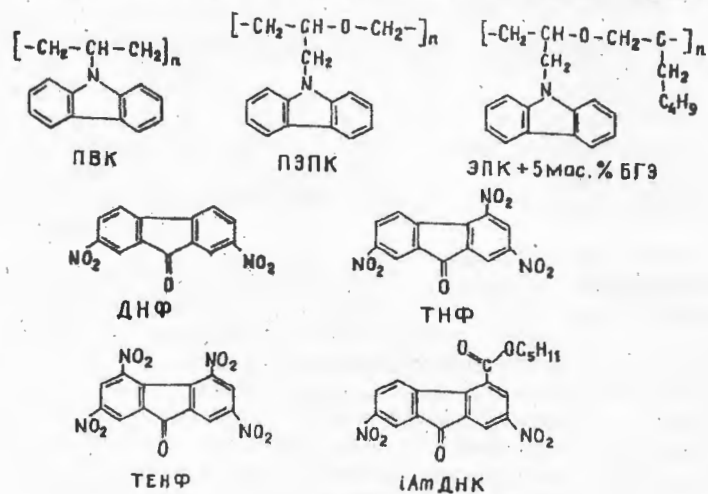


Рис. 1.1

рассмотрением АМП только с карбазолсодержащей пленкообразующей основой.

1.1.1. Первый тип АМП

В этом типе АМП центрами фотогенерации являются КПЗ. Последние образуются при введении в карбазолсодержащую пленкообразующую основу АЭ. Здесь наибольший эффект достигнут при использовании в качестве АЭ веществ на основе флуорена: 2,7-динитрофлуоренона (ДНФ); 2,4,7-тринитро-9-флуоренона (ТНФ); 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренона (ТЕНФ) и изомилового эфира 2,7-динитрофлуоренона-4-карбоновой кислоты (iAmDNK), имеющие π -сопряженные системы, близкие по строению к π -сопряженной системе карбазольного ядра. Структурные формулы АЭ приведены на рис. 1.1. Молекулы акцепторов ДНФ, ТНФ, ТЕНФ отличаются количеством групп NO_2 , которые определяют длину цепи сопряжения и значение энергии сродства к электрону (E_a). Выбор этой группы акцепторов обусловлен необходимостью выяснения влияния степени делокализации электрона в АЭ на свойства центра фотогенерации, а также на особенности транспорта электронов, так как молекулы АЭ в АМП выполняют и другую функцию — образуют зону транспорта электронов. В молекуле АЭ iAmDNK вместо группы NO_2 введена цепочка $\text{O} = \text{C} - \text{OCH}_2 - \text{CH}_4 \text{C}_4(\text{CH}_9)_2$, которая улучшает пластифицирующие свойства АЭ при введении АЭ в термопластическую пленкообразующую основу.

Карбазольные ядра термопластической пленкообразующей основы обладают большими потенциалами ионизации (I_g) в связи с чем оптическое поглощение, внутренний фотоэффект и фотопроводимость пленок наблюдаются в УФ-области спектра. Как уже отмечалось выше, при введении в карбазолсодержащую термопластическую пленкообразующую основу АЭ часть молекул АЭ образуют с карбазольными ядрами бинарные ассоциаты — КПЗ со специфической ковалентной связью. Это приводит к появлению в пленках, состоящих из карбазолсодержащей пленкообразующей основы и АЭ, новой полосы поглощения и внутреннего фотоэффекта в видимой и ближней ИК-областях спектра. Сущность этого явления заключается в том, что две валентно-насыщенные молекулы с полностью укомплектованными орбиталями, занятыми электронными парами, могут тем не менее образовывать слабую межмолекулярную связь ковалентного типа в том случае, если энергия отрыва электрона от донорной Д молекулы (карбазольного ядра), определяемая величиной ее потенциала ионизации I_g , может быть частично скомпенсирована энергией сродства к электрону A_e , выделяющейся при присоединении электрона к акцепторной А молекуле (молекуле АЭ).

Для присоединения электрона к молекуле А, последняя должна иметь незанятую орбиту, низкую в энергетическом отношении. Обычно для молекул, образующих КПЗ, выполняется соотношение $I_g \gg A_e$ и выделяющаяся электростатическая энергия притяжения (U) между объемистыми молекулами, не способными сблизиться до достаточно малых расстояний, не может скомпенсировать дефицит энергии $I_g - A_e$, требуемой для полного отрыва электрона. Таким образом, переход электрона от Д к А с образованием ионной пары ($\text{D}^+ \text{A}^-$) без подведения к КПЗ дополнительной энергии не происходит. Тем не менее согласно квантовой механике даже при большом значении дефицита энергии $I_g - A_e$ существует определенная вероятность нахождения некоторое время одного из π -электронов молекулы Д на пустой молекулярной орбитали молекулы А. Такую очень слабую межмолекулярную связь частичного переноса заряда можно представить формулой ($\text{D}^+ \text{A}^-$), которая также обозначает нижнее невозбужденное состояние КПЗ. Полный отрыв электрона от донорной молекулы, перевод ее на акцепторную молекулу и образование дырки на донорной молекуле осуществляется при поглощении КПЗ кванта света, энергия которого $h\nu$ должна удовлетворять условию

$$h\nu \geq I_g - A_e - U. \quad (1.1)$$

Выражение (1.1) определяет также область длин волн новой полосы поглощения, которая содержит несколько уровней электронных переходов (расщепление этих уровней в полосу поглощения определяется колебательным движением молекул, образующих КПЗ), происхождение которых мы рассмотрим в гл. 3, посвященной анализу результатов исследований процессов фотогенерации носителей в первом типе АМП.

Образование КПЗ приводит к появлению и новой полосы фотопроводимости, лежащей в видимой и ближней ИК-областях спектра.

1.1.2. Второй тип АМП

АМП, содержащие КПЗ в качестве центров фотогенерации, обладают рядом достоинств: существует фотопроводимость в видимой и ближней ИК-областях спектра; можно использовать карбазольные ядра и молекулы АЭ для образования соответственно энергетических зон транспорта дырок и электронов, которые не образуют потенциальных барьеров с соответствующими энергетическими уровнями КПЗ для выхода электронов и дырок из центров фотогенерации; они имеют незначительную темновую электропроводность. Однако такой тип АМП обладает и существенным недостатком: у него очень низкие значения коэффициента поглощения КПЗ [40], обусловленные небольшими значениями силы осциллятора электронных переходов в КПЗ, приводящие к тому, что при оптимальных концентрациях АЭ и толщине пленки АМП (с точки зрения информационных параметров запоминающей среды) ее оптическая плотность не превышает 0,05. Следовательно, для фотопроводимости используется всего 5% падающего света.

Остановимся еще на одном недостатке АМП первого типа. После нанесения пленки АМП первого типа на подложку из раствора, ее коэффициент поглощения в области поглощения КПЗ вначале непрерывно увеличивается, а по мере удаления растворителя скорость роста коэффициента поглощения постепенно уменьшается и затем достигает насыщения. Это означает, что основной процесс комплексообразования протекает во время сушки пленки, когда происходит сближение молекул АЭ и карбазольных ядер. В зависимости от того, с какой скоростью проходит сушка пленки, можно получить разные значения коэффициента поглощения, причем этот параметр зависит и от последующих условий использования пленки.

В связи с этим было бы желательным в качестве центров фотогенерации АМП использовать молекулы веществ, которые обладали бы свойством КПЗ переноса заряда (при поглощении кванта света), имели бы большие значения коэффициента поглощения, и на их параметры не оказывала бы существенное влияние технология приготовления пленок АМП. К таким центрам фотогенерации относятся молекулы СВПЗ. Эти соединения и используются в качестве центров фотогенерации во втором типе АМП.

Молекулы СВПЗ состоят из двух частей, донорной и акцепторной, соединенных между собой с помощью цепочки из атомов С и Н. Кроме того, между донорной и акцепторной частями молекулы СВПЗ может возникнуть химическая связь ковалентного типа, подобная той, которая возникает при образовании межмолекулярных КПЗ. Это взаимодействие между донорной и акцепторной частями СВПЗ приводит к

появлению новой полосы поглощения (по сравнению с полосами поглощения донорной и акцепторной частей в отдельности) и переносу заряда. Внутримолекулярные КПЗ молекул СВПЗ формируются в процессе синтеза, и они, как правило, не изменяют значения коэффициента поглощения при введении в пленкообразующую основу АМП и в процессе приготовления пленок АМП из раствора. Внутримолекулярные КПЗ обладают и существенно большими значениями коэффициента поглощения по сравнению со значениями коэффициента поглощения межмолекулярных КПЗ. Это иллюстрирует рис. 1.2, на котором приведены зависимости коэффициента поглощения пленок АМП двух типов (ПЭПК+5мас.% ТЕНФ (1) и ПЭПК+5мас.% СВПЗ5 (2)), содержащих одинаковые концентрации КПЗ (АМП первого типа) и молекул СВПЗ (АМП второго типа). Эти АМП состоят из двух веществ: карбазолсодержащей термопластической пленкообразующей основы ПЭПК и молекул АЭ ТЕНФ (АМП первого типа) и такой же основы и молекул

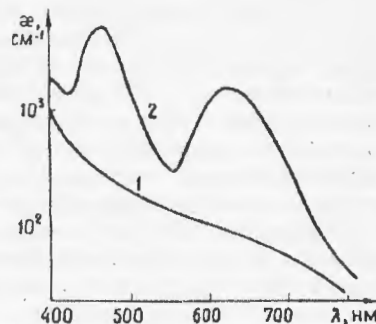


Рис. 1.2

коэффициента поглощения пленок АМП двух типов (ПЭПК+5мас.% ТЕНФ (1) и ПЭПК+5мас.% СВПЗ5 (2)), содержащих одинаковые концентрации КПЗ (АМП первого типа) и молекул СВПЗ (АМП второго типа). Эти АМП состоят из двух веществ: карбазолсодержащей термопластической пленкообразующей основы ПЭПК и молекул АЭ ТЕНФ (АМП первого типа) и такой же основы и молекул

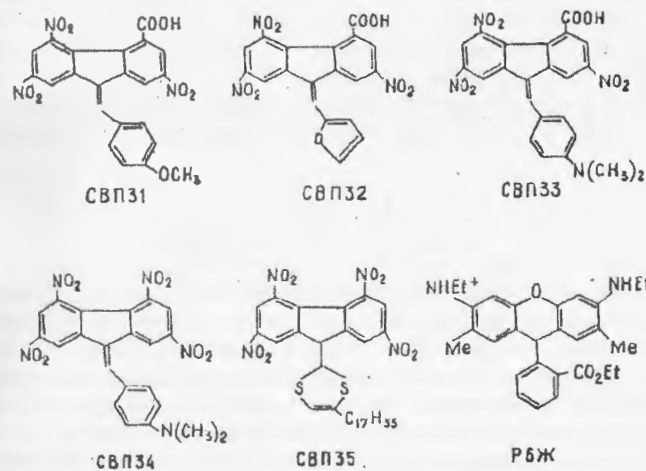


Рис. 1.3

СВПЗ5 (структурная формула СВПЗ5 изображена на рис. 1.3) — АМП второго типа. При рассмотрении АМП второго типа использовано пять соединений с внутримолекулярным переносом заряда СВПЗ1—5,

структурные формулы которых приведены на рис.1.3. Выбор указанных соединений был обусловлен следующим.

Первые три соединения СВПЗ1—3 имеют одинаковые акцепторные части на основе ТЕНФ и отличаются донорными частями, имеющими различные потенциалы ионизации. Это позволило, с одной стороны, проанализировать особенности транспорта электронов в АМП второго типа по сравнению с АМП первого типа, где энергетическая зона транспорта электронов образована молекулами ТЕНФ, а с другой — влияние потенциального барьера между верхним электронным уровнем донорной части молекулы СВПЗ и электронными уровнями энергетической зоны транспорта дырок на выход дырок из центра фотогенерации. СВПЗ4—5 имеют, как и СВПЗ1—3, акцепторные части на основе флуорена и использовались для исследования фотогенерации носителей в АМП второго типа и с их помощью получены самые высокие значения эффективности фотогенерации носителей в АМП.

1.1.3. Третий тип АМП

Третий тип АМП в качестве центров фотогенерации содержит молекулы красителей. В настоящее время исследовано значительное количество таких веществ с целью их использования в качестве центров фотогенерации в АМП. С результатами исследований можно ознакомиться, например, в [1], где исследовано около 40 различных красителей и описан положительный опыт их применения. При описании электро- и фотофизических свойств АМП третьего типа мы остановимся только на одном типе красителя — Р6Ж, с помощью которого получены высокие значения эффективности фотогенерации носителей. Кроме того, его особенности наиболее полно отражают свойства АМП третьего типа. Структурная формула красителя Р6Ж приведена на рис.1.3.

1.2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований являлись образцы пленок АМП, политых раствором из компонент АМП на жесткие прозрачные подложки. Полирование осуществляли в атмосфере нейтрального газа и смеси растворителей АМП, где предварительно пленка формировалась при температуре 30°C в течение одного часа. Затем ее сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C в течение еще двух часов. Для исследований готовили три вида образцов: 1) пленки АМП со свободной поверхностью, нанесенные на кварцевые подложки; 2) пленки АМП со свободной поверхностью, нанесенные на покрытые проводящим слоем SnO₂ стеклянные подложки; 3) сэндвич-структуру, состоящую из пленки АМП, нанесенной на покрытую прозрачным проводящим подслоем SnO₂ стеклянную подложку, и алюминиевого электрода, нане-

сенного на поверхность пленки АМП методом ионно-плазменного напыления. Эти образцы сокращенно обозначены следующим образом: первый вид — АМП-К, второй — АМП-SnO₂, третий — Al-АМП-SnO₂. Выбор электродов Al и SnO₂ сэндвич-структуры был обусловлен тем, что при положительной полярности напряжения на Al-электроде в интересном с точки зрения практического использования диапазоне напряженностей электрического поля 10⁷ — 10⁸ В · м⁻¹ электроды были блокирующими для входа носителей в объем АМП и прозрачными для выхода носителей [53]. Это позволяло, с одной стороны, исследовать электро- и фотофизические свойства АМП без заметных эффектов усиления, а с другой — использовать указанные сэндвич-структуры для исследования энергетических зон транспорта носителей тока в АМП методом фотоэлектронной спектроскопии.

В отдельных случаях для исследования времен пролета носителей через пленку АМП использовались более сложные сэндвич-структуры, содержащие между Al-электродом и поверхностью пленки АМП пленку Se толщиной 0,3 мкм. Последняя применялась для формирования пакета носителей тока высокой концентрации при ее облучении импульсом УФ света. Кроме того, для исследования особенностей центров фотогенерации и их роли в транспорте носителей тока в образцах АМП вместо карбазолсодержащей пленкообразующей основы использовали нейтральную пленкообразующую основу: сополимер стирола с октил-метакрилатом СОМ.

Образцы АМП-К использовались для исследования спектров поглощения и люминесценции, АМП-SnO₂ — для исследования электро- и фотофизических процессов электрофотографическим методом, Al-АМП-SnO₂ — для исследований электро- и фотофизических процессов методами фотоэлектронной спектроскопии, переходного инжекционного тока, термостимулированного тока, кинетики объемного фототока.

1.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

АМП обладают незначительной темновой электропроводностью, значения которой близки к значениям темновой электропроводности «хороших» диэлектриков, и достаточно высокой фотопроводимостью в видимой и ближней ИК-областях спектра, значения которой приближаются к значениям фотопроводимости халькогенидных стеклообразных полупроводников. Поэтому для исследований АМП вначале использовались методы измерений, применяемые ранее для исследования диэлектриков и АСП. С помощью этих методов удалось получить ряд основополагающих результатов для формирования физических представлений о механизме транспорта и энергетических зонах транспорта носителей тока, темновой электропроводности и центрах генерации носителей, спектре локализованных состояний и др. К этим методам мы относим:

1) метод ПИТ [45] измерения времен пролета инжектированного в пленку пакета носителей;

2) метод ФЭС [35] для определения структуры энергетических зон транспорта носителей тока;

3) метод ТСТ [20] для определения энергетического спектра локализованных состояний, особенностей центров генерации носителей тока и электропроводности;

4) электрофотографический метод [84] определения электро- и фотофизических параметров полупроводников и диэлектриков.

Эти методы исследований частично использовались и в настоящей работе. Однако ряд результатов исследований, полученных, например, с помощью метода ПИТ подвергались сомнению в части, касающейся достоверности определяемых физических величин. Шер и Монтролл [94], анализируя результаты исследований подвижности электронов и дырок в АМП первого типа, проведенные Джилом [75], установили, что переходный инжекционный ток в [75] хорошо коррелирует с соответствующим теоретическим выражением переходного тока [94], полученным для аномального дисперсионного транспорта, вызывающего большой разброс времени пролета носителей. Отсюда следовало, что движение носителей тока в АМП вообще нельзя характеризовать конкретным значением подвижности из-за широкого спектра этих значений. Следовательно, метод ПИТ мало применим для этих целей. Справедливости ради отметим, что вывод Шера и Монтролла о применимости представлений аномального дисперсного транспорта в АМП был недостаточно обоснован. В [90] было показано, что для описания прыжкового транспорта носителей, который преимущественно наблюдается в АМП, представления аномального дисперсного транспорта не применимы из-за необоснованности используемого в аномальном дисперсном транспорте приближения «случайных блужданий в непрерывном времени». Но это не снижало уровень критики в адрес результатов исследований, полученных с помощью метода ПИТ.

Как показали исследования подвижности носителей тока методом ПИТ в АМП первого рода, полученных в нашей лаборатории, структура переходного тока зависит от качества контакта металл — АМП, который во многом определяется предысторией поверхности пленки АМП перед нанесением контакта методом вакуумного осаждения металла. Удавалось получать структуры переходного тока от идеальной (как для режима переходного тока неограниченного пространственным зарядом), до соответствующей аномальному дисперсному транспорту. Причем для этих двух крайних случаев значения подвижности, определенные с помощью метода КОФ [53], оказались одинаковыми. Следовательно, одна из сложностей использования метода ПИТ состоит в необходимости контроля качества образцов по параметру, измеряемому с помощью метода ПИТ. Кроме того, оставалось невыясненным, истинными ли являются значения подвижности, определенные по измеренным значениям времени пролета инжектированного в АМП пакета

носителей, и можно ли их использовать для описания дрейфа фотогенерированных в объеме носителей тока. Поэтому перед исследователями стояла задача разработки новых способов измерения основных электро- и фотофизических параметров АМП. Эти способы были разработаны в нашей лаборатории. В основу разработки легло извлечение информации из кинетики фототока при равномерной объемной фотогенерации носителей в пленке АМП с блокирующими контактами [53].

1.3.1. Кинетика фототока при равномерной объемной фотогенерации носителей в АМП

Можно считать установленным, что в тонких пленках АМП: ПЭПК+ $N_{\text{мас.}}\%$ ТНФ; ПВК+ $N_{\text{мас.}}\%$ ТНФ (N — концентрация ТНФ, $1-7\text{мас.}\%$) при напряжениях внешнего электрического поля $E > 3 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ дрейф неравновесных носителей тока осуществляется без заметного захвата на глубокие уровни прилипания [3,66] и накопленный локализованный объемный заряд существенно не влияет на измерение квазистационарных вольт-амперных характеристик, квантового выхода фотогенерации, подвижности носителей и кинетики тока при объемной фотогенерации.

Темновая электропроводность сэндвич-структуры металл-АМП-SnO₂ при положительном потенциале на металлическом электроде определяется эмиссией дырок из металла и аналитически описывается модернизированным выражением Ричардсона—Шоттки, учитывающим особенности эмиссии носителей тока в диэлектрик, если работа выхода металла $\varphi_m \geq 4,7 \text{ эВ}$ [92]. При использовании в качестве контакта с АМП металлов с меньшим значением φ_m (в нашем случае Al), а также при положительном ионном контакте со свободной поверхностью тонкой пленки АМП [4,53] темновая электропроводность обуславливается термополевой генерацией носителей тока в объеме АМП. Контакты металла и SnO₂ с пленкой АМП являются блокирующими для входа дырок и электронов в объем пленки и прозрачными для их выхода. Отсюда следует, что фотопроводимость пленок образцов Al-АМП-SnO₂ и АМП-SnO₂ с заряженной положительными ионами свободной поверхностью будет определяться эффективностью фотогенерации носителей в объеме пленок без заметных эффектов усиления. Это подтверждается экспериментально.

Квазистационарные вольт-амперные характеристики фототока получены на образцах АМП-SnO₂ со свободной поверхностью [4] и на образцах сэндвич-структуры Al-АМП-SnO₂ [53] в диапазонах $E > 3 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, интенсивностей света $8 \leq I_0 \leq 200 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ на длине волны света $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ в области поглощения КПЗ (оптическая плотность пленок АМП не превышала 0,05), толщин пленки АМП $L = 0,3-4 \text{ мкм}$, одинаковым образом зависят от E, I_0, L

$$j_{ст} \propto I_0 E^m L, \quad (1.2)$$

причем полевая зависимость $j_{ст}(E)$ определяется полевой зависимостью квантового выхода фотогенерации носителей тока η_0 , где $\eta_0 \propto E^n$. Значения показателей степени m в (1.2) и в зависимости $\eta_0 \propto E^n$ совпадают с точностью 4%. Линейность зависимостей $j_{ст}$ от I_0 и L , а также совпадение показателей степени полевых зависимостей $j_{ст}$ и η_0 позволяют утверждать, что в образцах АМП наблюдается режим тока насыщения

$$j_{ст} = qG_0L = q\eta_0 \frac{I_0 \varepsilon}{h\nu} L, \quad (1.3)$$

где G_0 — стационарное значение эффективности фотогенерации носителей, ε — коэффициент поглощения пленки. В области $L > 4$ мкм зависимость $j_{ст}(L)$ нелинейна. Это связано с тем, что в данной области эффективный квантовый выход зависит от L в силу рекомбинации носителей тока [40]. Дополнительно отметим, что при регистрации голограмм от непрерывных когерентных источников света на заряженные образцы АМП-SnO₂ со свободной поверхностью в течение времени экспозиции, которое обычно больше времени пролета электронов и дырок через пленку АМП, количество переносимого заряда не превышает 10% начальной величины заряда на поверхности пленки [38]. Это означает, что скрытое изображение на поверхности пленок образуется в условиях дрейфа малого заряда, при которых фотогенерация и дрейф неравновесных носителей тока происходят в квазистационарном электрическом поле. Изложенное выше позволяет сформулировать постановку задачи для определения аналитического выражения кинетики тока при объемной фотогенерации носителей.

Модель кинетики тока. Кинетику тока при равномерной объемной фотогенерации носителей и постоянном значении напряжения, приложенного к сэндвич-структуре Al-АМП-SnO₂, будем определять в приближении ДМЗ, правомерность которого будет дополнительно обоснована ниже. Запишем систему уравнений

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = G_0 f_1(t) - \frac{n(x,t)}{\tau_n} + \mu_n E \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}; \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = G_0 f_2(t) - \frac{p(x,t)}{\tau_p} - \mu_p E \frac{\partial p(x,t)}{\partial x}; \quad (1.5)$$

$$p(x,t) = 0 \text{ при } x = 0, \quad n(x,t) = 0 \text{ при } x = L; \quad (1.6)$$

$$G_0 = \{0 \text{ при } t < 0 \text{ и const при } t \geq 0\}; \quad (1.7)$$

$$j(x,t)_n = qn(x,t)E\mu_n; \quad (1.8)$$

$$j(x,t)_p = qp(x,t)E\mu_p; \quad (1.9)$$

$$j(t) = \int_0^L \left[j(x,t)_n + j(x,t)_p + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} \right] dx, \quad (1.10)$$

которая включает уравнения непрерывности (1.4), (1.5), граничные условия (1.6) поведения носителей тока на блокирующих контактах, начальные условия (1.7), уравнения токов проводимости, определяемые дрейфом электронов (1.8) и дырок (1.9), и уравнение полного тока во внешней цепи (1.10). В этих выражениях мы пренебрегли некоторыми дифференциальными членами и уравнением Пуассона в соответствии с приближением ДМЗ. В (1.4)–(1.10) $n(x,t)$, $p(x,t)$ — концентрация электронов и дырок; ε — диэлектрическая проницаемость пленки АМП; $j(x,t)_n$, $j(x,t)_p$ — электронная и дырочная составляющие тока проводимости соответственно, $j(t)$ — полный ток во внешней цепи; $G_0 f_1(t)$, $G_0 f_2(t)$ — эффективности фотогенерации электронов и дырок, где $f_1(t) = \{1 - \exp(-t/\tau_{n1})\}$ и $f_2(t) = \{1 - \exp(-t/\tau_{n2})\}$. Выражения для $f_1(t)$ и $f_2(t)$ будут получены в гл. 3. Приближение ДМЗ позволяет линеаризовать уравнения непрерывности, исключить из постановки задачи уравнение Пуассона и облегчить нахождение решения для $j(t)$, которое можно представить в виде суммы вкладов электронной и дырочной составляющих токов проводимости

$$j(t) = \frac{1}{L} \int_0^L j(x,t)_n dx + \frac{1}{L} \int_0^L j(x,t)_p dx. \quad (1.11)$$

Здесь $\frac{1}{L} \int_0^L \frac{\partial E}{\partial x} dx = 0$, так как напряжение, приложенное к сэндвич-структуре, постоянно.

Кроме того, анализ выражения (1.11) упрощается еще и потому, что вклады электронной и дырочной составляющих тока в полный ток разделяются, так как $\mu_p \gg \mu_n$ [37, 44, 75]. В связи с этим кинетика полного тока в области $t \ll L/(\mu_n E)$ в основном определяется кинетикой дырочной составляющей тока проводимости, а в области $t > L/(\mu_p E)$ — кинетикой электронной составляющей.

Ниже приведено выражение для полного тока, определяемого кинетикой дырочной составляющей тока проводимости, полученное при решении системы уравнений (1.4)–(1.11) методом интегральных преобразований

$$j(t) = q\mu_p E G_0 \tau_p \left[(1 - \exp(-t/\tau_p)) + \frac{\tau_n}{\tau_n - \tau_p} (\exp(-t/\tau_p) - \exp(-t/\tau_n)) \right] + \frac{q\mu_p E G_0 \tau_p}{L} \Theta \left(\frac{L}{\mu_p E} - t \right) \left[\mu_p E \tau_p (\exp(-t/\tau) - 1) - \frac{\mu_p E \tau_p}{\tau_n - \tau_p} t \exp(-t/\tau_p) + \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\mu_p E \tau_p^2}{(\tau_p - \tau_n)^2} \exp(-t/\tau_n) (\exp(t(\tau_n^{-1} - \tau_p^{-1})) - 1) \Big] + \\
& + \frac{q\mu_p E G_0 \tau_p}{L} \Theta \left(t - \frac{L}{\mu_p E} \right) \cdot \left[\mu_p E \tau_p (\exp(-L/\tau_p \mu_p E) - 1) - \right. \\
& - \frac{\tau_p L}{\tau_n - \tau_p} \exp(-t/\tau_p) + \frac{\tau_p^2 \tau_p}{(\tau_n - \tau_p)^2} \mu_p E \exp(-t/\tau_n) (\exp(L(\tau_n^{-1} - \\
& \left. - \tau_p^{-1})/\mu_p E) - 1) \Big], \quad (1.12)
\end{aligned}$$

где $\Theta(t) = [\text{sgn}(t) + 1]/2$, а через τ_n переобозначено τ_{n2} .

Допуская, что $\tau_n \ll L/(\mu_p E) \ll \tau_p$, анализ выражения (1.12) проведем для трех характерных участков времени нарастания тока:

$$t \ll L/(\mu_p E), \quad \tau_n \ll t \ll L/(\mu_p E), \quad L/(\mu_p E) \leq t \leq \tau_p.$$

Кинетика тока на этих участках будет соответственно определяться такими выражениями:

$$j(t)_1 \approx q\mu_p E G_0 [t - \tau_n (1 - e^{-t/\tau_n})], \quad (1.13)$$

$$j(t)_2 \approx q\mu_p E G_0 \left(t - \frac{t^2 \mu_p E}{2L} \right), \quad (1.14)$$

$$j(t)_3 \approx q\mu_p E G_0 \tau_p \left[1 - \frac{\tau_p \mu_p E}{L} \left(1 - e^{-L/\tau_p \mu_p E} \right) \right]. \quad (1.15)$$

Из анализа выражений (1.13) — (1.15) следует, что полный ток во внешней цепи, определяемый только дырочной составляющей тока проводимости, нарастает на первых двух участках и максимальное время его нарастания равно времени пролета дырок $L/(\mu_p E)$. На первом участке нарастания ($t \ll L/(\mu_p E)$) кинетика тока обусловлена процессом нарастания фотогенерации с постоянной времени τ_n , а на втором участке ($\tau_n \ll t \leq L/(\mu_p E)$) — пролетом дырок. На третьем участке ($L/(\mu_p E) \leq t \leq \tau_p$) вклад дырочной составляющей тока проводимости в полный ток не изменяется во времени, полный ток зависит от отношения времени пролета дырок ко времени рекомбинации и достигает максимального значения $j_{\text{стр}} = qG_0 L/2$ при $t = L/(\mu_p E)$. Отметим, что расчетная зависимость $j(t)_3/j_{\text{стр}}$ от отношения времени рекомбинации ко времени пролета дырок, которую легко получить из выражения (1.15), позволяет по измеренным значениям $j(t)_3$, G_0 , μ_p найти время рекомбинации дырок.

Определение основных параметров АМП по кинетике тока при равномерной объемной фотогенерации носителей. Прежде, чем сравнивать результаты экспериментальных и теоретических исследований кинетики тока при объемной фотогенерации носителей и устанавли-

вать возможность измерения параметров АМП, оценим возможность приближения ДМЗ при проведении экспериментальных исследований. Эта оценка может быть осуществлена при сравнении значений составляющих напряженности электрического поля E и E' , определяемых соответственно поверхностной плотностью заряда на электродах сэндвич-структуры и максимальным свободным объемным зарядом электронов и дырок, накапливаемым при фотогенерации и дрейфе неравновесных носителей тока в электрическом поле, а также при сравнении

$$\mu_p E \frac{\partial p(x)_{\text{max}}}{\partial x} \text{ и } \mu_{pp}(x)_{\text{max}} \frac{\partial E'}{\partial x} \text{ или } \mu_n E \frac{\partial n(x)_{\text{max}}}{\partial x} \text{ и } \mu_{nn}(x)_{\text{max}} \frac{\partial E'}{\partial x}$$

полного уравнения непрерывности. Приближение ДМЗ выполнялось, если отношения E' к E , а также $\mu_{pp}(x)_{\text{max}} \frac{\partial E'}{\partial x}$ к $\mu_p E \frac{\partial p(x)_{\text{max}}}{\partial x}$ были значительно меньше единицы. Они определены нами с использованием выражений для E' , E и максимальных значений $n(x)_{\text{max}}$ и $p(x)_{\text{max}}$, полученных из решения уравнений непрерывности (1.4), (1.5) и уравнения Пуассона при условиях

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial t} n(x, t) = 0; \quad \frac{L}{\mu_p E} \ll \tau_p; \quad \frac{L}{\mu_n E} \ll \tau_n; \quad \mu_p \gg \mu_n.$$

Оказалось, что эти отношения одинаковы и определяются выражением

$$\frac{E'}{E} = \frac{4\pi q G_0 L^2}{\epsilon E^2 \mu_n}. \quad (1.16)$$

При используемых на практике максимальных значениях $G_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $E = 8 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $\mu_n = 4 \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $L = 8 \text{ мкм}$ получим, что $E'/E = 0,01$. Таким образом, выполненная оценка, с одной стороны, позволяла считать, что экспериментальные исследования проведены в условиях приближения ДМЗ, а с другой — служила основанием для сравнения результатов теоретических и экспериментальных исследований. На рис. 1.4 приведены экспериментальные (кривые 1—4) и теоретические (кривые 5—8) зависимости отношения $j(t)_3/j_{\text{стр}}$ от времени наблюдения для четырех значений E (1,5—

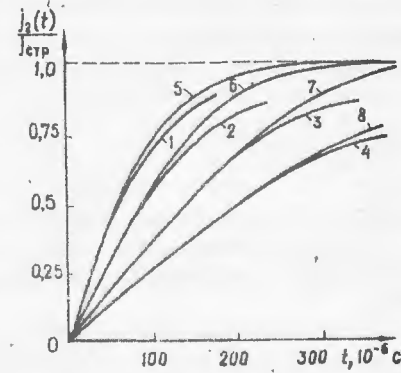


Рис. 1.4

$8 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$; $2,6-7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$; $3,7-6 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$; $4,8-5 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$). Экспериментальные исследования выполнены на образцах Al-(ПЭПК+3мас. % ТНФ)-SnO₂. Поскольку соответствующие экспериментальные и теоретические зависимости коррелируют друг с другом, можно считать, что кинетика экспериментальной и теоретической зависимостей $j(t)_2$ обусловлена пролетом дырок. Поэтому, используя расчетную зависимость

$$\frac{j(t)_2}{j_{\text{стр}}} = \frac{2\mu_p E}{L} \left(t - \frac{t^2 \mu_p E}{2L} \right), \quad (1.17)$$

вытекающую из (1.14), по тангенсу угла наклона линейного участка экспериментальной зависимости $j(t)_2/j_{\text{стр}}$ можно определить μ_p при

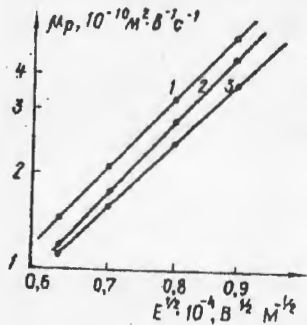


Рис. 1.5

известных E и L . Результаты таких расчетов в виде зависимости $\ln \mu_p = f(E^{1/2})$ при $L=6 \text{ мкм}$ приведены на рис.1.5 (кривая 1). Значения μ_p могут быть определены по результатам экспериментальных измерений зависимости $j(t)_2$ в области $\tau_n \ll t < L/(\mu_p E)$ и другим способом. Согласно (1.14), точка пересечения экстраполированного линейного участка $j(t)_2$ с уровнем $j_{\text{стр}} = (qG_0L)/2$ соответствует времени пролета дырок $t_{\text{пр}} = L/\mu_p E$, откуда получаем $\mu_p = L/(t_{\text{пр}}E)$. Результаты этих измерений представлены на рис.1.5 (кривая 2) в виде зависимости $\ln \mu_p = f(E^{1/2})$. Зависимости $\ln \mu_p = f(E^{1/2})$, найденные с помощью двух способов обработки результатов экспериментальных исследований кинетики тока при объемной фотогенерации носителей, практически совпадают друг с другом. Зависимость $\ln \mu_p = f(E^{1/2})$ определялась также и на образцах Al-Se-(ПЭПК+3мас. % ТНФ)-SnO₂ по результатам измерений времени пролета инжектированного из Se пакета дырок в пленку ПЭПК+3мас. % ТНФ. Результаты, приведенные на рис.1.5 (кривая 3), свидетельствуют о том, что зависимости $\ln \mu_p = f(E^{1/2})$, установленные двумя методами, близки и максимальное различие в значениях μ_p не превышает 15%.

Таким образом, по кинетике тока при объемной фотогенерации носителей можно определять времена пролета и подвижность носителей.

При временах наблюдения $t > L/(\mu_n E)$ полный ток во внешней цепи в два раза превышает максимальный, определяемый вкладом дырочной составляющей тока и составляет qG_0L . Это позволяет непосредственно по результатам измерения тока в указанной области t нахо-

дить G_0 и η_0 , причем значения η_0 , установленные рассматриваемым методом в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+3мас. % ТНФ)-SnO₂ и по изменению потенциала заряженной свободной поверхности образца (ПЭПК+3мас. % ТНФ)-SnO₂ под воздействием импульса света на длине волны $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ отличаются не более, чем на 2%.

Результаты теоретических (кривая 1) и экспериментальных (кривая 2) исследований кинетики тока при объемной фотогенерации носителей на образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+3мас. % ТНФ)-SnO₂ в области $t \ll L/(\mu_p E)$ приведены на рис.1.6

($E = 6 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $L = 4 \text{ мкм}$). Теоретическая и экспериментальная зависимости совпадают. В этой области t зависимость $j(t)_1$ вначале экспоненциально возрастает, а затем переходит в линейную на втором участке наблюдения, что, как было показано ранее, обусловлено пролетом дырок. Участок экспоненциального роста $j(t)_1$ определяется особенностями роста эффективности фотогенерации $G = G_0[1 - \exp(-t/\tau_n)]$ и может быть использован для нахождения τ_n . Точка пересечения экстраполированного линейного участка зависимости $j(t)_1$ с осью времени соответствует τ_n (см. рис.1.6 и (1.13)).

Физический смысл постоянной времени τ_n , характеризующей кинетику роста G , а также ее зависимости от электрофизических параметров АМП и E будут рассмотрены в гл.3, посвященной исследованию механизма фотогенерации носителей в АМП первого типа.

Исходя из анализа кинетики фототока при объемной равномерной фотогенерации носителей, можно сделать следующие выводы о возможности определения параметров АМП.

Значение времени в точке пересечения экстраполированного линейного участка $j(t)_1$ с осью времени соответствует постоянной времени нарастания эффективности фотогенерации τ_n .

Тангенс угла наклона линейного участка зависимости $j(t)_2/j_{\text{стр}}$ пропорционален μ_p , что позволяет определить подвижность при известных E и L .

Значение времени в точке пересечения экстраполированного линейного участка зависимости $j(t)_2$ с уровнем $j_{\text{стр}} = qG_0L/2$ соответствует времени пролета дырок, по значению которого при известных E и L можно определить μ_p .

Значения полного тока во внешней цепи при $t = L/\mu_p E$ или при $t = L/\mu_n E$ соответственно равны $qG_0L/2$ и qG_0L , что позволяет определить G_0 и η_0 .

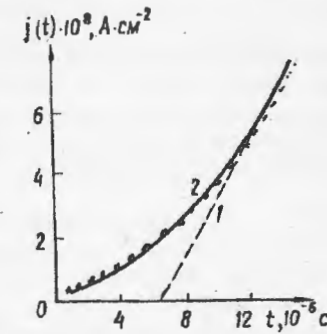


Рис. 1.6

время пролета дырок, соизмеримых с τ_p , значения тока будут меньшими $j_{стр} = qG_0L/2$; расчетная зависимость $j(t)_3/j_{стр}$ от отношения времени τ_p ко времени пролета дырок, которую легко получить из (1.15), позволяет по измеренным значениям $j(t)_3$, G_0 , μ_p , определить τ_p .

Таким образом, из экспериментально полученной кинетики фототока при равномерной объемной фотогенерации носителей в АМП можно определить пять основных параметров АМП: подвижность дырок; подвижность электронов; постоянную времени нарастания эффективности фотогенерации; постоянную времени рекомбинации дырок; эффективность и квантовый выход фотогенерации носителей. В дальнейшем рассмотренный метод определения основных параметров из кинетики фототока при равномерной объемной фотогенерации носителей мы будем называть методом кинетики объемного фототока.

1.3.2. Метод измерения коэффициента диффузии носителей

Несмотря на то что из анализа результатов кинетики тока при объемной фотогенерации носителей можно было определять значения подвижности носителей обоих знаков, возникла необходимость независимого определения коэффициента диффузии. Она объяснялась прежде всего тем, что в основе практически всех электрофизических процессов в АМП лежит диффузия. Поэтому в нашей лаборатории разрабатывался специальный метод измерения коэффициента диффузии. Суть его заключалась в следующем. Для определения коэффициента диффузии применяли образцы пленок АМП со свободной поверхностью и на них два раза осуществляли регистрацию и проявление голограмм ПВФ. Регистрацию голограмм ПВФ осуществляли сильнопоглощающимся светом, а считывание — слабопоглощающимся светом.

Первый раз регистрацию голограмм осуществляли со стороны заряженной свободной поверхности. После регистрации голограммы ПВФ ее проявляли, нагревая пленку АМП (см. введение), и определяли дифракционную эффективность ξ_1 . Затем образованный геометрический рельеф поверхности стирали. Второй раз регистрацию голограммы ПВФ осуществляли со стороны подложки тем же сильнопоглощающимся светом, зарядив предварительно свободную поверхность образца АМП. После регистрации голограммы ПВФ проявляли, нагревая пленку АМП, и измеряли дифракционную эффективность ξ_2 , которая оказалась меньше ξ_1 из-за того, что в созданном вблизи подложки и пространственно модулированном пакете носителей в процессе движения вследствие диффузии уменьшалась глубина модуляции. Это приводило к тому, что конечное значение коэффициента модуляции поверхностного заряда во втором варианте регистрации голограммы ПВФ оказывалось меньшим, чем в первом.

Для диапазона экспозиций, где корень квадратный из дифракционной эффективности линейно зависит от экспозиции (следовательно, и глубина модуляции заряда линейно зависела от экспозиции), нетрудно установить связь между отношением ξ_1/ξ_2 , подвижностью μ и коэффициентом диффузии D носителей:

$$\frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{\alpha\mu E}{\alpha\mu E - \omega^2 D} \frac{e^{-\omega^2 DL/(\mu E)} - e^{-\alpha L}}{1 - e^{-\alpha L}} \quad (1.18)$$

Для $\alpha L \gg 1$ выражение (1.18) упрощается, что позволяет получить аналитическое выражение для определения D :

$$D \approx \frac{\mu E}{\omega^2 L} \ln \frac{\xi_2}{\xi_1} \quad (1.19)$$

(в (1.18), (1.19) ω — пространственная частота голограммы ПВФ). Таким образом, при известных μ , E , L , ω и измеренных значениях ξ_1 и ξ_2 предложенный метод позволял определить коэффициент диффузии.

Обобщим результаты исследований, изложенные в этой главе.

Определены и обоснованы объекты исследований для установления основных электро- и фотофизических свойств аморфных молекулярных полупроводников, а именно:

аморфные молекулярные полупроводники первого типа, представляющие собой твердый раствор одного из акцепторов электронов флуоренового ряда (ДНФ, ТНФ, ТЕНФ) в карбазолсодержащей полимерной матрице;

аморфные молекулярные полупроводники второго типа, представляющие собой твердый раствор молекул соединения с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ1—5) и акцептора электронов (ТЕНФ) в карбазолсодержащей полимерной матрице;

аморфные молекулярные полупроводники третьего типа, представляющие собой твердый раствор молекул красителя Р6Ж в карбазолсодержащей полимерной матрице.

Обоснованы и описаны методы измерения основных параметров аморфных молекулярных полупроводников (дрейфовой подвижности электронов и дырок, постоянных времени рекомбинации носителей тока и нарастания эффективности фотогенерации, эффективности фотогенерации и квантового выхода), которые основаны на измерении и анализе кинетики тока при равномерной объемной фотогенерации носителей тока в пленке АМП с блокирующими контактами (метод КОФ).

Обоснован и описан метод измерения коэффициента диффузии, основанный на определении изменения глубины пространственной модуляции пакета носителей, которое происходит в результате диффузии носителей тока.

ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Мы начали рассмотрение механизмов электро-фотофизических процессов в АМП с транспорта носителей тока в связи с тем, что он во многом определял и механизм фотогенерации.

2.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

В [75] по результатам измерений времен пролета пакета носителей, инжектированного из Al-электрода в образцы сэндвич-структуры Al-ПВК-SnO₂ и Al-(ПВК+N₀ мас. % ТНФ)-SnO₂ (N₀ — концентрация), было установлено, что несенсибилизированные пленки ПВК являются транспортным слоем только для дырок. Введение ТНФ в пленки ПВК приводит и к осуществлению транспорта электронов, которые движутся в энергетической зоне транспорта, создаваемой молекулами ТНФ, не участвующими в образовании КПЗ. Это позволяло определять энергетические зоны транспорта дырок в несенсибилизированных карбазолсодержащих пленках, а транспорта электронов — в пленках твердого раствора АЭ в нейтральной полимерной матрице.

Энергетические зоны транспорта определялись по спектральным характеристикам тока монополярной инжекции дырок в образцах сэндвич-структуры Al-КП-SnO₂ и электронов в образцах сэндвич-структуры Al-(СОМ+N₀ мас. % АЭ)-SnO₂. Энергетической зоне транспорта носителей в спектральной характеристике тока монополярной инжекции соответствовал участок значений $h\nu$, в пределах которого наблюдался рост тока монополярной инжекции. Понижение температуры опыта при измерении токов монополярной инжекции приводило к изменению их тонкой структуры, определяющей энергетические зоны транспорта носителей. Наблюдалось относительное уменьшение тока в участках зоны, определяемых колебательными уровнями, и уменьшалась ширина энергетических зон транспорта носителей. Этот эффект хорошо проявляется, если результаты измерений представляли в виде спектральной зависимости отношения токов монополярной инжекции, измеренных при низкой и высокой температурах (рис.2.1,а). Здесь представлены зависимости отношения токов монополярной инжекции

при 80 К к току при 295 К в образцах сэндвич-структуры Al-(ЭПК+5мас. % БГЭ)-SnO₂ (кривая 1) и Al-(СОМ+15мас. % ТНФ)-SnO₂ (кривая 2) от $h\nu$ [25,26] и положение энергетических зон транспорта относительно уровня Ферми Al-электрода (рис.2.1,б).

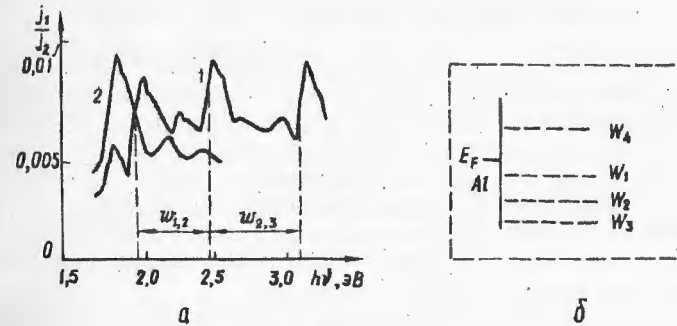


Рис. 2.1

Пленки ЭПК+5мас. % БГЭ содержат три энергетические зоны транспорта дырок, определяемые тремя верхними заполненными электронными уровнями (W₁, W₂, W₃) карбазольного ядра, расстояния между которыми с точностью 0,02 эВ соответственно составляет W_{1,2} = 0,50 эВ, W_{2,3} = 0,60 эВ, а пленки СОМ+15мас. % ТНФ — одну энергетическую зону транспорта электронов, определяемую нижним незаполненным электронным уровнем (W₄) ТНФ. Правильность идентификации электронных уровней, например в карбазольном ядре, ответственных за образование энергетических зон транспорта дырок, подтверждается результатом измерений фотоэмиссионных спектров карбазольных ядер [30], где расстояния W_{1,2}, W_{2,3} между верхними заполненными электронными уровнями равны приведенным выше.

Результаты этих исследований могут быть обобщены и на другие АМП первого типа, приведенные в гл. 1, так как все пленкообразующие основы имеют одинаковую π -электронную систему, а акцепторы электронов — общую флуореновую основу. Увеличение же количества группы NO₂ в акцепторе электронов уменьшает энергетическое расстояние между верхним заполненным и нижним свободным электронными уровнями, но не влияет на количество энергетических зон транспорта электронов, так как расстояние между свободными электронными уровнями остается большим. Таким образом, карбазолсодержащие пленки с АЭ флуоренового ряда содержат три энергетические зоны транспорта дырок и одну энергетическую зону транспорта электронов.

Ширина энергетической зоны транспорта дырок и электронов при 80 К составляет около 0,1 эВ (см. рис.2.1). При повышении температуры ширина энергетических зон транспорта увеличивается за счет колебательных уровней молекул, но не превышает 0,2 эВ при 295 К.

Следовательно, транспорт носителей тока в пленках АМП осуществляется в «узкой энергетической щели». Это предсказывало специфический механизм транспорта носителей.

2.2. ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Для исследования особенностей транспорта носителей тока в АМП и определения их подвижности вначале использовался метод ПИТ [45], основанный на определении времен пролета ($t_{пр}$), инжектированного в пленку пакета носителей тока. При известных L , E подвижность носителей тока определялась из выражения $\mu = L/(t_{пр}E)$. С помощью этого метода в [75] были установлены первые и, как оказалось, основополагающие зависимости подвижности электронов и дырок от E , T , прыжковых расстояний электронов (R_n) и дырок (R_p), аналогичные установленным позднее (см. (2.12) и (2.13)).

Однако метод ПИТ и результаты, полученные с его помощью, подвергались критике (мы уже касались этого вопроса в п.1.3); так как при реализации метода на контакте было сложно сформировать узкий пакет носителей тока и обеспечить движение пакета в условиях «дрейфа малого заряда» (условие, при котором инжектированный пакет носителей не вносил существенного изменения в значение и распределение напряженности электрического поля в пленке). Кроме того, высказывалось сомнение в истинности значений μ , определенных по измеренным значениям $t_{пр}$, так как, с одной стороны, утверждалось [82], что за время пролета пакета носителей не успевает установиться равновесие между захватом и освобождением носителей тока, а с другой — было не ясно, одинаковым ли образом осуществляется транспорт носителей тока, инжектированных из контакта и образованных в объеме пленки. Ответы на поставленные вопросы были получены после того, как в [53] был разработан и реализован метод определения подвижности носителей тока КОФ.

Проведенные в [53] измерения подвижности носителей тока в образцах Al-(ПЭПК+N₀ мас. % ТНФ)-SnO₂ методами, предложенными в [45, 53], в диапазонах $E = 3 \cdot 10^7 - 2,5 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $N_0 = 0,5 - 5 \text{ мас. \%}$, $L = 0,3 - 10 \text{ мкм}$ показали, что подвижности носителей, измеренные двумя методами, имеют одинаковую зависимость от E , их значения отличаются не более, чем на 15% (см. рис.1.5) и не зависят от толщины пленки, а значит являются истинными. Последнее подтверждается также результатами исследований, приведенными в [96], где было установлено, что время пролета инжектированного в пленку ПВК пакета дырок увеличивается пропорционально увеличению L при изменении L в пределах 3—80 мкм при $E = \text{const}$. Отсюда также следует вывод, что транспорт носителей тока, инжектированных из контакта и образованных в объеме, осуществляется одинаковым образом.

2.2.1. Температурные и полевые зависимости подвижности носителей тока

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований подвижности дырок в тонких пленках ПЭПК, содержащих ТНФ [70]. В [70] подвижности дырок измеряли методом ПИТ по времени пролета инжектированного из Se в ПЭПК пакета дырок в режиме фотосопроизведения на образцах сэндвич-структуры Al-Se-(ПЭПК+3 мас. % ТНФ)-SnO₂. Для исследований отбирали образцы, в которых дрейфовые подвижности дырок определялись в условиях ДМЗ, т.е. на графике кинетики переходного тока во время движения пакета носителей наблюдалось плато, и ток быстро затухал при достижении пакетом носителей электрода SnO₂. Результаты измерений приведены на рис.2.2 и 2.3. На рис.2.2 представлены графики зависимости $\lg \mu_p(T^{-1})$ для различных значений E ($4,2 \cdot 10^7$ (кривая 1), $5 \cdot 10^7$ (2), $5,8 \cdot 10^7$ (3), $6,7 \cdot 10^7$ (4) и

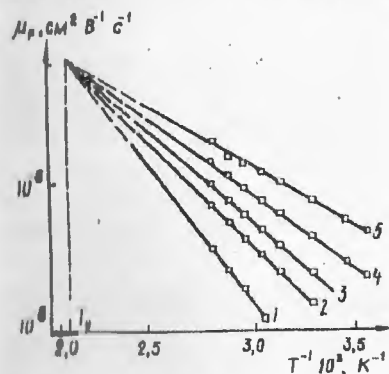


Рис. 2.2

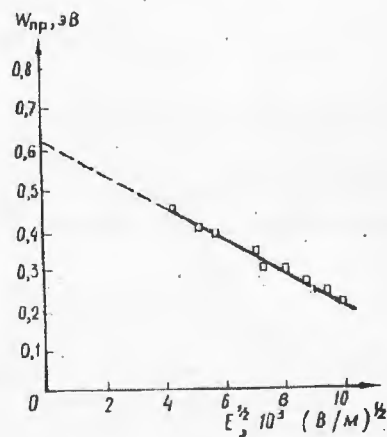


Рис. 2.3

$7,5 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ (5)), а на рис.2.3 — график зависимости энергии активации $W_{пр}$ подвижности от $E^{1/2}$ (значения $W_{пр}$ определены по тангенсам угла наклона графиков зависимости $\lg \mu(T^{-1})$). Из рис.2.2 и 2.3 следует, что зависимости $\lg \mu(T^{-1})$ линейны и пересекаются в одной точке, соответствующей $T_0 = 490 \text{ К}$, зависимость $W_{пр}(E^{1/2})$ также линейна и может быть представлена в виде

$$W_{пр} = W_{опр} - \beta_1 E^{1/2}. \quad (2.1)$$

где $W_{опр} = 0,62 \text{ эВ}$ — энергия активации подвижности при $E = 0$, $\beta_1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot \text{В}^{-1/2} \cdot \text{м}^{1/2}$ и отличалась всего на 10% от теоретического

значения постоянной Пула—Френкеля $\beta_{п-ф} = (q^3/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$. Отметим, что линейной была и зависимость $\lg\mu_p \sim \beta_2 E^{1/2}$, построенная по данным зависимостей $\lg\mu_p \sim T^{-1}$ для различных E (рис.2.2), но значения β_2 , определенные по тангенсам углов наклона графиков зависимости $\lg\mu_p \propto \beta_2 E^{1/2}$, отличались от β_1 и $\beta_{п-ф}$ в 1,8 раза, если при определении тангенса угла наклона использовали температуру опыта. Если же в этих расчетах использовали эффективную температуру

$$T_{эф}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}, \quad (2.2)$$

то значения β_2 были равны β_1 .

Таким образом, обобщая изложенное, нетрудно заметить, что зависимости μ_p от E и T могут быть представлены следующим аналитическим выражением:

$$\mu_p = \mu_{op} \exp\left(-\frac{W_{опр} - \beta_{п-ф} E^{1/2}}{kT_{эф}}\right), \quad (2.3)$$

где μ_{op} — эмпирический параметр.

В [37] температурные и полевые зависимости μ_p и μ_n определяли методом КОФ [53]. Здесь в результате экспериментальных исследований были установлены аналитические зависимости μ_p и μ_n от E и T , аналогичные (2.3). Выражение для μ_n имело вид

$$\mu_n = \mu_{он} \exp\left(-\frac{W_{онн} - \beta_{п-ф} E^{1/2}}{kT_{эф}}\right), \quad (2.4)$$

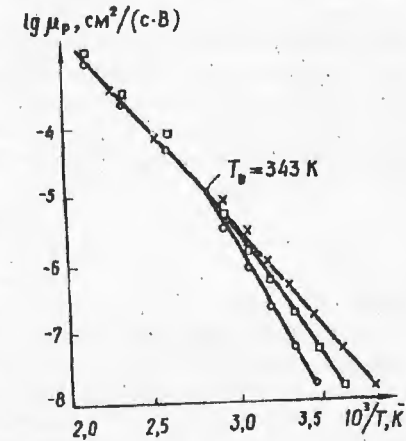
где (2.4) $W_{онн}$ — энергия активации подвижности электронов при $E=0$, $\mu_{он}$ — эмпирический параметр.

Анализируя выражения (2.3), (2.4), отметим, что зависимости μ_p и μ_n от E подобны зависимости от E вероятности удаления электрона от положительно заряженного кулоновского центра во внешнем электрическом поле в модели Пула—Френкеля [52]. В этой модели вероятность удаления электрона увеличивается за счет того, что, перемещаясь на расстояние r во внешнем электрическом поле, электрон увеличивает свою энергию на qEr . Учет этого обстоятельства на всем пути при выходе из кулоновской ямы может быть сведен к понижению потенциального барьера $W_0 = -q^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0)$ (r_0 — начальное расстояние между кулоновским центром и электроном) на величину $\beta_{п-ф} E^{1/2}$. Исходя из этого, в [75] был сделан вывод о том, что в карбазолсодержащих АМП с ТНФ транспорт носителей тока контролируется кулоновскими центрами, а T_0 — температура, при которой нивелируются кулоновские центры. Этот вывод проверялся в [76], где основной целью исследований было определение физического смысла T_0 и наличия связи

между температурой T_0 и температурой T_g перехода пленки в вязкотекучее состояние.

Исследования [76] были проведены в образцах сэндвич-структуры Au-ПВК-SnO₂, где μ_p определяли с помощью метода ПИТ [45] по времени пролета инжектированного в пленку ПВК пакета дырок. Температуры T_g и T_0 пленки ПВК регулировали, изменяя концентрацию низкомолекулярной добавки *N*-этилкарбазола (EtCa) в пленке. С применением этой добавки удавалось варьировать T_g и T_0 в широких пределах, не изменяя концентрации карбазольных ядер, и осуществить измерения μ_p в области температур $T > T_0$. Рассмотрим результаты этих измерений.

На рис.2.4 представлены графики зависимости $\lg\mu_p(T^{-1})$, полученные в образцах Au-(ПВК+70мас.%EtCa)-SnO₂ для трех значений E [76]. Видно, что в области температур $T \leq T_0$ зависимости $\lg\mu_p(T^{-1})$ линейны и пересекаются в одной точке, соответствующей температуре T_0 . В области $T > T_0$ зависимость $\lg\mu_p(T^{-1})$ тоже линейна, но значения μ_p и энергия активации подвижности не зависят от E . Кроме того, в исследованиях [76] было установлено, что при изменении концентрации EtCa в пленке ПВК синхронно изменяется температура T_0 с изменением T_g . Графики зависимостей T_g и T_0 от концентрации EtCa были параллельны, а значения T_0 были больше T_g на 100 К. Результаты этих исследований позволили сделать вывод [76], что центрами, контролирующими транспорт дырок и определяющими зависимость μ_p от E , являются



кулоновские центры (заряженные структурные ловушки), которые разрушаются при $T=T_0$, а T_0 можно рассматривать как своего рода температуру перехода структурных ловушек в вязкотекучее состояние. Однако тот факт, что центры, определяющие зависимость μ_p от E , являются кулоновскими, непосредственно из результатов исследований [76] не следовал. Отметим, что в наличии заряженных центров в карбазолсодержащих пленках сомневались многие исследователи, так как потенциал ионизации карбазольных ядер превышал 6 эВ [77].

Попытка выяснить наличие кулоновских центров в электрически нейтральных карбазолсодержащих пленках была предпринята в [41] при исследовании темновой электропроводности пленок ПЭПК

методом ТСТ в образцах с гомогенной структурой $Al-11\%PbK-SnO_2$. Результаты этих исследований подробно рассмотрены в п. 7.1. Здесь мы отметим некоторые особенности температурной зависимости тока $j_{тст}$, измеренного методом ТСТ [20] для различных T , и воспользуемся интерпретацией результатов исследований, приведенной в [41].

Как будет показано в гл. 7, зависимости $\lg j_{тст}$ содержит два линейных участка, отличающихся углом наклона и лежащих в диапазонах температур 213—263 К и 273—313 К. Это свидетельствовало об изменении механизма электропроводности при переходе от одного температурного диапазона к другому.

Экстраполяции линейных участков зависимостей $\lg j_{тст}(T^{-1})$ из диапазона температур 213—263 К пересекаются при температуре T_0 , значение которой было равно значению температуры пересечения экстраполированных в область высоких T участков зависимостей $\mu_p(T)$, в пленках ПЭПК [70]. Линейные участки зависимостей $\lg j_{тст}(T^{-1})$ в диапазоне температур 273—313 К параллельны, и природа электропроводности ПЭПК в этой области температур нас интересовать не будет. Согласно [41] в области температур 213—263 К ток $j_{тст}$ был пропорционален эффективности G_T темновой генерации носителей тока, а зависимости $j_{тст}$ от T и E определялись зависимостью G_T от T и E , которая могла быть представлена в виде

$$G_T \propto \exp\left(-\frac{W_{от} - \beta_{п-ф} E^{1/2}}{kT_{эф}}\right), \quad (2.5)$$

где $W_{от}$ — энергия активации темновой генерации носителей тока.

Из (2.5) следует, что темновая генерация носителей тока в ПЭПК в диапазоне $T = 213—263$ К носит термополевой характер в соответствии с моделью Пула—Френкеля [52]. Носителями тока являются дырки, так как в пленках ПЭПК имеется только зона транспорта дырок (см. п.2.1). После ухода дырок из объема пленки в ней остаются отрицательно заряженные кулоновские центры. За время измерения зависимости $j_{тст}(T)$ при $E = 10^7$ В · м⁻¹ в диапазоне температур 213—313 К при нагреве пленки со скоростью 0,05 °С/с центры темновой генерации дырок оказываются полностью ионизированными. Время полной ионизации центров темновой генерации носителей тока уменьшается при увеличении E . Таким образом, исследования, проведенные в [41], подтверждают наличие в карбазолсодержащих пленках заряженных кулоновских центров, которые образуются после приложения к пленке электрического поля. В этой же работе было сделано предположение (учитывающее большое значение потенциала ионизации карбазольных ядер) о том, что центрами темновой генерации носителей тока в диапазоне температур 213—263 К являются комплексы с переносом заряда, образующиеся между карбазольными ядрами и молекулами акцепторных примесей, которые попадают в карбазолсодержащие ве-

щества при их синтезе. Это предположение также подтверждалось результатами исследований [40], где было установлено, что при облучении пленок ПВК, ПЭПК, КСПО светом на длине волны $\lambda = 0,63$ мкм (поглощение света на этой длине волны карбазольными ядрами полностью исключается) регистрируется фотогенерация носителей тока.

В настоящее время зависимость μ от E , подобная (2.3), обнаружена и в пленках других полимерных материалов, например в пленках поликарбоната, допированных производными гидразона [93]. В [93] отмечено, что из всех известных механизмов транспорта носителей тока только эффект Пула—Френкеля дает линейную зависимость $\lg \mu$ от $E^{1/2}$ и может формально объяснить экспериментальные данные. Однако авторы работы [93] указывали на невозможность обоснования применения модели Пула—Френкеля, так как поликарбонат по своему строению и условиям получения не содержит электрически заряженных групп, а молекулы гидразона также являются электронейтральными молекулами, обладающими лишь значительными дипольными моментами.

В [49] была предпринята попытка объяснить зависимость μ от E наличием в пленках электрических диполей, влияние которых на подвижность предполагалось подобным влиянию кулоновских центров. Поэтому нахождение зависимости μ от E сводилось к определению вероятности преодоления носителем тока потенциального барьера, создаваемого дипольной ловушкой. Аналитическое выражение для вероятности искали в виде

$$\mu \propto \exp\left(\frac{W_{оп}}{kT}\right) < \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) >, \quad (2.6)$$

где ΔW — значение энергии носителя тока в точке экстремума (r_m) зависимости энергии носителя в электрических полях диполя и внешнего электрического поля от расстояния до диполя

$$W = qdr / (\epsilon r^3) - qEr \quad (2.7)$$

(угловые скобки в (2.6) означают усреднение по ориентациям диполя; в (2.7) d — дипольный момент ловушки).

После определения значения энергии носителя тока в точке r_m , и его подстановки в (2.6), а также усреднения (2.6) по всевозможным углам α между векторами d и E в [49] были получены следующие выражения для искомой вероятности:

в области слабых электрических полей $\Delta W_0 \gg dE$ (W_0 — значение энергии W в точке r_m при $\alpha = 0$)

$$\mu \propto \exp\left[-\frac{W_{оп}}{kT} - \frac{3q}{2kT} \left(\frac{2dE^2}{\epsilon}\right)^{1/3}\right]; \quad (2.8)$$

в области сильных электрических полей $dE \gg \Delta W_0$

$$\mu \approx \exp \left[- \frac{W_{\text{ин}} - \frac{1}{2} q^2 (E/d)^2}{kT} \right]. \quad (2.9)$$

Сравнивая (2.8) и (2.9), нетрудно заметить, что существует переходная область E , где зависимость ΔW от E может быть представлена в виде $\Delta W \propto C_1 E^{1/2}$, т.е. такой же, как и в модели Пула—Френкеля. Оценка C_1 и диапазона полей $E_{\text{тр}}$, где выполняется зависимость $\Delta W \propto C_1 E^{1/2}$, дала следующие результаты [49]:

$$C_1 \approx \left(\frac{3}{4} \right)^{1/2} 2^{1/6} \left(\frac{q^3}{\epsilon} \right) = 0,486 \beta_{\text{п-ф}}; \quad E_{\text{тр}} \approx 2 \cdot 10^8 + 5 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Сравнивая значения C_1 и $E_{\text{тр}}$ с результатами экспериментальных исследований μ в карбазолсодержащих АМП, отметим, что значения C_1 отличаются от наблюдаемых экспериментально приблизительно в 2 раза, а диапазон $E_{\text{тр}}$ лежит выше диапазона E , использованного в эксперименте. Можно предположить, что более низкие значения C_1 по сравнению с $\beta_{\text{п-ф}}$ связаны с тем, что в (2.6)—(2.7) необходимо учитывать не температуру опыта, а эффективную температуру, определяемую выражением $T_{\text{эф}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$. Высокие значения $E_{\text{тр}}$, а также отсутствие в C_1 зависимости от d могут быть связаны с приближенным полуквантовым характером подхода при определении зависимости $\mu(E)$. Однако идея, предложенная и обоснованная в [49], нам представляется интересной, хотя она и требует более четкой теоретической проработки и непосредственного экспериментального подтверждения.

2.2.2. Зависимости подвижности электронов и дырок от концентрации акцептора электронов и карбазольных ядер

При увеличении концентрации акцептора электронов в карбазолсодержащих пленках, сопровождающемся уменьшением концентрации карбазольных ядер, подвижность дырок уменьшалась, а подвижность электронов увеличивалась. В связи с этим естественно было предположить [75], что наряду с активационным диффузным процессом транспорта носителей, особенности которого были описаны выше, имеет место процесс туннелирования при движении носителей между молекулами соответствующей зоны транспорта. Согласно [48] в случае туннельного (прыжкового) процесса транспорта носителей тока зависимости μ_n и μ_p от прыжковых расстояний электронов (R_n) и дырок (R_p) должны удовлетворять следующим аналитическим выражениям:

$$\mu_n = \frac{q}{6kT} \nu_n R_n^2 \exp \left(- \frac{2R_n}{\alpha_n} \right); \quad (2.10)$$

$$\mu_p = \frac{q}{6kT} \nu_p R_p^2 \exp \left(- \frac{2R_p}{\alpha_p} \right), \quad (2.11)$$

где ν_n, ν_p — частотные факторы процессов туннелирования электронов и дырок.

Предположение о прыжковом механизме подвижности носителей тока в карбазолсодержащих пленках, содержащих АЭ, непосредственно подтверждается экспериментально. На рис. 2.5 и 2.6 из [37] приведены графики зависимостей μ_p от R_p и μ_n от R_n в координатах $\lg \frac{\mu_p}{R_p^2}$ от

R_p и $\lg \frac{\mu_n}{R_n^2}$ от R_n , полученные в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+Nмас.% ТНФ)-SnO₂ методом КОФ [53]. Значения R_n и R_p определяли как величины, обратные корню кубическому из концентраций молекул ТНФ и карбазольных ядер в пленке АМП. Из рис. 2.5 и 2.6 следует, что зависимости $\lg \frac{\mu_n}{R_n^2}$ от R_n и $\lg \frac{\mu_p}{R_p^2}$ от R_p линейны. При этом величины α_n и α_p составляют соответственно 3,8 и 1,08 Å (значения α_n и α_p совпадают со значениями α_n и α_p , полученными в пленках ПВК с ТНФ [75]). Найденные значения α_n и α_p не противоречат физическим представлениям об области локализации носителей в нейтральном ло-

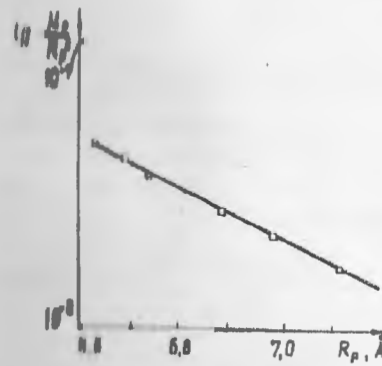


Рис. 2.5

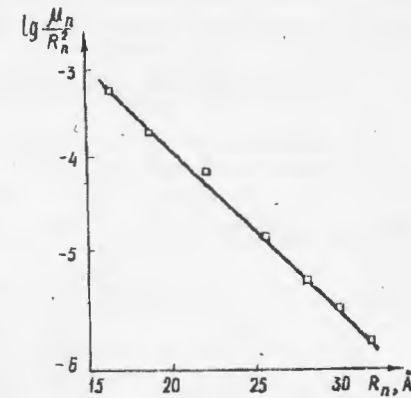


Рис. 2.6

кализованном состоянии. Большее значение α_n (по сравнению с α_p) объясняется большей по сравнению с карбазольным ядром делокализованной электронов в системе сопряженных связей ТНФ из-за большей

длины цепи сопряжения за счет групп NO_2 . Так, для ДНФ, где количество групп NO_2 на одну меньше, чем у ТНФ, $\alpha_n \approx 3 \text{ \AA}$, а для ТЕНФ, где количество групп NO_2 на одну больше, чем у ТНФ, $\alpha_n \approx 7 \text{ \AA}$. Следовательно, экспериментальные зависимости μ_n и μ_p от R_n и R_p могут быть описаны аналитическими выражениями подвижностей (2.6), (2.7) для прыжкового транспорта носителей тока.

Кроме того, отметим еще одно важное обстоятельство, касающееся особенностей транспорта носителей тока. В работе [91] на основе анализа кинетики тока, определяемой особенностями формирования и дрейфа пакета неравновесных носителей тока через пленку ПВК, сделан вывод, что начальный пик тока, который предшествует участку плато дрейфа малого заряда и который ранее исследователи связывали с особенностями формирования пакета носителей [45], определяется пролетом дырок через валентную зону. При этом, по мнению авторов [91], через валентную зону переносится основная часть пакета дырок с подвижностью порядка $0,1 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, не зависящей от E . Однако этот вывод оказался несостоятельным. Проведенные в [53] исследования кинетики тока при равномерной объемной фотогенерации носителей тока в образцах сэндвич-структуры $\text{Al}-(\text{ПЭПК}+3\text{мас.}\% \text{ТНФ})-\text{SnO}_2$ показали, что предсказанный в [91] перенос дырок с подвижностью $\mu_p \approx 0,1 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ через валентную зону не наблюдается. Если бы это имело место, то квазистационарные значения дырочной компоненты фототока, равные $qG_0 L/2$, установились бы за время на три порядка меньшее, чем определяемое экспериментально, а полученные из графика кинетики нарастания дырочной компоненты фототока значения μ_p не зависели бы от E , что противоречит опыту.

2.2.3. Модель транспорта носителей тока в АМП

Объединим результаты экспериментальных исследований, определяющих зависимости μ_n, μ_p от E, T, R_n, R_p и рассмотренных выше в п. 2.2.1 и 2.2.2. Нетрудно видеть, что эти зависимости могут быть представлены следующими аналитическими выражениями:

$$\mu_n = \mu'_{0n} \left[R_n^2 \exp \left(-\frac{2R_n}{\alpha_n} \right) \right] \left[\exp \left(-\frac{W_{0np} - \beta_{n-\phi} E^{1/2}}{kT_{\text{эф}}} \right) \right]; \quad (2.12)$$

$$\mu_p = \mu'_{0p} \left[R_p^2 \exp \left(-\frac{2R_p}{\alpha_p} \right) \right] \left[\exp \left(-\frac{W_{0pp} - \beta_{p-\phi} E^{1/2}}{kT_{\text{эф}}} \right) \right], \quad (2.13)$$

где μ'_{0n} и μ'_{0p} — эмпирические параметры, физический смысл которых еще надлежит установить.

Анализ выражений (2.12) и (2.13) позволяет высказать предположение относительно механизма транспорта носителей тока. Обратимся к рис.2.7, на котором представлена модель дрейфа электрона в поле

кулоновского центра. Здесь энергетическая зона транспорта электронов представлена локализованными состояниями ЛС (соображения относительно высоты потенциального барьера, препятствующего выходу электрона из локализованного состояния, приведены в [78,96]),

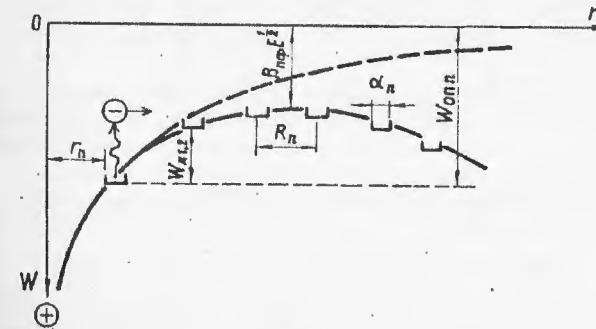


Рис. 2.7

расстояние между которыми равно расстоянию R_n между соседними молекулами, участвующими в образовании ЭЗТ. Последняя промодулирована положительным кулоновским центром, контролирующим транспорт электронов. Поэтому электронные уровни локализованных состояний оказываются сдвинутыми относительно друг друга. Высота потенциального барьера между соседними локализованными состояниями (разность энергий нижних электронных уровней соседних локализованных состояний) без учета влияния внешнего электрического поля обозначена через $W_{01,2}$. В исходном состоянии электрон находится на расстоянии r_n от кулоновского центра. Штриховой линией на рис.2.7 изображена зависимость энергии связи электрона и положительного кулоновского центра от расстояния между ними, а сплошной — зависимость

$$W = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - qEr.$$

Электрон находится в непрерывном тепловом движении в пределах границ локализованного состояния внутри молекулы, участвующей в образовании ЭЗТ. При этом существует вероятность того, что вследствие диффузии электрон может двигаться и в направлении выхода из кулоновской ямы. Если этот процесс осуществляется во внешнем электрическом поле, то, перемещаясь на расстояние r , электрон получает дополнительную энергию qEr , что увеличивает вероятность его движения в этом направлении. Если бы процесс диффузного движения не был ограничен размерами локализованного состояния, а происходил непрерывно в пределах всей кулоновской ямы, то влияние внешнего электрического поля на вероятность выхода электрона могло быть све-

дено к понижению потенциального барьера $W_{\text{бар}}^0$ на величину $\beta_{\text{п-ф}} E^{1/2}$. Таким образом, если бы процесс диффузного движения электрона во внешнем электрическом поле не был ограничен размерами локализованного состояния, а происходил непрерывно во всей кулоновской яме, то вероятность выхода электрона из кулоновской ямы, а следовательно и подвижность, определялись бы только вторым сомножителем выражения (2.12).

Первый сомножитель выражения (2.12) характеризует вероятность туннельного перехода между соседними локализованными состояниями, электронные уровни которых занимают одинаковое положение (имеют одинаковые значения энергии). Если электронные уровни, между которыми происходит туннелирование, оказываются сдвинутыми относительно друг друга на величину $W_{\text{л1,2}}$, то вероятность туннельного перехода будет определяться произведением вероятностей двух независимых процессов: вероятности туннельного перехода (первый сомножитель выражения (2.12)) и вероятности преодоления потенциального барьера (высотой $W_{\text{л1,2}}$) в результате диффузного движения. Физический смысл этого явления заключается в том, что, двигаясь внутри молекулы и взаимодействуя с ней, электрон может получить дополнительную энергию $W_{\text{л1,2}}$, подняться до положения электронного уровня соседнего локализованного состояния и перейти на него с помощью прыжка.

Если процессы диффузии и туннелирования происходят во внешнем электрическом поле, то перемещение электрона в результате этих процессов на расстояние r приведет к понижению потенциального барьера на величину qEr . Таким образом, вероятность выхода из кулоновской ямы определяется произведением вероятностей (как это имеет место в выражении (2.12)).

Проведенное нами качественное описание процесса транспорта носителей позволяет понять основные его закономерности. Более строгое описание процесса диссоциации связанной электроннодырочной пары содержится в гл. 4.

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в настоящей главе, позволяют сформулировать основные особенности транспорта носителей тока в АМП на примере карбазолсодержащих пленок с АЭ флуоренового ряда и поставить вопросы, решение которых необходимо для уточнения механизма транспорта носителей тока.

Транспорт носителей тока в АМП осуществляется в ЭЗТ, которые представляют собой узкие энергетические щели шириной 0,1—0,2 эВ и пространственно разделены на локализованные состояния. Расстояния между локализованными состояниями соответствуют расстояниям между соседними молекулами, образующими соответствующие ЭЗТ. Кроме того, ЭЗТ электронов и дырок пространственно разделены, так как образованы молекулами различного сорта (ЭЗТ электронов образована молекулами АЭ, а ЭЗТ дырок — карбазоль-

ными ядрами) и промодулированы электрическим полем центров, влияние которых определяет зависимость подвижности от напряженности внешнего электрического поля. Природу центров, контролирующих транспорт носителей тока, еще предстоит установить.

Транспорт носителей тока в ЭЗТ состоит из двух последовательных движений — диффузного внутри молекул (локализованных состояний), образующих ЭЗТ, и прыжкового (туннельного) между этими молекулами и определяется произведением вероятностей прыжкового (первый сомножитель) и диффузного (второй сомножитель) движений

$$\mu_{p,n} \propto R_{p,n}^2 \exp\left(-\frac{2R_{p,n}}{\alpha_{p,n}}\right) \exp\left(-\frac{W_{\text{опр},n} - \beta_{\text{п-ф}} E^{1/2}}{kT_{\text{эф}}}\right). \quad (2.14)$$

Выражение для вероятности прыжкового (туннельного) движения носителя заряда между соседними локализованными состояниями ЭЗТ подобно выражению для вероятности туннельного перехода электрона между локализованными состояниями, волновая функция электрона в которых соответствует волновой функции электрона водородоподобного атома. Возможное объяснение этому дано в п. 3.2.6, где обоснована возможность использования волновой функции электрона водородоподобного атома для случая избыточного электрона, находящегося на молекуле АЭ флуоренового ряда.

Выражение для вероятности преодоления носителем тока вследствие диффузии во внешнем электрическом поле потенциального барьера, создаваемого электрическим полем центра АМП, контролирующего транспорт носителей тока, подобно выражению для вероятности удаления носителя заряда от кулоновского центра в модели Пула—Френкеля. Отличие состоит в том, что в этом выражении вместо температуры опыта использована эффективная температура $1/T_{\text{эф}} = 1/T - 1/T_0$, где T_0 — температура, при которой или инвандируются центры АМП, контролирующие транспорт носителей тока, или инвандируется их влияние.

ОСОБЕННОСТИ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ
В АМП ПЕРВОГО ТИПА

Одной из первых наиболее информативных публикаций, посвященных фотогенерации носителей тока в АМП первого типа на примере пленок ПВК с ТНФ была работа [84]. В ней на основе экспериментальных исследований были сформулированы некоторые особенности фотогенерации, позволившие исследователям правильно определиться в постановке и проведении дальнейших исследований по созданию модели фотогенерации носителей тока. Согласно [84] особенности фотогенерации носителей тока состояли в следующем.

Механизм фотогенерации носителей тока включает две стадии. На первой из них после поглощения КПЗ кванта света наиболее подвижный носитель покидает его и, двигаясь за счет избытка энергии электронного возбуждения, удаляется от центра фотогенерации на расстояние термализации r_t . При этом образуется связанная электронно-дырочная пара. Процесс образования ЭДП не зависит от E и T . Начальное распределение ЭДП может быть представлено δ -функцией, а квантовый выход образования ЭДП близок к единице.

Вторая стадия фотогенерации носителей тока состоит в диссоциации ЭДП во внешнем электрическом поле. Экспериментальные зависимости вероятности диссоциации ЭДП от E , T и r_t могут быть описаны с помощью аналитического представления модели диссоциации ЭДП Онзагера [87,88], согласно которой диссоциация ЭДП происходит в результате диффузии зарядов ЭДП во внешнем электрическом поле. Процесс диффузии описывается с помощью уравнения диффузии Смолуховского и двух граничных условий, определяющих вероятность диссоциации ЭДП для расстояний между зарядами в ЭДП, равных нулю и бесконечности (выражение для вероятности диссоциации ЭДП является громоздким и сложным и для диапазона сильных электрических полей анализируется в гл. 4).

В связи с приведенными особенностями фотогенерации носителей тока перед исследователями возникает целый ряд вопросов, без ответа на которые невозможно определить механизм фотогенерации носителей тока:

1) какова электронная структура КПЗ и из каких его возбужденных состояний происходит термализация наиболее подвижного носителя;

2) что из себя представляет механизм движения носителя при образовании ЭДП;

3) какова мультиплетность зарядов в ЭДП и ее роль в диссоциации и аннигиляции ЭДП;

4) только ли диффузным является механизм движения носителей при диссоциации ЭДП?

Первых трех вопросов исследования, проведенные в [84], практически не касались. Ответ на четвертый вопрос, вытекающий из [84], нас не удовлетворил, так как транспорт носителей тока в АМП первого типа не является только диффузионным, а состоит из диффузного движения внутри молекул, образующих зону транспорта, и туннельного движения между этими молекулами (см. п.2.2.3).

В этой главе предпринята попытка ответить на поставленные вопросы на основе анализа результатов экспериментальных исследований, стимулированных работой [84], и предложить модель фотогенерации носителей тока в АМП первого типа.

3.1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЦЕНТРА ФОТОГЕНЕРАЦИИ

В п.1.1.1 изложены представления о комплексе с переносом заряда, который образуется между карбазольными ядрами и молекулами АЭ. Благодаря этому комплексу полосы поглощения и фотопроводимости пленок АМП наблюдаются в видимой и ближней ИК-областях спектра. В п.2.1 были определены три верхних заполненных уровня карбазольных ядер W_1 , W_2 , W_3 , находящихся на расстояниях $W_{1,2} \approx 0,5$ эВ и $W_{2,3} \approx 0,6$ эВ друг от друга, и наиболее низкорасположенный свободный электронный уровень ТНФ W_4 , принимающие участие в образовании КПЗ и определяющие его электронную структуру.

Основное невозбужденное состояние КПЗ ($D^{+b}A^{-d}$) образуется при «частичном переносе заряда» электрона с электронного уровня W_1 на W_4 (имеется в виду, что при образовании КПЗ появляется вероятность того, что электрон уровня W_1 может находиться некоторое время на уровне W_4). Полный перенос заряда электрона с W_1 на W_4 (см. рис. 3.1, а и б, где соответственно изображены схемы электронных переходов и возбужденных состояний КПЗ) соответствует первому электронному переходу (Ξ_1) в КПЗ из основного состояния ($D^{+b}A^{-d}$) в первое возбужденное состояние (D^+A^-). Переход электрона с W_2 на W_4 соответствует второму электронному переходу Ξ_2 в КПЗ из основного состояния ($D^{+b}A^{-d}$) во второе возбужденное состояние (D^+A^-)". Наконец, переход электрона с W_3 на W_4 соответствует третьему электронному переходу (Ξ_3) в КПЗ из основного состояния ($D^{+b}A^{-d}$) в третье возбужденное состояние (D^+A^-)". Исходя из рис.3.1, нетрудно предположить, что расстояние между первым и вторым ($\Xi_{1,2}$), вторым и

третьим ($\mathcal{E}_{1,3}$) возбужденными состояниями КПЗ равны расстояниям между верхними заполненными электронными уровнями карбазольного ядра $W_{1,2}$ и $W_{2,3}$.

Для определения значений энергий электронных переходов в КПЗ $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3$ и проверки предположения относительно значений $\mathcal{E}_{1,2}$ и $\mathcal{E}_{2,3}$ исследованы [26] зависимости коэффициента поглощения α от энергии кванта света $h\nu$ пленок ПЭПК+5мол.% ТНФ при $T=80$ К (рис.3.1,б). Эти зависимости содержат три максимума, значения $h\nu$ которых соответствуют энергиям электронных переходов $\mathcal{E}_1 = 1,5$ эВ,

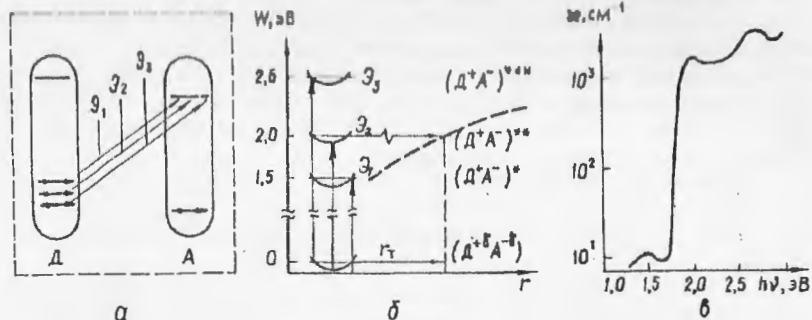


Рис. 3.1

$\mathcal{E}_2 = 2,0$ эВ и $\mathcal{E}_3 = 2,63$ эВ. Определенные по зависимости $\alpha(h\nu)$ значения $\mathcal{E}_{1,2} = 0,5$ эВ и $\mathcal{E}_{2,3} = 0,63$ эВ равны соответствующим значениям $W_{1,2}$ и $W_{2,3}$. Это свидетельствует о справедливости сделанного выше предположения и о правильности определения электронных уровней карбазольных ядер и ТНФ, участвующих в образовании КПЗ и определяющих его электронную структуру [26].

Увеличение энергии сродства к электрону и длины цепи сопряжения за счет увеличения числа групп NO_2 в АЭ приводит к уменьшению значений энергии электронных переходов в КПЗ, а уменьшение числа групп NO_2 — к обратному эффекту. Так, в ТЕНФ, где групп NO_2 на одну больше, чем у ТНФ, $\mathcal{E}_1 = 1,35, \mathcal{E}_2 = 1,85, \mathcal{E}_3 = 2,48$ эВ, а в ДНФ, где групп NO_2 на одну меньше, чем у ТНФ, $\mathcal{E}_1 = 1,7, \mathcal{E}_2 = 2,2, \mathcal{E}_3 = 2,83$ эВ. При этом значения $\mathcal{E}_{1,2}$ и $\mathcal{E}_{2,3}$ КПЗ приблизительно одинаковы для ТНФ, ДНФ, ТЕНФ, так как определяются расстояниями между тремя верхними заполненными электронными уровнями карбазольных ядер.

3.2. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований зависимости квантового выхода η_0 фотогенерации носителей от E, T, λ, L ,

интенсивности I_0 света, полученные в [37,40]. В [40] величину η_0 определяли по изменению потенциала (ΔV) свободной заряженной поверхности пленки АМП, нанесенной на покрытую SnO_2 стеклянную подложку, под действием импульса монохроматического света длительностью τ из выражения

$$\eta_0 = \frac{C \Delta V h \nu}{q I_0 [1 - \exp(-\alpha L)] \tau}, \quad (3.1)$$

где C — геометрическая емкость пленки АМП единичной площади. Импульс монохроматического света формировался с помощью источника видимого света (лампа накаливания мощностью 500 Вт), интерференционных светофильтров и электромеханического затвора (длительности переднего и заднего фронтов были порядка 10 мкс). Потенциал поверхности измеряли с точностью до 1% по электрометрической схеме, содержащей в качестве датчиков статический и динамический зонды. Коэффициент поглощения α пленок АМП определяли методом сравнения интенсивности света, прошедшего через пленки различной толщины, нанесенные на одну подложку. При этом учитывали рассеивание света, обусловленное несовершенством поверхности пленок.

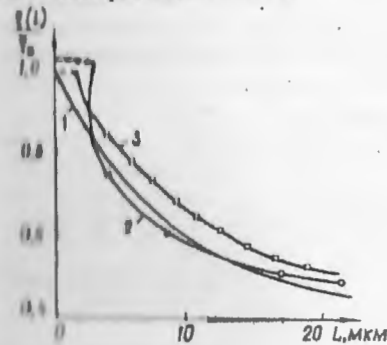


Рис. 3.2

На рис.3.2 приведены теоретические (кривые 1,3) и экспериментальные (кривая 2) зависимости отношения квантового выхода η_L для пленки ПЭПК+2,75мол.% ТНФ исследуемой толщины к значению квантового выхода η_0 , когда рекомбинацией носителей можно пренебречь. В области $L \leq 4$ мкм отношение η_L/η_0 не зависит от L . Следовательно, в этой области толщин значения η_L являлись истинными.

На рис.3.3 представлены зависимости $\eta_0(E^{1/2})$ (кривые 1—3) и $\eta_0(\lambda)$ (кривые 4—6) для пленок ПЭК+2,75мол.% ТНФ (кривые 1,4),

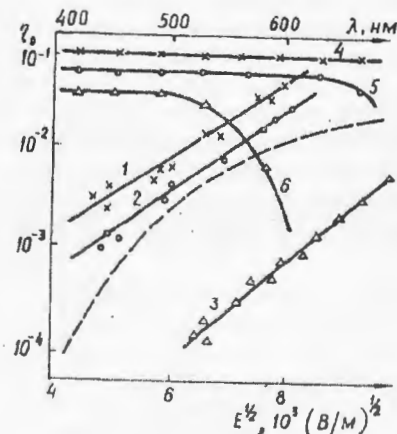


Рис. 3.3

ПЭПК+2,75мол.%ТНФ (кривые 2,5), КСНО+2,75мол.%ТНФ (кривые 3,6) толщиной 1,5—2,5 мкм. Штриховая кривая в координатах $\lg\eta_0(E^{1/2})$ получена в [40] в результате расчета по модели Онзагера. Модель Онзагера рассмотрена в гл.4.

Из рис.3.3 следует, что экспериментальные зависимости $\lg\eta_0(E^{1/2})$ линейны, не могут быть описаны с помощью аналитического представления зависимости $\eta(E)$ модели Онзагера, которой обычно пользуются исследователи для интерпретации результатов экспериментальных исследований зависимости $\eta(E)$ [84,89] и η_0 не зависит от λ .

Квантовый выход фотогенерации носителей в [37] измеряли двумя способами: как в [40], по изменению потенциала свободной заряженной поверхности пленок АМП под действием импульса монохроматического света ($\lambda = 0,63$ мкм), который формировался с помощью электрооптического модулятора (время нарастания фронта коэффициента пропускания составляло 0,5 мкс), или по результатам измерения дырочной составляющей фототока насыщения $J_{стр}$ в образце сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+Nмас.%ТНФ)-SnO₂, где $J_{стр} = qG_0L/2$ (п.1.3.1). Для проведения температурных измерений релаксации потенциала свободной заряженной поверхности пленки под действием импульса света было разработано устройство, принцип работы которого основан на непрерывном измерении и поддержании заданным сопротивления подслоя SnO₂ образцов. При этом обеспечивались условия изотермического исследования, так как в исследуемом диапазоне температур (20—80°С) время нагрева до заданной температуры было значительно меньше постоянной времени темновой электрической релаксации потенциала поверхности. Точность поддержания температуры составляла 1°С. Температурные измерения η_0 и μ_p методом КОФ осуществляли в термостате.

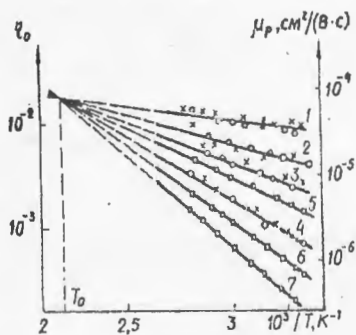


Рис. 3.4

указанными выше методами. Нетрудно видеть, что полученные значения η_0 совпадают; зависимости $\lg\mu_p(T^{-1})$ и $\lg\eta_0(T^{-1})$ линейны; экстра-

полированные участки этих зависимостей пересекаются в одной точке при $T_0 = 490$ К. Кроме того, значения энергии активации подвижности (кривая 1) и фотогенерации (кривая 2), рассчитанные по этим зависимостям, линейно зависели от $E^{1/2}$ (рис.3.5), причем тангенсы углов наклона этих зависимостей приблизительно составляли $4,4 \cdot 10^{-5}$ эВ \times $V^{-1/2} \cdot m^{1/2}$ и были близки к теоретическому значению $\beta_{п-ф}$. Зависимость $W_{пр}(E^{1/2})$ определялась выражением (2.1), а $W_{ф}(E^{1/2})$ могла быть представлена в виде

$$W_{ф} = W_{оф} - \beta_{п-ф} E^{1/2};$$

$$W_{оф} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_T}, \quad (3.2)$$

где $W_{оф}$ — значение $W_{ф}$ при $E=0$. Кроме того, зависимость G_0 от I_0 была линейна в диапазоне $I_0 = 1-10$ Вт \times $м^{-2}$.

Результаты измерений [37, 40] свидетельствуют о применимости модифицированной относительно T модели Пула—Френкеля

$$\eta_0 \propto \exp\left(-\frac{W_{оф} - \beta_{п-ф} E^{1/2}}{kT_{эф}}\right) \quad (3.3)$$

для объяснения влияния электрического поля и температуры на квантовый выход фотогенерации носителей тока на стадии диссоциации ЭДП при одномерном движении заряда.

В заключение вернемся к обсуждению зависимости $\eta_L/\eta_0(L)$ на рис.3.2. Для объяснения экспериментальной зависимости $\eta_L/\eta_0(L)$ в [40] определяли теоретическую зависимость стационарного фототока $J_{ст}(L)$, пропорциональную $\eta_L(L)$. При определении $J_{ст}(L)$ исходили из того, что положительный ионный контакт с поверхностью пленок АМП и контакт этих пленок с SnO₂ при отрицательной полярности можно было считать блокирующими для выхода носителей из объема пленок [53]; поскольку перенос неравновесных электронов осуществляется через молекулы ТНФ, а дырок — через карбазольные ядра, то рекомбинация носителей тока происходит через примесные центры и возможна для небольших интенсивностей света. Используя указанные условия, аналитическое выражение $J_{ст}$ для случая равномерного поглощения света по объему пленки в приближении квазиоднородного электрического поля можно легко определить из решения уравнений непрерывности с граничными условиями, описывающими поведение носителей тока на блокирующих контактах. Это выражение можно

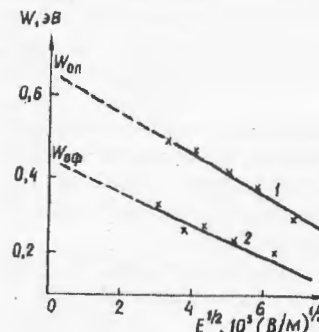


Рис. 3.5

представить в виде суммы электронной J_n и дырочной J_p составляющих тока.

На блокирующих контактах при $x=0$ (положительный контакт) и $x=L$ (отрицательный контакт) значения $J_{ст}$ соответственно равны $2J_{стn}|_{x=0}$ и $2J_{стp}|_{x=L}$. Далее при определении приведенной ниже теоретической зависимости $\eta_L/\eta_{фр}(L)$ было использовано выражение $J_{ст}(L) = 2J_{стp}|_{x=L}$:

$$\frac{\eta_L}{\eta_{фр}} = \frac{\mu_p \tau_p E}{L} \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{\mu_p \tau_p E}\right) \right]. \quad (3.4)$$

Это связано с тем, что в области рекомбинации концентрация электронов значительно выше концентрации дырок, так как подвижность дырок значительно больше подвижности электронов и процесс будет определяться меньшим временем рекомбинации, т.е. временем рекомбинации дырок τ_p .

Обратимся к рис.3.2, откуда следует, что экспериментальная и теоретическая зависимости $\eta_L/\eta_0(L)$ совпадают в области $L > 10$ мкм. Следовательно, в этой области изменения η определяются рекомбинацией носителей тока, и при известном $\mu_p E$, используя (3.4), по зависимости η_L/η_0 рис.3.2 можно найти τ_p . Полевая зависимость τ_p в координатах $\ln \tau_p E$ от $E^{1/2}$ приведена на рис.3.6. Линейность этой зависи-

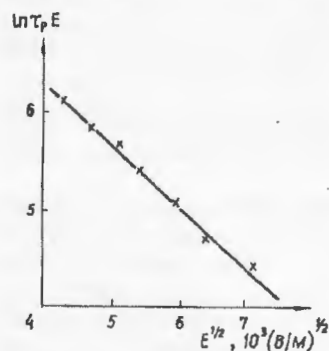


Рис. 3.6

мости указывает на то, что вероятность рекомбинации определяется дрейфовой скоростью дырок. Отметим, что значения τ_p не зависели от интенсивности света на длине волны $\lambda = 0,63$ мкм в диапазоне интенсивности $I_0 = 0,15 - 15$ Вт \cdot м $^{-2}$.

Отклонение экспериментальной и теоретической зависимостей $\eta_L/\eta_0(L)$ в области $L < 10$ мкм обусловлено тем, что при расчете $J_{ст}(L) = J_{стp}|_{x=L}$ не учитывался пролет носителей тока без рекомбинации на участке пленки вблизи отрицательного электрода. Учет этого обстоятельства позволил получить хо-

рошую корреляцию теоретической и экспериментальной зависимостей $\eta_L/\eta_0(L)$ и в области $L < 10$ мкм (рис.3.2, кривая 3).

3.3. КИНЕТИКА НАРАСТАНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

В гл.1 (п.1.3.1) была рассмотрена кинетика фототока при равномерной объемной фотогенерации носителей в пленках ПЭПК, содержа-

щих ТНФ. График кинетики фототока содержал два разделенных во времени линейных участка, определяемых соответственно пролетом дырок и электронов (при $\mu_p \gg \mu_n$). Первому линейному участку предшествовал медленный плавный участок «возгорания» фототока. Кинетика фототока в образцах Al-(ПЭПК+3мас. % ТНФ)-SnO $_2$ для времен наблюдения $t < L/\mu_p E$ приведена на рис.1.6 (кривая 2, точки). На этом же рисунке сплошной линией изображена теоретическая зависимость $J(t)$, описываемая выражением (1.13) для тех же времен наблюдения. При определении теоретической зависимости $J(t)$ в постановке задачи было предположено, что эффективность фотогенерации носителей G нарастает со временем по экспоненциальному закону

$$G = G_0 [1 - \exp(-t/\tau_\eta)], \quad (3.5)$$

где $G_0 = \eta_0 I_0 \alpha L / (h\nu)$ — эффективность фотогенерации носителей тока при $t \gg \tau_\eta$; τ_η — постоянная времени нарастания эффективности фотогенерации (квантового выхода). Нетрудно видеть, что экспериментальная и теоретическая зависимости $J(t)$ совпадают. Следовательно, можно считать, что участок «возгорания» кинетики фототока определяется кинетикой нарастания эффективности фотогенерации. Из рис.1.6 следует, что постоянной времени τ_η соответствует точка пересечения линейного участка кинетики фототока с осью времени (кривая 1).

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований зависимости τ_η от E , R_n , R_p , α_n , α_p . В [39] были проведены исследования зависимости $\tau_\eta(E)$ в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+3мас. % ТНФ)-SnO $_2$ в диапазоне $E = 3 \cdot 10^7 - 1,5 \cdot 10^8$ В \cdot м $^{-1}$, $L = 1 - 10$ мкм на длине волны $\lambda = 0,63$ мкм методом КОФ (см. п.1.3.1). Зависимость $\tau_\eta(E)$ в координатах $\ln \tau_\eta$ от $E^{1/2}$ приведена на рис.3.7 для трех

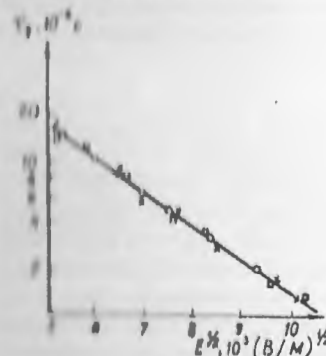


Рис. 3.7

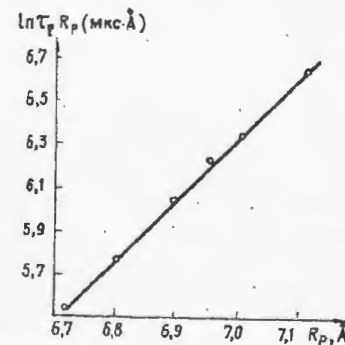


Рис. 3.8

значений L (1, 3 и 7 мкм). Видно, что зависимости $\ln \tau_\eta(E^{1/2})$ линейны и для различных L совпадают. Значения коэффициента β , стоящего пе-

ред $E^{1/2}$ в зависимости $\ln \tau_{\eta}(E^{1/2})$, рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимости $\ln \tau_{\eta}(E^{1/2})$, составляли $2,5 \cdot 10^{-3}$ эВ \cdot В $^{-1/2}$ \cdot м $^{1/2}$ и были приблизительно в два раза меньше постоянной $\beta_{п-ф}$. Это позволяло предполагать, что τ_{η} обратно пропорциональна корню квадратному из подвижности дырок. Такое предположение проверялось при исследовании зависимости τ_{η} от R_p в [37], где τ_{η} определяли в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+Nмол.% ТНФ)-SnO $_2$ в диапазоне $N = 1 - 20$, $E = 2 \cdot 10^7 - 1,5 \cdot 10^8$ В \cdot м $^{-1}$, $I_0 = 1 - 50$ Вт \cdot м $^{-2}$. Зависимость τ_{η} от R_p в координатах $\ln \tau_{\eta} R_p$ от R_p приведена на рис.3.8. При построении этой зависимости R_p определяли как величину, обратную корню кубическому из концентрации карбазольных ядер в пленке АМП. Концентрация карбазольных ядер изменялась при изменении N в ПЭПК. Эта зависимость линейна. Следовательно, подтверждается высказанное выше предположение о том, что τ_{η} обратно пропорциональна корню квадратному из подвижности дырок:

$$\tau_{\eta} \propto \mu_p^{-1/2} \propto \exp(-\beta_{п-ф} E^{1/2} / 2kT_{эф}) \exp(R_p / \alpha_p). \quad (3.6)$$

Объяснение функциональной зависимости G от t будет дано в п.3.6.

3.4. ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АКЦЕПТОРА ЭЛЕКТРОНОВ

Зависимость η_0 от концентрации N акцептора электронов была установлена в [40], где η_0 определяли по изменению потенциала свободной заряженной поверхности пленок ПВК+Nмол.% ТНФ, ПЭПК+Nмол.% ТНФ, КСПО+Nмол.% ТНФ, нанесенных на покрытие SnO $_2$

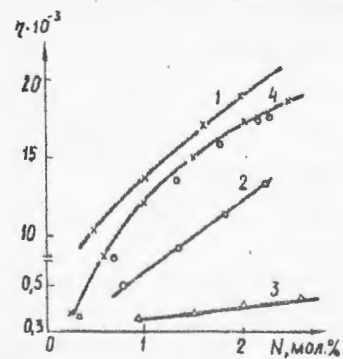


Рис. 3.9

стеклянные подложки под действием импульса монохроматического света на $\lambda = 0,63$ мкм в диапазоне $N = 0,15 - 3,3$, $E = 2 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^8$ В \cdot м $^{-1}$, $I_0 = 0,15 - 15$ Вт \cdot м $^{-2}$. Результаты приведены на рис.3.9 (кривая 1 — ПВК+Nмол.% ТНФ, 2 — ПЭПК+Nмол.% ТНФ, 3 — КСПО+Nмол.% ТНФ). При увеличении концентрации ТНФ для трех типов пленок квантовый выход фотогенерации носителей тока увеличивается. Естественно было предположить, что рост η_0 при увеличении N связан с повышением подвижности μ_n электронов из-за уменьшения прыжкового расстояния R_n . Кроме того, увеличение μ_n должно приводить к росту веро-

ятности ухода электрона из возбужденного центра фотогенерации в ЭДП электронов.

Это предположение подтверждено в [37], где экспериментально получена зависимость η_0 от R_n и R_p в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+Nмол.% ТНФ)-SnO $_2$ методом КОФ в диапазоне $N = 1 - 20$ мол.% на $\lambda = 0,63$ мкм. Зависимость η_0 от R_n , R_p в координатах $\ln(\eta_0 / R_n R_p)$ от $(-R_n / \alpha_n - R_p / \alpha_p)$ приведена на рис.3.10. Значения α_n и α_p были получены в [37] по тангенсам угла наклона экспериментальных зависимостей $\lg \mu_n / R_n^2(R_n)$ и $\lg \mu_p / R_p^2(R_p)$ и соответственно составили 3,6 и 1,08 Å. Рассматриваемая зависимость в указанных координатах линейна, и аналитически ее можно представить в виде

$$\eta_0 \propto R_n R_p \exp\left(-\frac{R_n}{\alpha_n} - \frac{R_p}{\alpha_p}\right). \quad (3.7)$$

Рассмотрим особенности функциональной зависимости η_0 от R_n и R_p . Если согласиться с [84] и считать, что вероятность образования ЭДП близка к единице, то тогда η_0 будет определяться вероятностью диссоциации ЭДП, которая, в свою очередь, может быть представлена отношением постоянных времени рекомбинации зарядов в ЭДП и нарастания эффективности фотогенерации

$$\eta_0 = \frac{\tau_{\text{л}}}{\tau_{\eta} + \tau_{\text{л}}} \approx \frac{\tau_{\text{л}}}{\tau_{\eta}} \quad (3.8)$$

($\tau_{\text{л}} \ll \tau_{\eta}$, так как $\eta_0 \ll 1$). Согласно [37] такой подход к определению η_0 возможен тогда, когда в процессе разделения ЭДП один из носителей можно рассматривать как квазинеподвижный. Именно это имеет место в случае пленок ПЭПК при низкой концентрации ТНФ, так как рассчитанное значение $\beta_{п-ф}$ по зависимостям $\ln \mu_{\eta}(E^{1/2}, T^{-1})$ (см. п.3.2) было равно теоретическому значению $\beta_{п-ф}$, а не в два раза меньше, как предполагается при одновременном движении обоих носителей во время диссоциации ЭДП [2].

Из (3.7) и (3.8) следует, что $\tau_{\text{л}} / \tau_{\eta} \propto (\mu_n \mu_p)^{1/2}$. Это подтверждается экспериментально. В п.3.2.2 было показано, что $\tau_{\eta} \propto (\mu_p)^{-1}$. В [37] устанавливалась и зависимость $\tau_{\text{л}}$ от R_n . Значения $\tau_{\text{л}}$ определяли по значениям η_0 и τ_{η} из выражения $\tau_{\text{л}} \approx \eta_0 \tau_{\eta}$. Зависимость $\tau_{\text{л}}$ от R_n в ко-

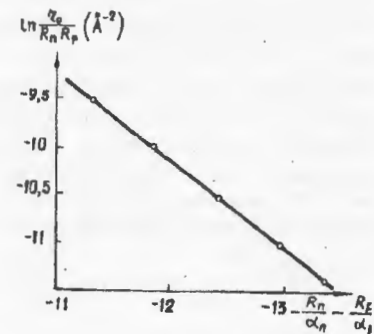


Рис. 3.10

ординатах $\ln \tau_{\text{д}}/R_n$ от R_n для пленок ПЭПК с ТНФ приведена на рис. 3.11. Она линейна, значения $\ln \tau_{\text{д}}/R_n$ убывают при увеличении R_n . Следовательно, $\tau_{\text{д}} \propto (\mu_n)^{1/2}$.

Результаты этих исследований позволяют объяснить установленное в [40] увеличение η_0 при повышении концентрации ТНФ (см. рис. 3.9) в области низких значений N ТНФ в ПЭПК, где при увеличении N ТНФ наблюдается значительное увеличение μ_n при незначительном уменьшении μ_p . Увеличение μ_n приводит к увеличению вероятности ухода электрона с молекулы ТНФ, входящей в состав КПЗ, на соседнюю молекулу ТНФ и к уменьшению вероятности рекомбинации зарядов в ЭДП (увеличению $\tau_{\text{д}}$).

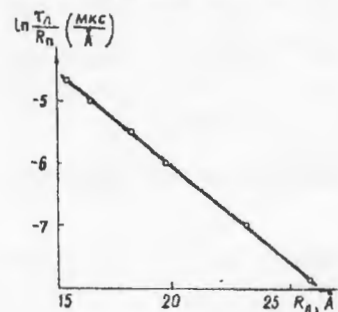


Рис. 3.11

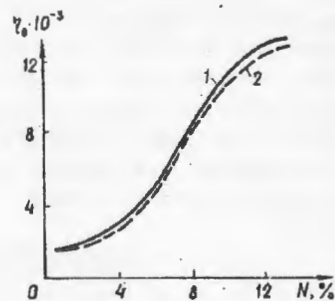


Рис. 3.12

Определенные (рис. 3.12) при таком подходе теоретическая (кривая 1) и экспериментальная (кривая 2) зависимости η_0 от N ТНФ совпадали. Таким образом, зависимость η_0 от R_n , R_p проявляется на стадии диссоциации ЭДП. Вероятность образования ЭДП значительно больше вероятности диссоциации ЭДП и близка к единице.

3.5. ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА (КВАНТОВОГО ВЫХОДА) ОТ НАПРЯЖЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Влияние напряженности H магнитного поля в АМП первого типа было установлено в [43], где при измерении G методом КОФ в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+Nмас. % ТНФ)-SnO₂ при постоянных E и T в диапазоне $H \leq 5$ кЭ показано, что магнитное поле уменьшает G , причем изменение G не зависит от ориентации образца относительно направления силовых линий магнитного поля. В этих измерениях диапазоны E , N , I_0 ($\lambda = 0,63$ мкм), L составляли $E = 10^7 - 10^8$ В·м⁻¹, $N = 1 - 4,5$ мас. %, $I_0 = 0,04 - 10$ Вт·м⁻², $L = 2 - 8$ мкм. Результаты измерений приведены на рис. 3.13, где представлены: зависимости

$\Delta G/G(H)$ для $N = 1,0$ мас. % (кривая 1) и 4,5 мас. % (кривая 2) при $E = 4 \cdot 10^7$ В·м⁻¹; зависимости $\Delta G/G(E)$ для $N = 1,0$ мас. % (кривая 3), 4,5 мас. % (кривая 4) и 5,0 мас. % (кривая 5) при $H = 3,5$ кЭ. Эффект влияния магнитного поля отрицательный, зависимости $\Delta G/G(H)$ накладываются при $H \approx 1$ кЭ, зависимости $\Delta G/G(E)$ для различных N параллельны (за исключением $N = 5$) и при увеличении N смещаются в область больших $|\Delta G/G|$, и при увеличении E значения $|\Delta G/G|$ уменьшаются.

Зависимость $\Delta G/G$ от E , а также независимость от E энергии активации фотогенерации $W_{0\text{ф}} = q^2/(4\pi\epsilon_0 r_{\text{т}})$, имеющей физический смысл энергии связи зарядов в электронно-дырочной паре на расстоянии между зарядами, равном радиусу термализации $r_{\text{т}}$, позволяют считать, что влияние H на G осуществляется на второй стадии фотогенерации (на стадии диссоциации ЭДП). Диапазон напряженностей магнитного поля $H \leq 1$ кЭ, в котором наблюдается зависимость G от H , согласно [8] однозначно указывает на то, что влияние магнитного поля проявляется в рамках механизма сверхтонкого взаимодействия изменения мультиплетности ЭДП, когда H внешнего магнитного поля превышает H локального магнитного поля, создаваемого магнитными ядрами, и когда расстояние между зарядами в ЭДП превышает радиус спиновой корреляции r_c .

В рассматриваемых пленках ПЭПК с ТНФ радиус термализации $r_{\text{т}}$ рассчитанный по значению $W_{0\text{ф}} = 0,44$ эВ [37], равен 10 Å и на 3—5 Å больше r_c [37]. Следовательно, механизм СТВ спинов носителей зарядов с магнитными полями магнитных ядер, приводящий к равномерно-

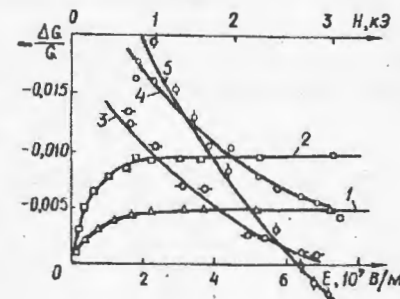


Рис. 3.13

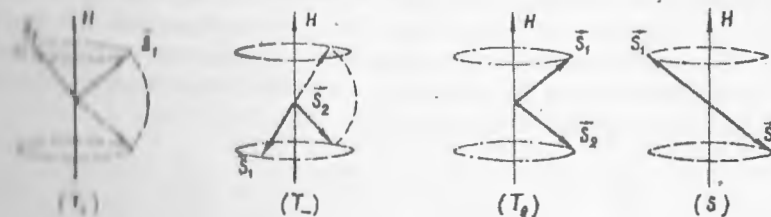


Рис. 3.14

му распределению состояний спинов электронов в ЭДП по энергетически вырожденным состояниям T_+ , T_- , T_0 , S в результате синглет-

триплетных переходов ($S-T$), будет проявляться не сразу, а после того, как расстояние между зарядами в ЭДП превысит r_c .

Векторная модель состояний спинов ЭДП приведена на рис. 3.14, где состояния T_+ , T_- , T_0 являются триплетными, а S — синглетным.

Проявление СТВ-механизма для ЭДП с расстояниями между зарядами $r \geq r_c$ наглядно демонстрируется в отсутствии внешнего магнитного поля (см. рис. 3.15, где представлена векторная модель движения спинов ЭДП с одним магнитным ядром в нулевом магнитном поле [8]). Здесь электронный \vec{S} и ядерный \vec{I} спины ЭДП прецессируют

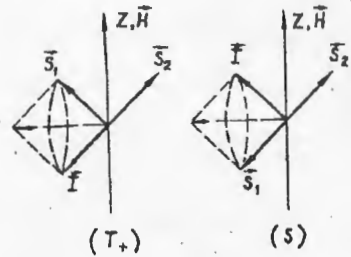


Рис. 3.15

вокруг общей оси. В ходе взаимно согласованного движения спины \vec{S} и \vec{I} совершают взаимный переворот. Конфигурация спинов ЭДП, отвечающих триплетному состоянию T_+ ЭДП, переходит в конфигурацию синглетного состояния. Внешнее магнитное поле снимает вырождение с состояний спинов ЭДП, и для переходов между состояниями T_+ , T_- , T_0 и S необходима дополнительная энергия. Иными словами, внешнее магнитное поле

налагает запрет на переходы между соседними спиновыми состояниями.

Отрицательный эффект влияния H на G указывает на то, что ЭДП образуются в основном в синглетном состоянии, и при достижении между зарядами в ЭДП расстояния $r = r_c$ магнитное поле запрещает переходы спинов ЭДП из состояния S в T . Поясним это предположение. Вероятность диссоциации ЭДП в триплетном состоянии выше из-за запрета по спину на рекомбинацию зарядов в ЭДП. Магнитное поле запрещает переходы из состояния S в T , что приводит к уменьшению концентрации ЭДП с триплетным состоянием спинов и, следовательно, к уменьшению G .

Для объяснения особенностей экспериментальных зависимостей $\Delta G/G(E)$ в [43] определяли теоретическую зависимость $\Delta G/G$ от постоянных времени $S-T$ переходов (τ_{ST}), рекомбинации синглетных пар ($\tau_{л1}$), рекомбинации триплетных пар ($\tau_{л3}$) и нарастания эффективности фотогенерации (τ_η) во внешнем электрическом поле из решения системы уравнений непрерывности

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = F + n_3 \frac{1}{3\tau_{ST}} - n_1 \left(\frac{1}{\tau_\eta} + \frac{1}{\tau_{л1}} + \frac{1}{\tau_{ST}} \right); \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial n_3}{\partial t} = n_1 \frac{1}{\tau_{ST}} - n_3 \left(\frac{1}{\tau_\eta} + \frac{1}{\tau_{л3}} + \frac{1}{3\tau_{ST}} \right) \quad (3.10)$$

для $\tau_{ST}(H=0)$ и $\tau_{ST}(H_1)$ (H_1 — напряженность магнитного поля, соответствующая насыщению зависимости $\Delta G/G(H)$) при условиях

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial n_3}{\partial t} = 0; \quad \tau_\eta \gg \tau_{л1}, \tau_{л3}, \tau_{ST}; \quad \tau_{л3} \gg \tau_{л1}, \tau_{ST}; \quad \tau_{л1} \gg \tau_{ST}.$$

Исходя из того что $G \propto (n_1 + n_3)/\tau_\eta$, получаем

$$\frac{\Delta G}{G} \propto \frac{\tau_{ST}(0) - \tau_{ST}(H_1)}{\tau_{л3}}. \quad (3.11)$$

В формулах (3.9)–(3.11) ΔG — разность значений G при $\tau_{ST}(0)$ и $\tau_{ST}(H_1)$; n_1, n_3 — концентрации синглетных и триплетных ЭДП; F — эффективность фотогенерации ЭДП.

В выражении (3.11) $\tau_{ST}(0)$ и $\tau_{ST}(H_1)$ не зависят от E и отношение $\Delta G/G(E)$ определяется зависимостью $1/\tau_{л3}(E)$. Согласно [37] $\tau_{л3}$ прямо пропорциональна корню квадратному из подвижности электронов μ_n (см. (2.4)), так как при увеличении μ_n растет вероятность ухода электрона из возбужденного КПЗ и соответственно уменьшается вероятность рекомбинации зарядов в ЭДП и увеличивается $\tau_{л3}$. В связи с этим для построения теоретической зависимости $\Delta G/G(E)$ в [43] определяли экспериментальные зависимости $\mu_n(E)$ при $N = 1,0$ мас. % и $N = 4,5$ мас. %. Значения μ_n находили методом КОФ. На рис. 3.13 результаты численного расчета представлены сплошными линиями на кривых 3 и 4. Видно, что экспериментальные и теоретические зависимости $\Delta G/G(E)$ совпадают.

Особенности влияния H на G уточнены в [23, 42]. В [42] исследована кинетика влияния H на G в образцах сэндвич-структуры $Al-(PTEK + N \text{ мас. \% THF})-SnO_2$ в диапазонах $E = 2 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $N = 1 - 11$ мас. %, $\lambda = 400 - 700 \text{ нм}$ при $H = 2 \text{ кЭ}$. Величину G измеряли методом КОФ.

Прежде всего отметим, что при $N > 3,5$ мас. % на длине волны $\lambda = 630 \text{ нм}$ зависимость $\Delta G/G(E)$ при увеличении E уменьшалась быстрее, чем $1/\tau_{л3}$, и, начиная с $N = 5$ мас. %, эффект влияния магнитного поля при $F > 5 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ изменял знак и становился положительным (см. рис. 3.13). Это позволило предположить, что в зависимости $\Delta G/G(H)$ одновременно присутствуют положительный и отрицательный эффекты влияния H на G . Это предположение подтвердилось при исследовании кинетики влияния H на G . Остановимся на их результатах подробнее.

Кинетику влияния H на G изучали по результатам измерения зависимости $[J_{ст}(H) - J_{ст}(0)]/J_{ст}(0) = \Delta J_{ст}/J_{ст}(0)$ от t , которая была экспоненциальной зависимостью $\Delta G/G(t)$. После включения магнитного поля зависимость $\Delta J_{ст}/J_{ст}(0)$ от t нарастала в области отрицательных значений, достигла максимального отрицательного значения, а затем из-

менялась в обратную сторону и через секунду переходила в насыщение. Нарастание зависимости $\Delta J_{ст}/J_{ст}(0)$ от t в области отрицательных значений происходило за время $t \leq 3 \cdot 10^{-2}$ с, а спад до насыщения — приблизительно за одну секунду. Следовательно, положительный и отрицательный эффекты влияния H на G в кинетике $\Delta J_{ст}/J_{ст}(0)$ были разделены во времени. Стационарному значению отрицательного эффекта соответствовало значение $-\Delta G/G$ в максимуме зависимости $\Delta J_{ст}/J_{ст}(0)$, а стационарному значению положительного эффекта — разность значений $\Delta J_{ст}/J_{ст}(0)$ в максимуме этой зависимости и в насыщении. Отметим, что стационарные значения положительного эффекта $+\Delta G/G$ и отрицательного эффекта $-\Delta G/G$ не зависели от ориентации образца относительно силовых линий магнитного поля.

Постоянная времени нарастания отрицательного эффекта влияния H на G была меньше постоянной времени нарастания магнитной индукции электромагнита, а постоянная времени медленной составляющей при $T = 293$ К равна $0,6 \pm 0,1$ с и не зависела от E , N , λ , но изменялась с изменением T и достигала максимального значения $0,9 \pm 0,1$ с в области $T = 200 \pm 15$ К.

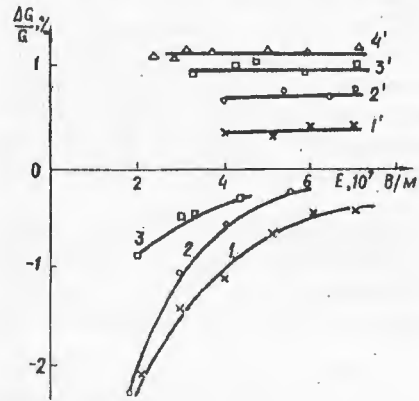


Рис. 3.16

относительно увеличивается с увеличением E и с уменьшением λ ; отрицательный эффект влияния H на G зависит от E по закону $1/\tau_{лз}$ (см. (3.11)), уменьшается при уменьшении λ и практически не наблюдается на $\lambda = 436$ нм.

На рис.3.17 приведены зависимости $\Delta G/G$ от температуры пленок ПЭПК + 0,5мас. % ТНФ на длине волны $\lambda = 460$ нм (кривая 1) и ПЭПК + 5мас. % ТНФ на $\lambda = 680$ нм (кривая 2) для $E = 5 \cdot 10^7$ В · м⁻¹, $H = 1$ кЭ и на рис.3.18 — от количества групп CH_2 (от которого зависит молекулярный вес M акцептора) в цепочке R молекул акцептора электронов [23]. Эти зависимости были соответственно исследованы в

образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК + 0,5мас. % ТНФ)- SnO_2 и Al-(ПЭПК + 5мол. % R-ДДФК)- SnO_2 (R-ДДФК — производные 2,7-динитро-9/дицианметилена/флуорен-4-карбоновой кислоты). Положительный эффект уменьшается при увеличении T , а отрицательный — увеличивается; положительный эффект не зависит от M , а отрицательный — увеличивается при увеличении M (длины) цепочки R.

Слабая зависимость положительного эффекта от E (см. рис.3.16), его зависимость от H в области

$H > 1$ кЭ (значения $+\frac{\Delta G}{G}$ монотонно нарастали при увеличении H вплоть до значений $H = 6,2$ кЭ), а также большие значения постоянной времени его нарастания, соизмеримые с постоянной времени спиной решеточной релаксации магнитных моментов ядер, позволяют предположить, что положительный эффект в основном проявляется на стадии образования ЭДП и связан с изменением ориентации полного магнитного момента КПЗ после включения магнитного поля, что может приводить к увеличению вероятности образования триплетных ЭДП и, следовательно, к увеличению G .

Хотя и слабый, но рост положительного эффекта при увеличении E , его увеличение при уменьшении λ позволяют дополнительно предположить, что положительный эффект влияния H на G состоит из двух положительных эффектов, один из которых мы уже рассмотрели. Второй проявляется на стадии диссоциации ЭДП и обусловлен наличием некоторого количества триплетных ЭДП (концентрация которых увеличивается при уменьшении λ) на расстояниях между зарядами в ЭДП, меньших λ . К возможным причинам образования триплетных ЭДП при расстояниях между зарядами в ЭДП $\lambda < \lambda_0$ мы вернемся при обсуждении зависимости отрицательного эффекта от N и λ .

Увеличение отрицательного эффекта при увеличении N (см. рис. 3.14) и его уменьшение при уменьшении λ (см. рис. 3.16) в [23] связывались с возможным образованием триплетных ЭДП и на рас-

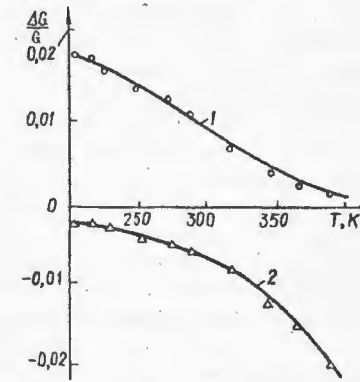


Рис. 3.17

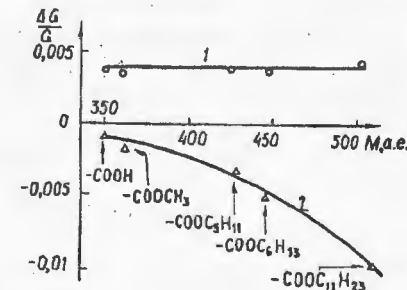


Рис. 3.18

стояниях между зарядами в ЭДП $r < r_0$. При этом исходят из следующих соображений.

При уменьшении λ возбуждение КИЗ происходит до более высоких состояний и при возвращении электрона во второе возбужденное состояние, из которого происходит люминесценция и термализация (см. п.3.6), увеличивается вероятность конверсии спина электрона. В результате этого становится возможным образование ЭДП в триплетном состоянии. Кроме того, во время увеличения расстояния между зарядами в ЭДП в области $r_T < r < r_c$ есть незначительная вероятность изменения мультиплетности ЭДП по СТВ-механизму. Эта вероятность зависит от времени диффузии зарядов в ЭДП от r_T до r_c и возрастает при его увеличении. Рост N приводит к увеличению подвижности электронов (см. п.2.2.2) и, как следствие, к уменьшению времени диффузии зарядов в ЭДП до r_c , снижению вероятности изменения мультиплетности синглетных ЭДП с образованием триплетных. К такому же эффекту приводит рост T , сопровождающийся увеличением скорости диффузии зарядов в ЭДП и уменьшением времени движения до r_c . Таким образом, на расстояниях зарядов в ЭДП $r = r_c$ при увеличении N, T , уменьшается концентрация триплетных и увеличивается концентрация синглетных ЭДП. Увеличение концентрации синглетных ЭДП приводит к увеличению $- \Delta G/G$ из-за запрета синглет-триплетных переходов во внешнем магнитном поле по СТВ-механизму, сопровождающегося уменьшением концентрации диссоциирующих триплетных пар и уменьшением G . Для выяснения причины увеличения отрицательного эффекта при увеличении M цепочки R необходимы дополнительные исследования.

В [23] была предпринята попытка аналитически описать зависимости $- \Delta G/G$ от E, T, N, λ с учетом высказанных выше предположений из решения системы уравнений непрерывности

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = F(1 - f) + n_3 \frac{1}{3\tau_{ST}} - n_3 \left(\frac{1}{\tau_\eta} + \frac{1}{\tau_{n1}} + \frac{1}{\tau_{ST}} \right); \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial n_3}{\partial t} = Ff + n_1 \frac{1}{\tau_{ST}} - n_3 \left(\frac{1}{\tau_\eta} + \frac{1}{\tau_{n3}} + \frac{1}{3\tau_{ST}} \right), \quad (3.13)$$

где f — вероятность изменения мультиплетности ЭДП при увеличении расстояния между зарядами в ЭДП от r_T до r_c . Так как $G \propto (n_1 + n_3)/\tau$, то для условия $\tau_\eta \gg \tau_{n3} \gg \tau_{n1} \gg \tau_{ST}$ из (3.12) и (3.13) можно определить относительную величину изменения G в магнитном поле:

$$\frac{\Delta G}{G} \propto \left(\frac{3(1-f)}{\tau_{n3}} - \frac{f}{\tau_{n1}} \right) (\tau_{ST}(0) - \tau_{ST}(H)). \quad (3.14)$$

Эта зависимость аналогична рассмотренной ранее зависимости (3.11) при $f=0$. Увеличение f приводит к повышению концентрации триплетных ЭДП в общей концентрации ЭДП при $r \leq r_c$ и к уменьшению отрицательного эффекта влияния H на G .

Отметим, что приведенная выше интерпретация результатов экспериментальных исследований влияния H на G является в значительной степени приближенной и требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований. Достоверным мы считаем вывод о том, что в механизме фотогенерации диссоциируют в основном триплетные ЭДП.

3.6. МОДЕЛЬ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Совместный анализ выражений (3.3), (3.5) и (3.7) позволяет представить зависимость η от $E, T, R_n, \alpha_n, R_p, \alpha_p, \tau_\eta$ в виде произведения трех сомножителей

$$\eta = \exp \left(- \frac{W_{0ф} - \beta_{п-ф} E^{1/2}}{kT_{эф}} \right) R_n R_p \exp \left(- \frac{R_n}{\alpha_n} - \frac{R_p}{\alpha_p} \right) [1 - \exp(-t/\tau_\eta)] \quad (3.15)$$

и следующим образом интерпретировать каждый из них перед введением модели фотогенерации носителей тока.

Первый сомножитель, как и подобный сомножитель в модели транспорта носителей тока (см. (2.3)), характеризует одномерный диффузионный механизм движения наиболее подвижного носителя (дырки) в электрическом поле квазинеподвижного носителя (электрона) при диссоциации ЭДП и преодоления дыркой потенциального барьера $W_{0ф}$, создаваемого электроном, в соответствии с моделью Пула—Френкеля.

Независимость $W_{0ф}$ от T и E позволяет предположить, что T и E не влияют на процесс термализации (образование ЭДП), а термализация есть процесс туннелирования дырки из возбужденного центра фотогенерации (КИЗ) на локализованное состояние ЭЗТ дырок. $W_{0ф}$ есть энергия связи между квазинеподвижным электроном и дыркой сразу после термализации дырки на расстояние r_T . Распределение ЭДП сразу после термализации дырки можно описать δ -функцией.

Процесс фотогенерации состоит из двух стадий: образования и диссоциации ЭДП. Первый сомножитель указывает и на то, что зона транспорта дырок промодулирована электрическим полем квазинеподвижного электрона и внешним электрическим полем.

Второй сомножитель выражения (3.15) указывает на то, что при диссоциации ЭДП подвижен и электрон. Кроме того, из функциональной зависимости второго сомножителя от $R_n, \alpha_n, R_p, \alpha_p$ и одинаковых коэффициентов транспорта неравновесных носителей тока, инжектированных из контакта и созданных в объеме пленки, следует, что ЭЗТ электронов и дырок при диссоциации ЭДП идентичны соответственно ЭЗТ, идентифицированным в гл.2. Они состоят из отдельных локали-

зованных состояний, расстояние между которыми соответствует расстоянию между молекулами, образующими соответствующую зону транспорта.

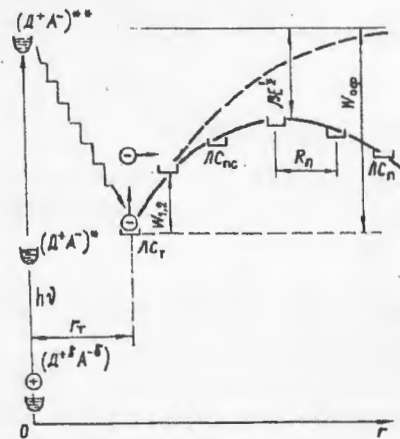


Рис. 3.19

Обратимся к рис.3.19, на котором изображена модель фотогенерации носителей тока в АМП первого типа. В левой его части в соответствии с результатами исследований электронной структуры КПЗ (см. п.3.1) приведены состояния КПЗ: невозбужденное состояние (D^+A^-) , первое возбужденное состояние $(D^+A^-)^*$ и второе возбужденное состояние $(D^+A^-)^{**}$. Стрелкой $h\nu$ показано возбуждение КПЗ во второе возбужденное состояние. Из результатов исследований зависимости $\eta_0(\lambda)$, приведенных на рис.3.3, следует, что η_0 не зависит от

λ в широком диапазоне λ . Это означает, что независимо от того, в какое верхнее возбужденное состояние (начиная со второго и выше) переходит КПЗ при поглощении $h\nu$, термализация подвижного носителя осуществляется из второго возбужденного состояния.

Таким образом, для эффективной фотогенерации носителей тока КПЗ при поглощении кванта света должен перейти, как минимум, во второе возбужденное состояние. Для удобства рассмотрения далее будем считать, что при образовании ЭДП термализуется электрон и в процессе диссоциации ЭДП он удаляется от квазинеподвижной дырки.

При поглощении КПЗ кванта света $h\nu$ электрон переходит на электронный уровень второго возбужденного состояния, где расходует часть энергии электронного возбуждения $\Delta h\nu$ на увеличение колебательной энергии КПЗ, и туннелирует с нижнего уровня второго возбужденного состояния $(D^+A^-)^{**}$ на одно из локализованных состояний ЭЗТ. Во время этого процесса ЭЗТ оказывается модулированной электрическим полем квазинеподвижного положительного заряда, оставшейся в КПЗ дырки, и внешним электрическим полем (на рис.3.19 локализованные состояния обозначены потенциальными ящиками, а штриховой линией обозначена зависимость $W = q^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$). При этом потенциальный барьер, препятствующий диссоциации образованной ЭДП, оказывается уменьшенным в соответствии с моделью Пула—Френкеля на величину $\beta_{п-ф} E^{1/2}$.

На модулированной зоне транспорта (рис.3.19) использованы такие обозначения: $ЛС_{т}$ — локализованное состояние, в которое проис-

ходит термализация носителя; $ЛС_{пс}$ — локализованное состояние переноса, по которым осуществляется движение носителя тока внутри кулоновской ямы; $ЛС_{п}$ — локализованное состояние проводимости. Как и в случае механизма транспорта, контролируемого кулоновским центром, в механизме фотогенерации при диссоциации ЭДП носитель тока тоже участвует в двух видах движения: диффузии внутри локализованного состояния (внутри молекулы, участвующей в образовании ЭЗТ) и прыжковом (туннельном) между локализованными состояниями $ЛС_{пс}$. Как же происходит выход носителя тока из кулоновской ямы?

Начнем рассмотрение с исходного состояния после термализации. Электрон локализован на состоянии $ЛС_{т}$ на расстоянии r_t от центра фотогенерации. Его выходу из кулоновской ямы препятствует потенциальный барьер $W_{0ф}$. В локализованном состоянии электрон находится в непрерывном диффузном движении в пределах границ локализованного состояния $ЛС_{т}$. При этом существует вероятность того, что вследствие диффузии этот электрон может двигаться в направлении выхода из кулоновской ямы. Если этот процесс осуществляется во внешнем электрическом поле, то, перемещаясь на расстояние r , он получает дополнительную энергию qEr , что увеличивает вероятность его движения в этом направлении. Если бы процесс диффузного движения не был ограничен размерами $ЛС_{т}$, $ЛС_{пс}$, а происходил непрерывно в пределах всей кулоновской ямы, то влияние внешнего электрического поля на вероятность выхода электрона из кулоновской ямы могла бы быть сведена к понижению потенциального барьера $W_{0ф}$ на величину $\beta_{п-ф} E^{1/2}$.

Таким образом, если бы процесс диффузного движения электрона не был ограничен размерами $ЛС_{т}$, $ЛС_{пс}$, а происходил непрерывно во всей кулоновской яме, то вероятность выхода электрона из нее, а следовательно, и квантовый выход фотогенерации носителей, определялся бы первым сомножителем выражения (3.15).

Дополнительно отметим, что второй сомножитель выражения (3.15) прямо пропорционален произведению вероятностей туннельных переходов электронов и дырок между соседними локализованными состояниями, электронные уровни которых занимают одинаковое положение (имеют одинаковые значения энергии) в соответствующих ЭЗТ электронов и дырок. Как уже отмечалось, во время диссоциации ЭДП ЭЗТ оказывается модулированной и электронные уровни, между которыми происходит туннелирование, оказываются сдвинутыми на величину $w_{1,2}$. В этом случае вероятность туннельного перехода будет пропорциональна произведению вероятностей двух независимых процессов: вероятности туннельного перехода между электронными уровнями, занимающими одинаковое энергетическое положение, и вероятности преодоления потенциального барьера высотой $w_{1,2}$ в процессе диффузного движения. Физический смысл этого явления заклю-

чается в том, что, двигаясь внутри молекулы и взаимодействуя с ней, электрон может получить дополнительную энергию $\omega_{1,2}$, подняться до положения электронного уровня соседнего локализованного состояния и перейти на него с помощью прыжка (туннельного перехода). Если во время движения подвижного заряда ЭДП произойдет туннельный переход и квазинеподвижного заряда в соседнее локализованное состояние, то это дополнительно увеличит вероятность диссоциации ЭДП. Поэтому второй сомножитель выражения (3.15) прямо пропорционален произведению вероятностей туннельных переходов электронов и дырок. (В гл.4 выражение (3.15) получено в результате корректного теоретического исследования.)

Вернемся снова к выражению (3.15), к его третьему сомножителю. Ранее в п.3.3 выражение (3.5) мы интерпретировали как нарастание эффективности фотогенерации с постоянной времени τ_η . Рассмотрим природу этого явления [72].

Обратимся снова к рис.3.19. Для удобства рассмотрения обозначим через n_0 часть концентрации электронов на состояниях ЛС_т, которые в дальнейшем выйдут из кулоновской ямы и станут свободными, а через n_{01} — концентрацию свободных электронов на локализованных состояниях проводимости за пределами кулоновской ямы. Концентрация электронов n_0 на локализованных состояниях ЛС_т будет изменяться вследствие фотогенерации в эти состояния с эффективностью G_{01} и за счет выхода электронов из кулоновской ямы во внешнем электрическом поле. Процесс выхода электрона из кулоновской ямы будем характеризовать постоянной времени τ_η , которая, с одной стороны, определяет вероятность выхода носителя из кулоновской ямы, а с другой — интегральное время движения носителя внутри кулоновской ямы при диссоциации ЭДП. Это можно описать следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = G_{01} - n_0 \frac{1}{\tau_\eta}. \quad (3.16)$$

Изменение концентрации свободных электронов n_{01} в локализованных состояниях ЛС_п будет определяться эффективностью фотогенерации на состояния ЛС_п ($G = n_0/\tau_\eta$) и дивергенцией тока по этим состояниям

$$\frac{\partial n_{01}}{\partial t} = G - \frac{1}{q} \operatorname{div} J = \frac{n_0}{\tau_\eta} - \frac{1}{q} \operatorname{div} J. \quad (3.17)$$

Для определения конкретного вида эффективности фотогенерации в состоянии ЛС_п определим n_0 из решения (3.16) при условии $n_0|_{t=0} = 0$

$$n_0 = G_{01} \tau_\eta [1 - \exp(-t/\tau_\eta)]. \quad (3.18)$$

Подставив (3.18) в (3.17), получим

$$G = G_{01} [1 - \exp(-t/\tau_\eta)]. \quad (3.19)$$

Таким образом, даже такое простейшее рассмотрение процесса фотогенерации позволяет установить явление нарастания эффективности фотогенерации в АМП и объяснить его природу. Нарастание эффективности фотогенерации обусловлено конечным временем выхода подвижного заряда из кулоновской ямы на локализованные состояния проводимости ЛС_п. В гл.4 закон нарастания эффективности фотогенерации будет установлен в результате строгого рассмотрения.

3.7. ВЛИЯНИЕ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНА В СВЯЗАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПАРЕ НА ВЕРОЯТНОСТЬ ЕЕ ДИССОЦИИАЦИИ

Ранее при рассмотрении процесса диссоциации ЭДП мы представляли заряды в ЭДП точечными. Однако при таком подходе в рамках рассмотренной в п.3.6 модели фотогенерации не удалось объяснить наблюдаемое экспериментально [34] уменьшение энергии активации фотогенерации $W_{0ф} = -q^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 r_T)$ на одной и той же длине волны света в области поглощения КПЗ в пленках ПЭПК, содержащих молекулы АЭ флуоренового ряда, отличающихся количеством групп NO₂.

Попытаемся объяснить причину изменения $W_{0ф}$ в пленках ПЭПК, содержащих молекулы АЭ флуоренового ряда, при замене ДНФ на ТНФ или ТЕНФ на основе анализа результатов экспериментальных исследований, опубликованных в [79]. В этой работе исследовали электронные спектры поглощения, зависимость η_0 и $W_{0ф}$ от $h\nu$ и определяли значения радиусов локализации α_n избыточного электрона на молекуле АЭ из экспериментально полученных зависимостей G от R_n и R_p (см. (3.7)). Кроме того, в [79] были получены квантово-механические расчеты распределения заряда в нейтральных молекулах и анионных радикалах ДНФ, ТНФ, ТЕНФ.

3.7.1. Результаты исследований

Для определения зависимостей $\eta_0(h\nu)$ и $W_{0ф}(h\nu)$ измеряли термостимулированные токи $J_{тст}$ с монохроматической подсветкой ($J_{тстф}$) в области поглощения КПЗ и без нее ($J_{тст}$) с помощью электрометра ЭД-05М в специальной установке, позволяющей проводить измерения в вакууме (10^{-2} мм рт.ст.) в диапазонах $T = 153-253$ К и $E = 10^7-10^8$ В/см².

Вначале при комнатной температуре образец Al-(ПЭПК+3% АЭ)-SnO₂ (где АЭ — ДНФ, ТНФ или ТЕНФ) закорачивали, затем охлаждали до $T = 153$ К и прилагали к нему напряжение. После зарядки геометрической емкости образца и релаксации токов поляризации до уровня 10^{-15} А образец нагревали по линейному закону со скоростью 0,05°/с и измеряли $J_{тст}(T)$. Затем аналогично измеряли

$J_{\text{тстф}}(T)$, но во время измерения на образец подавали монохроматическую подсветку. Далее разность $J_{\text{тстф}} - J_{\text{тст}}$ представляли в виде $\ln J_{\text{ф}}(T^{-1})$.

Зависимости $\ln J_{\text{ф}}(T^{-1})$ для указанного диапазона E и интервала толщин $L = 0,5 - 5$ мкм были линейны. При этом оказались линейными и зависимости $J_{\text{ф}}$ от L , $\ln J_{\text{ф}}$ от $E^{1/2}$ и энергии активации фототока $W_{\text{ф}}$ от $E^{1/2}$.

Линейность зависимости $J_{\text{ф}}$ от L позволяла считать согласно [53], что при проведении измерений в образцах устанавливается режим фототока насыщения

$$J_{\text{ф}} = qGL. \quad (3.20)$$

Следовательно, зависимость $J_{\text{ф}}$ от E и T определяется соответствующей зависимостью от этих параметров G и η_0 . Кроме того, по этой же причине зависимость энергии активации фототока $W_{\text{ф}}$ от $E^{1/2}$ эквивалентна зависимости энергии активации фотогенерации от $E^{1/2}$.

Таким образом, по значениям $J_{\text{ф}}$ при известном L можно было определить G и η_0 , а по линейной зависимости $W_{\text{ф}}$ ($E^{1/2}$) с помощью выражения (3.2) — энергию активации фотогенерации $W_{0\text{ф}}$ при $E = 0$.

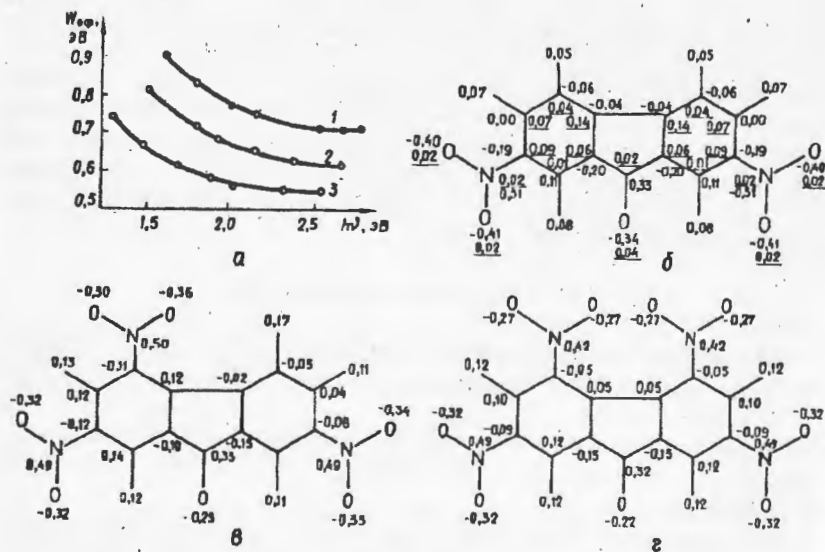


Рис. 3.20

На рис.3.20 приведены зависимости $W_{0\text{ф}}(h\nu)$ в пленках ПЭПК (а); содержащих 5 мол. % ДНФ (кривая 1), ТНФ (кривая 2), ТЕНФ (кривая 3), а также эффективные заряды на атомах анион-радикалов

ДНФ (б), ТНФ (в), ТЕНФ (г): На рис.3.21 приведены спектры поглощения (зависимости $\alpha(h\nu)$) и квантового выхода (зависимости $\eta(h\nu)$) при $T = 80$ К пленок ПЭПК+50мас. % ТЕНФ (кривая 1), ПЭПК+50мас. % ТНФ (кривые 2,4), ПЭПК+50мас. % ДНФ (кривая 3).

Расшифровка спектров поглощения КПЗ приведена в п.3.1. Здесь напомним, что наблюдаемые на каждой из зависимостей $\alpha(h\nu)$ три максимума поглощения соответствуют трем электронным переходам в КПЗ в первое, второе и третье возбужденные состояния. Как следует из рис.3.21, полосы поглощения и фотопроводимости для пленок ПЭПК с ТНФ совпадают (см. кривые 2,4). Аналогичное совпадение наблюдается и для пленок ПЭПК, содержащих ДНФ и ТЕНФ.

Для нахождения значения радиуса локализации электрона на молекуле АЭ зависимость G от R_n и R_p определяли так же, как и в п.3.4.

Результаты измерений G для различных R_n и R_p при постоянных E и T были представлены в виде зависимостей $\ln G/R_n R_p$ от R_n , которые были линейны. По значению тангенса угла наклона этих графиков определяли α_n . Значения α_n избыточного электрона на молекуле АЭ ДНФ, ТНФ, ТЕНФ с точностью до 10% соответственно составляли 3,1, 5,6, 7,1 Å.

Квантово-механический расчет распределения заряда в анион-радикалах ДНФ, ТНФ, ТЕНФ проводили в полуэмпирическом приближении МОЛКАО-МПДП [73]. Исходная информация о структуре молекул ДНФ, ТНФ, ТЕНФ была получена из структуры 9-флуорена [16]. В случае молекулы ТЕНФ для нитрогрупп, находящихся в положениях 4 и 5, выбрано их взаимно перпендикулярное расположение (так это было сделано ранее в [62], исходя из принципа минимума полной энергии молекулы ТЕНФ в основном состоянии). Результаты расчета в значениях эффективного заряда на атомах указаны цифрами у атомов анион-радикалов АЭ (подчернутые значения указывают величину спиновой плотности на атомах анион-радикала) и приведены на рис.3.20, б—г.

3.7.2. Обсуждение результатов исследований

Естественным было предположение, что уменьшение $W_{0\text{ф}}$ в пленках ПЭПК с АЭ при переходе от ДНФ к ТНФ, а затем к ТЕНФ, обусловлено увеличением радиуса локализации избыточного электро-

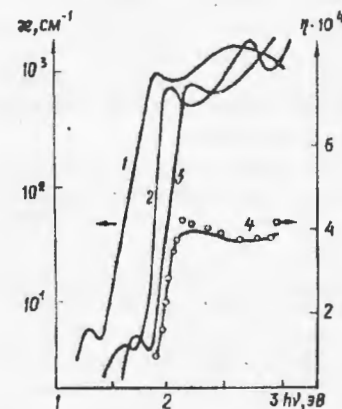


Рис. 3.21

на в молекуле АЭ в ряду ДНФ, ТНФ, ТЕНФ. В рамках этого предположения при диссоциации связанной ЭДП на расстояниях между зарядами, соизмеримых с α_n , необходимо учитывать влияние делокализации избыточного электрона в молекуле АЭ на зависимость потенциальной энергии φ взаимодействия зарядов в ЭДП от расстояния r между ними. С этой целью определялись теоретические зависимости потенциальной энергии $\varphi(\alpha_n, r)$ взаимодействия точечного заряда (дырка представлялась точечным зарядом, так как ее радиус локализации составлял 1,1 Å и был меньше α_n) и делокализованного заряда двумя способами.

В первом способе определения зависимости $\varphi(\alpha_n, r)$ плотность вероятности распределения заряда избыточного электрона на молекуле АЭ описывалась центрально-симметричной волновой функцией $\Psi \propto \exp(-x/\alpha_n)$. Выбор типа этой функции был обусловлен тем, что результаты экспериментальных исследований зависимости подвижности электронов μ_n , осуществляемой с помощью прыжков между молекулами АЭ в пленке ПЭПК [37], коррелировали с соответствующей теоретической зависимостью $\mu_n(R_n, \alpha_n)$ [48], при получении которой для описания локализованного состояния использована центрально-симметричная волновая функция. Для вычисления $\varphi(\alpha_n, r)$ использовались модель расположения зарядов, приведенная на рис.3.22, б, где

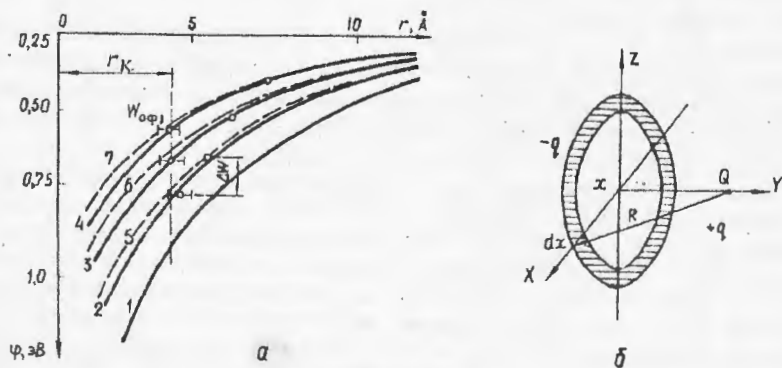


Рис. 3.22

делокализованный заряд распределен в плоскости XOZ симметрично относительно точки O , а точечный заряд находится на расстоянии r от плоскости XOZ в точке Q , а также аналитическое выражение из [55], описывающее зависимость потенциала Φ электрического поля в точке Q на оси заряженного диска

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \frac{dq}{R}, \quad (3.21)$$

где $R = (r^2 + x^2)^{1/2}$. В нашем случае $dq = \sigma_0 \exp(-2x/\alpha_n) 2\pi dx$ — величина заряда в кольцевом сегменте на расстоянии x от точки O ; $\sigma_0 \exp(-2x/\alpha_n)$ — плотность заряда на расстоянии x от точки O ; $\sigma_0 = 2q/\pi\alpha_n^2$ и определяется из условия нормировки

$$2\pi\sigma_0 \int_0^\infty x \exp(-2x/\alpha_n) dx = q.$$

Подставив в (3.21) выражение для R и dq и умножив его на величину точечного заряда q , получим

$$\varphi(\alpha_n, r) = \frac{q^2}{\pi\epsilon\epsilon_0\alpha_n^2} \int_0^\infty \frac{x \exp(-2x/\alpha_n)}{(r^2 + x^2)^{1/2}} dx. \quad (3.22)$$

Результаты вычисления зависимости $\varphi(\alpha_n, r)$ для четырех значений $\alpha_n = 0$ (кривая 1), 3,1 Å (кривая 2), 5,6 Å (кривая 3), 7,1 Å (кривая 4) приведены на рис.3.22, а.

Во втором способе определения $\varphi(r)$ заряд дырки также представлялся точечным, а распределение заряда в анион-радикале АЭ определяли по результатам квантово-механического расчета (см. рис.3.20, б—г). При этом значения φ для данного значения r определяли как сумму потенциальных энергий взаимодействия дырки с зарядами отдельных атомов аниона АЭ. Результаты вычисления $\varphi(r)$ приведены на рис.3.22, а (кривые 5—7) соответственно для анион-радикалов ДНФ, ТНФ, ТЕНФ. Нетрудно видеть, что зависимости $\varphi(r)$, полученные двумя способами, хорошо коррелируют. Это, с одной стороны, позволяет при интерпретации результатов экспериментальных исследований подвижности и эффективности фотогенерации, плотность вероятности распределения избыточного электрона в молекуле АЭ описать с помощью центрально-симметричной волновой функции $\Psi \propto \exp(-x/\alpha_n)$, считая, что каждый атом АЭ электронейтрален.

С другой стороны, зависимость $\varphi(r)$ можно использовать для предсказания значений $W_{0\Phi}$ в области $\hbar\nu$, где $W_{0\Phi}$ не зависит от $\hbar\nu$ (в области $\hbar\nu$ больших энергий второго электронного перехода КПЗ), при известных расстояниях между АЭ и донором электронов (карбазольным ядром) в КПЗ и потерях энергии электронного возбуждения при образовании ЭДП.

Расстояния между АЭ и донором электронов в КПЗ могут быть определены из зависимостей $\varphi(r)$ (рис.3.22, а) при отложении на их графиках значений энергии активации фотогенерации ($W_{0\Phi 1}$) из первого возбужденного состояния КПЗ. Значение $W_{0\Phi 1}$ определяется из зависимостей $W_{0\Phi}(\hbar\nu)$ (см. рис.3.20, а) при подстановке значений $\hbar\nu$, соответствующих первым максимумам кривых $\alpha(\hbar\nu)$ (см. рис. 3.21).

На рис.3.22, а значения $W_{0\Phi 1}$ отложены на кривых $\varphi(r)$ горизонтальными отрезками. Нетрудно видеть, что расстояния r_k между АЭ и

донором электронов в КПЗ одинаковы для всех трех используемых АЭ и составляют порядка 4 А, что согласуется с полученными ранее [100] расчетным путем расстояниями 3,5+4 А. Потери энергии ΔW электронного возбуждения при образовании ЭДП из второго возбужденного состояния могут быть определены из зависимостей $W_{0ф}(h\nu)$ (рис. 3.20, а) и равны разности значений $W_{0ф}$ для двух значений $h\nu$, соответствующих второму и первому электронным переходам КПЗ (значения второго и первого максимумов кривых $\varphi(h\nu)$ на рис.3.21).

Из результатов определения $W_{0ф}(h\nu)$ на рис.3.20, а нетрудно установить, что для всех трех типов КПЗ $\Delta W = 0,2 \pm 0,05$ эВ. Значениям $W_{0ф}$ в области $h\nu$ больших энергий второго электронного перехода в КПЗ соответствуют точки на кривых $\varphi(r)$, имеющие ординаты $\varphi(r_1) = \varphi(r_2) - \Delta W$. Эти значения $W_{0ф}$, полученные по зависимостям $\varphi(r)$ для КПЗ между карбазольными ядрами ПЭПК и ДНФ, ТНФ, ТЕНФ составляли соответственно 0,73, 0,62, 0,55 эВ и были близки к величинам $W_{0ф}$, определенным из зависимостей $\lg J_{ф}(T^{-1})$ (рис.3.20, а). С одной стороны, это указывало на то, что делокализация зарядов в ЭДП может быть одной из причин наблюдаемого уменьшения $W_{0ф}$ при замене в пленке ПЭПК ДНФ на ТНФ или ТЕНФ, а с другой — на необходимость учета делокализации зарядов в ЭДП при построении модели фотогенерации. Дополнительно отметим, что приведенные значения $W_{0ф}$ отличались от измеренных ранее. Так, в [37] значение $W_{0ф}$ для пленок ПЭПК с ТНФ составляло 0,44 эВ. Причина этого несоответствия, видимо, заключается в различии методов измерения.

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в этой главе, позволяют сформулировать основные особенности механизма фотогенерации носителей тока в сильных электрических полях в АМП первого типа на примере карбазолсодержащих пленок с АЭ флуоренового ряда и поставить вопросы, решение которых необходимо для последующего развития представлений о механизме фотогенерации.

Механизм фотогенерации носителей тока состоит из двух стадий: образования и диссоциации ЭДП.

Независимо от того, в какое верхнее возбужденное состояние (начиная со второго) переходит КПЗ при поглощении $h\nu$, при образовании ЭДП термализация дырки осуществляется из второго возбужденного состояния КПЗ. Процесс термализации является туннелированием дырки из второго возбужденного состояния КПЗ в одно из локализованных состояний энергетической зоны транспорта дырок. Начальное распределение ЭДП можно представить δ -функцией.

При переходе КПЗ во второе возбужденное состояние в основном образуются ЭДП в синглетном состоянии. При переходе КПЗ в более высокие возбужденные состояния возможно увеличение количественной доли образования триплетных ЭДП из-за конверсии спина

электрона во время перехода КПЗ из более высокого возбужденного состояния во второе.

Внешнее магнитное поле влияет на стадию образования ЭДП, что проявляется в увеличении G при увеличении H в диапазоне $H \leq 2$ кЭ. Постоянная времени этого эффекта соизмерима с постоянной времени спин-решеточной релаксации спинов магнитных ядер карбазола. Причину этого эффекта еще предстоит установить.

Диссоциация ЭДП в диапазоне $2,5 \cdot 10^7 < E < 2,5 \cdot 10^8$ В·м⁻¹ происходит при одномерном движении зарядов в ЭДП так, как будто радиусы-векторы (\vec{r}) всех ЭДП направлены по одной прямой с направлением E . Предположение о возможной ориентации \vec{r} ЭДП внешним электрическим полем не нашло экспериментального подтверждения, так как в этом случае от E , T зависела бы не только вероятность диссоциации ЭДП при одномерном движении зарядов, но и вероятность ориентации ЭДП. Это привело бы к более сложной зависимости η_0 от E и T по сравнению с наблюдаемой экспериментально. Здесь нам представляется возможным высказать еще одно предположение относительно возможного совпадения \vec{r} ЭДП и E . После образования ЭДП подвижный заряд в ЭДП может двигаться по эквипотенциальной поверхности радиуса r_T вокруг квазинеподвижного заряда. При этом направление \vec{r} ЭДП будет непрерывно меняться и возможно совпадение направлений E и \vec{r} . Оценим вероятность такого процесса. Для этого определим время диффузии дырки по окружности радиусом r_T из выражения

$$\tau = \frac{S^2}{D} = \frac{(2\pi r_T)^2}{\mu_{0p} kT} q, \quad (3.23)$$

подставив в него значения $\mu_{0p} = 10^{-7}$ м²·В⁻¹·с⁻¹ (μ_{0p} определялась из выражения (2.3) при подстановке в него значений μ_p , $W_{0пр}$, T_0 , определенных из зависимостей $\lg \mu_p(T^{-1})$ и $W_{пр}(E^{1/2})$, приведенных на рис. 2.2 и 2.3); $r_T \approx 10$ А и $T = 300$ К. Это время оказалось равным $3 \cdot 10^{-8}$ с и было на порядок меньше времени аннигиляции ЭДП, которое определялось из соотношения (3.8) при подстановке в него значений $\tau_q = 5 \cdot 10^{-6}$ с и $\eta_0 = 0,1$, реализуемых на опыте. Другими словами, за время жизни ЭДП дырка успеет 10 раз обойти центр фотогенерации по эквипотенциальной поверхности. Однако мы считаем вопрос о влиянии распределения \vec{r} ЭДП на G и η_0 открытым.

Сразу после образования ЭДП спины зарядов ЭДП оказываются коррелированными, так как радиус термализации меньше радиуса спиновой корреляции ($r_T < r_c$). Во время диссоциации ЭДП по мере увеличения расстояния между зарядами в ЭДП до значений $r \geq r_c$ в результате СТВ механизма произойдет равномерное распределение электронных спинов в ЭДП по энергетическим вырожденным состояниям T_+ , T_- , T_0 , S . В дальнейшем во внешнем электрическом поле

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИССОЦИАЦИИ
ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПАР В АМП

будут в основном диссоциировать триплетные ЭДП, так как время их жизни значительно больше, чем синглетных (из-за запрета по спину на рекомбинацию зарядов в ЭДП). Отрицательный эффект влияния магнитного поля на G при $r \geq r_c$ означает, что магнитное поле налагает запрет на переходы из синглетного состояния в триплетное, и при этом уменьшается концентрация триплетных ЭДП и эффективность фотогенерации носителей тока.

Во время диссоциации ЭДП дырка движется в модулированной квазинеподвижным электроном ЭЗТ дырок, которая состоит из отдельных локализованных состояний. Расстояние между этими локализованными состояниями равно расстоянию между молекулами, образующими ЭЗТ. Движение дырки в ЭЗТ состоит из двух движений: диффузного внутри молекул, образующих ЭЗТ, и туннельного между этими молекулами. Если бы процесс диффузного движения не был ограничен размерами локализованного состояния, а происходил непрерывно во всей кулоновской яме, то влияние внешнего электрического поля на вероятность выхода дырки из кулоновской ямы могло бы быть сведено к понижению потенциального барьера W_{of} на величину $\beta_{n-\phi} E^{1/2}$ и вероятность диссоциации ЭДП определялась бы первым сомножителем выражения (3.15) в соответствии с моделью Пула—Френкеля. Ограничение диффузного движения размерами локализованного состояния и необходимость преодоления расстояния между соседними локализованными состояниями путем туннелирования приводит к тому, что вероятность диссоциации ЭДП определяется и вероятностью туннелирования дырки между соседними локализованными состояниями. Если во время движения подвижного заряда ЭДП произойдет туннельный переход квазинеподвижного электрона из КПЗ на соседнее локализованное состояние, то это дополнительно увеличит вероятность диссоциации ЭДП. Поэтому вероятность диссоциации ЭДП за счет туннельных переходов подвижного и квазинеподвижного зарядов ЭДП представляет собой произведение корней квадратных из вероятностей туннельных переходов электронов и дырок и определяется вторым сомножителем выражения (3.15). Таким образом, вероятность диссоциации ЭДП равна произведению вероятностей выхода из кулоновской ямы в результате диффузного и туннельного движений носителей.

После начала освещения образца эффективность фотогенерации не сразу достигает своего стационарного значения, а нарастает по экспоненциальному закону с постоянной времени τ_n , определяющей интегральное время движения носителя внутри кулоновской ямы при диссоциации ЭДП.

Делокализация зарядов в ЭДП приводит к уменьшению энергии активации фотогенерации и увеличению вероятности диссоциации ЭДП.

В предыдущей главе мы упомянули о том, что при интерпретации эмиссионных и температурных зависимостей G_0 , η_0 в АМП исследователи [84, 89, 101] обычно пользуются аналитическим представлением модели Онзагера [87, 88]. Это представление описывает вероятность диссоциации ЭДП с изотропным начальным распределением радиуса-вектора \vec{r} в результате диффузии зарядов во внешнем электрическом поле, и в диапазоне сильных электрических полей оно имеет вид

$$\varphi(E, T) = \exp\left(-\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_c kT}\right) \left(\frac{32b}{\pi^2}\right)^{1/4} \exp[2(2b)^{1/2}], \quad b = \frac{\beta_{n-\phi} E}{(kT)^2}. \quad (4.1)$$

Нетрудно видеть, что это выражение существенно отличается от выражения (3.15), описывающего вероятность диссоциации ЭДП в АМП и установленное в результате экспериментальных исследований. Аналогия между выражением (4.1) и первым сомножителем (3.15) является чисто формальной. Это определяется двумя причинами.

Первая причина состоит в том, что в первый сомножитель (3.15) входит эффективная температура, зависящая от T_0 . Наличие температуры T_0 свидетельствует о том, что при диссоциации ЭДП помимо процессов диффузии электронов и дырок в пределах молекул и туннелирования при переходе с молекулы на молекулу возможны и другие процессы. Одним из таких процессов может быть туннелирование электрона или дырки на всю длину радиуса термализации при аннигиляции ЭДП. Этот процесс должен сопровождаться люминесценцией, квантовый выход которой должен зависеть от напряженности электрического поля. Последнее подтверждается экспериментально [101].

Вторая причина состоит в том, что выражение (4.1) получено в приближении $r_c \rightarrow 0$. Для практически реализуемых на опыте радиусов термализации выражение для $\varphi(E)$ в модели Онзагера [88] не может перейти в выражение (4.1), а теоретическая зависимость $\varphi(E)$ [88] в координатах $\ln\varphi$ от $E^{1/2}$ существенно нелинейна [40].

Таким образом, модель Онзагера, под которой мы понимаем задачу определения φ , включающую стационарный случай уравнения Смолуковского (4.4) и граничные условия $\varphi = 0$, $\varphi = 1$, соответственно при

расстояниях между электроном и дыркой, равных 0 и ∞ , а также аналитическое выражение для φ не описывают реальный процесс диссоциации ЭДП в АМП. Поэтому задача теоретического исследования процесса диссоциации ЭДП и определения φ остается актуальной. Этот вывод сохраняется, несмотря на появление работы [95], где в рамках постановки задачи Онзагера и одномерного транспорта носителей при диссоциации ЭДП определено φ , коррелирующее с первым множителем выражения (3.15) только в части, касающейся полевой зависимости φ для реализующихся на опыте радиусах термализации.

Итак, настоящая глава посвящена постановке и решению задачи определения вероятности диссоциации ЭДП в аморфных молекулярных полупроводниках в сильных электрических полях.

4.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задача диссоциации связанной ЭДП в сильных электрических полях сформулирована в [29], исходя из особенностей диссоциации ЭДП, вытекающих из модели фотогенерации, введенной в п.3.6, и анализа выражения (3.15), применительно к АМП первого типа. Здесь носители заряда разного знака имеют сильно различающиеся величины подвижностей и зоны транспорта носителей при диссоциации ЭДП пространственно разделены (электроны движутся внутри и между молекулами АЭ, а дырки — внутри и между карбазольными ядрами). Далее для наглядности будем считать, что подвижность электронов

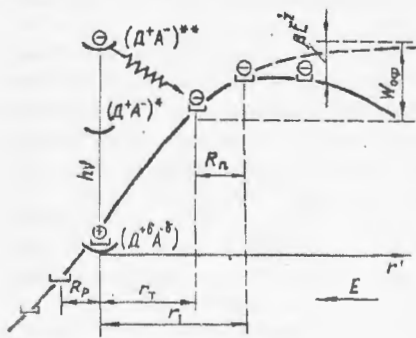


Рис. 4.1

значительно больше подвижности дырок и при диссоциации ЭДП электрон удаляется от квазинеподвижной дырки. Обратимся к рис. 4.1 (на нем представлена модель диссоциации ЭДП в АМП), которая отражает некоторые особенности диссоциации ЭДП, определяемые выражением (3.15). При поглощении кванта света электрон переходит из основного невозбужденного состояния $(D^{+3}A^{-3})$ КПЗ во второе возбужденное состояние $(D^{+3}A^{-3})^{**}$ и далее туннелирует с нижнего уровня второго возбужденного состояния в одно из локализованных состояний ЭЗТ электронов. При этом образуется ЭДП с расстоянием между зарядами, равным r_t . Начальное пространственное распределение ЭДП вытекает из первого множителя выражения (3.15), где отношение

$$W_{0\phi} = q^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r_t) \quad (4.2)$$

не зависит от E, T . Из (4.2) следует, что в образовавшихся ЭДП расстояние между электроном и дыркой в среднем одинаково и равно r_t , а функция распределения ЭДП f в начальный момент может быть представлена δ -функцией

$$f|_{t=0} = \delta(r' - r_t). \quad (4.3)$$

В нашем рассмотрении электрон является наиболее подвижным носителем и его движение будет определять основные свойства f при диссоциации ЭДП. Выражение (3.15) позволяет представить процесс движения электрона как состоящий из двух последовательных движений: диффузии и дрейфа внутри молекул АЭ и туннелирования между молекулами АЭ. Изменение f , обусловленное диффузией и дрейфом электрона внутри молекулы АЭ, может быть, как и в [88], описано с помощью уравнения Смолуховского

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_n \frac{\partial}{\partial r} \left[\exp \left(-\frac{U(r')}{kT} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(f \exp \left(\frac{U(r')}{kT} \right) \right) \right], \quad (4.4)$$

где

$$U(r') = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r'} - qEr'. \quad (4.5)$$

Особенности описания изменения f , связанные с туннелированием электрона, а также дырки, через границы областей диффузии, мы рассмотрим после определения некоторых особенностей функции f , обусловленных квазинеподвижным статусом дырки.

До сих пор мы исследовали ситуацию, в которой при диссоциации ЭДП дырка была неподвижной и находилась в пределах КПЗ, а электрон двигался внутри кулоновской ямы. Такое рассмотрение ЭДП имеет место, но, по-видимому, является не основным. Существенная зависимость вероятности диссоциации ЭДП от прыжкового расстояния менее подвижного носителя и его радиуса локализации (см. дырки в процессе диссоциации ЭДП является важным. За время движения электрона внутри кулоновской ямы она (дырка) успевает покинуть КПЗ и туннелировать на соседнее карбазольное ядро. Здесь существенным является не увеличение расстояния между электроном и дыркой, а уход дырки из КПЗ, который приводит к тому, что рекомбинация между электроном и дыркой становится невозможной пока дырка не вернется в КПЗ. Последнее связано с тем, что зоны транспорта электронов и дырки пространственно разделены и их рекомбинация возможна только тогда, когда они находятся в КПЗ, который является центром рекомбинации.

В соответствии с изложенным представляется возможным записать f для $t > \tau_{\text{тр}}$ ($\tau_{\text{тр}}$ — постоянная времени туннелирования дырки) в виде суммы

$$f = (1 - Y)f_1 + Yf_2, \quad (4.6)$$

где первое слагаемое характеризует функцию распределения ЭДП, в котором дырки не успели покинуть КПЗ, а второе — функцию распределения ЭДП, в котором дырки покинули КПЗ и перешли на следующее карбазольное ядро (связь между Y и другими параметрами модели будет введена при анализе решения задачи).

Для упрощения описания аналитических преобразований, используемых при определении f_1 и f_2 и сохранении единства переменных, свяжем начало координат с положением дырки. При этом положение центра рекомбинации не изменилось, но в случае распределения f_1 было расположено в точке $r = 0$, а для f_2 — в точке $r' = R_p$. Кроме того, произвольное значение переменной r' соответствовало положению электрона относительно дырки и численно было равно расстоянию между электроном и дыркой. Последнее позволяет представить функцию $U(r)$ функцией $U(r')$. Изменения f_1 и f_2 , обусловленные диффузией электронов в молекулах АЭ, могут быть описаны так же, как и изменения f с помощью уравнения Смолуховского (4.4).

Далее перейдем к описанию изменений f_1 и f_2 , обусловленных рекомбинацией носителей и их туннелированием через границы областей диффузии.

Для рекомбинации электрона и дырки в случае распределения ЭДП, определяемых f_1 , необходимо чтобы электрон перешел на молекулу АЭ, входящую в состав КПЗ. После этого электрон и дырка могут сблизиться до расстояния $r = 0$ и рекомбинировать. Условие рекомбинации при $r = 0$ в точке $r' = 0$, соответствующей положению центра рекомбинации, может быть описано как обычно, с помощью распределения

$$f_1|_{r=0} = 0. \quad (4.7)$$

Изменения f_1 , обусловленные туннелированием электрона через границу области диффузии при переходе из одной молекулы АЭ на другую, могут быть описаны с помощью граничного условия 3-го рода, которое обычно [33] используют для отображения процесса просачивания частиц через границу области диффузии с коэффициентом прозрачности, отличным от единицы. Это граничное условие в произвольной точке $r' = r$, соответствующей границе молекулы АЭ, учитывает дрейф частицы внутри молекулы АЭ в электрическом поле $E = -\text{grad}U(r)$ и может быть представлено в виде

$$D_n \left[\exp \left(-\frac{U(r')}{kT} \right) \frac{\partial}{\partial r'} \left(f \exp \left(\frac{U(r')}{kT} \right) \right) \right] \Big|_{r'=r} = -h_1 f|_{r=r}. \quad (4.8)$$

В (4.8) $h_1 \propto \nu_1 \exp(-R_n/\alpha_n)$, ν_1 — частотный фактор туннелирования электрона.

Уравнения (4.4), (4.7), (4.8) при замене в (4.8) f на f_1 являются необходимыми и достаточными условиями для определения стационарного выражения f_1 . Если допустить, что в распределении ЭДП реализуется только одна ситуация, то есть $f = f_1$, и использовать начальное условие (4.3) совместно с уравнениями (4.4), (4.7), (4.8), то можно определить и кинетику f_1 . Значение f_1 позволяет определить вероятность диссоциации ЭДП φ_1 из граничного условия (4.8). Здесь

$$\varphi_1 = \int_0^{r_{\text{н-ф}}} dt D_n \left[\exp \left(-\frac{U(r')}{kT} \right) \frac{\partial}{\partial r'} \left(f_1 \exp \left(\frac{U(r')}{kT} \right) \right) \right] \Big|_{r'=r_{\text{н-ф}}}, \quad (4.9)$$

то есть вероятность диссоциации ЭДП определяется с помощью плотности тока в точке r' , удаленной от начала координат на $r_{\text{н-ф}}$ (радиус Пула—Френкеля находим как координату экстремума $U(r')$). При достижении этой точки электрон становится свободным.

В случае ЭДП, определяемых f_2 , электрон и дырка не могут сблизиться вследствие дрейфа и диффузии до расстояния $r' = 0$ даже тогда, когда электрон будет находиться на молекуле АЭ, входящей в состав центра рекомбинации. Для того чтобы произошла рекомбинация, дырке необходимо туннелировать через границу области диффузии и перейти на карбазольное ядро, находящееся в составе центра рекомбинации. Но это уже не будет f_2 . Из изложенного следует, что для f_2 нельзя ввести граничное условие типа (4.7), описывающее процесс рекомбинации.

Изменения f_2 , обусловленные туннелированием электрона и дырки через границы областей диффузии, могут быть описаны следующими граничными условиями, подобными (4.8):

$$D_n \left[\exp \left(-\frac{U(r')}{kT} \right) \frac{\partial}{\partial r'} \left(f_2 \exp \left(\frac{U(r')}{kT} \right) \right) \right] \Big|_{r'=r_1} = -h_2 f_2|_{r'=r_1}, \quad (4.10)$$

$$D_p \left[\exp \left(-\frac{U(r')}{kT} \right) \frac{\partial}{\partial r'} \left(f_2 \exp \left(\frac{U(r')}{kT} \right) \right) \right] \Big|_{r'=0} = -h_2 f_2|_{r'=0}. \quad (4.11)$$

Эти условия выписаны для произвольной точки $r' = r$, соответствующей границе молекулы АЭ, и в точке $r' = 0$, соответствующей границе карбазольного ядра. В (4.11) $h_2 \propto \nu_2 \exp(-R_p/\alpha_p)$, ν_2 — частотный фактор туннелирования дырки через границу области диффузии.

Уравнения (4.4), (4.10), (4.11) при замене в (4.4) f на f_2 являются необходимыми и достаточными условиями для определения стационарного выражения f_2 и последующего определения φ_2 . В случае f_2 нельзя воспользоваться начальным условием (4.3) для определения

кинетики f_2 , так как в начальный момент времени образования ЭДП нельзя положить $f_2 = f$. Функция f_2 образуется из f_1 в течение времени установления достаточного равновесия. Изучение этого процесса выходит за рамки настоящей работы.

4.2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И ЕЕ АНАЛИЗ

Для упрощения решения задачи введем, вместо функций f_1 и f_2 функции \bar{f}_1 и \bar{f}_2

$$\bar{f}_1 = \int_0^t f_1(r', t) \exp\left(\frac{U(r')}{kT}\right) dt; \quad (4.12)$$

$$\bar{f}_2 = \int_0^t f_2(r', t) \exp\left(\frac{U(r')}{kT}\right) dt, \quad (4.13)$$

для которых уравнения движения, начальное и граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \bar{f}_1(r', t) \exp\left(-\frac{U(r')}{kT}\right) - \delta(r' - r_1) &= \\ = D_n \frac{\partial}{\partial r'} \left[\exp\left(-\frac{U(r')}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial r'} f_1(r', t) \right]; & \quad (4.14) \end{aligned}$$

$$\bar{f}_1|_{t=0} = 0; \quad (4.15)$$

$$\bar{f}_1|_{r'=0} = 0; \quad (4.16)$$

$$D_n \left. \frac{\partial \bar{f}_1}{\partial r'} \right|_{r'=r_1} = -h_1 \bar{f}_1|_{r'=r_1}; \quad (4.17)$$

$$-\delta(r' - r_1) = D_n \frac{\partial}{\partial r'} \left[\exp\left(-\frac{U(r')}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial r'} \bar{f}_2(r') \right]; \quad (4.18)$$

$$D_n \left. \frac{\partial \bar{f}_2}{\partial r'} \right|_{r'=r_1} = -h_1 \bar{f}_2|_{r'=r_1}; \quad (4.19)$$

$$D_p \left. \frac{\partial \bar{f}_2}{\partial r'} \right|_{r'=0} = -h_2 \bar{f}_2|_{r'=0}. \quad (4.20)$$

Соотношения (4.14)—(4.17) описывают постановку задачи для определения \bar{f}_1 , а (4.18)—(4.20) — для определения \bar{f}_2 .

4.2.1. Вероятность диссоциации ЭДП для распределения f_1

Перейдем к определению \bar{f}_1 . Используя, предложенный в [28], метод решения, преобразуем (4.14), (4.16) и (4.17) в соотношение

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^r dr'' \exp\left(-\frac{U(r'')}{kT}\right) \bar{f}_1(r'', t) \int_0^{r''} \exp\left(\frac{U(r''')}{kT}\right) dr''' - \\ - \int_0^r \exp\left(\frac{U(r'')}{kT}\right) \theta(r_1 - r'') dr'' = \\ = -h_1 \bar{f}_1(r', t) \exp\left(-\frac{U(r')}{kT}\right) \int_0^r \exp\left(\frac{U(r'')}{kT}\right) dr'' - D_n \bar{f}_1(r', t), \quad (4.21) \end{aligned}$$

которое должно выполняться в окрестности точки $r' \approx r_1$ с точностью до $O(r' - r_1)$. В (4.21) при $r_0 \ll r''$ функция

$$\psi(r'') = \int_0^{r''} \exp\left(-\frac{U(r''')}{kT}\right) dr'''$$

может быть заменена постоянной величиной

$$\begin{aligned} C = \left(\frac{q}{\pi \epsilon \epsilon_0 E}\right)^{1/2} K_1 \left[\frac{E}{kT} \left(\frac{q^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}\right)^{1/2} \right] = \\ = \left[\frac{\pi (kT)^2}{4 \epsilon \epsilon_0 q E^3} \right]^{1/4} \exp\left(-\frac{\beta_{n-\phi} E^{1/2}}{kT}\right), \quad \frac{\beta_{n-\phi} E^{1/2}}{kT} \gg 1, \quad (4.22) \end{aligned}$$

и

$$\exp\left(\frac{U(r'')}{kT}\right) \approx \exp\left(\frac{qEr''}{kT}\right).$$

В (4.22) K_1 — функция Бесселя мнимого аргумента второго рода. Это позволяет упростить выражение (4.21) и представить его в виде

$$\begin{aligned} \psi(r') \frac{\partial}{\partial t} \bar{f}_1(r', t) \int_{r_1}^r \exp\left(-\frac{U(r'')}{kT}\right) dr'' - \psi(r_1) = \\ = D_n \bar{f}_1(r', t) - h_1 \bar{f}_1(r', t) \exp\left(\frac{U(r')}{kT}\right) \psi(r'). \quad (4.23) \end{aligned}$$

Решение уравнения (4.23) имеет вид

$$\bar{f}_1(r', t) = \frac{h_1 \psi(r_\tau)}{h_1 \psi(r') + D_n \exp\left(\frac{U(r')}{kT}\right)} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{D_n + h_1 \psi(r') \exp\left(-\frac{U(r')}{kT}\right)}{\psi(r') \int_r^{r'} dr'' \exp\left(-\frac{U(r'')}{kT}\right)} t\right) \right]. \quad (4.24)$$

Подставим $\bar{f}_1(r', t)$ в (4.12) и определим $f_1(r', t)$. Подставим $f_1(r', t)$ в (4.9) и определим выражение для вероятности диссоциации ЭДП в виде

$$\varphi_1 = \varphi_{01} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_\eta}\right) \right], \quad (4.25)$$

где

$$\varphi_{01} = \frac{h_1 \psi(r_\tau)}{D_n \exp\left(\frac{U(r_{n-\phi})}{kT}\right) + h_1 \psi(r_{n-\phi})}, \quad (4.26)$$

$$\tau_\eta = \frac{\psi(r_{n-\phi}) \int_{r_1}^{r_{n-\phi}} \exp\left(-\frac{U(r'')}{kT}\right) dr''}{D_n + h_1 \psi(r_{n-\phi}) \exp\left(-\frac{U(r_{n-\phi})}{kT}\right)}. \quad (4.27)$$

Отметим, что $\Psi(r_{n-\phi}) \approx C/2$. Упростим выражения (4.26) и (4.27). Для этого используем неравенство $r_\tau \ll r_{n-\phi}$ и представление $\psi(r_\tau)$ через неполную гамма-функцию в соответствии с [77]

$$\psi(r_\tau) \approx \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 k T^2 r_\tau^2}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k T r_\tau}\right). \quad (4.28)$$

Кроме того, определяли соотношение между слагаемыми знаменателя (4.26). Для этого предполагали, что второе слагаемое значительно больше первого, пренебрегали первым слагаемым и определяли численное значение φ_{01} , которое для $r_\tau = 12 \text{ \AA}$ [79] оказалось равным 10^{-3} . Далее φ_{01} определили из экспериментальных исследований [29], для чего устанавливали зависимость η_0 от $N \text{ АЭ}$.

Значения η_0 считали соответствующими распределению f_1 в области $\eta_0(N)$, где η_0 не зависел от V . Эти значения имели порядок 10^{-4} и были на порядок меньше расчетного. По этой причине при упрощении выражений (4.26) и (4.27) считали, что первое слагаемое знаменателя выражения (4.26), как минимум, на порядок больше второго, пренебрегали вторым слагаемым, подставляли в (4.26) аналитические пред-

ставления для $\psi(r_\tau)$ и $\psi(r_{n-\phi})$ и получили следующее выражение для φ_{01} :

$$\varphi_{01} \approx \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 k T r_\tau^2}{q^2 D_n} \nu_1 \exp\left(-\frac{R^n}{\alpha_n}\right) \exp\left(-\frac{W_{\text{оф}} - \beta_{n-\phi} E^{1/2}}{kT}\right). \quad (4.29)$$

В знаменателе выражения (4.27) второе слагаемое по сравнению с соответствующими слагаемыми знаменателя выражения (4.26), будучи умноженным на $\exp\left(-\frac{U(r_{n-\phi})}{kT}\right) = \exp\left(\beta_{n-\phi} \frac{E^{1/2}}{kT}\right)$, становится значительно большим первого слагаемого, которым мы пренебрегаем. Используя это, а также аналитическое представление для $\psi(r_{n-\phi})$ и то, что подынтегральная функция выражения (4.27) обладает свойством

$$\exp\left(-\frac{U(r'')}{kT}\right) > \exp\left(-\frac{U(r'_{n-\phi})}{kT}\right), \quad (4.30)$$

представим выражение для τ_η в следующем виде:

$$\tau_\eta \approx \nu_1^{-1} \exp\left(\frac{R_n}{\alpha_n}\right) \exp\left(-\frac{\beta_{n-\phi} E^{1/2}}{kT}\right) \int_{r_1}^{r_{n-\phi}} \exp\left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k T r''}\right) dr''. \quad (4.31)$$

Выражения (4.25), (4.29), (4.31) характеризуют вероятность диссоциации ЭДП в случае распределения f_1 и хорошо коррелируют с результатами экспериментальных исследований диссоциации ЭДП в АМП первого типа, рассмотренными в третьей главе. Это видно из сравнения указанных выше выражений, полученных в результате расчета, с соответствующими аналитическими представлениями результатов экспериментальных исследований в части, касающейся экспоненциального характера кинетики нарастания η после включения освещения АМП (выражения (3.5) и (3.15)), полевой и температурной зависимости η (выражение (3.3)), зависимости η от прыжкового расстояния и радиуса локализации подвижного заряда (выражение (3.7)), зависимости τ_η от E, T , прыжкового расстояния и радиуса локализации подвижного заряда (выражение (3.6)). Отличие состояло лишь в том, что в аналитических представлениях результатов экспериментальных исследований вместо температуры опыта использована эффективная температура.

4.2.2. Вероятность диссоциации ЭДП для распределения f_2

При определении стационарной части распределения f_2 использованы те же преобразования уравнений (4.18) — (4.20), что и ранее при исследовании (4.11) — (4.17). После нахождения аналитического представления f_2 определим стационарную часть вероятности диссоциации

ЭДП φ_{02} . Для этого f_2 подставляем в выражение (4.9). Аналитическое представление для φ_{02} имеет вид

$$\varphi_{02} = \frac{h_1 \frac{D_n}{D_p} \int_0^{r_\tau} \exp\left(\frac{U(r')}{kT}\right) dr'}{D_n \exp\left(\frac{U(r_{n-\phi})}{kT}\right) + h_1 \frac{D_n}{D_p} \int_0^{r_\tau} \exp\left(\frac{U(r')}{kT}\right) dr'} = \frac{h_1 \frac{D_n}{D_p} \psi(r_\tau)}{D_n \exp\left(\frac{U(r_{n-\phi})}{kT}\right) + h_1 \frac{D_n}{D_p} \psi(r_\tau)} \quad (4.32)$$

Используя аналитические представления для $\psi(r_\tau)$ (4.28), $h_2 \propto v_2 \times \exp\left(-\frac{R_p}{\alpha_p}\right)$, предположение, сделанное при анализе (4.26), обусловленное малостью второго слагаемого знаменателя выражения (4.26) по сравнению с первым, и пренебрегая при этом вторым слагаемым, представим φ_{02} в виде

$$\varphi_{02} \approx \frac{v_1}{D_p} \cdot \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 k T r_\tau^2}{q^2} \cdot \exp\left(-\frac{R_n}{\alpha_n}\right) \cdot \exp\left(-\frac{W_{0\phi} - \beta_{n-\phi} E^{1/2}}{kT}\right). \quad (4.33)$$

Выражения (4.6), (4.29), (4.33) позволяют определить общую стационарную часть вероятности диссоциации ЭДП для обоих распределений

$$\varphi_0 = (1 - Y)\varphi_{01} + Y\varphi_{02}. \quad (4.34)$$

Существенная зависимость вероятности диссоциации ЭДП от прыжкового расстояния и радиуса локализации менее подвижного носителя (см. выражение (3.15)) позволяет предположить, что на практике реализуется представление f_2 . В этом случае значение Y близко к единице, то есть

$$\varphi_0 \approx Y\varphi_{02}. \quad (4.35)$$

Из изложенного выше следует, что Y в основном определяется вероятностью туннелирования дырки из КПЗ на соседнее карбазольное ядро. Это позволяет установить связь между Y и h_2 таким же образом, как это было сделано в [99]:

$$Y = \frac{h_2}{1 - h_2} R_p (2\pi)^{1/2} \approx h_2 R_p 2^{1/2}. \quad (4.36)$$

Итак, используя (4.33), (4.35), (4.36), имеем выражение

$$\varphi_0 \approx A \cdot \exp\left(-\frac{R_p}{\alpha_p} - \frac{R_n}{\alpha_n}\right) \cdot \exp\left(-\frac{W_{0\phi} - \beta_{n-\phi} E^{1/2}}{kT}\right), \quad (4.37)$$

которое хорошо коррелирует со стационарной частью экспериментально установленного выражения (3.15), за исключением того, что во втором множителе (3.15) вместо T введена эффективная температура $T_{эф}$. Это указывало на необходимость уточнения постановки задачи.

4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТУННЕЛИРОВАНИЯ СКВОЗЬ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР НА ВЕРоятНОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ ЭДП

В [27] предполагалось, что одной из возможных причин появления температуры T_0 в экспериментальной зависимости η_0 от T (см. (3.15)) в механизме диссоциации ЭДП во внешнем электрическом поле наряду с процессами диффузии и дрейфа подвижного заряда внутри молекул, образующих ЭЗТ, и туннелирования между этими молекулами является присутствие еще одного процесса — туннелирования подвижного заряда сквозь потенциальный барьер.

Схема процессов диссоциации ЭДП приведена на рис. 4.2 (a — канал туннельного перехода, b — канал перехода в ЭЗТ), где кривая 1 — зависимость $W = -q^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$, кривая 2 — зависимость $W = -q^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 r) - qEr$, R_τ и R_η — координаты точек на кривой 2, в которых подвижный носитель имеет одинаковую энергию. Между этими точками предполагается туннелирование. Координаты точек R_τ и R_η , ширина потенциального барьера ΔR и высота потенциального барьера ΔW определялись так:

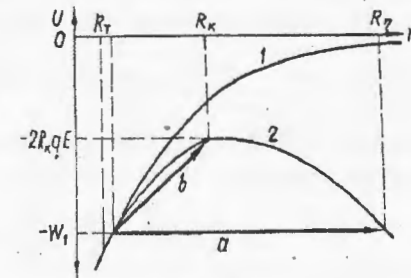


Рис. 4.2

$$R_\tau = \frac{W_1 - (W_1^2 - q^3 E / \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}}{2qE}, \quad (4.38)$$

$$R_\eta = \frac{W_1 + (W_1^2 - q^3 E / \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}}{2qE}; \quad (4.39)$$

$$\Delta R = 1/qE(W_1^2 - q^3 E / \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}; \quad (4.40)$$

$$\Delta W = W_1 - 2R_\eta qE, \quad (4.41)$$

где $R_\kappa = (q/4\pi\epsilon\epsilon_0 E)^{1/2}$.

Для проверки этого предположения в [27] изменена постановка задачи определения вероятности диссоциации ЭДП, рассмотренная в п.4.1. Исходя из того, что температура входит только во второй сомножитель выражения φ_{02} (4.37), определяемый диффузно-дрейфовым движением подвижного заряда при диссоциации ЭДП, из рассмотрения был исключен процесс туннелирования заряда между соседними молекулами ЭЗТ и модернизировано уравнение Смолуховского (4.4). В (4.4) было введено слагаемое, учитывающее изменение функции распределения ЭДП f в результате туннелирования заряда сквозь энергетический барьер:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = D_n \frac{\partial}{\partial r} \left[\exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial r} \left(f \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) \right) \right] - \nu D_0 [\alpha_1 f(R_T, t) - \alpha_2 f(R_n, t)] \delta(r - R_T). \quad (4.42)$$

Здесь $U(r)$ определяется выражением (4.5); ν — частотный фактор процесса туннелирования; α_1, α_2 — радиусы локализации подвижного заряда в окрестности точек R_T и R_n ; D_0 — коэффициент прозрачности барьера (4.5). В случае небольших высот потенциального барьера (то есть при $W_1 \propto 2R_k qE$) форму энергетического барьера можно было считать параболической и представимой уравнением

$$U(r) = -2R_k qE - \frac{K_0}{2} (r - R_k)^2, \quad (4.43)$$

где $K_0 = q^3 / 2\pi\epsilon\epsilon_0 R_k^3$. Коэффициент прозрачности для барьера такой формы известен [19] и может быть представлен в виде

$$D_0 = \exp \left[-\frac{2\pi}{h} \sqrt{\frac{m}{K_0}} R_k q E \left(\sqrt{\frac{R_T}{R_k}} - \sqrt{\frac{R_n}{R_k}} \right)^2 \right], \quad (4.44)$$

где h — постоянная Планка, m — масса туннелирующей заряженной частицы.

В качестве начального условия было использовано выражение (4.3), а в качестве граничных условий — (4.7) и

$$D_n \exp \left(-\frac{U(R_n)}{kT} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(f \exp \left(\frac{U(r)}{kT} \right) \right) \Big|_{r=R_n} - \nu D_0 [\alpha_1 f(R_T, t) - \alpha_2 f(R_n, t)] = -h_1 f(R_n, t). \quad (4.45)$$

Условие (4.45) описывает процесс выхода подвижного заряда за границы области рассмотрения, а параметр h_1 характеризует вероятность процесса туннелирования (см. выражение (4.8)).

На основании решения задачи в измененной постановке в стационарном случае было получено следующее выражение для вероятности диссоциации ЭДП:

$$\varphi_0 = \frac{h_1 \int_0^{R_n} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr}{h_1 \int_0^{R_n} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr + D_n \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) - \nu D_0 \int_{R_T}^{R_n} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr}, \quad (4.46)$$

где

$$B = \frac{D_n \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) (\alpha_1 - \alpha_2) + \alpha_1 h_1 \int_{R_T}^{R_n} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr}{D_n \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) + \nu D_0 \alpha_1 \int_{R_T}^{R_n} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr}.$$

Аналитический анализ (4.46) в [27] не проводился, поэтому проиллюстрируем особенности зависимостей $\varphi_0(T)$ для различных E , вытекающие из (4.46), с помощью графиков, приведенных на рис.4.3 (при $D_1 = 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\nu = 10^{19} \text{ с}^{-1}$, $\alpha_1 = 1 \text{ \AA}$, $\alpha_2 = 0$, $h = 100 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, $R_n = 13 \text{ \AA}$ (1—5); 17 \AA (6—10) и при поле E ($\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$) $4 \cdot 10^7$ (1, 6); $4,5 \cdot 10^7$ (2, 7); $5 \cdot 10^7$ (3, 8); $5,6 \times 10^7$ (4, 9); $6,5 \cdot 10^7$ (5, 10)). На основании анализа этих зависимостей в [27] сделан вывод, что экстраполяция зависимостей $\lg \varphi_0 (1/T)$ из области 250—400 К в область высоких температур пересекаются в температурном интервале шириной порядка 100 К, то есть качественно объясняют результаты экспериментальных исследований.

В модели Пула—Френкеля подвижный заряд при диссоциации ЭДП становится свободным, как только достигает высшей точки R_k кулоновского потенциального барьера, деформированного внешним электрическим полем (см. рис.4.2). То есть в реальной картине диссоциации ЭДП при учете преодоления потенциального барьера необходимо учитывать не только преодоление подвижным зарядом ширины потенциального барьера, но и увеличение энергии подвижного заряда на высоту этого барьера, равную ΔW . (Эту задачу сформулировал и решил М.А.Заболотный.) Вероятность туннелирования согласно [48] выбирали равной

$$h_1 = \nu \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) \exp\left(-\frac{R_n}{\alpha_n}\right). \quad (4.47)$$

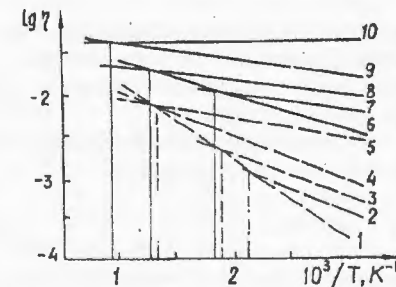


Рис. 4.3

В остальном постановка задачи была сходной с постановкой задачи, рассмотренной выше.

Для описания движения подвижного заряда при диссоциации ЭДП было использовано модифицированное уравнение Смолуховского, которое при допущении одномерного характера движения подвижного заряда имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = D_n \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial r} \left(f \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) \right) \right\} - \\ - \left[\nu \exp\left(-\frac{U(R_T) - U(R_K)}{kT}\right) \exp(-2\alpha^{-1}(R_K - R_T)) - \right. \\ \left. - \nu f(R_K, t) \right] \delta(r - R_T). \end{aligned} \quad (4.48)$$

В уравнении (4.48) предполагалось, что канал туннелирования начинается в точке $r = R_T$ и оканчивается в точке $r = R_K$. Точка R_T определялась из решения уравнения

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[f(r) \nu \exp\left(-\frac{U(r) - U(R_K)}{kT}\right) \exp(-2\alpha^{-1}(R_K - r)) \right] \Big|_{r=R_K} = 0, \quad (4.49)$$

что соответствует максимально возможному току туннелирующих зарядов. В качестве начального условия было использовано выражение (4.3), а в качестве граничных условий — (4.7) и (4.45) в точке $r = R_K$ при замене R_n на R_K .

В результате решения указанной задачи М.А.Заболотным получено следующее выражение:

$$\varphi_0 = \frac{h_1 \int_0^{R_K} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr}{h_1 \int_0^{R_K} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr + D_n \exp\left(-\frac{U(R_T)}{kT}\right) - B \int_{R_T}^{R_K} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr}, \quad (4.50)$$

где

$$\begin{aligned} B = \left\{ D_n \exp\left(\frac{U(R_T)}{kT}\right) \left[\nu - \nu \exp\left(-\frac{U(R_T) - U(R_K)}{kT}\right) \exp\left(-2\frac{R_K - R_T}{\alpha}\right) \right] + \right. \\ \left. + \nu h \exp\left(-\frac{U(R_T) - U(R_K)}{kT}\right) \exp\left(-2\frac{R_K - R_T}{\alpha}\right) \int_{R_T}^{R_K} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr \right\} \times \\ \times \left[D_n \exp\left(\frac{U(R_T)}{kT}\right) + \nu \exp\left(-\frac{U(R_T) - U(R_K)}{kT}\right) \exp\left(-2\frac{R_K - R_T}{\alpha}\right) \right] \times \end{aligned}$$

$$\times \int_{R_T}^{R_K} \exp\left(\frac{U(r)}{kT}\right) dr \Big]^{-1}. \quad (4.51)$$

Полученное выражение для φ_0 анализировалось так же, как и выражение для φ_0 (4.46). Было установлено, что экстраполяции зависимостей $\lg \varphi_0(1/T)$ в область высоких температур пересекаются в районе 600 К для диапазона $E = (4+7) \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, но сохраняется разброс точек пересечения порядка 100 К. Таким образом, и в этом случае можно говорить только о качественном соответствии расчета результатам экспериментальных исследований.

Подведем итоги результатов теоретических исследований, рассмотренных в этой главе.

Основанное на анализе результатов экспериментальных исследований теоретическое описание процессов диссоциации ЭДП в результате одномерного движения зарядов в сильном электрическом поле с помощью уравнения Смолуховского (4.4), начального (4.3) и граничных (4.7), (4.8), (4.10), (4.11) условий, а также представление функции распределения ЭДП в виде суммы (4.6), где одно слагаемое характеризует функцию распределения, в котором квазинеподвижный заряд находится в КПЗ, а другое — функцию распределения, в котором квазинеподвижный заряд находится в ЭЗТ, позволило получить аналитические представления вероятности диссоциации ЭДП. Они практически в полном объеме (за исключением представления T в виде $T_{\text{эф}}$) коррелируют с установленными экспериментально (3.7), (3.15). Их можно рассматривать как аналитические представления механизма диссоциации ЭДП в АМП первого типа.

Моделирование процессов диссоциации ЭДП введением в рассмотрение с помощью модернизированного уравнения Смолуховского (4.42), (4.48) туннелирования подвижного заряда сквозь потенциальный барьер позволило получить теоретические зависимости $\lg \varphi(1/T)$, которые для различных E пересекаются в диапазоне T , лежащем ниже $T = \infty$. Это качественно коррелирует с тем, что наблюдается экспериментально. Для выявления более полного их соответствия с экспериментальными результатами необходимы дополнительные исследования.

ОСОБЕННОСТИ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА
В АМП ВТОРОГО ТИПА

В п.1.1.2 была показана необходимость использования молекул СВПЗ в качестве центров фотогенерации в АМП, а также обоснован выбор пяти типов СВПЗ для установления особенностей фотогенерации носителей тока в АМП второго типа. Естественно было ожидать, что основные особенности фотогенерации носителей тока в АМП второго типа по сравнению с АМП первого типа будут проявляться на стадии образования ЭДП при выходе из возбужденной молекулы СВПЗ дырок в ЭЗТ, образованную карбазольными ядрами, и электронов в ЭЗТ, образованную акцепторными частями молекул СВПЗ. Однако отличительных особенностей оказалось гораздо больше. Они проявились также в особенностях диссоциации ЭДП и транспорта электронов и дырок за пределы кулоновской ямы. Поэтому рассмотрение процессов фотогенерации носителей тока в АМП второго типа начато с рассмотрения особенностей кинетики фототока при равномерном поглощении света по объему пленки, так как с ее помощью можно было определить целый ряд особенностей фотогенерации носителей тока (см. п.1.3.1).

Напомним, что кинетика фототока $J(t)$ при равномерном поглощении света по объему пленки в АМП первого типа ПЭПК+Nмас.% ТНФ при концентрациях N ТНФ, меньших 10 мас.%, диапазонах E и I_0 $3 \cdot 10^7 < E < 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ и $5 < I_0 < 10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ на длине волны $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ наблюдалась в условиях пролета носителей тока без их заметного глубокого захвата и рекомбинации и содержала две разделенных во времени составляющие $J(t)$, определяемых соответственно пролетом дырок и электронов ($\mu_p \gg \mu_n$). Их вклад в квазистационарное значение фототока был одинаков $J_{стр} = J_{стн} = qG_0L/2$. Эти составляющие кинетики содержали по одному линейному участку. По тангенсу угла их наклона можно было определить μ_p и μ_n (см. п.1.3.1).

5.1. КИНЕТИКА ФОТОТОКА

Рассмотрим кинетику $J(t)$ в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+N₁ мас.% СВПЗ5)-SnO₂ [24], которая была типичной и в

случае применения СВПЗ(1—4) вместо СВПЗ5. При измерении $J(t)$ диапазоны изменения величин составляли: $L \leq 2 \text{ мкм}$, $2 < I_0 < 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\lambda = 0,63 \text{ мкм}$) $3 \cdot 10^7 \leq E \leq 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $N = 0,1 + 5 \text{ мас. \%}$. В процессе измерения $J(t)$ обеспечивалось равномерное поглощение света по объему пленки.

На рис.5.1 и 5.2 представлены зависимости $J(t)$ соответственно для

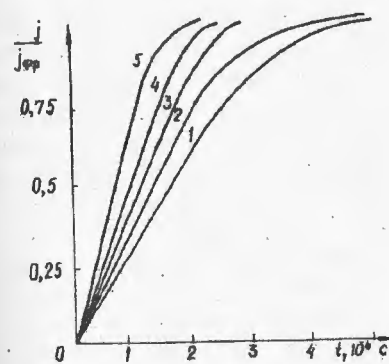


Рис. 5.1

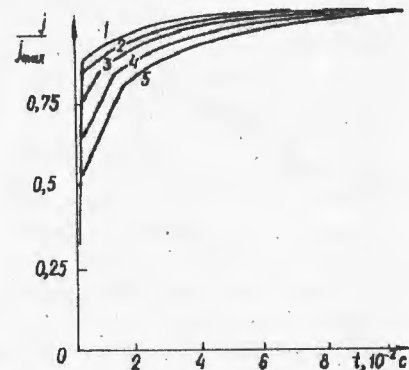


Рис. 5.2

двух областей времен наблюдения $t < 10^{-3} \text{ с}$ и $t > 10^{-3} \text{ с}$ в образце Al-(ПЭПК+5мас.% СВПЗ5)-SnO₂ (толщина пленки 1 мкм) для пяти значений E (1 — $E = 5,7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$; 2 — $6,5 \cdot 10^7$; 3 — $8,2 \cdot 10^7$; 4 — $9,7 \cdot 10^7$; 5 — $1 \cdot 10^8$; интенсивность света $0,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$), в координатах $J/J_{фр}$ от t (рис.5.1) и J/J_{max} от t (рис.5.2), где $J_{фр}$ — квазистационарное значение тока насыщения первой составляющей $J(t)$ в области $t < 10^{-3} \text{ с}$, J_{max} — квазистационарное значение фототока в области $t > 10^{-3} \text{ с}$.

Первая составляющая $J(t)$ (см. рис.5.1) содержит протяженный линейный участок, тангенс угла наклона которого увеличивается при увеличении E , и короткий участок перехода в насыщение. Эта составляющая $J(t)$ была очень похожа на быструю составляющую $J(t)$ в АМП первого типа, определяемую пролетом дырок (см. п.1.3.1). Значения подвижности, рассчитанные по тангенсу угла наклона линейного участка этой зависимости, а также по времени пролета носителя, определяемого как координата точки пересечения экстраполяции линейного участка кривой $J(t)$ с уровнем $J_{фр}$ в соответствии с методом КОФ, для $E = 5,7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ были одинаковы и отличались всего на 10% от значения μ_p , определенного при том же E в образцах Al-(ПЭПК+5мас.% ТНФ)-SnO₂ [37]. При этом значения μ , определенные для различных E по тангенсам углов наклона зависимостей $J(t)/J_{фр}$, соответствовали зависимостям $\mu_p(E)$ (2.3). На этом основании был сделан

вывод о том, что первая составляющая $J(t)$ в области $t < 10^{-3}$ с определяется пролетом дырок, а ее квазистационарное значение $J_{\text{фр}}$ соответствует квазистационарному значению дырочной составляющей фототока, которая в АМП первого типа равна $qG_0L/2$.

На рис.5.3 и рис.5.4 соответственно приведены зависимости квази-

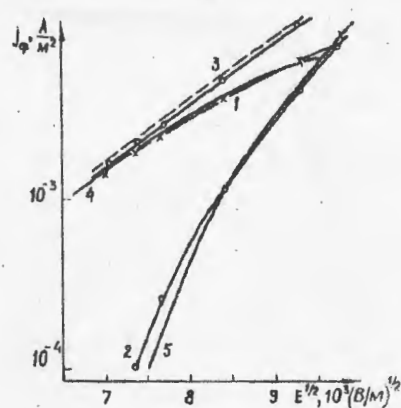


Рис. 5.3

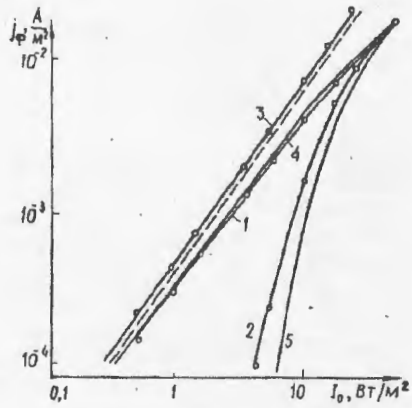


Рис. 5.4

стационарного значения $J_{\text{фр}}$ первой составляющей $J(t)$ от E в координатах $\lg J_{\text{фр}}$ от $E^{1/2}$ (рис. 5.3, кривая 1; интенсивность света $50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$) и $J_{\text{фр}}$ от I_0 в координатах $\lg J_{\text{фр}}$ от $\lg I_0$ (рис. 5.4, кривая 1; напряженность электрического поля $1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$). На этих же рисунках для удобства анализа штриховыми линиями обозначены линейная зависимость $\lg J_{\text{фр}}(E^{1/2})$, соответствующая аналитическому представлению модели Пула—Френкеля (рис. 5.3) и линейная зависимость $\lg J_{\text{фр}}(\lg I_0)$ с тангенсом угла наклона, равным 1 (рис. 5.4). Экспериментальная зависимость $\lg J_{\text{фр}}(E^{1/2})$ (рис. 5.3, кривая 1) соответствует модели Пула—Френкеля только в диапазоне $3 \cdot 10^7 < E < 7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ для $I_0 = 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ и при дальнейшем увеличении E отклоняется в сторону меньших (чем это предусмотрено аналитическим представлением модели Пула—Френкеля) значений $J_{\text{фр}}$. Экспериментальная зависимость $\lg J_{\text{фр}}(\lg I_0)$ линейна только до значений $I_0 = 5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ для $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ и при дальнейшем увеличении I_0 отклоняется от линейности в сторону меньших значений $J_{\text{фр}}$. Такое отклонение обычно связывают с рекомбинацией дырок [85]. С рекомбинацией дырок мы также связываем отклонение от линейности зависимости $\lg J_{\text{фр}}(E^{1/2})$. Это предположение основано на установленном нами экспериментальном факте возгорания интенсивности рекомбинационной люминесценции в образцах $\text{Al}-(\text{ПЭПК}+5\text{мас.}\% \text{СВПЗ})-\text{SnO}_2$ во внешнем электрическом поле,

которое обусловлено увеличением в электрическом поле прозрачности потенциального барьера, препятствующего переходу дырки на донорную часть отрицательно заряженной молекулы СВПЗ, являющейся центром рекомбинации.

Таким образом, в АМП второго типа на примере пленок ПЭПК+5мас.% СВПЗ5 величина $J_{\text{фр}}$ соответствует $qG_0L/2$ для $I_0 = 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ только в узком диапазоне $3 \cdot 10^7 \leq E \leq 5,7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Диапазон E , в котором $J_{\text{фр}} = qG_0L/2$ и зависимость $\lg J_{\text{фр}}(E^{1/2})$ соответствует аналитическому представлению модели Пула—Френкеля, увеличивается при уменьшении I_0 . Так, например, для $I_0 = 5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ этот диапазон E составляет $3 \cdot 10^7 \leq E \leq 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Вывод о том, что $J_{\text{фр}} = qG_0L/2$ в указанном диапазоне E , проверялся при исследовании зависимости $J_{\text{фр}}(L)$, которая была близка к линейной в диапазоне $L = 0,2+2 \text{ мкм}$.

Обратимся далее к особенностям второй составляющей $J(t)$, вытекающим из анализа зависимостей $J(t)/J_{\text{max}}$ в области времен наблюдения $t > 10^{-3}$ с (рис. 5.2). Вторая составляющая $J(t)$ содержит линейный участок нарастания и протяженный участок медленного нарастания фототока. Тангенс угла наклона линейного участка не зависит от E .

Вклад второй составляющей $J(t)$ в J_{max} возрастает по мере увеличения E от значения, равного нулю при $E = 5,7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ (в этом случае $J_{\text{max}} = J_{\text{фр}}$), до значения $0,5J_{\text{max}}$ при $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

При интерпретации второй составляющей $J(t)$ были сделаны следующие предположения:

1) вторая составляющая $J(t)$ является электронной компонентой фототока;

2) в диапазоне $E < 5,7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ транспорт электронов практически не наблюдается, что связано с захватом электронов дипольными ловушками (предположение о дипольных ловушках, создаваемых молекулами СВПЗ, сделано на том основании, что молекулы СВПЗ обладают большими дипольными моментами из-за переноса значительной части электрона с донорной на акцепторную часть при образовании внутримолекулярного КПЗ молекулы СВПЗ);

3) линейный участок нарастания второй составляющей $J(t)$ в диапазоне $E > 5,7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ определяется пролетом некоторой части электронов без захвата, а протяженный участок медленного нарастания — с освобождением электронов из дипольных ловушек в сильном электрическом поле;

4) увеличение вклада линейного участка нарастания в J_{max} при увеличении E определяется увеличением концентрации генерируемых электронов и связанным с ним более полным заполнением дипольных ловушек, а также пролетом большей части электронов без захвата. Кроме того, увеличение E приводит к увеличению вероятности пролета электронов без захвата из-за увеличения скорости их дрейфа.

Введенные предположения подтверждаются результатами экспериментальных исследований. На рис. 5.5 представлены кривые кинетики $J(t)/J_{\max}$ для пяти значений I_0 (I_0 — $I_0 = 0,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$; 2 — 2; 3 — 9; 4 — 20; 5 — 50; $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$) в области времен наблюдения $t > 10^{-3} \text{ с}$. Эти кривые получены на образцах Al-(ПЭПК+5мас. % СВПЗ)-SnO₂.

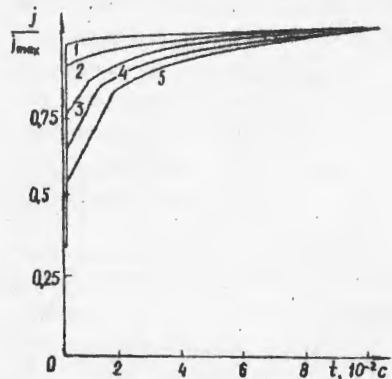


Рис. 5.5

При увеличении I_0 , а следовательно, и эффективности фотогенерации носителей тока, увеличивается вклад второй составляющей $J(t)$ в квазистационарное значение фототока J_{\max} от значения, практически равного нулю при $I_0 = 0,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$, до значения $0,5J_{\max}$ при $I_0 = 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$. Это непосредственно связано с заполнением дипольных ловушек электронами и пролетом все большей части электронов без захвата.

Вклад квазистационарного значения фототока $J_{\text{фн}}$ второй составляющей $J(t)$, равного разности $J_{\max} - J_{\text{фр}}$, в J_{\max} в зависимости от E и I_0 иллюстрируют кривые 2 соответственно на рис. 5.3 и рис. 5.4.

По мере увеличения E зависимость $\lg J_{\text{фн}}(E^{1/2})$ нарастает с тангенсом угла наклона, большим, чем предусмотрено аналитическим представлением модели Пула—Френкеля. Это свидетельствует об участии в фототоке электронов, освобожденных из центров захвата (дипольных ловушек). По мере увеличения I_0 (см. рис. 5.4) зависимость $\lg J_{\text{фн}}(\lg I_0)$ нарастает с тангенсом угла наклона, большим 1, значения которого уменьшаются по мере увеличения I_0 и становятся равными 1 при $I_0 = 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$, когда сравниваются $J_{\text{фр}}$ и $J_{\text{фн}}$ в J_{\max} . Это свидетельствует о том, что имеет место захват электронов и доля захваченных электронов из общего количества фотогенерированных уменьшается по мере увеличения I_0 из-за конечной концентрации центров захвата, меньшей концентрации СВПЗ.

Обратим внимание на поведение зависимостей $\lg J_{\max}(E^{1/2})$ и $\lg J_{\max}(\lg I_0)$, представленных кривыми 3 соответственно на рис. 5.3 и рис. 5.4. Зависимость $\lg J_{\max}(E^{1/2})$ линейна, причем тангенс угла ее наклона соответствует аналитическому представлению модели Пула—Френкеля, а зависимость $\lg J_{\max}(\lg I_0)$ также линейна и тангенс ее наклона равен 1. Кроме того, линейной оказалась и зависимость $J_{\max}(L)$ в диапазоне $L = 0,2 + 2 \text{ мкм}$ для значений E и I_0 в диапазонах $3 \cdot 10^7 \leq E \leq 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ и $0,5 \leq I_0 \leq 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$. Это свидетельствует о том,

для J_{\max} процесс рекомбинации дырок, приводящий к уменьшению $J_{\text{фр}}$ по мере увеличения E , компенсируется освобождением электронов из центров захвата и соответствующим увеличением $J_{\text{фн}}$. Это происходит таким образом, что зависимости $\lg J_{\max}(E^{1/2})$ и $\lg J_{\max}(\lg I_0)$ соответствуют зависимостям $\lg J_{\text{фр}}(E^{1/2})$ и $\lg J_{\text{фр}}(\lg I_0)$, когда в дырочной компоненте фототока рекомбинацией дырок можно пренебречь. При этом $J_{\max} = qG_0L/2$, а по результатам измерения J_{\max} можно оценить величину G_0 .

5.2. МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ФОТОТОКА

Проведенный выше анализ результатов экспериментальных исследований $J(t)$ в АМП второго типа позволил определить основные отличия $J(t)$ от кинетики фототока в АМП первого типа и установить шесть причин, определяющих эти отличия:

1) АМП второго типа содержат центры захвата, создаваемые молекулами СВПЗ, эти центры, как мы считаем, являются дипольными ловушками;

2) концентрация центров захвата значительно меньше концентрации молекул СВПЗ, так как в случае равенства этих концентраций центрами захвата были бы сами молекулы СВПЗ, что приводило бы к их нивелированию как центров фотогенерации;

3) захват электронов центрами захвата;

4) рекомбинация дырок с электронами, находящимися в центрах захвата;

5) освобождение электронов из центров захвата в сильном электрическом поле и их участие в фотопроводимости;

6) подвижность электронов не зависит от E .

Попытаемся описать кинетику фототока с помощью уравнений непрерывности и учетом указанных причин, определяющих особенности $J(t)$, а также сравнить теоретические и экспериментальные зависимости $J(t)$ с целью оценки достоверности проведенного выше анализа особенностей $J(t)$.

Рассмотрим постановку задачи

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = G_0 - k_1 p(x,t)Q - \mu_p E \frac{\partial p(x,t)}{\partial x}; \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = G_0 - k_2 n(x,t)(\Omega - Q) + \frac{Q}{\tau_1} + \mu_n E \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}; \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial Q(x,t)}{\partial t} = k_2 n(x,t)(\Omega - Q) - \frac{Q}{\tau_1} - k_1 p(x,t)Q; \quad (5.3)$$

$$p(x,t) = 0 \text{ при } x=0, \quad n(x,t) = 0 \text{ при } x=L; \quad (5.4)$$

$$G_0 = 0 \text{ при } t < 0 \quad G_0 = \text{const при } t \geq 0, \quad Q(x, t) = 0 \text{ при } t = 0; \quad (5.5)$$

$$J(x, t)_n = qn(x, t)E\mu_n; \quad (5.6)$$

$$J(x, t)_p = qp(x, t)E\mu_p; \quad (5.7)$$

$$J(t) = \int_0^L \left[J(x, t)_n + J(x, t)_p + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} \right] dx, \quad (5.8)$$

которая включает: уравнения непрерывности (5.1) — (5.3); граничные условия (5.4), определяющие поведение носителей тока на блокирующих контактах; начальное условие (5.5); уравнения токов проводимости, определяемые дрейфом электронов (5.6) и дырок (5.7); уравнение полного тока во внешней цепи (5.8). В этих уравнениях мы пренебрегли некоторыми дифференциальными членами и уравнением Пуассона, считая, что при измерениях $J(t)$ выполняется приближение ДМЗ. Кроме того, выражение (5.8) можно упростить, так как напряжение, приложенное к сэндвич-структуре, постоянно и $\frac{1}{L} \int_0^L \frac{\partial E}{\partial t} dx = 0$.

В (5.1) — (5.8) k_1 — коэффициент рекомбинации дырок, k_2 — коэффициент захвата электронов, τ'_1 — постоянная времени освобождения электронов из центров захвата, Ω и Q — соответственно концентрации центров захвата и заполненных центров захвата.

При численном решении рассмотренной системы уравнений значения величин G_0 , μ_p , μ_n , k_1 , k_2 , τ'_1 определялись в результате экспериментальных исследований $J(t)$, J_{max} , $J_{\text{фр}}$ в образцах Al-(ПЭПК+5мас.% СВПЗ5)-SnO₂. Значения G_0 для различных значений E и I_0 определялись из зависимостей $\lg J_{\text{max}}(E^{1/2})$ и $\lg J_{\text{max}}(\lg I_0)$, приведенных на рис. 5.3 и 5.4. Коэффициент рекомбинации дырок представлялся в виде

$$k_1 = \sigma_1 \alpha_p \nu \left[\exp\left(-\frac{2R}{\alpha_p}\right) \exp\left(-\frac{W_p - qER}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2R}{\alpha_p}\right) D \right], \quad (5.9)$$

где σ_1 — сечение захвата центра рекомбинации, являющееся параметром моделирования; ν — частота попытки туннелирования дырки с карбазольного ядра в центр рекомбинации, выбиралась равной 10^{16} с^{-1} [46]; R — расстояние туннелирования дырки, соответствовало расстоянию между карбазольным ядром и донорной частью молекулы СВПЗ, выбиралось равным $6 + 10 \text{ \AA}$; $\exp(-2R/\alpha_p)$ — вероятность туннелирования дырки между занимающими одинаковое энергетическое положение электронными уровнями карбазольного ядра и донорной части молекулы СВПЗ; W_p — высота потенциального барьера между верхними валентными уровнями карбазольного ядра и донорной части молекулы СВПЗ, определяемая разностью потенциалов ионизации донорной части СВПЗ5 и карбазольного ядра и равная $0,65 \text{ эВ}$ [54]. Прозрач-

ность этого барьера для случая подбарьерного туннелирования определялась в соответствии с [46] следующим выражением:

$$D = \exp\left(-\frac{4(2m)^{1/2}}{3hqE} W_p^{3/2}\right), \quad (5.10)$$

где m — масса электрона.

Зависимость подвижности дырок от E определялась выражением (2.3), а значения подвижности определяли из экспериментально полученных зависимостей $\lg \mu_p(T^{-1})$, приведенных для нескольких значений E на рис. 3.4 [37]. Значения μ_n не зависели от E , выбирались значительно меньшими μ_p (на $1,5 : 2,5$ порядка) и являлись параметром моделирования. Произведение $k_2 \Omega$ выбиралось из следующих соображений. Рекомбинация дырок с электронами, находящимися на центрах захвата, проявляется на значениях $J_{\text{фр}}$. Следовательно, захват электронов происходит за время, меньшее времени пролета дырок для самого большого использованного значения $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. По этой причине величина $k_2 \Omega$ выбиралась равной пяти обратным величинам времени пролета дырок для $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Значение времени пролета дырок определялось как координата точки пересечения экстраполяции линейного участка зависимости $J(t)$ с уровнем $J_{\text{фр}}$.

Общая концентрация центров захвата Ω выбиралась значительно меньшей концентрации молекул СВПЗ и являлась параметром моделирования. Постоянная времени освобождения электронов τ'_1 из центров захвата представлялась зависимой от электрического поля в соответствии с моделью Пула—Френкеля

$$\tau'_1 = \tau'_0 \exp\left(-\frac{\beta_{\text{п-ф}} E^{1/2}}{kT}\right), \quad (5.11)$$

где τ'_0 — параметр моделирования, который оценивали таким образом. Из кинетики второй составляющей $J(t)$ (рис. 5.2) для $E = 1,1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ оценивали величину τ'_1 как пятую часть времени перехода в насыщение зависимости $J(t)$. Затем определяли величину τ'_0 по соотношению (5.11).

Результаты численного расчета приведены на рис. 5.3 и 5.4. На рис. 5.3 приведены зависимости $\lg J_{\text{фр}}(E^{1/2})$ (кривая 4) и $\lg J_{\text{фр}}(\lg E^{1/2})$ (кривая 5), а на рис. 5.4 — зависимости $\lg J_{\text{фр}}(\lg I_0)$ (кривая 4) и $\lg J_{\text{фр}}(\lg I_0)$ (кривая 5). Расчетные и экспериментальные зависимости коррелируют.

5.3. ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ОТ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ СВПЗ

В п.5.1 показано, что значения G_0 в пленках АМП второго типа на примере пленок ПЭПК+СВПЗ (1—5) могут быть определены из квазистационарных значений фототока насыщения J_{\max} , и установлено, что полевые зависимости J_{\max} удовлетворяют аналитическому представлению модели Пула—Френкеля в диапазонах $3 \cdot 10^7 \leq E \leq 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $0,5 \leq I_0 \leq 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\lambda = 0,63 \text{ мкм}$), $L = 0,2 + 2 \text{ мкм}$.

Здесь рассмотрим результаты экспериментальных исследований зависимости J_{\max} от температуры и концентрации молекул СВПЗ в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+N₁мас. % СВПЗ (1-5))-SnO₂. Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 5.6—5.8.

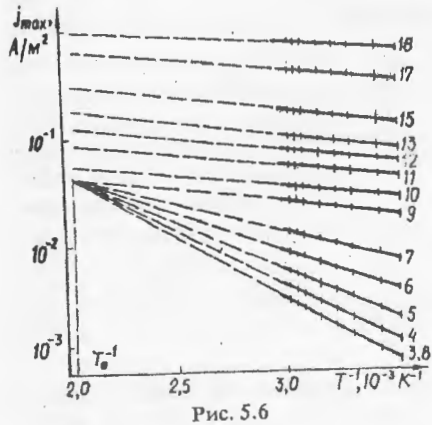


Рис. 5.6

зависимости $\lg J_{\max}(T^{-1})$ параллельны графикам зависимости $\lg J_{\max}(T^{-1})$, полученной при $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Экстраполяции зависимостей $\lg J_{\max}(T^{-1})$ для диапазона $3 \cdot 10^7 \leq E \leq 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ пересекаются в одной точке, соответствующей температуре $T_0 = 490 \pm 10 \text{ К}$.

На рис.5.7 приведены результаты обработки графиков $\lg J_{\max}(T^{-1})$, в образце Al-(ПЭПК+5мас. % СВПЗ5)-SnO₂ в виде зависимости энергии активации фотогенерации W_{ϕ} от E в координатах W_{ϕ} от $E^{1/2}$. Зависимость $W_{\phi}(E^{1/2})$ линейна, и ее можно представить в виде

$$W_{\phi} = W_{0\phi} - \beta_{\text{п-ф}} E^{1/2}, \quad (5.12)$$

где $W_{0\phi}$ соответствует точке пересечения экстраполяции зависимости $W_{\phi}(E^{1/2})$ с осью W_{ϕ} при $E = 0$ и составляет $0,56 \pm 0,02 \text{ эВ}$, а тангенс угла

На рис.5.6 представлены зависимости J_{\max} от температуры в координатах $\lg J_{\max}$ от T^{-1} , измеренные в образце Al-(ПЭПК+5мас. % СВПЗ5)-SnO₂ для различных E (цифрами у кривых обозначено значение E в $10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $I_0 = 10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$, $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$). Зависимости $\lg J_{\max}(T^{-1})$ линейны, тангенс угла их наклона увеличивается по мере увеличения E , за исключением зависимостей $\lg J_{\max}(T^{-1})$, полученных при $E > 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Для этих значений E графики

наклона равен $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{В}^{-1/2} \cdot \text{м}^{1/2}$ и близок к теоретическому значению постоянной Пула—Френкеля $\beta_{\text{п-ф}}$. Отметим, что зависимости $\lg J_{\max}(T^{-1})$ в пленках ПЭПК+N₁ мас. % СВПЗ (1—4) были подобны зависимостям $\lg J_{\max}(T^{-1})$, приведенным на рис. 5.6, но отличались зна-

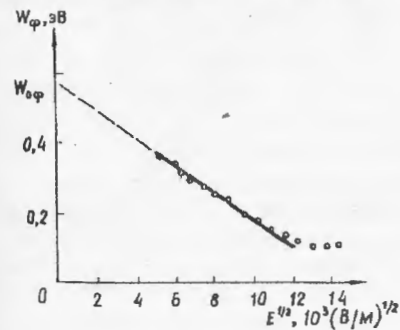


Рис. 5.7

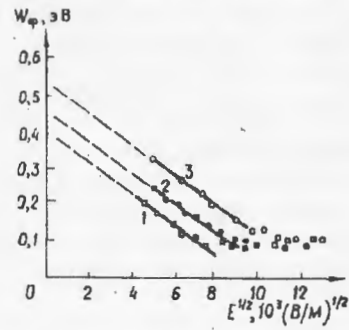


Рис. 5.8

чениями $W_{0\phi}$, которые соответственно для пленок ПЭПК+5мас. % СВПЗ1 (кривая 1), ПЭПК+5мас. % СВПЗ2 (кривая 2), ПЭПК+5мас. % СВПЗ3 (кривая 3) составляли 0,41, 0,45, 0,52 эВ (см. рис. 5.8). При увеличении концентрации СВПЗ в диапазоне $N_1 = 0,2 + 10 \text{ мас. %}$ квантовый выход фотогенерации носителей, определенный по измеренным значениям J_{\max} как $2J_{\max} h\nu / (q\alpha l_0 L)$, увеличивался подобно тому, как и в АМП первого типа при увеличении концентрации молекул акцептора (см. п. 3.4, рис. 3.12).

Причина роста η при увеличении концентрации СВПЗ в настоящей работе не устанавливалась. Однако можно предположить, что это связано с увеличением вероятности выхода электрона из возбужденной молекулы СВПЗ и его транспорта путем туннелирования между акцепторными частями молекул СВПЗ.

5.4. ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И АННИГИЛЯЦИИ ЭДП

В гл.1, посвященной объектам и методам исследований, при введении в рассмотрение АМП второго типа (см. п.1.1.2) мы назвали молекулы СВПЗ центрами фотогенерации. Это было сделано преждевременно, так как существовала точка зрения, что в случае введения молекул СВПЗ в карбазолсодержащие пленки центрами фотогенерации являются эксиплексы [61,67], которые образуются между возбужденными светом молекулами СВПЗ и карбазольными ядрами. Поэтому прежде всего необходимо было определиться относительно центров фотогенерации в АМП второго типа.

5.4.1. Центры фотогенерации в АМП второго типа

Для определения центров фотогенерации в АМП второго типа исследовали:

1) спектры поглощения и фотолюминесценции в видимой и ближней ИК-области пленок $\text{СОМ}+(1+5) \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5)$, $\text{СОМ}+5 \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5)+(1+5) \text{ мас. \% ТЕНФ}$, $\text{ПЭПК}+(1+5) \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5)$ со свободной поверхностью, нанесенных на кварцевые подложки;

2) зависимости фототока насыщения J_{max} от I_0 ($\lambda = 0,63 \text{ мкм}$) в образцах сэндвич-структуры $\text{Al}-(\text{СОМ}+(1+5) \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5))-\text{SnO}_2$, $\text{Al}-(\text{СОМ}+(1+5) \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5) + (1+5) \text{ мас. \% ТЕНФ})-\text{SnO}_2$, $\text{Al}-(\text{СОМ}+5 \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мас. \% ТЕНФ} + 5 \text{ мас. \% ЭТК})-\text{SnO}_2$ (в указанных образцах СОМ — нейтральная полимерная матрица сополимера октилметакрилата и метакриловой кислоты, ЭТК — этилкарбазол).

На рис. 5.9 приведены спектры поглощения (кривые 1—3) и люминесценции, возбужденной на длине волны $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ (кривые 4—6) пленок $\text{ПЭПК}+5 \text{ мол. \% СВПЗ} 1-3$, содержащих 5 мол. % СВПЗ1 (кривые 1, 4), СВПЗ2 (кривые 2, 5) и СВПЗ3 (кривые 3, 6) при $T = 293 \text{ К}$. Эти спектры поглощения и люминесценции были идентичны соответствующим спектрам пленок $\text{СОМ} + 5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-3)$ и $\text{СОМ} + 5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-3) + 5 \text{ мол. \% ТЕНФ}$. Кроме того, была

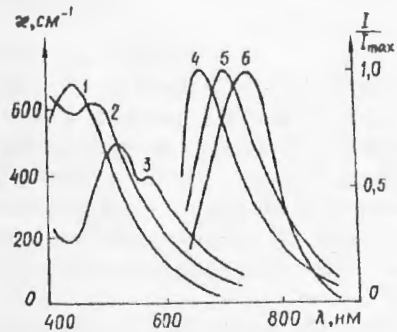


Рис. 5.9

предпринята попытка обнаружить поглощение эксиплексов. Для этого измеряли спектры поглощения пленок $\text{ПЭПК}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-3)$ с подсветкой на длине волны $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$, интенсивность света которой изменяли в пределах $0,5 \leq I_0 \leq 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$. Изменения спектров поглощения и дополнительного поглощения рассматриваемых пленок обнаружить не удалось.

Результаты исследования зависимости $J_{\text{max}}(I_0)$ в пленках $\text{ПЭПК}+5 \text{ мол. \% СВПЗ} 35$ рассмотрены в п. 5.1. Напомним, что она была линейна в диапазоне $0,5 \leq I_0 \leq 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$. Такие же зависимости $J_{\text{max}}(I_0)$ наблюдались и в случае применения СВПЗ(1—4) вместо СВПЗ35. Фототок в образцах $\text{Al}-(\text{СОМ}+(1-5) \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5))-\text{SnO}_2$ не наблюдался. В образцах $\text{Al}-(\text{СОМ}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мол. \% ТЕНФ})-\text{SnO}_2$ фототок наблюдался, но вел себя по-другому, чем фототок в образцах $\text{Al}-(\text{ПЭПК}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5))-\text{SnO}_2$. После включения освещения фототок сначала нарастал, достигал максимума, а затем падал. Уменьшение фототока сопровождалось уменьшением поглоще-

ния пленки. Однако в образцах $\text{Al}-(\text{СОМ}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мол. \% ТЕНФ} + 5 \text{ мол. \% ЭТК})-\text{SnO}_2$ фототок после достижения максимального значения переходил в стадию насыщения.

Можно так объяснить приведенные здесь результаты экспериментальных исследований. Идентичность спектров поглощения СВПЗ в нейтральной полимерной матрице СОМ и в матрице ПЭПК свидетельствуют о том, что между карбазольными ядрами и невозбужденными молекулами СВПЗ комплексы с переносом заряда не образуются. Идентичность спектров люминесценции молекул СВПЗ в нейтральной полимерной матрице СОМ и в матрице ПЭПК , а также неизменность спектров поглощения СВПЗ в матрице ПЭПК при использовании дополнительной подсветки свидетельствует о том, что между карбазольными ядрами и молекулами СВПЗ в возбужденном состоянии эксиплексы не образуются. Косвенным подтверждением этого вывода является линейная зависимость $J_{\text{max}}(I_0)$ в образцах $\text{Al}-(\text{СОМ}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мол. \% ТЕНФ})-\text{SnO}_2$ и $\text{Al}-(\text{ПЭПК}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5))-\text{SnO}_2$, так как согласно [80] при фотогенерации носителей тока через эксиплексное состояние G_0 и η_0 должны быть пропорциональны квадрату I_0 из-за двухступенчатости процесса фотогенерации (фотогенерация носителей тока через эксиплексное состояние подробно рассмотрена в гл.6).

Отсутствие в пленках $\text{СОМ}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мол. \% ТЕНФ}$ комплексов с переносом заряда и эксиплексов, наличие фотопроводимости в образцах $\text{Al}-(\text{СОМ}+5 \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мас. \% ТЕНФ})-\text{SnO}_2$, уменьшение фототока после достижения им максимального значения и коррелирующее с ним изменение оптической плотности пленки соответствуют тому, что молекулы СВПЗ в этих пленках являются центрами фотогенерации электронов. Последние при образовании ЭДП выходят из возбужденных молекул СВПЗ в энергетическую зону транспорта электронов. При этом дырки оказываются локализованными на донорных частях молекул СВПЗ и участия в фототоке не принимают. Введение в пленку $\text{СОМ}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мол. \% ТЕНФ}$ молекул ЭТК , карбазольные ядра которых образуют ЭЗТ дырок, приводит к тому, что в образовании ЭДП и фототоке участвуют не только электроны, но и дырки. Об участии дырок в процессе образования ЭДП в указанных пленках свидетельствует наличие фотопроводимости в образцах $\text{Al}-(\text{СОМ}+5 \text{ мол. \% СВПЗ}(1-5) + 5 \text{ мол. \% ЭТК})-\text{SnO}_2$, где молекулы ЭТК образуют ЭЗТ дырок и при их отсутствии фотопроводимость не наблюдается.

Далее мы переходим к анализу результатов экспериментальных исследований образования и аннигиляции ЭДП в образцах $\text{Al}-(\text{ПЭПК}+N \text{ мас. \% СВПЗ}(1-5))-\text{SnO}_2$, где в соответствии с изложенным выше процесс образования ЭДП обусловлен выходом дырок из возбужденных молекул СВПЗ в ЭЗТ дырок, образованную карбазольными ядрами ПЭПК .

5.4.2. Образцы и методики исследований

Для определения особенностей образования и аннигиляции ЭДП исследовали [22]: изменение оптической плотности пленок АМП в процессе облучения светом в области поглощения СВПЗ; кинетику нарастания и релаксации концентрации ЭДП; кинетику нарастания и релаксации сигнала ЭПР во время облучения пленок АМП светом и после прекращения облучения.

В качестве объектов исследований использовали образцы сэндвич-структуры Al-(ПЭПК+(1+10) мол. % СВПЗ(1—3))—SnO₂, где ПЭПК+(1+10) мол. % СВПЗ(1—3) — пленка твердого раствора СВПЗ1, СВПЗ2 или СВПЗ3 в ПЭПК, и образцы этих же пленок со свободной поверхностью, нанесенных на кварцевые подложки. Образцы сэндвич-структур использовали для определения концентрации ЭДП и ее изменений, а образцы пленок со свободной поверхностью — для определения оптической плотности пленок в процессе облучения светом, интенсивности сигнала ЭПР и его изменений.

Структурные формулы СВПЗ1, СВПЗ2, СВПЗ3 приведены на рис. 1.3, а их спектры поглощения — на рис. 5.9. Применяемые СВПЗ имели одинаковые акцепторные части и близкие по строению донорные части, но они отличались значениями потенциала ионизации I_g .

Соотношение между значениями потенциала ионизации донорных частей молекул СВПЗ1, СВПЗ2, СВПЗ3 оценивали по соотношению значений энергий квантов света $h\nu_m$, соответствующих длинноволновым максимумам поглощения СВПЗ (см. рис. 5.9), так как согласно [68] I_g и $h\nu_m$ связаны выражением

$$h\nu_m = I_g - A_e - U. \quad (5.13)$$

Значения энергии сродства к электрону A_e для рассматриваемых СВПЗ были одинаковы, а энергии электростатического взаимодействия U между донорными и акцепторными частями молекулы СВПЗ в возбужденном состоянии были близки. В ряду СВПЗ1, СВПЗ2, СВПЗ3 значение I_g уменьшалось и их соотношение составляло 1 : 0,94 : 0,9.

Толщины пленок варьировались в пределах $L = 0,3 + 3$ мкм. Возбуждение фотогенерации в пленках АМП осуществляли в области поглощения СВПЗ на длине волны $\lambda = 0,63$ мкм. При этом диапазон интенсивности света составлял $0,5 \leq I_0 \leq 50$ Вт·м⁻².

Для определения концентрации ЭДП образец сэндвич-структуры вначале облучали светом в течение времени t_1 , а затем к нему через отрезок времени t_2 прилагали напряжение, измеряли зависимость плотности тока от времени приложения напряжения, определяли площадь под графиком этой зависимости, равную заряду Q , прошедшему через единицу площади поверхности образца, и рассчитывали концентрацию ЭДП из выражения

$$M = Q / (2qL). \quad (5.14)$$

Вывод о том, что измеряемая с помощью указанной методики величина действительно является концентрацией ЭДП подтверждается дополнительно тем, что зависимости $M(t_1)$ и изменения оптической плотности пленки во время облучения светом $\Delta R(t_1)$ коррелировали, а зависимости $M(t_2)/M_0$ и $\Delta R(t_2)/\Delta R_0$ совпадали.

5.4.3. Результаты исследований

Рассмотрим результаты измерения кинетики накопления концентрации ЭДП во время облучения светом и кинетики релаксации M вследствие аннигиляции ЭДП после прекращения облучения светом в образце структуры Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВПЗ1)—SnO₂.

На рис. 5.10 представлены графики зависимости $M(t_1)$ (кривая 1) и $M(t_2)$, построенные в координатах $\ln M$ от t_2 для $t_1 = 6$ с (кривая 2), 15 с (кривая 3), 25 с (кривая 4) и 10 мин (кривая 5). Зависимости $\ln M(t_2)$ имеют приблизительно одинаковые по длительности (см. время t_3 на рис. 5.10) и парал-

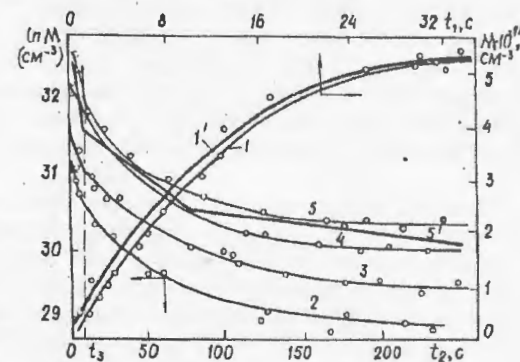


Рис. 5.10

лельные между собой начальные линейные участки, вклад которых в зависимость $\ln M(t_2)$ увеличивается по мере уменьшения времени t_1 . Это означает, что при времени облучения пленки АМП $t_1 < 20$ с концентрация накопленных ЭДП в основном релаксирует по экспоненциальному закону:

$$M(t_2) = M_0 \exp(-t_2/\tau_a). \quad (5.15)$$

Так, даже при $t_1 = 20$ с, когда накапливается практически максимальная для данной интенсивности света концентрация ЭДП (см. рис. 5.10, кривая 1), в соответствии с (5.15) релаксирует около 70% M_0 . Это позволяет считать, что при $t_1 < 20$ с образованные ЭДП имеют в основном одинаковые расстояния между зарядами, а их пространственное распределение может быть описано δ -функцией.

Дополнительно отметим, что характер зависимостей $M(t_1)$ и $M(t_2)$ не изменялся при изменении концентрации СВПЗ в ПЭПК и интенсивности облучающего света в указанных выше диапазонах, за исключением абсолютных значений M в зависимости $M(t_1)$, которые уве-

личивались пропорционально концентрации СВПЗ и интенсивности облучающего света.

Кинетика зависимости $M(t_1)$ была экспоненциальной и определялась той же постоянной времени τ_a , что и зависимость (5.15):

$$M(t_1) = M_0[1 - \exp(-t_1/\tau_a)]. \quad (5.16)$$

Теоретическая зависимость (5.16) и экспериментально полученная зависимость $M(t_1)$ (см. рис. 5.10, соответственно кривые 1' и 1) совпадали при подстановке в (5.16) значения τ_a , определенного по тангенсу угла наклона линейного участка зависимости $\ln M(t_2)$ и концентрации M_0 , определенной из зависимости $M(t_1)$.

При времени наблюдения $t_2 > t_3$ за кинетикой релаксации M (см. рис. 5.10) линейные участки зависимостей $\ln M(t_2)$ переходят в монотонно спадающие, где тангенсы углов наклона касательных к $\ln M(t_2)$, характеризующие обратные величины мгновенных значений постоянных времени релаксации, уменьшаются по мере увеличения t_2 и вклад этих участков в зависимость $\ln M(t_2)$ увеличивается при увеличении t_1 .

Таким образом, во время облучения пленки светом происходит не только накопление ЭДП и увеличение их концентрации, но и изменение распределения ЭДП, обусловленное движением зарядов в направлении, противоположном направлению их рекомбинации. Наряду с начальным распределением ЭДП, описываемым δ -функцией, появляется новое распределение ЭДП. Для его определения рассмотрим более детально кинетику релаксации концентрации ЭДП при $t_2 > t_3$.

Согласно [37] (см. также п. 3.6) в пленках АМП изменение расстояния между зарядами в ЭДП происходит в результате двух механизмов их движения: диффузного — внутри больших органических молекул и туннельного — между этими молекулами. Время диффузного движения внутри молекулы (например, дырок в карбазольном ядре ПЭПК) приблизительно на два порядка меньше времени ее туннельного перехода между соседними карбазольными ядрами. Следовательно, постоянные времени релаксации ЭДП в основном определяются временем туннельных переходов в центр рекомбинации. Следовательно, можно предположить, что мы имеем случай туннельной рекомбинации зарядов в ЭДП. Для парного распределения зарядов, участвующих в рекомбинации, и туннельного механизма их движения в этом процессе изменение концентрации ЭДП определяется выражением [31]

$$\frac{M(t_2)}{M_0} = \int_{r_1}^{\infty} f(r) \exp(-K(r)t) dr, \quad (5.17)$$

где $K(r) = \nu_1 \exp(-2R/\alpha_p)$ — скорость вероятности туннельного перехода; ν_1 — частотный фактор туннелирования заряда при рекомбина-

ции; r_1 — наименьшее расстояние между зарядами в распределении ЭДП; $f(r)$ — функция распределения ЭДП по расстояниям.

Для прямоугольного распределения ЭДП с границами r_1 и r_2 выражение (5.17) согласно [31] может быть представлено в виде

$$\frac{M(t_2)}{M_0} = \left(r_2 - \frac{\alpha_p}{2} \ln \nu_1 t_2 \right) / (r_2 - r_1). \quad (5.18)$$

Из (5.18) следует, что при туннельном механизме движения зарядов во время рекомбинации и прямоугольном распределении ЭДП по расстояниям между зарядами кинетика релаксации $M(t_2)$ в координатах $M/M|_{t_2=t_3}$ от $\ln t_2$ должна быть линейной.

Зависимость $M/M|_{t_2=t_3}$ от $\ln t_2$ для образца с пленкой ПЭПК+5 мол. % СВПЗ1, облученного 6 с (кривая 1), 15 с (2), 25 с (3), 10 мин (4), приведены на рис. 5.11. Эти зависимости состоят из двух линейных участков, где тангенс угла наклона первого участка больше второго.

В соответствии с (5.18) можно предположить, что наблюдается еще два распределения ЭДП. Второе распределение (первым считаем рассмотренное выше распределение, описываемое δ -функцией) определяется

первым линейным участком и является более узким по сравнению с третьим распределением, определяемым вторым линейным участком, так как тангенс угла наклона первого линейного участка больше тангенса угла наклона второго. Значения $r_2 - r_1$ для этих распределений соответственно составляют порядка 4 Å и 7 Å. Вклады концентраций ЭДП, определяемых вторым и третьим распределениями ЭДП в общую концентрацию, увеличиваются по мере увеличения времени t_1 . Так, при $t_1 = 30$ мин вклады в M_0 концентраций ЭДП второго и третьего распределений составляют приблизительно 50 и 25%.

В пленках ПЭПК, содержащих 5 мол. % ТНФ, образующего с карбазольными ядрами центры фотогенерации КПЗ, подвижность дырок приблизительно на 1,5 порядка превышает подвижность электронов [37]. Поэтому в такого типа АМП (см. п.3.6) в процессе фотогенерации ЭДП дырка первой покидает возбужденный КПЗ и в начальном распределении ЭДП дырка оказывается локализованной на одном из карбазольных ядер вне КПЗ, а электрон — на молекуле ТНФ, входящей в состав КПЗ. Процесс аннигиляции ЭДП в этом случае состоит в возвращении дырки в ионизированный КПЗ на карбазольное ядро, входящее в его состав. При этом постоянная времени рекомбинации для $E = 1 \cdot 10^8$ В·м⁻¹ согласно [37] составляет 0,6 мкс. Подобная карти-

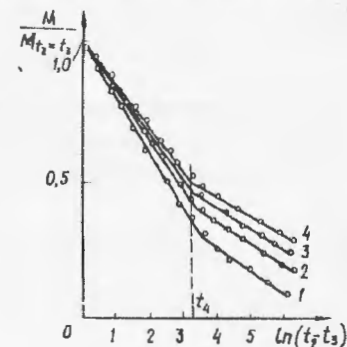


Рис. 5.11

на при рекомбинации зарядов в ЭДП наблюдается и в рассматриваемых пленках ПЭПК, содержащих СВПЗ. Разница состоит в том, что, возвращаясь в центр рекомбинации, дырка переходит с карбазольного ядра на донорную часть молекулы СВПЗ, отличающуюся электронным строением от карбазольного ядра. Этим, по-видимому, определяется и то, что постоянная времени рекомбинации зарядов в ЭДП, соответствующих начальному распределению ЭДП, в пленках ПЭПК с СВПЗ на 8 порядков превышает постоянную времени рекомбинации зарядов в ЭДП в АМП первого типа.

Это предположение подтверждается результатами исследований зависимости постоянной времени рекомбинации τ_a зарядов в ЭДП от температуры в образцах сэндвич-структуры $Al-(P\ddot{E}PK + 5\text{мол.}\% \text{СВПЗ1})-SnO_2$, приведенной на рис. 5.12 (кривая 1) в координатах $\ln \tau_a$ от T^{-1} . Эта зависимость линейна и может быть представлена следующим аналитическим выражением:

$$\tau_a = \tau_{a0} \exp(W_p/kT). \quad (5.19)$$

Это означает, что рекомбинации зарядов в ЭДП препятствует потенциальный барьер W_p . В (5.19)

$$\tau_{a0} = \nu_1^{-1} \exp(2r_T/\alpha_p)$$

r_T — радиус термализации. Отметим, что для других пленок ПЭПК с СВПЗ2 и СВПЗ3 зависимости $\lg \tau_a(T^{-1})$ тоже были линейны, но отличались между собой и от соответствующей зависимости для пленки

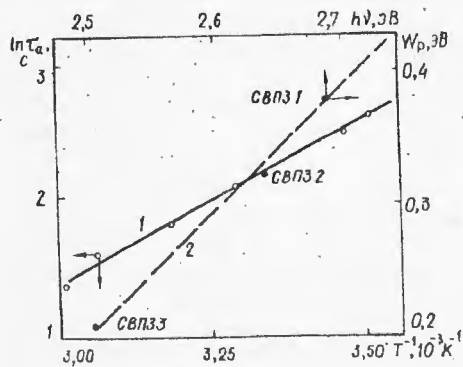


Рис. 5.12

ПЭПК с СВПЗ1 значениями W_p , которые для пленок ПЭПК с СВПЗ1, СВПЗ2, СВПЗ3 соответственно составляли 0,38; 0,33; 0,2 эВ и линейно зависели от $h\nu_m$ (см. рис. 5.12, кривая 2). Линейность зависимости $W_p(h\nu_m)$ и $I_g(h\nu_m)$ позволяет считать, что изменение W_p при переходе от СВПЗ1 к СВПЗ2 и СВПЗ3 обусловлено изменением I_g , а величина W_p определяется разностью потенциалов ионизации донорной части молекулы СВПЗ и

карбазольного ядра I_{gc} .

Потенциальный барьер, препятствующий рекомбинации зарядов в ЭДП, является положительным потенциальным барьером, определяющим потенциальную энергию термализующейся дырки. Если пред-

положить, что процесс термализации включает два механизма движения: туннельный (между донорной частью молекулы СВПЗ, ближайшим карбазольным ядром и соседними карбазольными ядрами) и диффузный (внутри карбазольных ядер), то естественно было бы считать, что чем больше W_p , тем на большее расстояние термализации должна удаляться дырка от центра фотогенерации. Последнее подтверждается результатами экспериментальных исследований значений энергии активации фотогенерации носителей тока в пленках ПЭПК, содержащих СВПЗ1, СВПЗ2 или СВПЗ3, приведенными в п. 5.3. Напомним, что значения $W_{0ф}$ для пленок ПЭПК+5мол. % СВПЗ1, ПЭПК+5мол. % СВПЗ2, ПЭПК+5мол. % СВПЗ3 соответственно составили 0,41; 0,45; 0,52 эВ. Рассчитанные по значениям $W_{0ф}$ радиусы термализации составляли соответственно 12; 10,8; 8,3 Å.

Однако приведенная выше интерпретация наблюдаемой корреляции между W_p и r_T была неточной. Ведь диффузное движение дырки должно было бы приводить к активационному механизму образования ЭДП, для которого должна существовать зависимость r_T и начальной концентрации ЭДП M_0 от температуры. Как следует из приведенных в п. 5.3 экспериментальных исследований зависимости J_{max} от T , величина $W_{0ф}$ и r_T не зависели от температуры. Не зависела от температуры и начальная концентрация ЭДП M_0 , измеренная через время $t_2 = 0,1 \text{с} < \tau_a$. Зависимость M_0 от T для пленок ПЭПК с СВПЗ1 в образцах $Al-(P\ddot{E}PK + 5\text{мол.}\% \text{СВПЗ1})-SnO_2$ приведена на рис. 5.13, а, схема образования и аннигиляции ЭДП представлена на рис. 5.13, б.

Таким образом, ЭДП образуются в результате туннельного перехода дырки с верхнего валентного уровня донорной части возбужденной молекулы СВПЗ на верхний валентный уровень карбазольного ядра. Учитывая то, что процесс туннелирования дырки осуществляется в электрическом поле квазинеподвижного заряда электрона, представляется возможным предложить следующую модель образования ЭДП. До возбуждения молекулы СВПЗ разность энергий между верхними валентными электронными уровнями карбазольного ядра и донорной части молекулы СВПЗ равна W_p (см. рис. 5.13, б).

При возбуждении молекулы СВПЗ и уходе из нее дырки электрическое поле электрона, локализованного на акцепторной части молекулы СВПЗ, модулирует положение верхних валентных уровней карбазольных ядер относительно верхнего валентного уровня донор-

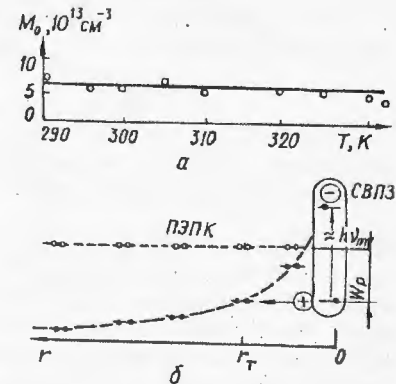


Рис. 5.13

ной части молекулы СВПЗ, и они оказываются смещенными в направлении уменьшения W_p . Для некоторых пар карбазольное ядро — донорная часть молекулы СВПЗ (величина W_p) равна нулю, то есть верхние валентные уровни занимают одинаковое энергетическое положение. Расстояние между валентными уровнями в таких парах зависит от W_p и увеличивается по мере увеличения W_p . Если считать, что туннелирование дырки при образовании ЭДП осуществляется между такими валентными уровнями, то этим, по-видимому, объясняется различие в радиусах термализации дырки из молекул СВПЗ1, СВПЗ2, СВПЗ3.

При обсуждении зависимостей $M/M_0|_{t_2=t_3}(\ln t_2)$, приведенных на рис. 5.11 и характеризующих особенности распределения ЭДП, было указано, что при $t_1 = 30$ мин вклады в M_0 второго и третьего распределений составляют приблизительно 50 и 25%. Указанное время $t_1 = 30$ мин соответствует переходу в насыщение интенсивности F сигнала ЭПР, прямо пропорциональной концентрации ЭДП с расстояниями между зарядами, большими радиуса спиновой корреляции r_c . Результаты этого исследования в виде зависимости $F(t_1)$ в координатах F/F_0 от t_1 (кривая 1), а также результаты исследований кинетики релаксации интенсивности сигнала ЭПР в координатах F/F_0 от $\ln t_1$ (кривая 2) и кинетики релаксации концентрации ЭДП для времени наблюдения $t_2 > t_4$ в координатах $M/M_0|_{t_2=t_4}$ от $\ln t_2$ (кривая 3) приведены на рис. 5.14, а.

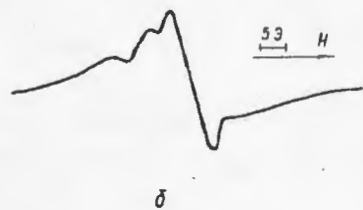
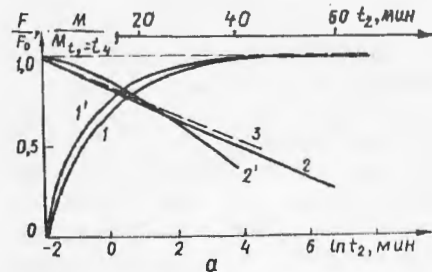


Рис. 5.14

Зависимости $F/F_0(\ln t_2)$ и $M/M_0|_{t_2=t_4}(\ln t_2)$ совпадают. Следовательно, концентрация ЭДП, релаксация которой определяется вторым линейным участком зависимости $M/M_0(\ln t_2)$ (см. рис. 5.11), представляет собой концентрацию ЭДП, у которых расстояние между зарядами больше r_c , а заряды в ЭДП квазисвободны и парамагнитны (на рис. 5.14, б приведен спектр сигнала ЭПР, где ширина линии поглощения между точками максимального наклона составляет $9,1 \pm 0,2 \text{ Э}$, а g -фактор равен $2,0024 \pm 0,0002$).

Дополнительно отметим, что кинетики нарастания сигнала ЭПР для пленок ПЭПК с СВПЗ2 и СВПЗ3 были аналогичны зависимости $F/F_0(t_1)$, приведенной на рис. 5.14, а (кривая 1) и полученной для пленки ПЭПК с СВПЗ1, но отличались более медленной скоростью

нарастания и большими временами перехода в насыщение. Однако зависимости $F/F_0(\ln t_2)$ для пленок ПЭПК с СВПЗ1, СВПЗ2, СВПЗ3 совпадали. Большие значения времени перехода в насыщение и более медленная скорость нарастания $F/F_0(t_1)$ для пленок ПЭПК с СВПЗ2 и СВПЗ3 (по сравнению с той же зависимостью для пленок ПЭПК с СВПЗ1) обусловлены различием в значениях радиусов термализации r_t , определяющих первое распределение ЭДП, и связанным с этим увеличением значений вероятностей перехода подвижного заряда за радиус спиновой корреляции r_c (согласно [97] $r_c \geq 13 \text{ \AA}$).

5.4.4. Модельные представления образования и аннигиляции ЭДП

Сформулируем модельные представления образования и аннигиляции ЭДП в АМП второго типа в виде выводов, вытекающих из анализа экспериментальных исследований, а также системы уравнений непрерывности, описывающих указанные процессы.

Образование ЭДП осуществляется в результате туннельного перехода дырки с верхнего валентного уровня донорной части возбужденной молекулы СВПЗ на занимающий одинаковое с ним положение такой же электронный уровень карбазольного ядра. При этом радиус термализации зависит от разности потенциалов ионизации донорной части молекулы СВПЗ и карбазольного ядра.

В результате термализации дырки образуются ЭДП, начальное распределение которых имеет концентрацию M_1 и может быть описано δ -функцией. Изменение концентрации ЭДП M_1 происходит вследствие трех причин:

- а) фотогенерации ЭДП с эффективностью P ;
- б) аннигиляции ЭДП во время перехода дырки с расстояния r_t в центр рекомбинации на донорную часть молекулы СВПЗ, причем этот процесс описывается постоянной времени τ_a , определяемой выражением (5.19);

в) увеличения расстояния между зарядами в ЭДП в результате диффузного движения дырок внутри карбазольных ядер и туннелирования между соседними карбазольными ядрами, причем этот процесс может быть представлен аналитически в виде выражения для скорости вероятности Φ_{M_1} увеличения расстояний между зарядами в ЭДП в диапазоне $r_t < r < r_t + (r_2 - r_1)$

$$\Phi_{M_1} = \nu_2 \exp \left[- \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{r_t + (D(r)t)^{1/2}} \right) \right], \quad (5.20)$$

где ν_2 — частотный фактор перехода между соседними карбазольными ядрами; $D(r)$ — эффективный коэффициент диффузии дырки, учиты-

вающий не только броуновский характер движения дырки внутри карбазольного ядра, но и туннелирование между карбазольными ядрами в направлении, противоположном рекомбинации.

Вследствие увеличения расстояния между зарядами в ЭДП в диапазоне расстояний $r_T < r < r_T + (r_2 - r_1)$ образуется новое квазипрямоугольное распределение ЭДП с концентрацией ЭДП M_2 . Изменение концентрации ЭДП M_2 , как и концентрации M_1 , происходит вследствие трех причин:

а) генерации ЭДП с эффективностью $M_1\Phi_{M_1}$;

б) аннигиляции ЭДП во время туннельного перехода дырок с расстояний $r_T + r_c$ в центр рекомбинации, причем этот процесс может быть представлен аналитически в виде выражения для скорости вероятности аннигиляции ЭДП Φ_{M_2}

$$\Phi_{M_2} = \frac{1}{r_c - r_T} \int_{r_T}^{r_c} v_1 \exp\left(-\frac{W_p}{kT}\right) \exp\left(-\frac{2r}{\alpha_p}\right) \times \\ \times \exp\left[-v_1 \exp\left(-\frac{W_p}{kT}\right) \exp\left(-\frac{2r}{\alpha_p}\right) t\right] dr; \quad (5.21)$$

в) увеличения расстояния между зарядами в ЭДП $r > r_T + (r_2 - r_1)$, причем этот процесс может быть представлен аналитически в виде выражения для скорости вероятности Φ_{M_3} , подобного Φ_{M_1} (5.20), но отличающегося от последнего диапазоном r (в (5.20) необходимо вместо r_T подставить $r_T + (r_2 - r_1)$).

Рассматриваемое распределение ЭДП является распределением пар зарядов с коррелированными спинами, верхняя граница которого имеет координату $r_T + (r_2 - r_1) \approx 16$ Å для пленок ПЭПК с СВПЗ1. Значение верхней границы распределения для пленок ПЭПК с СВПЗ2 и СВПЗ3 тоже оказалось приблизительно равным 16 Å, поэтому значение верхней границы второго распределения ЭДП приобретает смысл радиуса спиновой корреляции, так как для $r > r_T + (r_2 - r_1)$ начинается распределение ЭДП, у которых спины зарядов не коррелированы.

Вследствие увеличения расстояния между зарядами в ЭДП в диапазоне расстояний $r > r_c = r_T + (r_2 - r_1)$ образуется новое квазипрямоугольное распределение ЭДП с концентрацией ЭДП M_3 , представляющее собой распределение квазисвободных парамагнитных частиц. Изменение концентрации ЭДП M_3 происходит вследствие двух причин:

а) генерации ЭДП с эффективностью $M_2\Phi_{M_3}$;

б) аннигиляции ЭДП во время туннельного перехода дырок с расстояний $r_c + r$ в центр рекомбинации, причем этот процесс может быть представлен аналитически в виде выражения для скорости вероятности

аннигиляции ЭДП Φ_{M_4} , подобного Φ_{M_2} , но отличающегося от последнего диапазоном r .

В соответствии с изложенным выше запишем систему уравнений непрерывности, являющихся аналитическим представлением модели рассмотренных процессов,

$$\frac{\partial M_1}{\partial t} = P - M_1\tau_a^{-1} - M_1\Phi_{M_1}; \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial M_2}{\partial t} = M_1\Phi_{M_1} - M_2\Phi_{M_2} - M_2\Phi_{M_3}; \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial M_3}{\partial t} = M_2\Phi_{M_3} - M_3\Phi_{M_4} \quad (5.24)$$

и определим численным методом зависимости $M(t_1)$, $M(t_2)$, $F(t_1)$, $F(t_2)$.

При установлении указанных зависимостей значения параметров τ_a^{-1} , Φ_{M_2} , Φ_{M_4} , v_2 , α_p определялись по результатам рассмотренных в настоящей работе экспериментальных исследований.

В связи со сложностью вычисления интеграла в (5.21) и, следовательно, Φ_{M_2} и Φ_{M_4} , этим параметрам соответствовали мгновенные значения тангенсов угла наклона касательных к экспериментально полученной зависимости $M(t_2)$ (рис. 5.10, кривая 5) соответственно в точках $t_2 = 30$ с и $t_2 = 150$ с, а значению τ_a^{-1} — тангенс угла наклона линейного участка этой же зависимости.

Величина v_2 определялась из экспериментально установленной зависимости $\lg \mu_p(T^{-1})$, приведенной на рис. 2.2, с использованием выражения (2.9). При этом μ_{op} предполагалось равным $v_2/6kT$ в соответствии с аналитическим представлением модели транспорта носителей тока с помощью прыжков между локализованными состояниями [48].

R_p и α_p принимали соответственно равными 6,3 Å и 1,1 Å [37].

Выражение для $D(r)$ представляли в виде $D(r) = D_0 \exp(-W_{of}/k \times T_{эф})$, где D_0 определялось из соотношения Эйнштейна $D_0 = \mu_{op}kT/q$ при подстановке в него значения $\mu_{op} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, рассчитанного согласно (2.3) с использованием зависимостей $\ln \mu_p(T^{-1})$ и $W_{пр}(E^{1/2})$ (рис. 2.2 и 2.3).

Результаты численного моделирования зависимостей $M(t_1)$, $M(t_2)$, $F(t_1)$, $F(t_2)$ представлены соответственно на рис. 5.10 (кривые 1', 5') и рис. 5.14 (кривые 1', 2').

Несмотря на упрощение экспериментальной зависимости $M(t_2)$ (рис. 5.10, кривая 5') при определении параметров Φ_{M_2} и Φ_{M_4} , экспериментальные и расчетные зависимости качественно коррелируют. Это

дополнительно свидетельствует о допустимости сделанных предположений относительно особенностей образования и аннигиляции ЭДП.

5.5. МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ ЭДП

Изменение значений постоянной времени релаксации концентрации ЭДП первого распределения, определяемого δ -функцией, при переходе от пленок ПЭПК с СВПЗ1 к ПЭПК с СВПЗ2 и ПЭПК с СВПЗ3 определяется не только отличием в значениях потенциальных барьеров, препятствующих рекомбинации зарядов в ЭДП и радиусов термализации, но и в значениях частотного фактора туннелирования.

Вначале значение ν_1 предполагалось одинаковым для этих трех типов пленок. Определим отношение значений τ_a для пленок ПЭПК с СВПЗ1, СВПЗ2 и СВПЗ3. Воспользуемся $\tau_a = 12$ с ($T = 293$ К) для пленок ПЭПК с СВПЗ1, аналитическим выражением (5.19) и значениями W_p, r_T для этих пленок, которые соответственно были равны 0,38 эВ и 12,4 Å, 0,33 эВ и 10,1 Å, 0,2 эВ и 8,3 Å. Будем считать, что ν_1 одинаково для этих типов пленок. Это отношение

$$\tau_{a1} : \tau_{a2} : \tau_{a3} = 1 : 5 \cdot 10^{-4} : 3 \cdot 10^{-6} \quad (5.25)$$

отличалось от подобного ему, но полученного при подстановке в него экспериментальных значений $\tau_{a1} = 12$ с, $\tau_{a2} = 8$ с, $\tau_{a3} = 5,5$ с,

$$\tau_{a1} : \tau_{a2} : \tau_{a3} = 1 : 0,75 : 0,55. \quad (5.26)$$

Отличие отношений (5.25) и (5.26) определялось отличием в значениях ν_1 для рассматриваемых пленок. Значения ν_1 , определенные при подстановке в выражение (5.19) экспериментальных значений $\tau_a, W_p, r_T, \alpha_p$, для пленок ПЭПК с СВПЗ1, ПЭПК с СВПЗ2 и ПЭПК с СВПЗ3 соответственно составляли $8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Согласно [97] частотный фактор туннелирования заряда при рекомбинации зарядов определяется многими условиями, в частности, электронным строением и взаимным расположением π -электронных систем органических молекул, между которыми происходит туннелирование заряда. В нашем случае отличие в строении π -электронных систем между СВПЗ1, СВПЗ2 и СВПЗ3 действительно имеет место, но оно представляется не столь существенным при изменении частотного фактора на шесть порядков, как это происходит в случае замены в пленке ПЭПК СВПЗ1 на СВПЗ3.

Нами предпринята попытка объяснить отличие в значениях частотных факторов туннелирования дырки между карбазольным ядром и молекулой СВПЗ при замене в пленке ПЭПК СВПЗ1 на СВПЗ2 и СВПЗ3 особенностями мультиплетности ЭДП первого распределения ЭДП рассматриваемых пленок. Для проверки сделанного предположения были проведены исследования влияния магнитного поля в диапа-

зоне $0 \leq H \leq 6,2$ кЭ на эффективность фотогенерации носителей тока, которая определялась по квазистационарным значениям фототока насыщения J_{max} в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВПЗ (1—3))—SnO₂ в диапазонах $3 \cdot 10^7 \leq E \leq 2 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, $0,5 \leq I_0 \leq 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ и $420 < \lambda < 700 \text{ нм}$.

Рассмотрим зависимости относительного изменения эффективности фотогенерации носителей тока $\delta = \Delta G/G_0$ в магнитном поле для трех значений λ (465 нм — кривые 1, 580 нм — кривые 2, 680 нм — кривые 3), $H = 1$ кЭ и $T = 293$ К, полученные в образцах сэндвич-структуры Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВПЗ1)—SnO₂ (рис. 5.15), Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВПЗ2)—SnO₂ (рис. 5.16), Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВПЗ3)—SnO₂ (рис. 5.17).

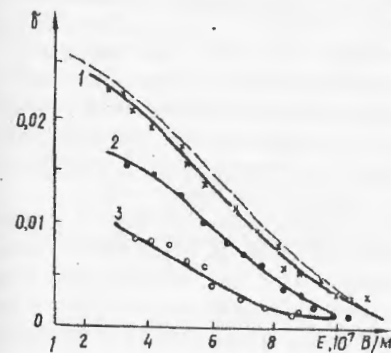


Рис. 5.15

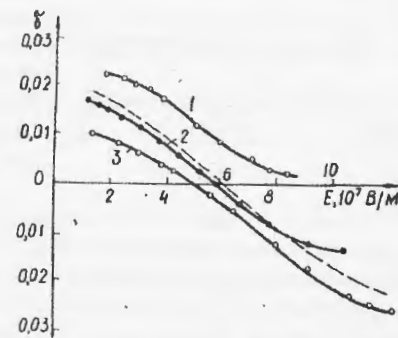


Рис. 5.16

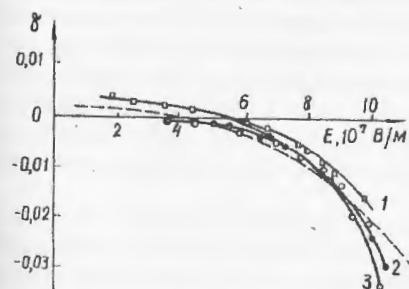


Рис. 5.17

В пленках ПЭПК с СВПЗ1 эффект влияния магнитного поля на G положителен (δ_+). Он усиливается при уменьшении λ и ослабевает при увеличении E . В пленках ПЭПК с СВПЗ2 наблюдается как положительный, так и отрицательный (δ_-) эффекты влияния H на G , которые проявляются в различных диапазонах E (δ_+ — при более низких E). При увеличении E эффект δ_+ ослабевает, становится равным нулю и переходит в эффект δ_- , который усиливается при увеличении E . При увеличении λ эффект δ_+ ослабевал, δ_- усиливался, а точка перехода δ_+ в δ_- смещалась в сторону меньших значений E . В пленках ПЭПК с СВПЗ3 в области $\lambda > 500 \text{ нм}$ наблюдался

только эффект δ_- , который усиливался при увеличении E и практически не зависел от λ . Оба эффекта были быстрыми и не зависели от взаимной ориентации силовых линий E и H . На рис. 5.18 приведена зависимость $\delta(H)$ в образцах Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВП31)-SnO₂ (кривая 1), Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВП32)-SnO₂ (кривая 2), Al-(ПЭПК + 5 мол. % СВП33)-SnO₂ (кривая 3) для $\lambda = 580$ нм и $E = 3 \cdot 10^7$ (1, 2) и $9 \cdot 10^7$ (3) В·м⁻¹. Оба эффекта не зависят от H , начиная с 1 кЭ.

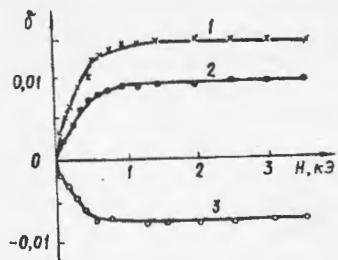


Рис. 5.18

В соответствии с СТВ-механизмом положительный эффект влияния H на G и его зависимость от E в пленках ПЭПК с СВП31 могут быть объяснены следующим образом. В отсутствие внешнего электрического и магнитного полей при расстояниях между зарядами в ЭДП $r < r_c$ концентрация триплетных ЭДП значительно превышает концентрацию синглетных. При дальнейшем увеличении расстояния между зарядами в ЭДП $r \geq r_c$ в результате СТВ-механизма взаимодействия спинов зарядов ЭДП с магнитными моментами ядер произойдет равномерное равновесное распределение концентраций ЭДП по спиновым состояниям T_+ , T_- , T_0 , S (см. п. 3.5). Если процесс увеличения расстояния между зарядами в ЭДП происходит во внешнем магнитном поле, то при $r \geq r_c$ в распределении ЭДП по спиновым состояниям произойдет изменение в сторону увеличения концентрации триплетных ЭДП из-за запрета на конверсию спина, налагаемого внешним магнитным полем.

Так как согласно [43] (см. п. 3.5) с образованием носителей тока в основном диссоциируют триплетные ЭДП, то увеличение концентрации триплетных ЭДП при $r \geq r_c$ во внешнем магнитном поле приведет к увеличению эффективности фотогенерации носителей во внешнем электрическом поле и, следовательно, к положительному эффекту влияния H на G . Внешнее электрическое поле позволяет не только выявить эффект δ_+ , но приводит к его уменьшению и практически полностью нивелирует эффект при $E = 1 \cdot 10^8$ В·м⁻¹ (см. рис. 5.15). Это связано с тем, что в рассматриваемом диапазоне E постоянная времени нарастания эффективности фотогенерации τ_η (зависимость τ_η от E от-

ражена в (3.6)) имеет значения, соизмеримые и меньшие значения постоянной времени синглет-триплетных переходов τ_{st} , и при больших значениях E триплетные ЭДП диссоциируют раньше, чем произойдет конверсия спина и проявится влияние внешнего магнитного поля. Оценка соотношения времен τ_η и τ_{st} будет проведена ниже при численном решении системы уравнений непрерывности, описывающих рассматриваемые процессы.

В соответствии с СТВ-механизмом отрицательный эффект влияния H на G в пленках ПЭПК с СВП33 обусловлен тем, что на расстояниях между зарядами в ЭДП, близких к r_c (но меньших), ЭДП являются в основном синглетными. Внешнее магнитное поле при $r \geq r_c$ не дает установиться равновесному распределению концентраций ЭДП по спиновым состояниям и смещает распределение ЭДП в сторону увеличения концентрации синглетных ЭДП.

Это приводит к уменьшению концентрации диссоциирующих во внешнем электрическом поле триплетных ЭДП и отрицательному эффекту влияния H на G .

Величина δ_- и ее зависимость от E определяются соотношением скоростей вероятностей трех процессов: диссоциации ЭДП τ_η^{-1} , рекомбинации синглетных ЭДП τ_{as}^{-1} и синглет-триплетных переходов τ_{st}^{-1} , где τ_η^{-1} и τ_{as}^{-1} зависят от E . Зависимость τ_η от E определяется выражением (3.6), которое можно представить в виде

$$\tau_\eta = \tau_{\eta 0} \exp \left(\frac{q^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r_c - \beta_{п-ф} E^{1/2}}{kT_{эф}} \right), \quad (5.27)$$

более удобным для определения численного значения $\tau_{\eta 0}$ по результатам экспериментальных исследований ($\tau_{\eta 0}$ — значение τ_η при $E = 0$). Зависимость $\tau_{as}(E)$ устанавливалась нами при участии Н.И. Остапенко и А.К. Кадашука при исследовании влияния E на интенсивность рекомбинационной изотермической люминесценции, которая увеличивалась при увеличении E .

Было установлено, что зависимость $\tau_{as}(E)$ можно представить в виде

$$\tau_{as} = \nu_1^{-1} \exp \left(\frac{2r}{\alpha_p} \right) \left\{ \exp \left(- \frac{W_p - qEr}{kT} \right) + \exp \left(- \frac{4(2m)^{1/2} W_p^{3/2}}{3 \hbar qE} \right) \right\}^{-1}, \quad (5.28)$$

где первое слагаемое в фигурных скобках характеризует понижение потенциального барьера при рекомбинации в соответствии с моделью Пула—Френкеля, а второе — увеличение прозрачности барьера во внешнем электрическом поле в соответствии с [46]. Оценка влияния соотношения указанных скоростей вероятностей будет сделана ниже

при численном решении системы уравнений непрерывности, описывающих рассматриваемые процессы.

Проявление как положительного, так и отрицательного эффектов в зависимости от значения E в пленках ПЭПК с СВПЗ2 может быть интерпретировано при использовании предположений, сделанных нами при объяснении положительного эффекта влияния H на G в пленках ПЭПК с СВПЗ1 и отрицательного эффекта влияния H на G в пленках ПЭПК с СВПЗ3, и дополнительного предположения о том, что в рассматриваемых пленках при расстояниях между зарядами в ЭДП, близких к r_c (но меньших), одновременно присутствуют концентрации как триплетных, так и синглетных ЭДП.

Обобщим изложенное относительно проявления как положительного, так и отрицательного эффектов влияния H на G . Исходя из того что только положительный эффект наблюдается в пленках ПЭПК с СВПЗ1, где r_T имеет самое большое значение, равное 12,4 Å и близкое к $r_c = 15$ Å, а только отрицательный эффект наблюдается в пленках ПЭПК с СВПЗ3, где r_T имеет самое маленькое значение, равное 8,3 Å, можно сделать предположение относительно мультиплетности образующихся ЭДП и эволюции мультиплетного состояния ЭДП в процессе увеличения расстояния между зарядами в ЭДП от r_T до r_c . Это предположение состоит в том, что в результате термализации образуются в основном триплетные ЭДП с расстояниями между зарядами $r = r_T$.

При увеличении расстояния между зарядами в ЭДП до $r = r_c$ существует вероятность изменения мультиплетности ЭДП в результате СТВ-механизма и при расстояниях между зарядами $r < r_c$. Эта вероятность тем больше, чем больше время движения зарядов от r_T к r_c и чем больше $r_c - r_T$. Наибольшую вероятность изменить мультиплетность имеют ЭДП в пленках ПЭПК с СВПЗ3.

При сделанных предположениях относительно особенностей проявления положительного и отрицательного эффектов влияния H на G различия в частотных факторах туннелирования дырок между карбазольными ядрами и донорными частями молекул СВПЗ для пленок ПЭПК с СВПЗ1, СВПЗ2 и СВПЗ3 можно объяснить. Для рекомбинации зарядов в ЭДП первого распределения ($r = r_T$) необходимо изменение мультиплетности ЭДП с триплетной на синглетную. Вероятность этого процесса при $r = r_T$ зависит от значения энергии обменного взаимодействия спинов зарядов в ЭДП, и она тем больше, чем больше радиус термализации. В выражении для постоянной времени рекомбинации зарядов (5.19) эта вероятность учитывается в ν_1 и определяет ее величину. Следовательно, значение ν_1 будет самым большим для пленок ПЭПК с СВПЗ1, меньшим для пленок ПЭПК с СВПЗ2 и самым маленьким для пленок ПЭПК с СВПЗ3, что и подтверждается экспериментально.

Для проверки достоверности сделанных предположений относительно возможного механизма влияния H на G нами была предпринята

попытка получить зависимости δ_+ и δ_- от E в результате решения системы уравнений непрерывности

$$\frac{\partial n_3}{\partial t} = F(1-f) - n_3 \left(\frac{1}{\tau_\eta} + \frac{1}{3\tau_{ST}} \right) + n_1 \frac{1}{\tau_{ST}}, \quad (5.29)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = Ff - n_1 \left(\frac{1}{\tau_\eta} + \frac{1}{\tau_{as}} + \frac{1}{\tau_{ST}} \right) + n_3 \frac{1}{3\tau_{ST}}. \quad (5.30)$$

В (5.29) и (5.30) F — эффективность фотогенерации триплетных ЭДП; f — вероятность изменения мультиплетности триплетных ЭДП при увеличении расстояния между зарядами в ЭДП до r_c ; n_3 , n_1 — соответственно концентрации триплетных и синглетных ЭДП с расстояниями между зарядами $r \geq r_c$.

Для стационарного случая $\frac{\partial n_3}{\partial t} = \frac{\partial n_1}{\partial t} = 0$, $G \propto \frac{n_1 + n_3}{\tau_\eta}$ и условия $\tau_{ST}, \tau_{as}, \tau_\eta \ll \tau_{ST}(H)$, где $\tau_{ST}(H)$ — постоянная времени синглет-триплетных переходов во внешнем магнитном поле напряженностью H , относительное изменение G можно представить в виде

$$\frac{\Delta G}{G} = \delta = \frac{[3f/\tau_\eta - (1-f)(1/\tau_\eta + 1/\tau_{as})]/\tau_{as}}{f(1/\tau_\eta + 4/\tau_{ST}) + (1-f)(1/\tau_\eta + 1/\tau_{as} + 4/\tau_{ST})} \times \\ \times \frac{-1/\tau_{ST}}{(1/\tau_\eta + 1/\tau_{as})/\tau_\eta + (1/\tau_{as} + 4/\tau_\eta)/\tau_{ST}}. \quad (5.31)$$

При установлении зависимости $\Delta G/G(E)$ значения величин τ_η , τ_{as} , τ_{ST} , $\tau_{ST}(H)$ определяли следующим образом.

Значение τ_η для данного значения E вычисляли с помощью выражения (5.27) при подстановке в него значений E , r_c , постоянной Пула—Френкеля $\beta_{п-ф}$, постоянной Больцмана k , эффективной температуры для $T_0 = 490$ К и $\tau_{\eta 0}$.

Величину $\tau_{\eta 0}$ рассчитывали, используя экспериментальную зависимость $\tau_\eta(E)$ (см. рис. 3.7).

Значение τ_{as} для данного значения E определяли из выражения (5.28) при подстановке в него значений ν_1 , W_p , α_p , указанных вначале, и $r = r_c$.

Величину τ_{ST} определяли, как и в [32], из выражения

$$\tau_{ST} = \hbar / (g\mu_B H_A) \quad (5.32)$$

при подстановке в него значений g -фактора электрона $g_s = 2$, магнетона Бора μ_B и H_A , которое согласно [32] соответствовало значению напряженности внешнего магнитного поля, при котором значение $\Delta G/G$ в зависимости $\Delta G/G(H)$ составляет половину значения насыщения (см. рис. 5.18). Для такого приближения $\tau_{ST} \approx 2 \cdot 10^{-9}$ с.

Значение $\tau_{st}(H)$ считали близким к $(1/T_1 + 1/T_2)^{-1}$, где T_1 и T_2 — соответственно времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, которые вычисляли с помощью выражений [56]

$$T_1 = 1,97 \cdot 10^{-7} \frac{\Delta H_{pp}}{g_s H_1^2}, \quad (5.33)$$

$$T_2 = \frac{1,3131 \cdot 10^{-7}}{g_s \Delta H_{pp}}, \quad (5.34)$$

Здесь ΔH_{pp} — ширина сигнала ЭПР между точками его максимального наклона, выраженная в эрстедах, H_1 — значение амплитуды напряженности магнитного поля СВЧ-накачки, соответствующая максимальному значению амплитуды сигнала ЭПР, выраженная в эрстедах. Эти величины определяли методами ЭПР. Значения T_1 и T_2 соответственно составляли порядка $4 \cdot 10^{-5}$ с и $8 \cdot 10^{-8}$ с. Величина f изменялась от 0 до 1 и была параметром моделирования.

Результаты численного моделирования зависимости $\delta(E)$ представлены на рис. 5.15—5.17 штриховыми линиями. Экспериментально полученные и рассчитанные по (5.30) зависимости $\delta(E)$ для пленок ПЭПК с СВПЗ1 и $f \approx 0,25$ (рис. 5.15), для пленок ПЭПК с СВПЗ2 и $f \approx 0,8$ (рис. 5.16), для пленок ПЭПК с СВПЗ3 и $f \approx 0,95$ (рис. 5.17) коррелируют. Это качественное соответствие результатов экспериментальных исследований и численного расчета по упрощенной модели свидетельствует о допустимости предположений относительно начального спинового состояния ЭДП и его изменения в процессе диссоциации ЭДП на носители тока.

5.6. ОСОБЕННОСТИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК АМП ВТОРОГО ТИПА, СОДЕРЖАЩИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНУЮ ЗОНУ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ

В п.5.1—5.3 показано, что основное отличие фотопроводимости пленок АМП второго типа (на примере пленок ПЭПК с СВПЗ (1—5) с блокирующими контактами) от пленок АМП первого типа (на примере пленок ПЭПК с ТНФ или ТЕНФ с блокирующими контактами) в диапазонах $E = 3 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^8$ В·м⁻¹ и $I_0 = 0,5$ Вт·м⁻² состоит в том, что транспорт электронов, осуществляемый через акцепторные части молекул СВПЗ, контролируется центрами захвата, которые являются одновременно и центрами рекомбинации дырок с захваченными электронами. Это приводит к тому, что для значений E , соответствующих началу указанного диапазона E , фототок определяется дырочной компонентой фототока. При увеличении E появляется и электронная компонента фототока, но при этом дырочная компонента фототока не достигает своего максимально возможного значения из-за рекомбина-

ции дырок с захваченными электронами. Для максимальных значений указанного диапазона E суммарный фототок близок к значению дырочной составляющей фототока при условии, что рекомбинация дырок отсутствует (см. рис. 5.3, кривые 1, 3 и штриховую кривую).

Естественным было предположение, что создание в пленках ПЭПК с СВПЗ(1—5) дополнительной энергетической зоны транспорта электронов путем введения в пленку ПЭПК с СВПЗ(1—5) молекул акцептора ТЕНФ должно привести к уменьшению вероятности захвата электронов и рекомбинации дырок, а также к увеличению вероятности образования ЭДП за счет термализации не только дырок, но и электронов. Последнее предположение основано на результатах экспериментальных исследований фотопроводимости в пленках СОМ+ +5мас.% СВПЗ(1—5)+5мас.% ТЕНФ, рассмотренных в п.5.1, где показано, что при возбуждении молекулы СВПЗ термализуется электрон.

Рассмотрение особенностей фотопроводимости пленок ПЭПК, содержащих молекулы СВПЗ и ТЕНФ, начнем с кинетики объемного фототока.

5.6.1. Кинетика объемного фототока

Эти исследования выполнены на образцах сэндвич-структуры Al—(ПЭПК + 3мас.% СВПЗ5 + N₂мас.% ТЕНФ)—SnO₂ в диапазонах $E = 3 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^8$ В·м⁻¹, $I_0 = 0,5 - 50$ Вт·м⁻², $L \leq 2$ мкм, $\lambda = 0,63$ мкм. При этом из общего фототока, определяемого фотогенерацией носителей тока как молекулами СВПЗ, так и комплексами с переносом заряда, образуемыми молекулами ТЕНФ с карбазольными ядрами ПЭПК, вычитался фототок, определяемый фотогенерацией носителей тока из КПЗ и измеряемый в образцах сэндвич-структуры Al—(ПЭПК + N₂мас.% ТЕНФ)—SnO₂.

На рис. 5.19 представлены зависимости $J(t)/J_{\max}$, полученные на образцах Al—(ПЭПК + 3мас.% СВПЗ5 + N₂мас.% ТЕНФ)—SnO₂ для $E = 1 \cdot 10^8$ В·м⁻¹ и $I_0 = 50$ Вт·м⁻² (значения N₂ нанесены на кривые). Хотя при N₂ = 0 вклад электронной компоненты фототока в J_{\max} и равен 0,5, но значительный вклад в электронную компоненту вносят электроны, освобожденные из центров захвата. С увеличением N₂ вклады дырочной и электронной компонент в фототок сохраняются одинаковыми, но при этом вклад быстрой составляющей электронной компоненты (линейный участок) увеличивается. Тангенс угла накло-

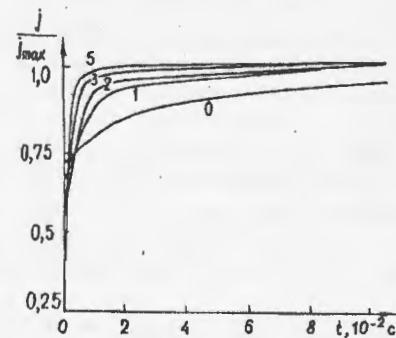


Рис. 5.19

на линейного участка электронной компоненты также увеличивается, что свидетельствует об увеличении подвижности электронов. При $N_2 = 5 \text{ мас. \%}$ вклад участка медленного нарастания электронной компоненты кинетики фототока, определяемый освобождением электронов из ловушек, становится значительно меньше вклада в фототок линейного участка, определяемого пролетом электронов, и кинетика фототока становится подобной кинетике фототока в пленках АМП первого типа. Сохраняется ли это подобие для других значений E ?

Рассмотрим результаты исследований кинетики фототока в образце сэндвич-структуры $\text{Al}-(\text{ПЭПК}+3 \text{ мас. \% СВПЗ}+5 \text{ мас. \% ТЕНФ})-\text{SnO}_2$, полученных для различных E и приведенных на рис. 5.20 (1 — $5 \cdot 10^7$, 2 — $5,5 \cdot 10^7$, 3 — $7,6 \cdot 10^7$, 4 — $8 \cdot 10^7$, 5 — $8,5 \cdot 10^7$, 6 — $9,3 \cdot 10^7$, 7 — $1 \cdot 10^8$, 8 — $1,1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$). Для рассмотренного диапазона $E = 5,3 \cdot 10^7 - 1,2 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ вклады дырочной и электронной компонент

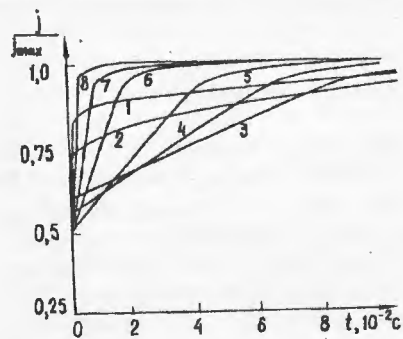


Рис. 5.20

в J_{max} сохраняется одинаковым. При этом начиная с $E = 8 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ при увеличении E тангенс угла наклона линейного участка электронной компоненты фототока увеличивается. Это свидетельствует об увеличении μ_n при росте E и преимущественном транспорте электронов через дополнительную зону транспорта электронов, созданную молекулами ТЕНФ. При $E < 8 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ в кинетике электронной компоненты фототока наблюдается и участок плавного нарастания фототока, определяемый освобождением захваченных электронов. Роль захвата электронов и рекомбинации дырок легче проследить по результатам измерения квазистационарных значений дырочной компоненты $J_{\text{фр}}$ фототока, электронной компоненты $J_{\text{фн}}$ фототока и квазистационарного значения J_{max} тока во внешней цепи, равного сумме $J_{\text{фр}}$ и $J_{\text{фн}}$.

5.6.2. Квазистационарный фототок

На рис. 5.21 представлены зависимости $\lg J_{\text{фр}}(E^{1/2})$, $\lg J_{\text{фн}}(E^{1/2})$ и $\lg J_{\text{max}}(E^{1/2})$ при $I_0 = 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$. При увеличении E до значения $7,2 \times 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ квазистационарные значения дырочной компоненты $J_{\text{фр}}$ нарастают с тангенсом угла наклона, меньшим, чем это предусмотрено в модели Пула—Френкеля (см. угол наклона штриховой линии), а

квазистационарные значения электронной компоненты нарастают с увеличением тангенса угла наклона, большим, чем это предусмотрено

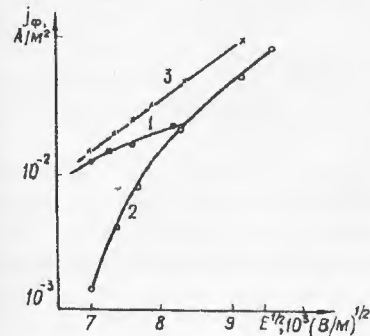


Рис. 5.21

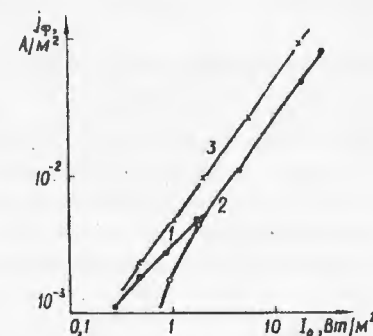


Рис. 5.22

в модели Пула—Френкеля. Эти отклонения, как и в случае пленок ПЭПК + $N_1 \text{ мас. \% СВПЗ}$ (1—5) (см. пп. 5.1—5.3), мы связываем соответственно с рекомбинацией дырок и освобождением электронов. Как только вклады $J_{\text{фр}}$ и $J_{\text{фн}}$ в J_{max} становятся одинаковыми при $E = 7,2 \times 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, зависимости $J_{\text{фр}}$ и $J_{\text{фн}}$ от E соответствуют модели Пула—Френкеля.

Сравнивая рассматриваемые зависимости с аналогичными, приведенными на рис. 5.3, отметим, что выравнивание вклада $J_{\text{фр}}$ и $J_{\text{фн}}$ в J_{max} для пленок ПЭПК + 3 мас. % СВПЗ + 5 мас. % ТЕНФ происходит при более низких значениях E , что мы связываем с более высокой эффективностью фотогенерации носителей для рассматриваемых пленок с дополнительной энергетической зоной транспорта электронов и заполнением центров захвата при более низких значениях E . Этот вывод подтверждают результаты исследования зависимостей, представленных на рис. 5.22 ($J_{\text{фр}}(I_0)$ — кривая 1; $J_{\text{фн}}(I_0)$ — кривая 2; $J_{\text{max}}(I_0)$ — кривая 3 при $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$).

В зависимости от I_0 выравнивание вклада $J_{\text{фр}}$ и $J_{\text{фн}}$ в J_{max} в рассматриваемых пленках происходит при меньших I_0 , чем в пленках ПЭПК + 3 мас. % СВПЗ (см. рис. 5.4). При увеличении I_0 после значения, для которого $J_{\text{фр}} = J_{\text{фн}}$, зависимости $J_{\text{фр}}$ и $J_{\text{фн}}$ от I_0 становятся линейными. При этом зависимость J_{max} от I_0 остается линейной во всем использованном диапазоне I_0 .

Результаты этих исследований позволяют предположить, что введение дополнительной энергетической зоны транспорта электронов не уменьшает вероятность захвата электронов и рекомбинации дырок, а позволяет нивелировать роль захвата электронов и рекомбинации дырок при более низких E и I_0 , чем для пленок ПЭПК с СВПЗ.

Отметим еще одно обстоятельство. Для пленок ПЭПК, содержащих молекулы СВПЗ и акцептора электронов, не удастся полностью реализовать потенциальные возможности фотогенерации носителей. Значения J_{\max} не превышают квазистационарные значения $J_{\text{фр}}$, когда комбинацией дырок можно было бы пренебречь.

Как и для пленок ПЭПК + N₁мас. % СВПЗ (1—5), можно было по результатам исследования J_{\max} определить эффективность фотогенерации и квантовый выход фотогенерации носителей тока.

На рис. 5.23 [51] представлены зависимости $\lg \eta(T^{-1})$ в образцах Al-(ПЭПК+5мас. % СВПЗ+2мас. % ТЕНФ)-SnO₂ для разных E (1 — $5,3 \cdot 10^7$; 2 — $6 \cdot 10^7$; 3 — $8 \cdot 10^7$; 4 — $9 \cdot 10^7$; 5 — $1 \cdot 10^8$ В·м⁻¹). Эти зависимости линейны и пересекаются в одной точке при температуре

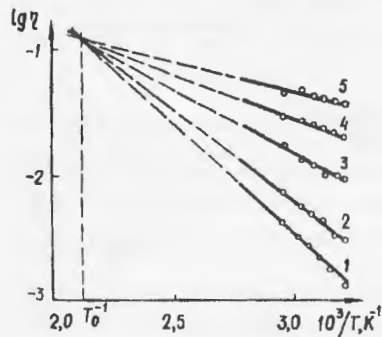


Рис. 5.23

$T_0 = 480$ К. Линейны также зависимости $\lg \eta(E^{1/2})$ и $W_{\text{ф}}(E^{1/2})$, построенные по зависимостям $\lg \eta(T^{-1})$, причем при $E \rightarrow 0$ получено значение $W_{\text{ф}0} = 0,56$ эВ, а коэффициенты перед $E^{1/2}$ в зависимостях $\lg \eta(E^{1/2})$ и $W_{\text{ф}}(E^{1/2})$, определенные по тангенсам углов наклона этих зависимостей с учетом вместо температуры опыта T эффективной температуры $T_{\text{эф}} = 1/(T^{-1} - T_0^{-1})$, совпадают и близки к теоретическому значению постоянной Пула—Френкеля.

На рис. 5.24 [51] приведена зависимость квантового выхода фотогенерации носителей тока от прыжковых расстояний для электронов и дырок $\ln \frac{\eta}{R_n R_p} \left(-\frac{R_n}{\alpha_p} - \frac{R_p}{\alpha_p} \right)$ при $\alpha_p = 1,1 \text{ \AA}$ и $\alpha_n = 7,1 \text{ \AA}$ (см. п. 3.4). Она линейна, и тангенс угла наклона приблизительно равен единице. Это позволяет использовать полученное в [37] (см. п.3.4) выражение (3.7) для обработки результатов экспериментальных исследований зависимостей $\eta(R_n)$ и $\eta(R_p)$.

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в этой главе, позволяют сформулировать особенности механизма фо-

тогенерации носителей тока в сильных электрических полях в АМП второго типа на примере карбазолсодержащих пленок с СВПЗ (1—5) и поставить вопросы, решение которых необходимо для дальнейшего развития представлений о механизме фотогенерации носителей тока в АМП второго типа.

Центрами фотогенерации являются молекулы соединений с внутримолекулярным переносом заряда. Образование комплексов с переносом заряда в основном и возбужденном состояниях молекулы СВПЗ с карбазольными ядрами не обнаружено.

Механизм фотогенерации носителей тока состоит из двух стадий — образования и диссоциации связанной ЭДП.

Образование ЭДП осуществляется в результате туннелирования дырки с донорной части возбужденной молекулы СВПЗ на локализованное состояние одного из карбазольных ядер. Радиус термализации зависит от высоты потенциального барьера, равного разности потенциалов ионизации СВПЗ и карбазольного ядра, и увеличивается при возрастании I_g .

Квантовый выход образования ЭДП меньше единицы. Одновременно с образованием ЭДП, которые аннигилируют в основном безизлучательно в области температур, больших 300 К, наблюдается фотолюминесценция и при более высоких температурах. Вопрос о том, чем определяются вероятности образования ЭДП и фотолюминесценции, должен быть решен в результате дополнительных исследований.

Пространственное распределение ЭДП сразу после термализации может быть описано δ -функцией.

После образования ЭДП аннигиляция ЭДП происходит с аномально большой постоянной времени. Аннигиляции ЭДП препятствует потенциальный барьер, равный разности потенциалов ионизации СВПЗ и карбазольного ядра.

После образования ЭДП в результате диффузии дырок внутри карбазольных ядер и туннелирования между карбазольными ядрами образуются еще два квазипрямоугольных распределения ЭДП с расстояниями между зарядами в ЭДП $r_t < r < r_c$ и $r > r_c$.

Для пространственного распределения ЭДП с расстояниями между зарядами $r > r_c$ спины зарядов ЭДП не коррелированы.

Высказано предположение, что одной из возможных причин низкого значения частотного фактора туннелирования дырки при аннигиляции ЭДП является триплетное состояние мультиплетности образующихся ЭДП.

Обнаружены положительный и отрицательный эффекты влияния магнитного поля на эффективность фотогенерации носителей тока, определяемые СТВ-механизмом изменения мультиплетности ЭДП.

Отличительной особенностью фотопроводимости пленок АМП второго типа (на примере пленок ПЭПК с СВПЗ (1—5)), по сравнению с пленками АМП первого типа (на примере пленок ПЭПК с ТНФ

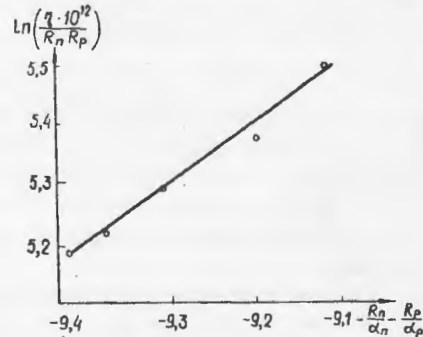


Рис. 5.24

или ТЕНФ), в сильных электрических полях является захват электронов и рекомбинация дырок с захваченными электронами. При этом зависимость квазистационарного значения фототока от E и T соответствует аналитическому представлению модели Пула—Френкеля. Причина этого соответствия неясна и требует дополнительных исследований.

Природа центров захвата в пленках ПЭПК с СВПЗ (1—5) остается невыясненной, хотя высказано предположение, что центрами захвата являются дипольные ловушки, создаваемые молекулами СВПЗ.

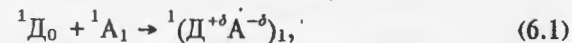
Транспорт электронов в пленках ПЭПК с СВПЗ (1—5) осуществляется, по-видимому, через энергетическую зону транспорта, создаваемую акцепторными частями молекул СВПЗ, но особенности транспорта электронов остаются невыясненными.

Введение в пленки ПЭПК с СВПЗ (1—5) молекул ТЕНФ, образующих дополнительную энергетическую зону транспорта электронов, приводит к увеличению квазистационарных значений $J_{фр}$, $J_{фл}$, $J_{пак}$, но не устраняет процессы захвата электронов и рекомбинации дырок с захваченными электронами. Причина увеличения квазистационарных значений фототока при введении в пленки молекул ТЕНФ (хотя нами и высказано предположение об увеличении квантового выхода образования ЭДП за счет термализации электронов) еще должна быть установлена.

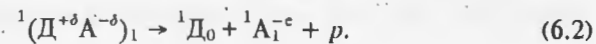
ОСОБЕННОСТИ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В АМП ТРЕТЬЕГО ТИПА

Известен факт фотопроводимости в видимой области спектра в карбазолсодержащих пленках при введении в них молекул красителя Родамин 6Ж. Относительно механизма этого явления существовало две точки зрения. В работе [69] на основании того, что квантовый выход фотогенерации имел одно и то же значение на длине волны эффективного поглощения красителя в карбазолсодержащих пленках, чистых и содержащих Р6Ж, сделан вывод о том, что механизм возникновения фотопроводимости заключается в передаче энергии электронного возбуждения от молекулы красителя примесным комплексам с переносом заряда, возбуждение которых и приводит к возникновению фотопроводимости.

Другая точка зрения, изложенная в работах [47,60], состояла в том, что при возбуждении молекул красителя между ними и карбазольными ядрами образуются специфические КПЗ-эксиплексы. Их образование подтверждалось появлением новой полосы флюоресценции с максимумом на $\lambda = 590$ нм, возникающей при аннигиляции эксиплексов и отсутствующей в спектрах других полимерных пленок с Р6Ж, мономерные звенья которых не образовывали эксиплексов с возбужденными молекулами Р6Ж. Согласно [47,60] механизм фотогенерации носителей тока через эксиплексное состояние состоит в следующем. При поглощении кванта света $h\nu_1$ молекула красителя из основного состояния 1A_0 переходит в возбужденное состояние 1A_1 и, взаимодействуя с карбазольным ядром карбазолсодержащих пленок (донором 1D_0), образует эксиплекс:



новое химическое соединение со сравнительно слабой ковалентной связью между карбазольным ядром и возбужденной молекулой красителя. Эксиплекс $^1(D^{+\delta}A^{-\delta})_1$ во внешнем электрическом поле может диссоциировать с образованием свободной дырки и связанного электрона



На основании результатов экспериментальных исследований, приведенных в [47, 60, 69] для обоснования соответствующих механизмов возникновения фотопроводимости, трудно было отдать предпочтение одному из указанных выше механизмов. Так, для определения возможности применения механизма, предложенного в [69], необходимо проведение дополнительных исследований зависимости квантового выхода фотогенерации носителей от концентрации красителя Р6Ж. На необходимости проведения дополнительных исследований для обоснования механизма возбуждения фотопроводимости через эксиплексное состояние остановимся более подробно.

Состояние ${}^1(D^{+\delta}A^{-\delta})_1$ (6.1) является основным невозбужденным состоянием эксиплекса. Здесь, по-видимому, как и в случае обычных КПЗ (см. п.3.6), для образования свободных носителей необходимо, чтобы эксиплекс в основном состоянии ${}^1(D^{+\delta}A^{-\delta})_1$ поглотил квант света и перешел в одно из верхних возбужденных состояний. При этом осуществляется полный переход электрона с донора на акцептор и возможно образование связанной электронно-дырочной пары, термическая диссоциация которой во внешнем электрическом поле приведет к образованию свободных носителей. Следовательно, механизм сенсibilизации внутреннего фотоэффекта через эксиплексное состояние должен быть двухступенчатым. Для проверки последнего утверждения необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, несмотря на основополагающие результаты исследований процесса возбуждения фотопроводимости в карбазолсодержащих пленках с молекулами красителя Р6Ж, приведенные в работах [47, 60, 69], механизм возбуждения фотопроводимости оставался до конца не выясненным. Поэтому возникла необходимость проведения дополнительных исследований механизма возбуждения фотопроводимости в карбазолсодержащих пленках, включающих молекулы красителя, которые мы относим к АМП третьего типа. Рассмотрим результаты этих исследований [80].

6.1. ЦЕНТРЫ ФОТОГЕНЕРАЦИИ В АМП ТРЕТЬЕГО ТИПА

Образцы для исследований представляли собой сэндвич-структуру $Al-(P\ddot{E}PK+N_{3\text{мас.}\%}Р6Ж)-SnO_2$, где толщина пленки ПЭПК + $N_{1\text{мас.}\%}Р6Ж$ изменялась в пределах $L = 1 + 5$ мкм, а концентрация Р6Ж $N_1 = 0,1 + 5$.

Для определения особенностей фотогенерации носителей в образцах исследовали кинетику фототока $J(t)$ и квазистационарный фототок J_{max} при равномерной объемной фотогенерации носителей. Эти исследования проводили в режиме фотоспротивления при положительной полярности напряжения на Al-электроде в диапазоне длин волн $\lambda = 500 - 610$ нм, температур $T = 293 - 348$ К и напряженностей электрического поля $E = 5 \cdot 10^7$ В·м⁻¹, в которых наблюдался пролет носителей тока

без заметного глубокого захвата и рекомбинации, что подтверждалось линейной зависимостью J_{max} от L . Это позволяло непосредственно по результатам измерений J_{max} определять G .

Измерения $J(t)$ и J_{max} осуществляли как с дополнительной подсветкой на длине волны $\lambda = 540$ нм в максимуме поглощения красителя, так и без дополнительной подсветки. При этом образец облучали со стороны электрода SnO_2 импульсом монохроматического света, фронт нарастания которого составлял 10^{-6} с и который формировался так же, как и импульс света подсветки, с помощью электрооптического модулятора. Интенсивность импульса света изменяли в диапазоне $1 - 100$ Вт·м⁻², а интенсивность света импульса подсветки в диапазоне $0,4 - 45$ Вт·м⁻².

Кроме того, измеряли спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок α в области поглощения красителя и коэффициента поглощения эксиплексного состояния α_3 . Коэффициент поглощения эксиплекса определяли как разность коэффициентов поглощения пленки с подсветкой на длине волны $\lambda = 540$ нм и без подсветки.

На рис.6.1 приведены зависимости $\alpha(\lambda)$ (кривая 1) и $\alpha_3(\lambda)$ (кривая 2) в пленке ПЭПК+3мас.%Р6Ж. При исследовании зависимости $\alpha_3(\lambda)$ интенсивность света импульса подсветки составляла $I_{0540} = 38$ Вт·м⁻² и соответствовала верхней границе диапазона интенсивностей света,

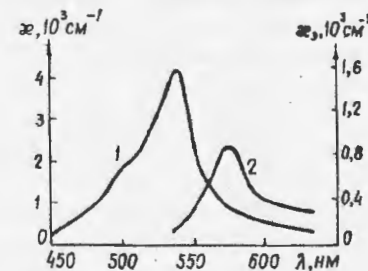


Рис. 6.1

используемого для создания эксиплексного состояния. Отношение α_3/α на длине волны возбуждения составляет порядка 0,01. При увеличении длины волны импульса света подсветки это отношение быстро уменьшалось и уже на $\lambda = 630$ нм было практически равно нулю.

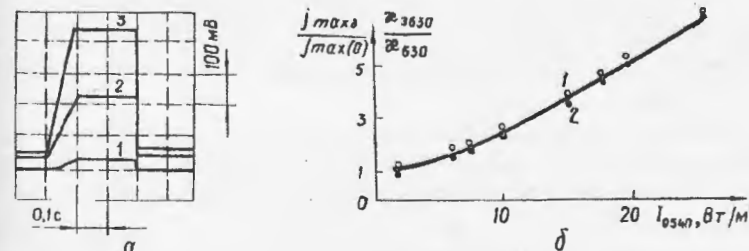


Рис. 6.2

На рис. 6.2, а приведены осциллограммы J_{max} в образце $Al-(P\ddot{E}PK + 1\text{мас.}\%Р6Ж)-SnO_2$, облученном импульсом света на длине волны

$\lambda = 630$ нм интенсивностью $I_{0630} = 100 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ при $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ (кривая 1) и облученном импульсом того же света и при том же значении E , но с использованием импульса подсветки интенсивностью $I_{0540} = 21 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ (кривая 2) и $I_{0540} = 38 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ (кривая 3). Здесь часть J_{max} , определяемая подсветкой на длине волны $\lambda = 540$ нм, скомпенсирована и не видна на экране осциллографа.

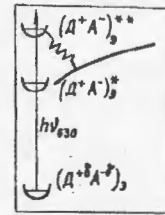
Введение подсветки приводит к увеличению J_{max} на длине волны $\lambda = 630$ нм и тем эффективнее, чем больше интенсивность света подсветки. Это количественно характеризует зависимость составляющей квазистационарного фототока на длине волны $\lambda = 630$ нм, $J_{\text{max}\lambda} = J_{\text{max}}(I_{0540}) - J_{\text{max}}(0)$, обусловленной фотогенерацией носителей тока через эксиплексное состояние от интенсивности света импульса подсветки I_{0540} . Эта зависимость для $E = 7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ приведена на рис. 6.2, б, кривая 1 в координатах $J_{\text{max}\lambda}/J_{\text{max}}(0)$ от I_{0540} , где $J_{\text{max}}(I_{0540})$ квазистационарный фототок на длине волны $\lambda = 630$ нм при использовании импульса подсветки с интенсивностью света, равной I_{0540} ; $J_{\text{max}}(0)$ квазистационарный фототок на длине волны $\lambda = 630$ нм без подсветки на длине волны $\lambda = 540$ нм. На этом же рисунке приведена зависимость (кривая 2) коэффициента поглощения эксиплексного состояния α_3 на длине волны $\lambda = 630$ нм от интенсивности света импульса подсветки на длине волны $\lambda = 540$ нм в координатах $\alpha_{3630}/\alpha_{630}$ от I_{0540} , где α_{630} — коэффициент поглощения пленки без подсветки на длине волны $\lambda = 540$ нм. Зависимости $J_{\text{max}\lambda}/J_{\text{max}}(0)$ и $\alpha_{3630}/\alpha_{630}$ от I_{0540} на рис. 6.2, б линейны и совпадают. Отсюда следует, что увеличение $J_{\text{max}\lambda}$ при увеличении λ пропорционально увеличению α_{3630} и обусловлено увеличением концентрации новых центров фотогенерации — эксиплексов.

Зависимости, аналогичные рассмотренным, наблюдаются и для других длин волн в области поглощения красителя (540—630 нм), но по мере уменьшения длины волны уменьшаются тангенсы угла наклона этих зависимостей и относительный вклад $J_{\text{max}\lambda}$ в квазистационарный фототок. Последнее связано с более быстрым увеличением коэффициента поглощения красителя α по сравнению с увеличением коэффициента поглощения эксиплексного состояния α_3 при уменьшении λ (см. рис. 6.1).

При постоянном значении I_{0540} зависимости $J_{\text{max}\lambda}$ на длине волны $\lambda = 630$ нм от I_{0540} и логарифма квантового выхода η_3 фотогенерации носителей тока через эксиплексное состояние (η_3 рассчитывали по полученным значениям $J_{\text{max}\lambda}$) от $E^{1/2}$ (см. рис. 6.3, б) и T^{-1} были линейны, а η_3 не зависел от λ . При этом значение коэффициента β , стоящего перед $E^{1/2}$ в зависимости $\eta_3(E^{1/2})$, близко к теоретическому значению постоянной Пула—Френкеля, а значение энергии активации фотоге-

нерации через эксиплексное состояние W_{03} , определенное по тангенсу угла наклона зависимости $\ln \eta_3(T^{-1})$, составляло 0,54 эВ.

Таким образом, можно считать, что облучение светом с длиной



а

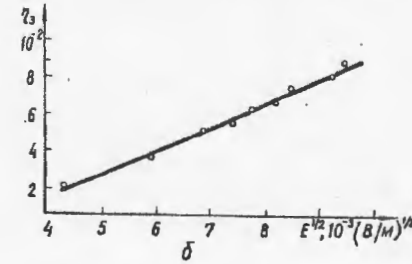


Рис. 6.3

волны $\lambda = 540$ нм приводит к возбуждению молекул красителя и образованию эксиплексов, а дополнительное облучение светом с длиной волны $\lambda = 630$ нм — к возбуждению эксиплекса, переводу его в одно из верхних возбужденных состояний (рис. 6.3, а), образованию связанной ЭДП и ее диссоциации с образованием свободных носителей в соответствии с аналитическим представлением модели Пула—Френкеля (см. п. 3.6).

Из изложенного также следует, что механизм фотогенерации ЭДП и носителей тока через эксиплексное состояние является двухступенчатым. В то же время, когда подсветка не используется, величина J_{max} , а следовательно, и G , линейно зависят от интенсивности облучающего света. Спектр J_{max} и G коррелирует со спектром поглощения красителя. Поэтому механизм фотогенерации носителей через эксиплексное состояние, будучи двухступенчатым, сопутствует основному механизму фотогенерации.

Таким образом, можно предположить, что в АМП третьего типа одновременно наблюдаются два типа центров фотогенерации: основной и сопутствующий. Основными центрами фотогенерации являются молекулы красителя, а сопутствующими эксиплексы, которые образуются между возбужденными молекулами красителя и карбазольными ядрами.

6.2. ОСОБЕННОСТИ ОСНОВНОГО МЕХАНИЗМА ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований, устанавливающих основной механизм фотогенерации. Кривая кинетики нарастания фототока содержит два одинаковых (по величине вклада в фототок) линейных участка с разными наклонами. Это согласно [37]

нарастания фототока содержит два одинаковых (по величине вклада в фототок) линейных участка с разными наклонами. Это согласно [37] (см. п. 1.3.1) обусловлено соответственно пролетом дырок (первый короткий участок) и электронов (второй участок) без глубокого захвата и рекомбинации и позволяет по тангенсам углов наклона этих линейных участков определить значения подвижностей дырок μ_p и электронов μ_n .

Транспорт дырок в пленках ПЭПК контролируется кулоновскими центрами и осуществляется с помощью прыжков между карбазольными ядрами. Результаты этих исследований подробно изложены в гл. 2. Исследования же транспорта электронов в пленках ПЭПК+N3мас.%Р6Ж ранее не проводились и считалось [47, 60], что электроны неподвижны, а в процессе фотогенерации локализируются на молекулах красителя.

На рис. 6.4 приведены зависимости $\lg \mu_n$ от $E^{1/2}$ (кривая 1 — 0,5; 2 — 0,7; 3 — 1 мас.% Р6Ж в ПЭПК) и $\lg \mu_n/R_n^2$ от прыжкового расстояния R_n (кривая 4, $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$). R_n определялось как обратная величина

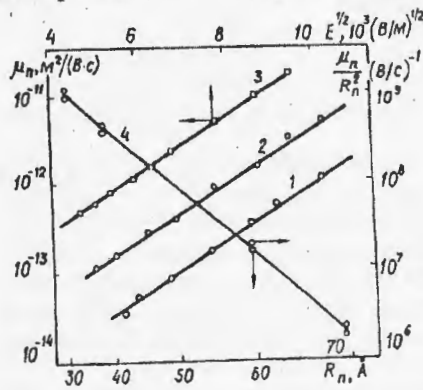


Рис. 6.4

корня кубического из концентрации молекул Р6Ж в пленке. Рассматриваемые зависимости линейны. Это позволяет считать, что транспорт электронов контролируется кулоновскими центрами и осуществляется с помощью прыжков между молекулами Р6Ж. При этом значение радиуса локализации избыточного электрона на молекуле Р6Ж, рассчитанное по тангенсу угла наклона зависимости $\lg \mu_n/R_n^2$ (R_n), составляет $3,1 \text{ \AA}$.

Далее, зависимости логарифма квантового выхода фотогенерации носителей η , рассчитанного по измерениям J_{max} , от $E^{1/2}$ линейны и η не зависит от λ . При этом значение коэффициента β , стоящего перед $E^{1/2}$ в зависимости $\lg \eta (E^{1/2})$, близко к теоретическому значению постоянной Пула—Френкеля, а значение энергии активации фотогенерации носителей, определенное по тангенсам углов наклона зависимостей $\lg \eta (T^{-1})$, построенных для различных E , составляло $0,54 \text{ эВ}$ и было равно энергии активации фотогенерации носителей через эксиплексное состояние.

Изложенное выше подтверждает высказанное в предыдущем параграфе предположение о том, что молекулы красителя Р6Ж могут выступать и как центры фотогенерации носителей. Причем процесс фо-

ния ЭДП, которая диссоциирует во внешнем электрическом поле с образованием свободных носителей тока в соответствии с аналитическим представлением модели Пула—Френкеля (3.3).

Наличие в пленках ПЭПК+N3мас.%Р6Ж зоны транспорта электронов позволяет высказать предположение, что в процессе диссоциации ЭДП принимают участие и электроны. Согласно [37] (см. гл. 3, п. 3.6) в случае, когда диссоциация ЭДП осуществляется при одновременном движении электрона и дырки, а подвижность одного из носителей значительно больше другого (в рассматриваемом случае $\mu_p \gg \mu_n$), вероятность диссоциации ЭДП определяется двумя сомножителями, один из которых характеризует понижение потенциального барьера во внешнем электрическом поле в соответствии с (3.6), а другой — вероятность туннелирования носителей между локализованными состояниями в соответствующей энергетической зоне транспорта внутри кулоновской ямы (см. (3.7)).

Экспериментально полученная зависимость $\lg \frac{\eta}{R_n R_p} \left(-\frac{R_n}{\alpha_n} - \frac{R_p}{\alpha_p} \right)$

линейна, и тангенс угла ее наклона близок к единице. Это подтверждает справедливость сделанного предположения о движении обоих носителей при диссоциации ЭДП и о том, что в основном механизме фотогенерации молекулы красителя Р6Ж можно рассматривать как центры фотогенерации.

Отметим, что наличие зоны транспорта электронов в пленках ПЭПК+N3мас.%Р6Ж и возможность движения электрона при диссоциации ЭДП являются существенными факторами. Они определяют значение квантового выхода, так как переход электрона из центра фотогенерации на соседнюю молекулу Р6Ж приводит к уменьшению вероятности рекомбинации электрона и дырки через общий центр фотогенерации (рекомбинации) и соответственно к увеличению вероятности диссоциации ЭДП. Этот процесс тем эффективнее, чем больше концентрация молекул Р6Ж и чем меньше R_n (см. рис. 6.5, на котором приведена зависимость $\eta(N_3)$ в пленках ПЭПК+N3мас.%Р6Ж при $E = 1 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$).

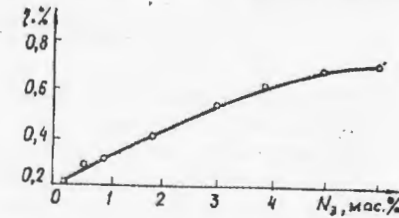


Рис. 6.5

Приведенные результаты экспериментальных исследований, позволяют сформулировать основные особенности фотогенерации носителей тока в АМП третьего типа на примере пленок ПЭПК с Р6Ж.

В рассматриваемых АМП в области поглощения красителя одновременно существуют два механизма фотогенерации носителей.

Первый (основной) механизм состоит в том, что после поглощения кванта света молекулой Р6Ж происходит термализация дырки

из молекулы красителя на одно из близкорасположенных карбазольных ядер ПЭПК и образуется связанная ЭДП. Диссоциация связанной ЭДП в сильном электрическом поле происходит в соответствии с моделью Пула—Френкеля при одновременном движении внутри кулоновской ямы дырок, осуществляемом прыжками между карбазольными ядрами, и электронов — прыжками между молекулами красителя.

Второй (сопутствующий) механизм — эксиплексный. Он состоит из следующего. После поглощения молекулой красителя кванта света между возбужденной молекулой красителя и карбазольным ядром образуется комплекс с переносом заряда (эксиплекс) — новый центр фотогенерации. Для фотогенерации ЭДП необходимо, чтобы эксиплекс поглотил квант света и перешел в одно из высших возбужденных состояний. После этого становится возможной термализация дырки из возбужденного эксиплекса на одно из карбазольных ядер и происходит образование ЭДП. Вероятность образования ЭДП в этом случае прямо пропорциональна квадрату интенсивности света. Процесс диссоциации ЭДП у сопутствующего механизма фотогенерации является таким же, как и у основного механизма фотогенерации носителей. Преобладание в фототоке количества носителей, появляющихся в результате реализации основного механизма фотогенерации, над числом носителей, появляющихся в результате реализации сопутствующего механизма, проявляется в линейной зависимости эффективности фотогенерации носителей от интенсивности облучающего света.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АМП

При рассмотрении требований к запоминающей среде, используемой в фотопластическом способе регистрации оптической информации [74] (см. также введение), отмечено, что электропроводность пленок АМП, применяемых в качестве запоминающих сред для указанного способа регистрации, является важнейшим параметром, определяющим их информационные свойства. Это связано с тем, что электропроводность определяет скорость релаксации скрытого изображения.

В гл. 2 рассмотрен один из элементов электропроводности — транспорт электронов и дырок. Исследования настоящей главы будут в основном посвящены определению физической природы центров темновой генерации носителей тока и механизма темновой генерации.

7.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК
КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В [11, 66] была предпринята попытка установить механизм электропроводности пленок ПЭПК по результатам измерений релаксации потенциала положительно заряженной свободной поверхности пленки на начальном участке релаксации. Актуальность исследования электропроводности состояла в том, что она определяет максимальное значение напряженности электрического поля в пленке при ее зарядке в коронном разряде перед регистрацией голограммы и скорость релаксации скрытого электростатического изображения голограммы перед проявлением. Как отмечалось в [11, 66], в диапазоне значений напряженности электрического поля $E = 10^7 - 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ при небольших изменениях потенциала поверхности (на несколько процентов) на начальном участке релаксации разрядный ток уменьшается на несколько порядков. Это связывалось с опустошением примесных уровней, с которых происходит объемно-полевая генерация носителей тока, и соответственно с уменьшением эффективности генерации. Однако из анализа результатов исследований, проведенных в [11, 66], не было ясно, сохраняется ли механизм электропроводности при релаксации основной части поверхностного заряда (потенциала поверхности).

Исследования электропроводности пленок ПЭПК были продолжены в [41] методом термостимулированного тока в образцах сэндвич-структуры. Остановимся на результатах этих исследований более подробно.

7.1.1. Экспериментальные исследования

Образцы для исследований представляли собой сэндвич-структуру Al-ПЭПК-SnO₂, Al-(ЭПК + 5мас. % БГЭ)-SnO₂ и Al-ПВБ-(ЭПК + 5мас. % БГЭ)-SnO₂, где ЭПК + 5мас. % БГЭ — пленка сополимера эпоксипропилкарбазола с 5 мас. % бутилглицидилового эфира, ПВБ — прокладка диэлектрика (поливинилбутирала). Толщина пленок ПЭПК, ЭПК + 5мас. % БГЭ изменялась в пределах 2,5—9 мкм, толщина пленки ПВБ составляла 0,5 мкм.

Измерение термостимулированного тока $J_{\text{тст}}$ осуществляли с помощью электрометра и специальной установки, позволяющей проводить измерения в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. в диапазоне температур 153—313 К и напряженностей электрического поля $E = 10^7$ — 10^8 В·м⁻¹, следующим образом. Вначале при комнатной температуре образец закорачивали, выдерживали некоторое время, а затем охлаждали до

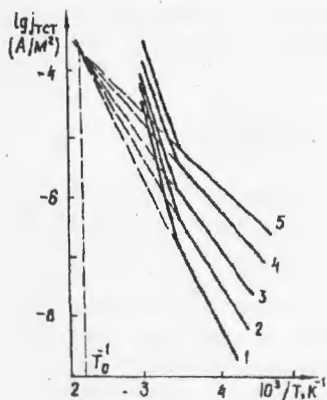


Рис. 7.1

$T = 153$ К и к нему прилагали напряжение. После релаксации тока зарядки геометрической емкости образца и токов поляризации до фонового уровня порядка 10^{-15} А образец нагревали по линейному закону со скоростью 0,05 К/с и снимали зависимость $J_{\text{тст}}(T)$.

На рис. 7.1 приведены зависимости логарифма плотности квазистационарного термостимулированного тока $J_{\text{тст}}(T^{-1})$ для нескольких значений E (1 — $1 \cdot 10^7$; 2 — $2 \cdot 10^7$; 3 — $3 \cdot 10^7$; 4 — $4 \cdot 10^7$; 5 —

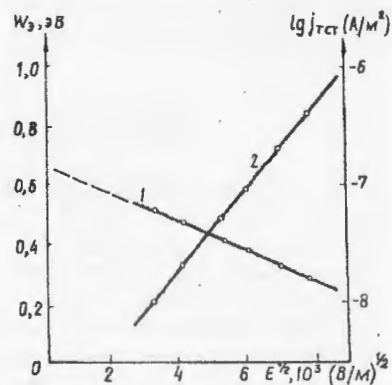


Рис. 7.2

$5 \cdot 10^7$ В·м⁻¹) в образцах Al-ПВБ-(ЭПК + 5мас. % БГЭ)-SnO₂ при положительной полярности напряжения на Al-электроде. На рис. 7.2

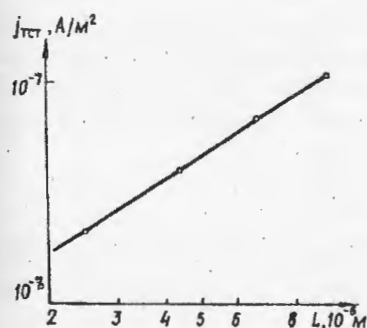


Рис. 7.3

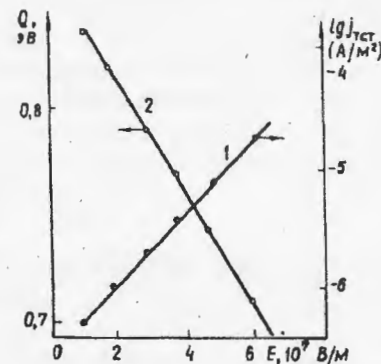


Рис. 7.4

приведены зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E^{1/2})$ для $T = 248$ К (кривая 2) и энергии активации электропроводности W_0 от $E^{1/2}$ для $T = 213$ — 263 К (кривая 1), а на рис. 7.3 — зависимость $\lg J_{\text{тст}}$ от $\lg L$ для области температур 213— 263 К и $E = 3 \cdot 10^7$ В·м⁻¹. На рис. 7.4 приведены зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E)$ для $T = 288$ К (кривая 1) и $Q(E)$ (кривая 2), построенные по данным зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ в области температур 273— 313 К.

7.1.2. Обсуждение результатов

Прежде всего отметим, что особенности зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ одинаковы для образцов Al-ПЭПК-SnO₂, Al-(ЭПК + 5мас. % БГЭ)-SnO₂ и для образца с диэлектрической прокладкой Al-ПВБ-(ЭПК + 5мас. % БГЭ)-SnO₂ при положительной полярности напряжения на Al-электроде. В связи с этим мы ограничились обсуждением результатов исследований, проведенных на образцах Al-ПВБ-(ЭПК + 5мас. % БГЭ)-SnO₂. Диэлектрическая прокладка ПВБ исключает инжекцию дырок из Al-электрода в объем пленки ЭПК + 5мас. % БГЭ. Инжекция же электронов в объем этой пленки из электрода SnO₂ не возможна из-за того, что в пленках карбазолсодержащих полимеров транспорт электронов не наблюдается [26, 75]. Таким образом, электропроводность пленок ЭПК + 5мас. % БГЭ и пленок ПЭПК в указанной выше системе определяется процессами, происходящими в объеме пленки.

Из рис. 7.1 следует, что на зависимостях $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ имеются два линейных участка, лежащих в областях температур 213— 263 К и

273—313 К, отличающихся углом наклона. Это свидетельствует об изменении механизма электропроводности при переходе от одной области температур к другой.

Рассмотрим особенности электропроводности в области температур 213—263 К. Энергия активации электропроводности W_3 , рассчитанная по тангенсу угла наклона первого линейного участка зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, линейно зависит от $E^{1/2}$ (см. рис. 7.2, кривая 1). Это позволяет представить зависимость $W_3(E)$ в виде

$$W_3 = W_{30} - \beta E^{1/2}, \quad (7.1)$$

где W_{30} — значение энергии активации при $E = 0$. Значение коэффициента β в этой зависимости составляет $4,5 \cdot 10^{-5}$ эВ \cdot (В/м) $^{-1/2}$ и близко к теоретическому значению постоянной Пула—Френкеля.

Отметим другие особенности электропроводности в этой области температур. Экстраполяции первых линейных участков зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ для различных E пересекаются в одной точке (см. рис. 7.1) при температуре T_0 . Зависимость $\lg J_{\text{тст}}$ от $E^{1/2}$, построенная по данным зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, линейна (см. рис. 7.2, кривая 2). Линейна также зависимость $\lg J_{\text{тст}}$ от $\lg L$ (см. рис. 7.3).

Результаты этих исследований, с одной стороны, позволяют утверждать, что в области температур 213—263 К и диапазоне $E = 10^7$ — 10^8 В \cdot м $^{-1}$ в образцах устанавливается режим тока насыщения

$$J_{\text{тст}} = qGL, \quad (7.2)$$

где зависимость $J_{\text{тст}}$ от E и T определяется соответствующей зависимостью от этих параметров эффективности генерации дырок G , а с другой — позволяет представить зависимость G от E и T в виде модифицированного относительно T аналитического выражения модели Пула—Френкеля [52]:

$$G \propto \exp\left(-\frac{W_{30} - \beta_{\text{п-ф}} E^{1/2}}{kT_{3\text{ф}}}\right). \quad (7.3)$$

В (7.3) $T_{3\text{ф}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$. Необходимо также отметить, что коэффициент β , определенный по тангенсу угла наклона зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E^{1/2})$ (рис. 7.2, кривая 1) с учетом $T_{3\text{ф}}$, составляет $4,6 \cdot 10^{-5}$ эВ \cdot (В/м) $^{-1/2}$, что близко к значению β , определенному из зависимости $W_3(E^{1/2})$.

Рассмотрим далее особенности электропроводности в области температур 273—313 К. Как мы уже отмечали, при переходе от области температур 213—263 К к области температур 273—313 К изменяется механизм электропроводности. При этом зависимости энергии активации электропроводности от E , зависимости $J_{\text{тст}}$ от E и L отличаются от

соответствующих зависимостей в области температур 213—263 К. Энергия активации электропроводности, определенная по значениям тангенсов углов наклона вторых линейных участков зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (рис. 7.1), линейно зависит от E (рис. 7.4, кривая 2) и составляет 0,85 эВ при $E = 0$. Линейна также зависимость $\lg J_{\text{тст}}(E)$, а $J_{\text{тст}}$ не зависит от L . Результаты, приведенные выше, удовлетворяют аналитическому выражению

$$J = \frac{1}{2} J_0 \exp\left(-\frac{Q_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{q\Lambda E}{2kT}\right), \quad (7.4)$$

описывающему электропроводность, которая определяется генерацией и прыжковым дрейфом ионов [57]. В выражении (7.4) темновой ток не зависит от L , энергия активации электропроводности линейно зависит от E , а темновой ток — экспоненциально. В зависимости (7.4) $J_0 = 2\nu_0 q / \Lambda^2$, ν_0 — частота попыток прыжка иона, Λ — средняя длина прыжка иона, Q_0 — энергия активации ионной компоненты электропроводности.

Соответствие результатов экспериментальных исследований электропроводности в области $T = 273$ —313 К выражению (7.4) обусловлено еще и тем, что значения Λ , рассчитанные с помощью (7.4) из экспериментальных зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(E)$ и $Q(E)$ (см. рис. 7.4), близки и соответственно равны 40 и 44 Å, а определенная по зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E)$ (рис. 7.4, кривая 1) величина частоты попыток прыжка иона составляет $1,8 \cdot 10^{10}$ с $^{-1}$ и не противоречит физическим представлениям о механизме дрейфа ионов.

7.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК АМП ПЕРВОГО ТИПА

В п. 7.1 рассмотрена электропроводность карбазолсодержащих полимерных пленок в стеклообразном состоянии, исследованная методом ТСТ. Было установлено, что в области $T < 263$ К электропроводность определяется термополевой генерацией дырок из примесных центров в объеме пленки, а в области $T > 273$ К она носит ионный характер.

Далее рассмотрим особенности электропроводности пленок ПЭПК, обусловленные введением в их объем акцепторов электронов флуоренового ряда, образующих с карбазольными ядрами ПЭПК комплексы с переносом заряда, что приводит к возникновению в пленках ПЭПК новых спектральных полос поглощения и фотопроводимости в видимой области спектра.

7.2.1. Экспериментальные исследования

Особенности электропроводности пленок ПЭПК при введении в их объем АЭ были исследованы методом ТСТ [81]. Образцы представляли собой сэндвич-структуру Al—ПВБ—(ПЭПК + N₁мас. % АЭ)—SnO₂, где

значение концентрации АЭ N_1 составляло 0,5–5 мас.%. В качестве АЭ использовали ДНФ, ТНФ, ТЕНФ, молекулы которых отличаются количеством нитрогрупп (см. рис. 1.1). Толщина пленок ПЭПК + N_1 мас. % АЭ изменялась в пределах $L = 1–9$ мкм, а толщина диэлектрической прокладки ПВБ составляла 0,5 мкм. Выбор значений L и N_1 определялся из соображений близости к используемым на практике при изготовлении голографических регистрирующих сред.

Измерение ТСТ $J_{\text{тст}}$ проводили с помощью электрометра в специальной установке так же, как и при соответствующих измерениях $J_{\text{тст}}$ в пленках карбазолсодержащей пленкообразующей основы, в диапазоне температур 153–323 К и напряженностей электрического поля $E = 10^7–10^8$ В·м⁻¹. Кроме того, для интерпретации результатов исследования зависимости $J_{\text{тст}}(T)$ и установления особенностей электропроводности изучались зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\nu)$ пленок ПЭПК+3мас. % АЭ при температуре 80 К и зависимости $J_{\text{тст}}(T)$ с постоянной монохроматической подсветкой на различных длинах волн в области поглощения КПЗ для пленок ПЭПК + 3мас. % АЭ.

На рис. 7.5 представлены зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ для нескольких значений E (1 – $1 \cdot 10^7$; 2 – $2 \cdot 10^7$; 3 – $3 \cdot 10^7$; 4 – $4 \cdot 10^7$; 5 – $5 \cdot 10^7$ В·м⁻¹), полученные в образцах АИ–ПВБ–(ПЭПК + 3мас. % ТНФ)–SnO₂ при положительной полярности

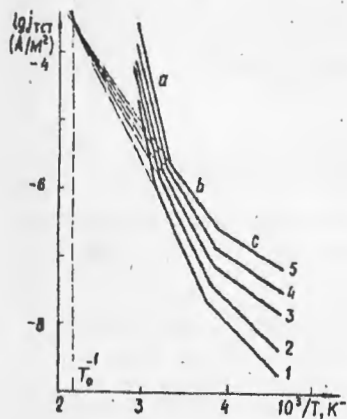


Рис. 7.5

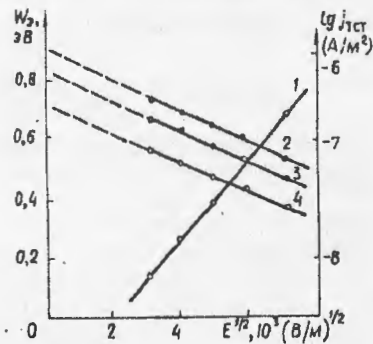


Рис. 7.6

напряжения на АИ–электроде. Эти зависимости содержат три линейных участка, два из которых (*a* и *c*) наблюдаются на аналогичных зависимостях, но измеренных в образцах АИ–ПВБ–ПЭПК–SnO₂, не содержащих АЭ, и определяются соответственно ионной и примесной дырочной компонентами электропроводности (см. п. 7.1). Появление участков *b* на зависимостях $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ в диапазоне температур 258–293 К обус-

ловлено введением ТНФ в ПЭПК. Этот участок наблюдается также при введении в ПЭПК двух других АЭ: ДНФ и ТЕНФ. На рис. 7.6 представлены зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E^{1/2})$ (образец АИ – ПВБ – (ПЭПК + 3мас. % ТНФ) – SnO₂; кривая 1) и $W_0(E^{1/2})$, рассчитанная по тангенсу угла наклона участков *b* зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ для образцов, содержащих ДНФ (кривая 2), ТНФ (кривая 3), ТЕНФ (кривая 4). На рис. 7.7 представлена зависимость $J_{\text{тст}}$ от L для образцов АИ–ПВБ–(ПЭПК + 3мас. % ТНФ)–SnO₂ при $E = 2 \cdot 10^7$ В/м. Она линейна. Значение коэффициента β , стоящего перед $E^{1/2}$ в зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E^{1/2})$ и рассчитанного по тангенсу угла наклона этой зависимости

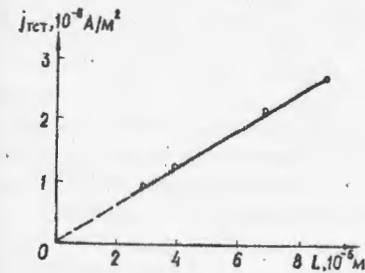


Рис. 7.7

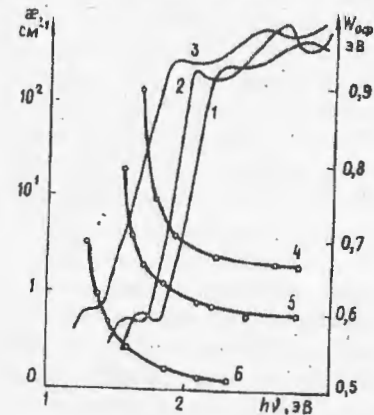


Рис. 7.8

при учете эффективной температуры $T_{\text{эф}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$ (при T_0 пересекаются экстраполяции участков *b* зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, см. рис. 7.5), приблизительно равно значению коэффициента β , стоящего перед $E^{1/2}$ в зависимости $W_0(E^{1/2})$, и близко к теоретическому значению постоянной Пула–Френкеля.

На рис. 7.8 соответственно представлены зависимости $\alpha(\hbar\nu)$ в области поглощения КПЗ для пленок ПЭПК, содержащих 5мас. % ДНФ (кривая 1), ТНФ (кривая 2), ТЕНФ (кривая 3) и зависимости энергии активации фотогенерации $W_{0\text{ф}}$ от $\hbar\nu$ при $E = 0$ в области поглощения КПЗ, определенные по тангенсам углов наклона зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ с монохроматической подсветкой при экстраполяции в область $E = 0$ линейных зависимостей $W_{\text{ф}} = W_{0\text{ф}} - \beta E^{1/2}$ для КПЗ, образованных ДНФ (кривая 4), ТНФ (кривая 5), ТЕНФ (кривая 6). На зависимостях $\alpha(\hbar\nu)$ при увеличении $\hbar\nu$ наблюдается три максимума, которые определяются соответственно первым, вторым и третьим электронными переходами в КПЗ [26]. Зависимости $W_{0\text{ф}}(\hbar\nu)$ при увеличении $\hbar\nu$ вначале убывают. Затем $W_{0\text{ф}}$ перестает зависеть от $\hbar\nu$ в соответствии с моделью фотогенерации, рассмотренной в п. 3.6.

На рис. 7.9 представлены зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ для образца Al-ПВБ-(ПЭПК+3мас.%ТНФ)-SnO₂, полученные специальным образом при $E = 1 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Зависимость

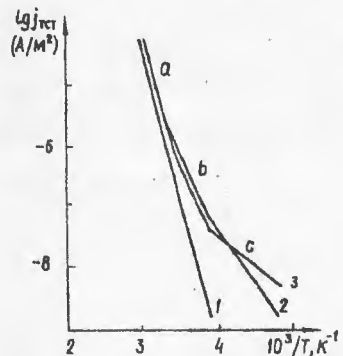


Рис. 7.9

найдена так, как указано выше. Зависимость $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (кривая 1) находили после регистрации кривой 3. При этом образец не деполяризовался, а, находясь под напряжением, охлаждался до температуры 153 К и затем нагревался с постоянной скоростью. Во время нагрева получали зависимость $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (кривая 1). Участки *b* и *c* на кривой 1 отсутствуют. После получения кривой 1 образец вновь охлаждался с приложенным к нему напряжением до $T = 153 \text{ К}$, как и в предыдущем случае. Далее он освещался монохроматическим светом на длине волны $\lambda = 800 \text{ нм}$, соответствующей первому электронному переходу в КПЗ (см. рис. 7.8), нагревался и регистрировалась кривая 2, на кривой вновь наблюдался участок *b*. Дополнительно отметим, что участок *b* появляется на зависимостях $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (кривая 2) при использовании подсветки на длине волны, соответствующей первому электронному переходу в КПЗ, образованных ДНФ и ТЕНФ с карбазольными ядрами ПЭПК, а значение $W_3, \beta, W_{0\phi}$ не зависят от N_1 .

7.2.2. Обсуждение результатов измерений

Как уже отмечалось в п.7.2.1, введение АЭ в ПЭПК приводит к появлению новой компоненты электропроводности, которая проявляется в том, что на зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ наблюдается линейный участок *b* (см. рис. 7.5) в диапазоне температур 258—293 К. Напомним, что в этом диапазоне T линейны зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E^{1/2})$ (рис. 7.6, кривая 1), $W_3(E^{1/2})$ (рис. 7.6, кривые 2—4), $J_{\text{тст}}(L)$ (рис. 7.7). Это, с одной стороны, позволяет утверждать, что в диапазонах $T = 258—293 \text{ К}$ и $E = 10^7—10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ в образцах устанавливается режим тока насыщения

$$J_{\text{тст}} = qGL, \quad (7.5)$$

где зависимость $J_{\text{тст}}$ от E и T определяется соответствующей зависимостью от этих параметров эффективности генерации носителей заряда G , а с другой — представить зависимость $G(E, T)$ в виде модифицированного относительно T аналитического выражения модели Пула—Френкеля.

$$G \propto \exp \left(- \frac{W_{30} - \beta_{\text{п-ф}} E^{1/2}}{kT_{3\phi}} \right). \quad (7.6)$$

Естественно было бы предположить, что центрами генерации носителей заряда новой компоненты электропроводности являются КПЗ, образованные молекулами АЭ с карбазольными ядрами ПЭПК, и генерация носителей заряда в КПЗ осуществляется в соответствии со следующей моделью.

При температуре опыта в пленке имеется равновесная концентрация ЭДП, которые образуются в результате теплового возбуждения КПЗ из основного состояния ($D^{+0}A^{-0}$) в первое возбужденное состояние ($D^{+0}A^{-0}$). При наложении внешнего электрического поля дырки освобождаются из ловушек и ЭДП, диссоциируют с образованием свободных носителей, а их концентрация со временем понижается. Последнее подтверждает зависимость $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (см. рис. 7.9, кривая 1), на которой участок *b* отсутствует. В соответствии с предлагаемой моделью для того, чтобы на зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ вновь появился участок *b*, образец необходимо или деполяризовать, или при установлении $J_{\text{тст}}(T)$ освещать монохроматическим светом на длине волны, соответствующей первому электронному переходу в КПЗ (см. рис. 7.8, кривая 2). Это подтверждается экспериментально. На зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (рис. 7.9, кривая 2), полученной после зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (рис. 7.9, кривая 1), но с монохроматической подсветкой на длине волны 800 нм, соответствующей первому электронному переходу в КПЗ, вновь наблюдается участок *b*, причем тангенс его угла наклона равен тангенсу угла наклона участка *b* зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, приведенной на рис. 7.9 (кривая 1). Кроме того, дополнительным аргументом в пользу предлагаемой модели генерации носителей заряда служит близость значений энергии активации электропроводности при $E = 0$ (см. рис. 7.6, кривые 2—4) и энергии активации фотогенерации при $E = 0$ (см. рис. 7.8, кривые 4—6) на длине волны, соответствующей первому электронному переходу в КПЗ.

7.3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК АМП ВТОРОГО ТИПА

Будем исследовать особенности электропроводности пленок АМП второго типа на примере пленок ПЭПК, содержащих СВПЗ5. Для реализации поставленной цели рассмотрим зависимость $J_{\text{тст}}$ от T при различных E (1, 1' — $1 \cdot 10^7$; 2 — $2 \cdot 10^7$; 3 — $3 \cdot 10^7$; 4 — $4 \cdot 10^7$; 5 — $5 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$) в образцах Al-(ПЭПК+2мас.%СВПЗ5)-SnO₂ [59], которые приведены на рис. 7.10. Эти зависимости в координатах $\lg J_{\text{тст}}$ от T^{-1} содержат три линейных участка, два из которых (*a* и *c*) наблюдаются и в образцах Al-ПЭПК-SnO₂, не содержащих СВПЗ5 (см. п. 7.1,

рис. 7.1). Следовательно, участок *b* связан с введением в ПЭПК молекул СВПЗ5. Методом термоочистки и вычитания ионного тока удалось выделить составляющую темнового тока, обусловленную присутствием молекул СВПЗ5 в ПЭПК.

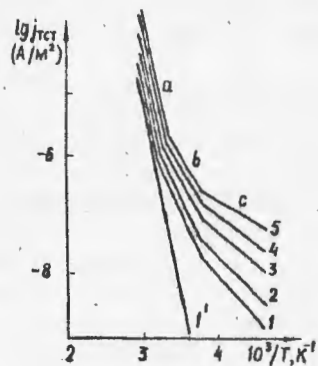


Рис. 7.10

Зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ для четырех значений E ($1 - 1 \cdot 10^7$; $2 - 2 \cdot 10^7$; $3 - 3 \cdot 10^7$; $4 - 4 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$) приведены на рис. 7.11. Эти зависимости линейны. Однако в области температур 258—263 К заметно отклонение от линейности и при дальнейшем увеличении T наблюдается максимум. Значение температуры, соответствующей началу отклонения от линейности зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, зависит от E и при увеличении E уменьшается. Отсюда следует, что «завал» зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ обусловлен зависящим от E истощением центров темновой генерации носителей тока. Это предположение подтверждают зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, приведенные на рис. 7.10 (кривые 1 и 1'). Регистрация зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, представленной кривой 1', осуществлялась сразу после получения зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, представленной кривой 1. При этом образец, находившийся под напряжением, охлаждался до $T = 153 \text{ К}$ и затем нагревался с постоянной скоростью.

На зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$, представленной кривой 1', отсутствуют участки *b* и *c*. Отсутствие участков *b* и *c* обусловлено истощением центров темновой генерации носителей тока. Они легко восстанавливаются при естественном охлаждении закороченного образца от температуры 323 К до комнатной температуры.

По тангенсам углов наклона зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (рис. 7.11) определяли значения энергии активации W_2 для различных E . Зависимость $W_2(E^{1/2})$ была линейной. При этом значение W_2 для $E = 0$ состав-

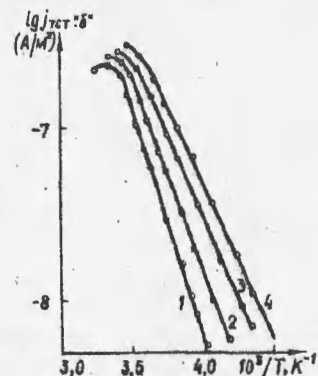


Рис. 7.11

ляло 0,7 эВ. Отметим, что были линейными зависимость $J_{\text{тст}}(L)$ и зависимость $\lg J_{\text{тст}}(E^{1/2})$, построенная по данным зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (рис. 7.10) при $T = \text{const}$ [59], причем коэффициенты β , вычисленные по тангенсу угла наклона зависимости $W_2(E^{1/2})$ и по тангенсу угла наклона зависимости $\lg J_{\text{тст}}(E^{1/2})$ при использовании вместо температуры опыта T эффективной температуры $T_{\text{эф}}$ ($T_{\text{эф}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$, T_0 — соответствует температуре пересечения кривых экстраполяции линейных участков *b* зависимостей $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ для различных E), были равны и близки значению постоянной Пула—Френкеля.

Линейность зависимости $J_{\text{тст}}(L)$, с одной стороны, свидетельствует о том, что измерения $J_{\text{тст}}$ осуществляли в режиме тока насыщения, а с другой — о том, что полевая и температурная зависимости $J_{\text{тст}}(b)$ определяются полевой и температурной зависимостями эффективности темновой генерации носителей тока G , которую можно представить в виде

$$G \propto \exp \left(- \frac{W_{20} - \beta_{\text{п-ф}} E^{1/2}}{k T_{\text{эф}}} \right). \quad (7.7)$$

Результаты экспериментальных исследований, рассмотренные в этом пункте, а также изложенные в гл. 5, посвященной особенностям фотогенерации носителей тока в пленках ПЭПК с СВПЗ, позволяют предложить модель темновой генерации носителей тока.

Генерация носителей тока состоит из двух стадий. На первой стадии генерации в результате теплового возбуждения СВПЗ дырка покидает донорную часть молекулы СВПЗ и переходит на одно из карбазольных ядер энергетической зоны транспорта дырок. Большие времена жизни образованных ЭДП, определяемые наличием потенциального барьера, препятствующего рекомбинации зарядов в ЭДП, триплетного спинового состояния образованных ЭДП, сравнительно большими расстояниями туннелирования дырок в центр рекомбинации, а также возможным захватом термализованного носителя заряда, позволяют накопить концентрацию ЭДП, достаточную для получения зависимости $\lg J_{\text{тст}}(T^{-1})$ (см. рис. 7.11). На второй стадии генерации носителей происходит диссоциация ЭДП с образованием свободных носителей (процесс диссоциации ЭДП в АМП второго типа подробно рассмотрен в гл. 6).

Вероятность диссоциации ЭДП определяется выражением (7.7), где W_{20} имеет физический смысл энергии связи зарядов в ЭДП, находящихся на расстоянии, равном радиусу термализации. Сделанные предположения относительно модели генерации носителей тока дополнительно подтверждаются тем, что для пленок ПЭПК с СВПЗ энергии активации темновой генерации и фотогенерации носителей при измерений методом ТСТ оказались одинаковыми [59].

7.4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК АМП ТРЕТЬЕГО ТИПА

Для установления особенностей электропроводности пленок АМП третьего типа исследовали зависимости $J_{\text{тст}}$ от T , L для различных E в образцах сэндвич-структуры Al-ПВБ-(ПЭПК + 0,5мас. % Р6Ж)-SnO₂. Диапазоны изменения E и L соответственно составляли 10^7 — 10^8 В·м⁻¹

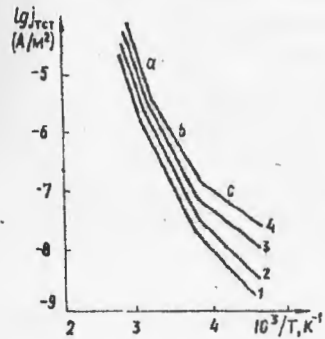


Рис. 7.12

и 2—9 мкм. Методика измерения рассмотрена в п. 7.1. (Результаты этих исследований получены В.В. Решетняком.)

На рис. 7.12 представлены зависимости $J_{\text{тст}}$ от T в координатах $\lg J_{\text{тст}}$ от T^{-1} для различных E (1 — $1 \cdot 10^7$; 2 — $2 \cdot 10^7$; 3 — $3 \cdot 10^7$; 4 — $4 \cdot 10^7$ В·м⁻¹). Эти зависимости содержат три линейных участка a , b , c , два из которых наблюдаются и в образцах Al-ПВБ-ПЭПК-SnO₂. Следовательно, участок b связан с введением в ПЭПК молекул красителя Р6Ж и возникновением новой компоненты электропроводности. Методом термоочистки и вычитанием ионной компоненты удалось выделить компоненту темнового тока, определяемую введением в ПЭПК молекул Р6Ж. Зависимости $\lg J_{\text{тст}}^{\text{д}}$ (T^{-1}) для четырех значений E (1 — $1 \cdot 10^7$; 2 — $2 \cdot 10^7$; 3 — $3 \cdot 10^7$; 4 — $4 \cdot 10^7$ В·м⁻¹) приведены на рис. 7.13. Эти зависимости линейны, что позволяло по тангенсу угла их наклона определить

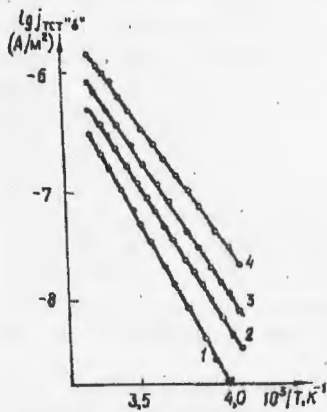


Рис. 7.13

энергию активации W_3 . Зависимость W_3 от $E^{1/2}$ приведена на рис. 7.14 (кривая 1). На этом же рисунке (кривая 2) для $T = 263$ К приведена

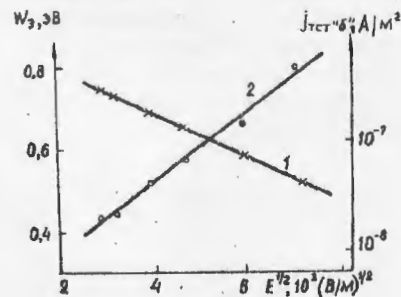


Рис. 7.14

зависимость $\lg J_{\text{тст}}^{\text{д}}$ от $E^{1/2}$. Эти зависимости линейны, а значение W_3 при $E = 0$ составляло 0,81 эВ.

Учитывая тот факт, что для рассматриваемой составляющей темнового тока наблюдается режим тока насыщения в указанном диапазоне E , где $J_{\text{тст}}^{\text{д}}$ линейно зависит от L и определяется выражением (7.5), можно считать, что зависимость $J_{\text{тст}}^{\text{д}}$ от E и T определяется зависимостью от этих параметров эффективности темновой генерации носителей тока. Зависимости G от E и T , как и для пленок АМП первого и второго типов, определяется выражением (7.7).

На основании приведенных результатов экспериментальных исследований можно предложить модель темновой генерации носителей заряда в пленках ПЭПК+Nмас. % Р6Ж. Она заключается в следующем. В исходном состоянии в пленке ПЭПК, содержащей молекулы красителя, имеется равновесная концентрация ЭДП, образованных в результате теплового возбуждения молекул красителя и выхода дырок в энергетическую зону транспорта дырок. Вероятность диссоциации ЭДП определяется выражением (7.7), представляющим собой модифицированное относительно T аналитическое представление модели Пула—Френкеля.

В заключение сделаем такие предположения относительно особенностей электропроводности пленок АМП.

Особенности электропроводности пленок карбазолсодержащей пленкообразующей основы заключаются в следующем:

а) электропроводность пленок ПЭПК и ЭПК+5мас. % БГЭ с блокирующими контактами содержит две компоненты, одна из которых проявляется в диапазонах температур 213—263 К и напряженностей электрического поля $E = 10^7$ — 10^8 В·м⁻¹ и определяется транспортом дырок, образованных в результате термополевой диссоциации ЭДП, генерированных вследствие теплового возбуждения примесных комплексов с переносом заряда, а другая компонента — в диапазоне температур 273—313 К и определяется генерацией и транспортом ионов;

б) дырочная компонента темнового тока в указанном диапазоне E является током насыщения, линейно зависит от эффективности темновой генерации дырок и толщины пленки;

в) ионная компонента темнового тока для одного и того же значения E не зависит от толщины пленки.

Особенности электропроводности пленок АМП первого типа заключаются в следующем:

а) электропроводность пленок ПЭПК с акцептором электронов флуоренового ряда с блокирующими контактами содержит три компоненты, две из которых (дырочная в диапазоне $T = 153$ — 250 К и ионная в диапазоне $T = 295$ — 323 К) наблюдаются в пленках ПЭПК без акцептора;

СКРЫТОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ В ПЛЕНКАХ АМП

б) третья компонента электропроводности проявляется в диапазоне $T = 258—293$ К и определяется транспортом электронов и дырок, образованных в результате термополевой диссоциации ЭДП, генерированных комплексами с переносом заряда между молекулами акцептора и карбазольными ядрами ПЭПК;

в) темновая генерация ЭДП комплексами с переносом заряда происходит в результате их теплового возбуждения в первое возбужденное состояние;

г) третья компонента темнового тока в диапазоне $E = 10^7—10^8$ В·м⁻¹ является током насыщения, линейно зависит от эффективности генерации носителей и толщины пленки.

Особенности электропроводности пленок АМП второго типа заключаются в следующем:

а) электропроводность пленок ПЭПК с СВПЗ (1—5) с блокирующими контактами содержит три компоненты, две из которых (дырочная в диапазоне $T = 153—250$ К и ионная) наблюдаются в пленках ПЭПК без СВПЗ;

б) третья компонента электропроводности проявляется в диапазоне $T = 250—290$ К и определяется транспортом электронов и дырок, образованных в результате термополевой диссоциации ЭДП, генерированных термически возбужденными молекулами СВПЗ;

в) тепловая генерация ЭДП молекулами СВПЗ происходит в результате их теплового возбуждения в первое возбужденное состояние;

г) третья компонента темнового тока в диапазоне $E = 10^7—10^8$ В·м⁻¹ является током насыщения, линейно зависит от эффективности темновой генерации носителей и толщины пленки.

Особенности электропроводности пленок АМП третьего типа заключаются в следующем:

а) электропроводность пленок ПЭПК с Р6Ж с блокирующими контактами содержит три компоненты, две из которых (дырочная в диапазоне $T = 153—250$ К и ионная) наблюдаются в пленках ПЭПК без Р6Ж;

б) третья компонента электропроводности проявляется в диапазоне $T = 260—290$ К и определяется транспортом электронов и дырок, образованных в результате термополевой диссоциации ЭДП, генерированных при тепловом возбуждении молекул Р6Ж;

г) третья компонента темнового тока в диапазоне $E = 10^7—10^8$ В·м⁻¹ является током насыщения, линейно зависит от эффективности темновой генерации носителей тока и толщины пленки.

В этой главе рассмотрим процессы, протекающие в пленках АМП со свободной поверхностью, нанесенных на покрытые прозрачным подслоем SnO₂ стеклянные подложки, во время их зарядки положительными ионами в коронном разряде и последующего экспонирования светом в области поглощения центров фотогенерации АМП. Введем модели пленки АМП, заряженной в коронном разряде, и скрытого изображения.

8.1. КИНЕТИКА ЗАРЯДНЫХ ТОКОВ ПЛЕНКИ АМП В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

Скорость образования и свойства сил скрытого изображения, возникающего при действии света на заряженную в коронном разряде пленку АМП, определяются исходным (перед действием света) распределением заряда по поверхности и объему пленки. Поэтому исследование электрофизических свойств пленок АМП при их зарядке в коронном разряде и определение физической модели заряженной пленки являются важнейшей и самостоятельной задачей при разработке последовательного фотопластического способа регистрации оптических голограмм.

Приведенные выше результаты исследований можно использовать в качестве основы для построения физической модели заряженной пленки АМП. Дополнительно к этому остановимся на особенностях кинетики тока и вольт-амперных характеристик пленок АМП со свободной поверхностью и с нанесенными слоями ПВС и Se в управляемом при помощи сетки коронном разряде с целью уточнения механизма генерации носителей тока и механизма электропроводности. Кроме того, исследуем особенности накопления объемного заряда и его распределения по толщине пленки. Необходимость проведения таких исследований была стимулирована тем, что вносимый в пленку ПВК заряд при зарядке всегда был больше заряда, освобождаемого при ее разрядке.

8.1.1. Кинетика зарядных токов пленки АМП в коронаторе с сеткой

Рассмотрим особенности кинетики зарядных токов пленок АМП в коронном разряде на основе результатов исследований зарядки пленок ПВК в коронаторе с сеткой [66] — устройстве, предложенном в [10] для измерения емкости электрофотографических слоев. Электрическая схема устройства приведена на рис. 8.1, а (1 — источник высокого напряжения; 2 — стабилизатор напряжения постоянного тока; 3 — регистрирующее устройство; 4 — коронирующий электрод; 5 — экран; 6 — управляющая сетка; 7 — образец).

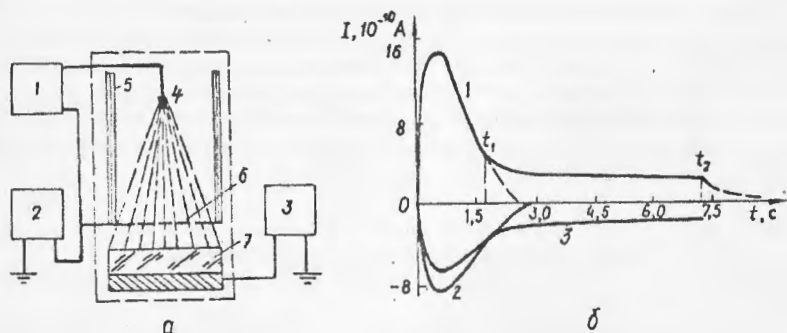


Рис. 8.1

Потенциал поверхности пленок при их зарядке в устройстве согласно [10] определяли по формуле

$$V = V_c - V_b - V_{зэл} \quad (8.1)$$

при известных потенциалах сетки V_c , падения напряжения на воздушном промежутке V_b между сеткой и поверхностью образца и потенциале запирающего $V_{зэл}$. Потенциал запирающего в устройстве [66] составлял 5 В. Падение напряжения на воздушном промежутке оценивали по ВАХ устройства при известном токе утечки через пленку.

На рис. 8.1, б приведены осциллограммы тока зарядки (кривая 1) пленки ПВК толщиной 3,5 мкм и токов разрядки для двух моментов времени зарядки t_1 (кривая 3) и t_2 (кривая 2). Анализ кинетики токов зарядки и разрядки позволил разделить каждый из указанных процессов на два с различными постоянными времени. Малым постоянным времени соответствовали процессы зарядки и разрядки поверхности образца, большим — процессы поляризации и накопления объемного заряда при зарядке и процессы экранирования поля, обусловленного поляризацией и объемными зарядами, при разрядке. Это позволило определить не только величину накопленного заряда интегрированием токов зарядки, но и разделить накопленный заряд на поверхностный и

объемный, сравнивая площади под кривыми токов зарядки и разрядки с учетом сквозного тока утечки.

На рис. 8.2 приведены зависимости зарядного тока от времени приложения напряжения к пленке ПВК со свободной поверхностью тол-

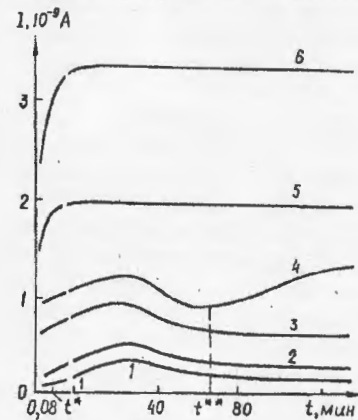


Рис. 8.2

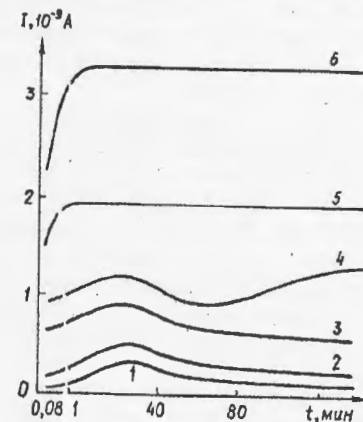


Рис. 8.3

щиной 3,5 мкм при осаждении положительных ионов (потенциал коронного электрода 6 кВ) с момента окончания зарядки поверхности образца для шести напряжений на сетке V_c (1 — 155; 2 — 205; 3 — 255; 4 — 300; 5 — 355; 6 — 400 В) при $T = 300$ К.

Представленные зависимости получены последовательно на одном образце после установления для предыдущего напряжения стационарного значения тока. Аналогичные зависимости были получены и на пленках ПВК, поверхность которых была покрыта или тонким слоем Se (см. рис. 8.3) толщиной порядка 1000 Å или тонким слоем ПВС толщиной порядка 1000 Å. Отметим, что в пленках ПВК, покрытых ПВС, значения токов после зарядки геометрической емкости пленки при одинаковых напряжениях на сетке были на 2-3 порядка меньше, чем в пленках ПВК со свободной поверхностью. После прекращения зарядки поверхности таких пленок не наблюдалось заметной релаксации потенциала поверхности в течение длительного времени. Это подтверждало высказанное в [65] предположение о поверхностной генерации носителей тока в пленках ПВК со свободной поверхностью. Значения токов для всех исследованных напряжений позволяли пренебречь падением напряжения на воздушном промежутке и считать, что измерение тока происходит при постоянном потенциале поверхности, отличающемся от потенциала сетки на величину потенциала запирающего.

Приведенные на рис. 8.2 зависимости позволяют отметить следующие особенности кинетики тока.

Обратимся к кривой 1 на рис. 8.2. После зарядки поверхности пленки ток через нее падает до момента t' , после чего начинает расти, проходит через максимум и снова падает, стремясь к стационарному току утечки. Максимум на графике кинетики тока наблюдается и для следующих трех напряжений (кривые 2—4), однако для напряжения 300 В после характерного изменения тока с максимумом снова наблюдается рост тока с момента t'' , после чего со временем ток переходит в стадию насыщения.

Для более высоких напряжений рост тока наблюдается сразу после дозарядки образца (кривые 5, 6). Сравнивая для одинаковых напряжений V_c зависимости, представленные на рис. 8.2, с графиками кинетики тока на рис. 8.3 (1 — 155; 2 — 205; 3 — 255; 4 — 300; 5 — 355; 6 — 400 В при $T = 300$ К), замечаем, что они в общем идентичны. Это означает, что при непрерывной подзарядке положительными ионами свободной поверхности пленок ПВК и поверхности, покрытой Se, для одинаковых напряжений обеспечивается одинаковый уровень инжекции носителей в пленку ПВК. Эти особенности кинетики тока, а также то обстоятельство, что уровень токов в пленке ПВК, покрытой ПВС, на два порядка ниже, чем в пленке ПВК со свободной поверхностью, позволяют сделать вывод о том, что вкладками в анализируемый ток ионной составляющей тока и составляющей тока, обусловленной ионизацией примесных КПЗ (см. 7.1), можно пренебречь.

8.1.2. Термостимулированный разряд заряженных в коронном разряде пленок АМП

Для объяснения некоторых особенностей кинетики зарядного тока исследовались токи термостимулированной разрядки пленок ПВК, заряженных в коронном разряде в системе с блокирующим электродом (расстояние между поверхностью образца и металлическим электродом составляло 0,1 мм) в вакууме 10^{-5} мм рт. ст.

На рис. 8.4, а приведены токи ТСП пленки ПВК, толщиной 3,5 мкм, заряженной в коронном разряде при осаждении положительного заряда для нескольких потенциалов поверхности (1 — 8; 2 — 28; 3 — 54; 4 — 171; 5 — 370 В, скорость нарастания температуры 0,05 К/с). Исходная модель заряженной пленки ПВК перед измерением токов ТСП представлена на рис. 8.4, в. Зависимости, представленные на рис. 8.4, а позволяют выделить следующие характерные особенности. При небольших потенциалах в области температур 120—140 °С наблюдается максимум (кривые 1—3), который сглаживается при увеличении потенциала поверхности пленки. Для всех потенциалов поверхности пленки наблюдается максимум тока при температуре 168 °С. Для больших значений потенциалов наблюдается отрицательный максимум при температуре 42 °С.

Для идентификации максимума при $T = 42$ °С исследовались токи термостимулированной деполяризации пленки ПВК, заполяризован-

ной в вакууме, с блокирующим электродом при комнатной температуре. При нагреве заполяризованного образца был обнаружен единствен-

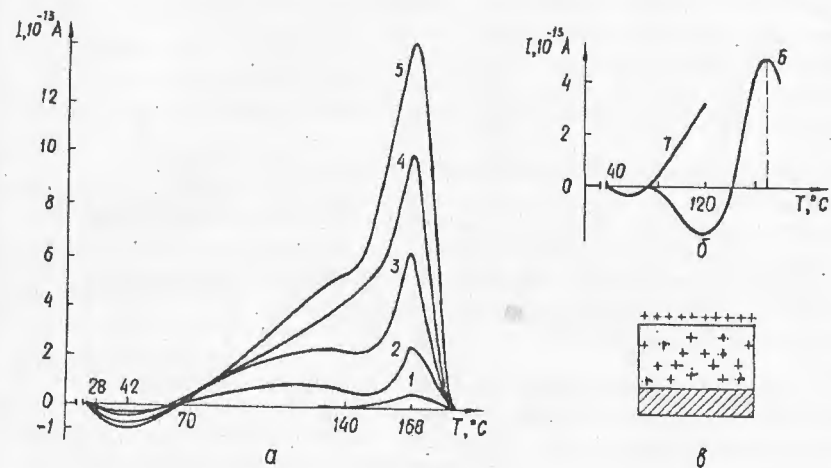


Рис. 8.4

ный максимум в спектре ТСД при $T = 42$ °С, причем направление тока деполяризации было противоположным току поляризации. Кроме того, исследовались токи ТСП пленок ПВК, заряженных в управляемом коронном разряде 150 В, но выдержанных под напряжением различное время.

Было установлено, что максимум тока ТСП при $T = 42$ °С появляется в том случае, если образец выдержан под напряжением в течение времени, соответствующего появлению максимума на графике кинетики тока (см. рис. 8.2, кривая 1). Это, с одной стороны, свидетельствует о том, что максимум ТСД и ТСП при $T = 42$ °С обусловлен деполяризацией пленки при нагреве, а с другой — говорит о том, что максимум на графике кинетики тока связан с поляризацией пленки при комнатной температуре.

Для идентификации максимума тока ТСП в области температур 120—140 °С была произведена частичная термоочистка образца, заряженного в коронном разряде. Такой образец нагревался до $T = 125$ °С (кривая 7 на рис. 8.4, б), после чего образец охлаждался до комнатной температуры и на нем снова измеряли токи ТСП. Результат этих измерений приведен на рис. 8.4, б (кривая 6).

В диапазоне температур 80—140 °С ток изменил полярность и наблюдался отрицательный максимум при температуре $T = 120$ °С, что связано с деполяризацией образца. Это позволяло считать, что максимум тока ТСП в диапазоне температур 120—140 °С (рис. 8.4, а, кривые 2, 3) обусловлен высокотемпературной дипольной поляризацией образца в поле поверхностного заряда.

Попытаемся с помощью ТСР объяснить другие особенности кинетики тока. На рис. 8.5, а приведены токи ТСД пленок ПВК, подготов-

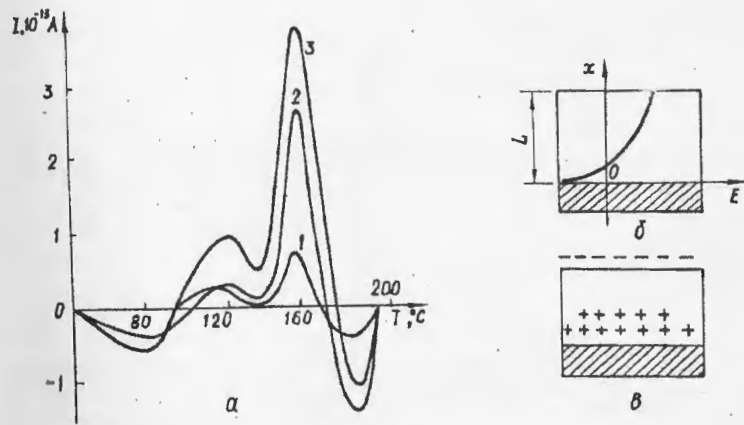


Рис. 8.5

ленных следующим образом. Пленки ПВК толщиной 3,5 мкм заряжались в управляемом коронном разряде до одного и того же значения потенциала поверхности, но выдерживались под напряжением различное время. После этого образцы помещали в электролит для нейтрализации поверхностного заряда и выравнивания потенциалов поверхности образца и проводящего подслоя SnO_2 . Разряженный образец промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и помещали в установку для измерения токов ТСД. Как следует из рис. 8.5, а (при напряжении на управляющей сетке 350 В время зарядки составляло: 5 с — кривая 1; 5 мин — кривая 2; 15 мин — кривая 3) разряженный в электролите образец при нагреве дает отклик тока ТСД, который тем интенсивнее, чем больше время выдержки образца под напряжением. Наличие отклика говорит о том, что при зарядке пленки ПВК в коронном разряде в ней накапливается объемный заряд.

Характер тока ТСД такой же, как и тока ТСР в случае образца с заряженной поверхностью (рис. 8.4, а), за исключением того, что вблизи 190 °С появляется отрицательный максимум.

В связи с этим представляется возможным следующим образом интерпретировать зависимости, представленные на рис. 8.4, а. При зарядке пленки ПВК дырки инжектируются с поверхности и накапливаются в объеме. При окунании образца в электролит происходит нейтрализация поверхностного заряда и осаждаются отрицательный поверхностный заряд, экранирующий объемный (см. рис. 8.5, в). Так как характер тока ТСД соответствует релаксации поверхностного положи-

тельного заряда, то это позволяет считать согласно [83], что точка нулевого поля у образца после окунания в электролит и центр тяжести объемного заряда находятся ближе к приемному электроду (см. рис. 8.5, б, где показано предполагаемое распределение напряженности электрического поля вдоль толщины образца перед измерением токов ТСД). Поэтому характер тока ТСД обусловлен изменением объемного заряда, его смещением к приемному электроду и последующей нейтрализацией.

Отрицательный максимум при температуре 190 °С связан с релаксацией отрицательного заряда экранирования, обусловленной движением дырок в направлении поверхности пленки. Эти исследования позволяют предположить, что характер кинетики тока (спад после максимума, обусловленного поляризацией образца, при небольших напряжениях и рост при больших напряжениях (см. рис. 8.2)) определяется накоплением объемного заряда и его локализацией в районе приемного электрода.

Особенности кинетики зарядного тока, обусловленные накоплением объемного заряда, отмечались другими авторами при исследовании кинетики тока в сэндвич-структурах металл—диэлектрик—металл. Так, в [9, 13] было показано, что характер кинетики тока зависит от напряжения. При достаточно малых напряжениях ток уменьшался со временем. При увеличении напряжения после спада тока появляется возрастающая ветвь временной зависимости тока. При достижении больших напряжений ток растет с начала зарядки геометрической емкости пленки до некоторого значения, соответствующего току насыщения. В работах [12—16] было показано, что изменения тока со временем обусловлены накоплением объемного заряда в приэлектродной области толщиной порядка 10^{-5} см. Этот заряд, с одной стороны, приводит к появлению обратной ЭДС, уменьшающей величину тока, а с другой — к понижению барьера на контакте и увеличению сквозного тока при больших напряжениях.

Для аналитического описания наблюдаемых закономерностей кинетики тока в [63] был предложен «эстафетный» механизм переноса заряда, который экспериментально был проверен в [64]. Согласно [64] инжектированный в пленку заряд переносится по локализованным состояниям и накапливается в районе приемного контакта, где имеется барьер, затрудняющий перетекание на контакт носителей тока.

Инжекционный механизм генерации основных носителей тока в пленках ПВК со свободной поверхностью, заряженных положительными ионами в коронном разряде, накопление инжектированного заряда в районе приемного контакта, наличие барьера для выхода дырок из ПВК на электрод SnO_2 [86] не противоречили условиям, при которых применим «эстафетный» механизм переноса заряда. В связи с этим в [66] исследовалась возможность применения аналитических представлений «эстафетного» механизма переноса заряда для определения модели заряженной пленки ПВК.

Представляя величины напряжений на контакте V_k , основной части образца $V_{обр}$ и на всем образце V в виде выражений

$$V_{обр} = V - V_k; \quad (8.2)$$

$$V_k = \frac{Q_1}{C_k} = \int_0^t \frac{I - I_y}{C_k} dt \quad (8.3)$$

и используя уравнение для тока

$$I = qn\mu S \frac{V_{обр}}{L}, \quad (8.4)$$

в [63] авторы получили уравнение, связывающее объемный заряд Q_1 и общий ток I (в пренебрежении током утечки I_y)

$$Q_1 = VC_k - \left(\frac{C_k L^3 I}{d_k \mu} \right)^{1/2}. \quad (8.5)$$

Его следует рассматривать как аналитическое представление «эстафетного» механизма переноса заряда. В (8.2)—(8.5) $C_k = \epsilon S / d_k$ — емкость контакта, d_k — толщина контакта, L — толщина пленки, S — площадь поверхности пленки. Кроме того, в [63] было показано, что показатель степени зависимости $Q_1(t)$ должен уменьшаться во времени до нуля, ВАХ в области слабого возрастания тока при увеличении времени приложения напряжения должны смещаться в сторону меньших токов, а в области сильного возрастания тока — в сторону меньших напряжений.

Предсказанные в [63] закономерности наблюдались и в пленках ПВК. Так, в [66] было показано (см. рис. 8.6), что показатель степени зависимости $Q_1(t)$ стремится к нулю (кривые 1—3), зависимости $Q_1(I^{1/2})$ линейны (кривые 4—6). На рис. 8.6 кривые 1,4 построены для напряжения на управляющей сетке 50 В, 2,5 — для 100 В и 3,6 — для 150 В (толщина пленки ПВК 4,5 мкм, площадь заряженной поверхности образца 6,17 см²). На ВАХ в зависимости от времени приложения напряжения наблюдался гистерезис (см.

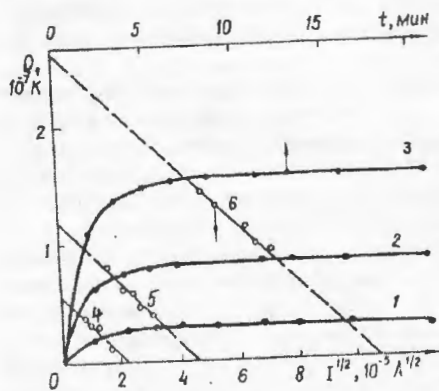


Рис. 8.6

рис. 8.7, где кривая 1 соответствует времени зарядки 1 мин; 2 — 3 мин; 3 — 5 мин; 4 — 10 мин; 5 — 20 мин).

Используя выражение (8.5) и экспериментальные зависимости $Q_1(I^{1/2})$ (см. рис. 8.6), авторы [66] получили расчетную зависимость

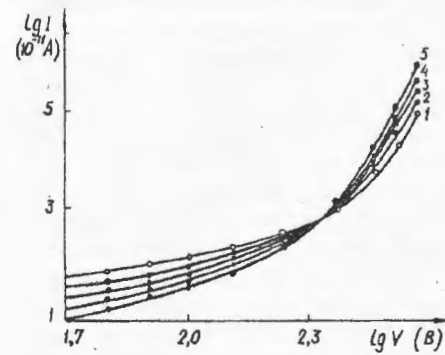


Рис. 8.7

$d_k(V)$, которая приведена на рис. 8.8 (кривая 1). Зависи-

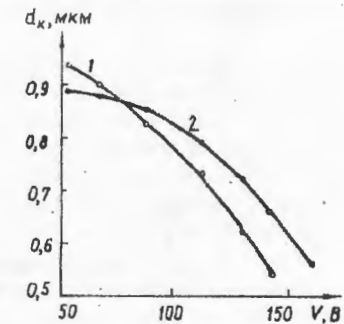


Рис. 8.8

мость $d_k(V)$ также устанавливали экспериментально. Для этой цели определяли емкость контакта как отношение накопленного объемного заряда Q_1 к напряжению V_k , которое вычисляли по значению остаточного потенциала поверхности пленки после разрядки геометрической емкости пленки. Экспериментально полученная зависимость $d_k(V)$ приведена на рис. 8.8 (кривая 2). Как следует из рисунка, расчетная и экспериментальная зависимости $d_k(V)$ коррелируют. Это позволило, используя результаты экспериментальных исследований и представления «эстафетного» механизма переноса заряда, определить $V_{обр}$, напряженность электрического поля в основной части образца и ввести модель пленки АМП на основе карбазолсодержащих полимеров, заряженной в коронном разряде.

8.1.3. Модель пленки АМП, заряженной в коронном разряде

Приведенные выше результаты экспериментальных исследований позволяют сформулировать модель заряженных в коронном разряде пленок АМП (на примере заряженных пленок ПВК) для каждого момента времени зарядки в управляемом коронном разряде. Операция зарядки рассматриваемых пленок может быть представлена в виде трех процессов: зарядки поверхности пленки, поляризации пленки и накопления инжектированного объемного заряда, которые можно условно разделить во времени.

Для иллюстрации модели заряженной пленки для различных моментов времени зарядки рассмотрим полную кинетику тока в пленке

Представляя величины напряжений на контакте V_k , основной части образца $V_{обр}$ и на всем образце V в виде выражений

$$V_{обр} = V - V_k; \quad (8.2)$$

$$V_k = \frac{Q_1}{C_k} = \int_0^t \frac{I - I_y}{C_k} dt \quad (8.3)$$

и используя уравнение для тока

$$I = qn\mu S \frac{V_{обр}}{L}, \quad (8.4)$$

в [63] авторы получили уравнение, связывающее объемный заряд Q_1 и общий ток I (в пренебрежении током утечки I_y)

$$Q_1 = VC_k - \left(\frac{C_k L^3 I}{d\mu} \right)^{1/2}. \quad (8.5)$$

Его следует рассматривать как аналитическое представление «эстафетного» механизма переноса заряда. В (8.2)—(8.5) $C_k = \epsilon S / d_k$ — емкость контакта, d_k — толщина контакта, L — толщина пленки, S — площадь поверхности пленки. Кроме того, в [63] было показано, что показатель степени зависимости $Q_1(t)$ должен уменьшаться во времени до нуля, ВАХ в области слабого возрастания тока при увеличении времени приложения напряжения должны смещаться в сторону меньших токов, а в области сильного возрастания тока — в сторону меньших напряжений.

Предсказанные в [63] закономерности наблюдались и в пленках ПВК. Так, в [66] было показано (см. рис. 8.6), что показатель степени зависимости $Q_1(t)$ стремится к нулю (кривые 1—3), зависимости $Q_1(I^{1/2})$ линейны (кривые 4—6). На рис. 8.6 кривые 1, 4 построены для напряжения на управляющей сетке 50 В, 2, 5 — для 100 В и 3, 6 — для 150 В (толщина пленки ПВК 4,5 мкм, площадь заряженной поверхности образца 6,17 см²). На ВАХ в зависимости от времени приложения напряжения наблюдался гистерезис (см.

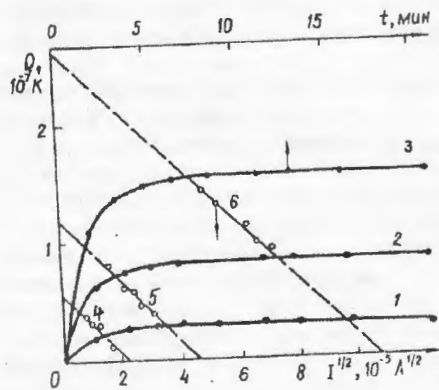


Рис. 8.6

рис. 8.7, где кривая 1 соответствует времени зарядки 1 мин; 2 — 3 мин; 3 — 5 мин; 4 — 10 мин; 5 — 20 мин).

Используя выражение (8.5) и экспериментальные зависимости $Q_1(I^{1/2})$ (см. рис. 8.6), авторы [66] получили расчетную зависимость

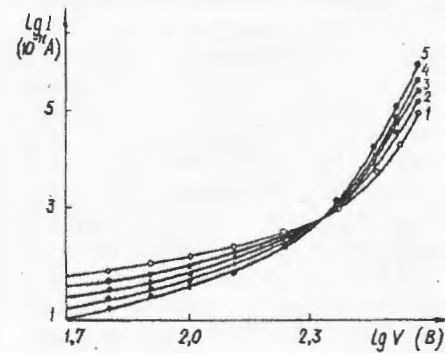


Рис. 8.7

$d_k(V)$, которая приведена на рис. 8.8 (кривая 1). Зависи-

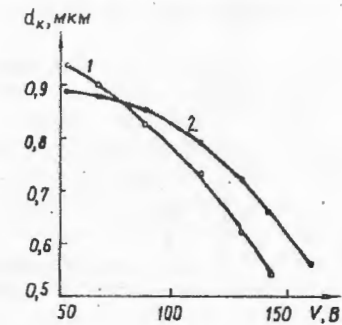


Рис. 8.8

мость $d_k(V)$ также устанавливали экспериментально. Для этой цели определяли емкость контакта как отношение накопленного объемного заряда Q_1 к напряжению V_k , которое вычисляли по значению остаточного потенциала поверхности пленки после разрядки геометрической емкости пленки. Экспериментально полученная зависимость $d_k(V)$ приведена на рис. 8.8 (кривая 2). Как следует из рисунка, расчетная и экспериментальная зависимости $d_k(V)$ коррелируют. Это позволило, используя результаты экспериментальных исследований и представления «эстафетного» механизма переноса заряда, определить $V_{обр}$, напряженность электрического поля в основной части образца и ввести модель пленки АМП на основе карбазолсодержащих полимеров, заряженной в коронном разряде.

8.1.3. Модель пленки АМП, заряженной в коронном разряде

Приведенные выше результаты экспериментальных исследований позволяют сформулировать модель заряженных в коронном разряде пленок АМП (на примере заряженных пленок ПВК) для каждого момента времени зарядки в управляемом коронном разряде. Операция зарядки рассматриваемых пленок может быть представлена в виде трех процессов: зарядки поверхности пленки, поляризации пленки и накопления инжектированного объемного заряда, которые можно условно разделить во времени.

Для иллюстрации модели заряженной пленки для различных моментов времени зарядки рассмотрим полную кинетику тока в пленке

ПВК, пластифицированном стабилизированной канифолью, толщиной 3,5 мкм при потенциале на управляющей сетке +300 В от момента включения коронного разряда до времени, соответствующего току насыщения (см. рис. 8.9, а). Время t_1 соответствует окончанию процесса

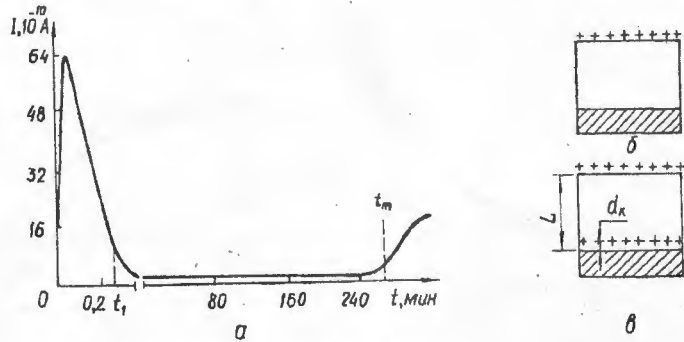


Рис. 8.9

зарядки геометрической емкости пленки (модель заряженной пленки для $t \leq t_1$ представлена на рис. 8.9, б). Если оборвать процесс зарядки в любой момент времени $t < t_1$, то находящиеся под кривыми токов зарядки и разрядки площади оказываются равными с точностью не ниже 10% (точность определялась регистрирующим устройством). Для таких времен зарядки на предварительно разряженных образцах в электролите не наблюдается отклик тока ТСД. Зависимость величины накопленного заряда (Q) от потенциала поверхности пленки, измеренного методом электростатической индукции с вибрирующим зондом (точность измерения потенциала составляла ± 2 В), была линейна (см. рис. 8.10, кривая 1).

Тангенс угла наклона графика зависимости $Q(V)$ с точностью эксперимента был равен геометрической емкости пленки. Следовательно, для времен зарядки $t < t_1$ процесс зарядки сводится к осаждению заряда на поверхность пленки и к зарядке геометрической емкости. В этом случае заряженная пленка может моделироваться двойным заряженным слоем с зарядом экранирования, расположенном в проводящем подслое образца (см. рис. 8.9, в, где представлена модель заряженной пленки для $t > t_1$). Для

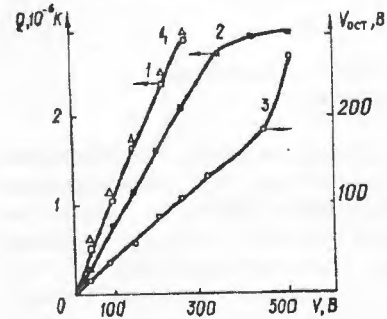


Рис. 8.10

таких условий зарядки потенциал поверхности составляет

$$V = 4\pi\sigma_0 L / \epsilon. \quad (8.6)$$

Отсюда можно определить другие параметры заряженной пленки: поверхностную плотность заряда и напряженность электрического поля. Для времени зарядки t_1 реализуется максимальное значение напряженности электрического поля при однородном его распределении по толщине образца.

Следует отметить, что линейность зависимости величины заряда, полученной по токам разрядки, от потенциала поверхности не всегда является достаточным критерием того, чтобы считать накопленный заряд поверхностным, а измеренное значение потенциала поверхности можно было бы использовать для определения других параметров заряженной пленки. В качестве примера рассмотрим зависимости, приведенные на рис. 8.10 (кривая 2 — зависимость величины заряда, измеренного по токам разрядки, от потенциала поверхности). При построении кривой 2 зарядка поверхности пленки осуществлялась в электрическом поле плоского конденсатора, где в качестве верхней пластины использовали тритиевый ионизатор. Время зарядки для каждого напряжения зарядки составляло 60 с. Разрядку поверхности пленок осуществляли в устройстве, содержащем коронатор с сеткой (рис. 8.1, а), в течение 2 с, что соответствовало времени разрядки геометрической емкости пленки. На кривой 3 приведена зависимость остаточного потенциала поверхности пленки, полученного после разрядки поверхности пленки, от исходного потенциала поверхности. На рис. 8.10 зависимость 2 линейна, но тангенс угла ее наклона меньше тангенса угла наклона графика 1. Это связано с тем, что измеренный до разрядки поверхности потенциал определяется объемным и поверхностным зарядами. Если использовать зависимости 2 и 3 на рис. 8.10 и построить зависимость поверхностного заряда от разности исходного и остаточного потенциалов поверхности, то эта зависимость (кривая 4 на рис. 8.10) совпадает с зависимостью 1 на рис. 8.10.

Для времен зарядки $t > t_1$ наблюдается процесс поляризации пленки (кроме возможной ориентационной, поляризации имеется в виду ионизация примесных КПЗ) и накопление инжектированного объемного заряда. Этот процесс завершается к моменту времени t_m (см. рис. 8.9).

Накопление объемного заряда в пленке при постоянном потенциале сетки приводит к тому, что уменьшается поверхностная плотность заряда и ее вклад в величину потенциала поверхности. Используя представление модели «эстафетного» механизма переноса заряда о том, что накопление объемного заряда эквивалентно зарядке емкости контакта с поверхностной плотностью σ''_0 , потенциал поверхности можно представить в виде

$$V = \frac{4\pi\sigma'_0 L}{\epsilon_1} + \frac{4\pi\sigma''_0 d_k}{\epsilon_1}. \quad (8.7)$$

Из (8.7) следует, что накопление объемного заряда приводит к уменьшению падения напряжения на основной части образца и уменьшению в этой его части напряженности электрического поля (см. рис. 8.5, б). Для таких условий зарядки по полученному значению потенциала поверхности нельзя рассчитать напряженность электрического поля и поверхностную плотность заряда. Для определения величин σ'_0 и E необходимо в каждом конкретном случае получать зависимость $Q(t^{1/2})$ для определения d_k и величину накопленного объемного заряда. Уменьшение напряженности электрического поля в основной части образца вследствие накопления инжектированного заряда приводит к уменьшению эффективности фотогенерации носителей тока, а следовательно, и к уменьшению светочувствительности пленки при ее использовании в качестве голографической среды.

8.1.4. Некоторые особенности пленки АМП, заряженной в неуправляемом коронном разряде

Используемые на практике зарядные устройства для реализации фотопластического способа регистрации голограмм, как правило, не содержат сетки. При зарядке пленок в таких устройствах потенциал поверхности не ограничивается потенциалом сетки и определяется временем зарядки. Рассмотрим зависимость потенциала поверхности пленки ПВК от времени ее зарядки в коронном разряде (потенциал коронирующего электрода 6 кВ, толщина пленки ПВК 3 мкм), приведенную на рис. 8.11 (кривая 1).

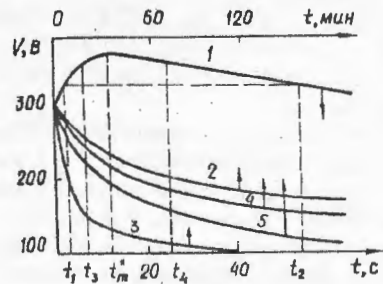


Рис. 8.11

Исследования заряженных пленок в устройстве, приведенном на рис. 8.1, а, а также токов ТСД, показали, что до времени зарядки t_3 (см. рис. 8.11) величина объемного заряда незначительна. За отрезок времени $t_3 - t_4$ при почти постоянном потенциале поверхности происходит интенсивное накопление инжектированного объемного заряда. Максимальному значению потенциала в момент времени t_m соответствует появление возрастающей ветви на графике кинетики тока (при помещении образца, заряженного до V_{\max} , в устройство, содержащее коронатор с сеткой, и при подаче на сетку потенциала $V_{\max} + V_{\text{зап}}$ на кривой кинетики тока сразу наблюдается рост тока). Это соответствует тому, что электрическое поле ин-

жектированного и накопленного вблизи приемного контакта объемного заряда компенсировало потенциальный барьер, препятствующий выходу инжектированного заряда на приемный контакт, и через пленку проходил сквозной ток инжектированного заряда.

Увеличение тока через пленку приводит к уменьшению потенциала зарядки при $t > t_m$ и к увеличению скорости релаксации потенциала поверхности. Последнее иллюстрируется кривыми 2 и 3 на рис. 8.11, которые отражают зависимости потенциала поверхности от времени после зарядки соответственно для двух времен зарядки t_1 и t_2 . Увеличение скорости спада потенциала после длительной зарядки представляет собой своего рода память, которая медленно релаксирует во времени. В качестве примера на рис. 8.11 приведены зависимости потенциала от времени после зарядки для короткого времени зарядки (кривые 4, 5) полученные на образце, который был подвергнут длительной зарядке в течение времени t_2 и затем разряжен в электролите. Кривые 4 и 5 получены соответственно через сутки и трое суток после длительной зарядки. Как следует из рис. 8.11, скорость спада потенциала после выдержки в темноте хотя и уменьшается (кривые 4, 5) по сравнению со скоростью спада потенциала, измеренной сразу после длительной зарядки (кривая 3), но даже через трое суток не достигает исходной скорости спада потенциала после короткой зарядки (кривая 2).

Максимальное значение потенциала поверхности в неуправляемом коронном разряде определяется соотношением между током зарядки и сквозным током утечки через пленку, который, в свою очередь, определяется накоплением объемного заряда, понижением барьера на контакте и величиной электропроводности пленки в целом.

Как уже указывалось выше, для времен зарядки $t < t_3$ величина накопленного объемного заряда незначительна и заряженная пленка может моделироваться двойным заряженным слоем с зарядом экранирования, расположенным в металлизированном подслое (см. рис. 8.9, в). Для времени зарядки $t = t_3$ зависимость потенциала поверхности от толщины пленки линейна в диапазоне толщин 0,2—5 мкм (см. рис. 8.12), что подтверждает применимость модели двойного заряженного слоя толщиной L для описания пленок ПВК, заряженных в коронном разряде.

Для времен зарядки $t > t_3$ величина накопленного объемного заряда становится значительной, что приводит к изменению электрофизических свойств заряженной пленки так же, как и при больших временах зарядки в управляемом с помощью сетки коронном разряде. Кроме того,

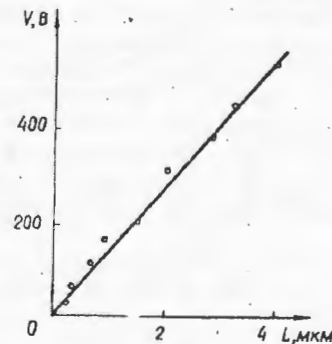


Рис. 8.12

накопление инжектированного объемного заряда приводит к еще одному нежелательному явлению.

После зарядки пленки при регистрации голограммы происходит модуляция не только поверхностного заряда, но и объемного. Последнее, с одной стороны, вызывает появление объемных сил, зависящих от толщины пленки и пространственной частоты голограммы, ухудшающих информационные свойства пленок АМП и являющихся одной из причин «паразитной памяти» пленок [6], проявляющейся в том, что после проявления скрытого изображения и стирания его оно может быть проявлено вновь, если после повторной зарядки пленки ее вновь нагреть до температуры проявления. С другой стороны, модуляция объемного заряда приводит к уменьшению амплитуды переменной составляющей поверхностной силы, вносящей основной вклад в деформирование пленки АМП при проявлении скрытого изображения.

Увеличение скорости зарядки в коронном разряде, когда постоянная времени зарядки геометрической емкости пленки становится значительно меньше времени накопления объемного заряда, позволяет в значительной степени сгладить указанные выше отрицательные явления, связанные с накоплением инжектированного объемного заряда.

Для оптимизации процесса зарядки, при котором достигаются предельные значения E и заряженная пленка может быть сведена к двойному заряженному слою с эффективной толщиной, равной толщине пленки, необходимо введение обратной связи [5], ограничивающей время зарядки, как только вклад зарядного тока в зарядку геометрической емкости пленки становится меньше наперед заданной величины. Это вытекает из анализа результатов, приведенных на рис. 8.13 для

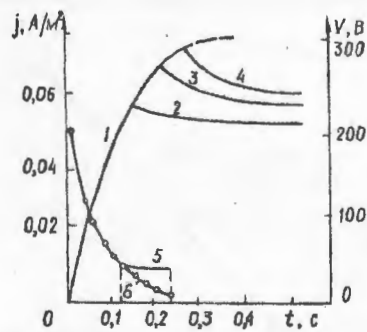


Рис. 8.13

расчетная зависимость $d\sigma/dt = C(dV/dt)$ при условии, что изменения потенциала поверхности связаны с изменением только поверхностного заряда.

При достижении в пленке напряженности электрического поля $E = 1,3 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ скорость ее зарядки резко снижается. Это обусловлено накоплением объемного заряда и ростом тока утечки.

Таким образом, для оптимальной зарядки пленки в коронном разряде, то есть создания в ней максимально возможного значения E при соответствии ее модели двойного заряженного слоя с эффективной толщиной, равной L , необходимо определить величину модуля скорости изменения полного тока зарядки (рис. 8.13, кривая 5) и отключить высоковольтный источник при уменьшении указанной величины ниже наперед заданного значения, соответствующего окончанию зарядки геометрической емкости пленки.

8.2. МОДЕЛЬ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПЛЕНКЕ АМП

Введем модель скрытого изображения на основе анализа результатов экспериментальных исследований взаимодействия света с заряженными в коронном разряде пленками АМП первого типа, нанесенными на стеклянные подложки, покрытые SnO_2 . В качестве АМП были использованы пленки ПВК+(1—5)мас. % ТНФ, ПВК+(1—5)мас. % ТНФ+13мас. % СК, 9ВК:9ПК+(1—5)мас. % ТНФ, где СК — стабилизированная канифоль, 9ВК:9ПК — сополимер 9-винилкарбазола и 9-пропенилкарбазола.

8.2.1. Изменение электрофизических свойств заряженных пленок АМП под воздействием света

Под воздействием света ($\lambda = 0,63 \text{ мкм}$) заряженные в коронном разряде пленки АМП первого типа изменяли свои электрофизические свойства. Это проявлялось в том, что при повторном цикле «зарядка в коронном разряде — освещение» для случая отрицательного поверхностного заряда уменьшались максимальное значение потенциала поверхности (V_{max}) при зарядке и скорость релаксации потенциала поверхности под воздействием света, а скорость релаксации потенциала поверхности в темноте увеличивалась. При зарядке поверхности пленки положительным зарядом увеличивалась скорость релаксации потенциала поверхности в темноте.

На рис. 8.14, а приведены зависимости V_{max} (кривая 1) и экспозиции It (кривая 2), соответствующие уменьшению V_{max} на 20 % от количества циклов n «зарядка—освещение» для пленки ПВК + 4мас. % ТНФ + 13мас. % СК. Модель процесса изменения свойств отрицательно заряженной пленки под воздействием монохроматического света представлена на рис. 8.14, б. На рис. 8.15 приведены зависимости скорости релаксации потенциала поверхности в темноте на начальном участке релаксации через 5 с после окончания процесса зарядки для пленки

ПВК + 4мас. % ТНФ + 13мас. % СК от экспозиции предварительного облучения заряженного образца светом для случая положительно заря-

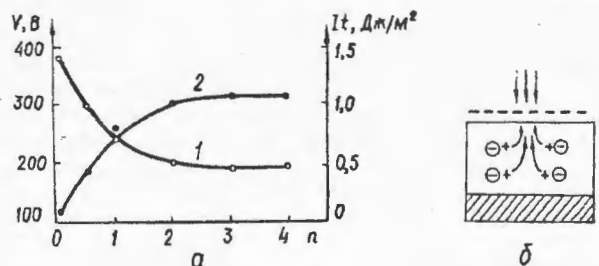


Рис. 8.14

женной поверхности (кривая 1) и отрицательно заряженной поверхности (кривая 2). Цифрами на кривых 1 и 2 указано процентное изменение исходного потенциала в результате действия света перед повторной зарядкой и измерением скорости релаксации потенциала поверхности в темноте.

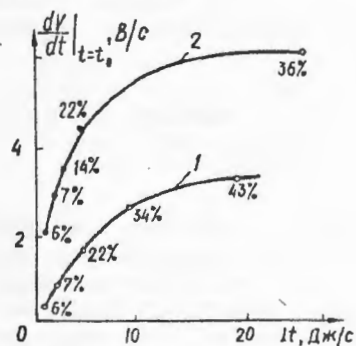


Рис. 8.15

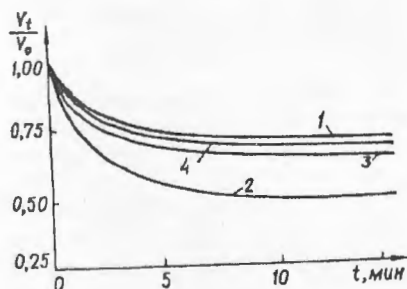


Рис. 8.16

Наблюдаемое явление изменения электрофизических свойств обратимо. Если образец, подвергнутый нескольким циклам «зарядка—освещение», снова несколько раз зарядить зарядом того же знака, то скорость релаксации потенциала поверхности в темноте будет уменьшаться от одного цикла зарядки к другому и приближаться к исходной скорости релаксации потенциала поверхности в темноте, измеренной на новом образце после первой зарядки. Это иллюстрирует рис. 8.16, на котором приведены зависимости относительного изменения положительного потенциала поверхности от времени на пленке ПВК + 4мас. % ТНФ + 13мас. % СК, полученные после первой зарядки пленки (кривая 1), после нескольких циклов «зарядка—освещение» (кривая 2). Кривая 3 соответствует скорости темновой релаксации потенциала

поверхности для первой зарядки образца после построения кривой 2, а кривая 4 — для второй зарядки.

Для объяснения наблюдаемых явлений памяти действия света на заряженные пленки АМП были исследованы токи ТСД образцов (ПВК + 4мас. % ТНФ) — SnO₂, заряженных в коронном разряде при осаждении положительного заряда за время, соответствующее времени зарядки геометрической емкости пленки, и облученных монохроматическим светом ($\lambda = 0,63$ мкм, $I_0 = 10$ Вт·м⁻²) в течение различного времени.

Установлено, что спектр токов ТСД заряженных пленок ПВК + 4мас. % ТНФ не отличается от спектра токов ТСД заряженных пленок ПВК (см. рис. 8.4). Облучение заряженных пленок ПВК + 4мас. % ТНФ светом не приводит к существенному изменению спектра токов ТСД. Изменения проявляются в соотношении максимумов тока при температурах 130 и 168 °С. При увеличении времени облучения амплитуды максимумов токов ТСД при указанных температурах выравниваются, причем амплитуда тока при $T = 130$ °С увеличивается, а при $T = 168$ °С уменьшается. Причиной этого является накопление отрицательного объемного заряда в заряженных пленках ПВК + 4мас. % ТНФ при облучении их светом. Отрицательный объемный заряд обнаруживается в спектре токов ТСД пленок ПВК + 4мас. % ТНФ, если заряженную в коронном разряде и облученную светом пленку перед измерением токов ТСД разрядить в электролите.

На рис. 8.17, а (кривая 1) приведен температурный спектр токов ТСД пленки ПВК + 4мас. % ТНФ, заряженной в коронном разряде до

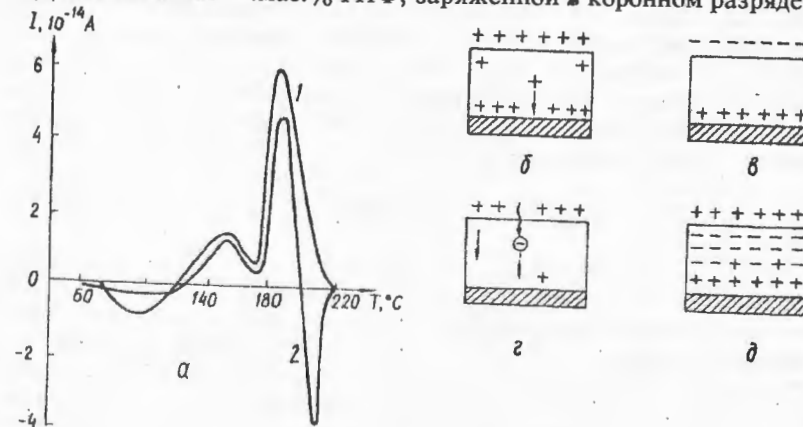


Рис. 8.17

потенциала 350 В, подвергнутой действию света ($\lambda = 0,63$ мкм, экспозиция $I_0 t = 10$ Дж·м⁻²), а затем разряженной в электролите. Для сравнения на этом же рисунке приведен температурный спектр тока

ТСД пленки ПВК + 4мас. % ТНФ, заряженной в неуправляемом коронном разряде до потенциала 310 В в течение 16 с, а затем разряженной в электролите. Спектр токов ТСД (кривая 2) эквивалентен соответствующему спектру, приведенному на рис. 8.5, и обусловлен релаксацией положительного объемного заряда и последующей нейтрализацией отрицательного поверхностного заряда экранирования. Сравнивая спектры, замечаем, что на кривой 1 отсутствует отрицательный максимум при $T = 180^\circ\text{C}$, соответствующий нейтрализации отрицательного поверхностного заряда, а сам спектр тока ТСД (кривая 1) эквивалентен спектру тока ТСД, соответствующему разрядке положительно заряженной пленки ПВК+ 4мас. % ТНФ. На этом основании сделан вывод, что в процессе помещения заряженной и облученной светом пленки в электролит при выравнивании потенциалов поверхности и подложки на поверхности пленки остается часть положительного поверхностного заряда, экранирующего отрицательный объемный заряд.

На рис. 8.17, б, в схематически изображены процессы зарядки пленки в неуправляемом коронном разряде, сопровождающейся накоплением положительного объемного заряда, и экранирования положительного объемного заряда отрицательным поверхностным зарядом в электролите. На рис. 8.17, г, д схематически представлены процессы образования отрицательного объемного заряда при облучении заряженной пленки светом и процесс экранирования отрицательного объемного заряда положительным в электролите.

Накопление отрицательного объемного заряда при облучении заряженной пленки АМП эквивалентно увеличению емкости пленки перед повторной зарядкой до V_{max} . В связи с этим во время повторной зарядки на поверхность пленки осаждается больший заряд, чем во время первой зарядки. Это приводит к увеличению напряженности электрического поля в пленке, темного тока и к росту скорости релаксации потенциала поверхности.

8.2.2. Скрытое изображение

Образцы для регистрации голограмм на пленках АМП первого типа представляют собой тонкие пленки (толщиной $0,3-3$ мкм) твердого раствора карбазолсодержащего полимера с акцептором электронов флуоренового ряда (1—4 мас. %), нанесенные на покрытые двуокисью олова стеклянные подложки (рис. 8.18, а). Здесь мы считаем целесообразным напомнить фотопластический способ регистрации голограмм, который был рассмотрен во введении, так как для объяснения особенностей скрытого изображения в этом пункте способ дополнен двумя дополнительными операциями. Перед регистрацией голограммы образцы заряжают в коронном разряде (рис. 8.18, б) и процесс зарядки сводят к осаждению положительных ионов на поверхность пленки АМП. При этом варьируют скоростью и временем зарядки таким образом, чтобы заряженная пленка, с одной стороны, была заряжена до

максимально возможного значения потенциала поверхности, а с другой — соответствовала модели двойного заряженного слоя с зарядами, расположенными на поверхности пленки АМП и в проводящем подслое образца SnO_2 . При этом электрическое поле в объеме пленки однородно и напряженность поля $E = V/L$. После зарядки осуществляют регистрацию голограммы и ее проявление (рис. 8.18, г, ж.) В нашем случае будет рассмотрена регистрация голограммы плоского волнового фронта.

Под воздействием пространственно неоднородного света интенсивностью $I = I_0(1 + m_1 \cos k_1 x)$, соответствующей распределению интенсивности света в ГПВФ, образуется скрытое изображение (рис. 8.18, в), особенности которого определяются процессами фотогенерации неравновесных носителей тока, их дрейфа и захвата на глубокие уровни и уровни прилипания. Здесь I_0 — постоянная составляющая интенсивности света ($\lambda = 0,63$ мкм), m_1 — коэффициент модуляции, k_1 — пространственная частота. Свет с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм равномерно поглощается в объеме пленки АМП, так как максимальная оптическая плотность пленок не превышает 0,03. Электрическое поле квазипостоянно в пространстве и во времени, поскольку глубина модуляции потенциала поверхности после экспозиции ГПВФ не превышает 10% [38]. Это обеспечивает почти равномерную фотогенерацию носителей тока вдоль толщины пленки. Кроме того, дрейф электронов и дырок осуществляется без заметной рекомбинации в электрических полях $5 \cdot 10^7 < E < 1,5 \cdot 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, реально используемых при регистрации оптических голограмм (см. гл. 2).

Таким образом, можно предположить, что при регистрации ГПВФ в пленке АМП устанавливается режим квазистационарного тока насыщения, если время регистрации (t_s) больше времени дрейфа электронов (t_n) и дырок (t_p) через пленку АМП.

Выражение для плотности тока насыщения (J_n) и пространственного распределения концентраций электронов ($n(x, y)$) и дырок ($p(x, y)$)

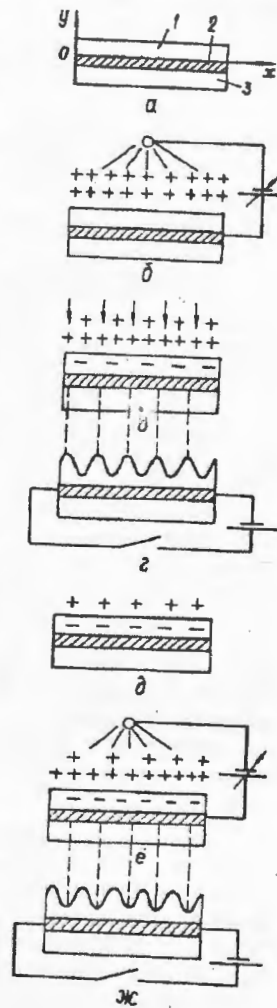


Рис. 8.18

легко получить из решения уравнений непрерывности в приближении $E = \text{const}$, пренебрегая рекомбинацией с граничными условиями, определяющими концентрации электронов и дырок на квазиблокирующих контактах:

$$J_n = q\eta \frac{\alpha L}{h\nu} I_0(1 + m_1 \cos k_1 x); \quad (8.8)$$

$$n(x, y) = \frac{\eta \alpha I_0 y}{\mu_n E h \nu} (1 + m_1 \cos k_1 x); \quad (8.9)$$

$$p(x, y) = \frac{\eta \alpha I_0 (L - y)}{\mu_p E h \nu} (1 + m_1 \cos k_1 x). \quad (8.10)$$

Для времен экспозиций $t_3 > \tau_n, \tau_p$ и изменений потенциала поверхности при регистрации ГПВФ, меньших $0,1 V_{\text{max}}$, выражение (8.8) определяет распределение поверхностной плотности заряда

$$\sigma_1(x) = \sigma_0 - J_n t_3 = \sigma_{01}(1 - m_2 \cos k_1 x). \quad (8.11)$$

Уравнения (8.9), (8.10) совместно с соответствующими уравнениями для кинетики заполнения глубоких уровней прилипания

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = n(x, y) S_n u_n (N_{n0} - N_n); \quad (8.12)$$

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = p(x, y) S_p u_p (N_{p0} - N_p) \quad (8.13)$$

определяют временное изменение распределения локализованного объемного заряда, который, как показано в п. 8.2.1, является отрицательным. В связи с этим далее мы ограничимся рассмотрением кинетики накопления и распределения лишь отрицательного объемного заряда, выражение для концентрации которого можно представить в виде

$$\rho(x, y) = q N_{n0} n(x, y) S_n u_n t_3 = \rho_1(y)(1 + m_3 \cos k_1 x). \quad (8.14)$$

Здесь введены следующие обозначения: $\sigma_{01}, \rho_1(y) = \rho_0 y / L$ — постоянные составляющие поверхностной и объемной плотностей заряда в скрытом изображении; m_2, m_3 — коэффициенты модуляции; N_{n0}, N_{p0}, N_n, N_p — концентрации глубоких уровней прилипания и заполненных уровней прилипания электронов и дырок; S_n, S_p и u_n, u_p — сечения захвата и тепловые скорости электронов и дырок.

В рассматриваемом способе образования скрытого изображения $\sigma_{01} \gg \rho_0 L$; модуляция поверхностной (8.11) и накопление объемной (8.14) плотностей заряда при регистрации ГПВФ происходят практически независимо друг от друга. Это затрудняет оценку вклада сил, обусловленных объемным зарядом, в амплитуду геометрического

рельефа поверхности при проявлении скрытого изображения. В связи с этим после регистрации ГПВФ перед проявлением были введены две дополнительные операции в способ регистрации голограмм [21]. Заряженный образец со скрытым изображением помещали в электролит, что эквивалентно электрическому замыканию поверхности пленки АМП с проводящим подслоем SnO_2 . Затем образец промывали в дистиллированной воде и высушивали. После этой операции на поверхности образца сохранился положительный поверхностный заряд, экранирующий объемный заряд $\rho(x, y)$ (см. рис. 8.18, д). Другая операция состояла в повторной зарядке поверхности пленки АМП в коронном разряде до начального значения потенциала поверхности (см. рис. 8.18, е). После двух таких операций распределение объемного заряда не изменяется и по-прежнему определяется выражением (8.14), а распределение поверхностного заряда можно представить в виде

$$\sigma_2(x) = \sigma_{02}(1 + m_4 \cos k_1 x). \quad (8.15)$$

Далее рассмотрим поле сил скрытого изображения, определяемого распределением зарядов в пленке АМП. Для определения σ_{02} , а также объемных F и поверхностных P сил скрытого изображения в [21] решали двумерную задачу для плоско-параллельного слоя с поверхностной и объемной плотностями заряда (постановка задачи, конечные выражения для потенциалов, σ_{02}, m_4, F, P приведены в приложении).

Сначала из решений уравнений Пуассона и Лапласа с граничными условиями, описывающими поведение вектора электростатической индукции на плоско-параллельной заряженной пленке АМП, определяли потенциалы в объеме пленки (φ_1) и в среде над поверхностью пленки (φ_2). Затем рассчитывали F и P при подстановке $-\nabla\varphi_1, -\nabla\varphi_2$ в выражения для объемных и поверхностных сил [71]

$$\vec{F}(x, y) = -\rho(x, y)\nabla\varphi_1; \quad (8.16)$$

$$\vec{P}(x) = -\frac{1}{2} \sigma_1(x)(\nabla\varphi_1|_{y=L} + \nabla\varphi_2|_{y=L}) + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{8\pi} \vec{n}(\nabla\varphi_1|_{y=L} - \nabla\varphi_2|_{y=L}), \quad (8.17)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости пленки АМП и внешней среды; \vec{n} — вектор нормали к поверхности пленки АМП.

Значения σ_{02} и m_4 определяли из аналитического описания процессов электрического замыкания поверхности пленки АМП с проводящим подслоем образца и повторной зарядки. Процесс электрического замыкания эквивалентен условию $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ при $y = L$. Из этого условия, приравнявая нулю постоянную и переменную составляющие $\varphi_1|_{y=L}$, определяли значение постоянной (σ_2^0) и амплитуду переменной (σ_2^1) составляющих заряда экранирования. Рассматривая далее процесс

повторной зарядки как накопление поверхностью пленки АМП дополнительной к заряду экранирования поверхностной плотности заряда σ_0 , определяли σ_{02} и m_4

$$\sigma_{02} = \sigma_0 + \sigma_3^0; \quad (8.18)$$

$$m_4 = \sigma_3^1 / (\sigma_0 + \sigma_3^0) \quad (8.19)$$

(конечные выражения для σ_3^0 и σ_3^1 приведены в приложении). Выражения для F и P , определяемых распределением заряда (8.14) и (8.15), легко найти из выражений для F и P , полученных для распределения заряда (8.11) и (8.14) при замене m_2 на m_4 и σ_{01} на σ_{02} .

Исследования, рассмотренные в гл. 8, позволили выделить ряд особенностей электропроводности пленок АМП со свободной поверхностью при их зарядке в коронном разряде, электретного и фотоэлектретного состояний, полученных при облучении заряженных пленок АМП светом в области поглощения КПЗ, а также ввести модели заряженной пленки АМП и скрытого электростатического изображения.

Особенности электропроводности проявляются в том, что в кинематике темнового тока после зарядки геометрической емкости пленки появляется возрастающая ветвь и наблюдается гистерезис квазистационарных вольт-амперных характеристик в зависимости от времени приложения напряжения. Эти особенности определяют положительным объемным зарядом, накапливаемым в области контакта пленки АМП со SnO_2 . Гистерезис вольт-амперных характеристик и особенности кинетики тока хорошо согласуются с представлениями «эстафетного механизма переноса заряда». Использование этих представлений для описания особенностей электропроводности позволило по экспериментальным зависимостям величины объемного заряда от корня квадратного из тока в пленке рассчитать область сосредоточения объемного заряда. При этом расчетная и экспериментальная зависимости толщины емкости приемного контакта от напряжения, приложенного к пленке АМП, хорошо коррелировали. Вывод о преимущественном накоплении объемного заряда в области приемного контакта подтверждается также особенностями спектра токов ТСД пленок АМП, разряженных в электролите после зарядки в коронном разряде.

Процесс зарядки пленок АМП в управляемом с помощью сетки коронном заряде и неуправляемом разряде может быть условно разделен во времени на процессы зарядки геометрической емкости пленки, поляризации и накопления объемного заряда. При временах зарядки, меньших и равных времени зарядки геометрической емкости, заряженная пленка может быть моделирована двойным заряженным слоем с зарядами, расположенными на поверхности пленки и в про-

водящем подслое образца. При временах зарядки, равных времени зарядки геометрической емкости пленки, достигается самое большое значение напряженности электрического поля в пленке. В этом случае заряженная пленка АМП соответствует оптимальным условиям образования скрытого изображения, так как могут быть достигнуты максимальная эффективность фотогенерации носителей и величины сил скрытого электростатического изображения. При временах зарядки пленки АМП, больших времени зарядки геометрической емкости, в пленке АМП происходит накопление объемного заряда в районе приемного контакта, что приводит к уменьшению напряженности электрического поля в основной части образца и, следовательно, к уменьшению эффективности фотогенерации носителей тока Φ АМП.

После действия света на отрицательно заряженную пленку АМП уменьшается значение максимального потенциала зарядки, увеличивается ток утечки и уменьшается скорость релаксации потенциала поверхности под действием света. Эти особенности определяются накоплением отрицательного объемного заряда из-за низкой подвижности электронов и их захвата на ловушки. Отрицательный объемный заряд идентифицирует при исследовании спектров токов ТСД пленок АМП заряженных в коронном заряде, облученных светом в области поглощения КПЗ и разряженных в электролите.

Скрытое электростатическое изображение представляет собой модулированный в соответствии с регистрируемым изображением поверхностный и объемный заряды, которые приводят к возникновению источника сил скрытого изображения, состоящего из поверхностных и объемных нормальных и тангенциальных сил. Накопленный при регистрации изображений отрицательный объемный заряд является причиной «паразитной памяти», которая выражается в том, что после регистрации, проявления и стирания изображения его можно проявить снова, если перед повторным проявлением пленку АМП снова зарядить. Во время проявления и стирания изображения отрицательный объемный заряд не успевает релаксировать, так как энергия активации его релаксации (он захвачен ловушками) больше энергии активации релаксации поверхностного заряда.

ПРИЛОЖЕНИЕ · К ГЛ. 8

Постановка электростатической задачи (модель пленки АМП и распределение зарядов приведены на рис. 8.18):

$$\Delta\varphi_1 = -\frac{4\pi}{\varepsilon_1}\rho(x,y); \quad \Delta\varphi_2 = 0;$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial\varphi_1}{\partial y} \Big|_{y=L} - \varepsilon_2 \frac{\partial\varphi_2}{\partial y} \Big|_{y=L} = 4\pi\sigma_1(x);$$

$$\varphi_1|_{y=L} = \varphi_2|_{y=L}; \quad \varphi_1|_{y=0} = 0; \quad |\varphi_2| < \infty.$$

Выражения для потенциалов:

$$\varphi_1 = -\frac{4\pi}{\varepsilon_1} \left[\int_0^y \int_0^y \rho_1(y) dy^2 - \left(\sigma_{01} + \int_0^L \rho_1(y) dy \right) y - \frac{S_1(k_1 y)}{k_1} \cos k_1 x \right];$$

$$\varphi_2 = -\frac{4\pi}{\varepsilon_1} \left[\int_0^L \int_0^y \rho_1(y) dy^2 - \left(\sigma_{01} + \int_0^L \rho_1(y) dy \right) L - \frac{\exp(k_1(L-y))}{k_1} S_1(k_1 L) \cos k_1 x \right],$$

где

$$S_1(k_1 y) = \operatorname{sh}(k_1 y)L(k_1 L) - m_3 T_1(k_1 y);$$

$$L(k_1 L) = \frac{-\varepsilon_1 m_2 \sigma_{01} + m_3 [\varepsilon_2 T_1(k_1 L) + \varepsilon_1 T_2(k_1 L)]}{\varepsilon_1 \operatorname{ch}(k_1 L) + \varepsilon_2 \operatorname{sh}(k_1 L)};$$

$$T_1(k_1 y) = -\frac{1}{2} \left[\exp(-k_1 y) \int_0^y \rho_1(y) \exp(k_1 y) dy - \exp(k_1 y) \int_0^y \rho_1(y) \exp(-k_1 y) dy \right];$$

$$T_2(k_1 y) = \frac{d[T_1(k_1 y)]}{d(k_1 y)}.$$

Выражения для постоянной и переменной составляющих заряда экранирования:

$$\sigma_3^0 = -\frac{1}{L} \int_0^L \int_0^y \rho_1(y) dy^2 + \int_0^L \rho_1(y) dy;$$

$$\sigma_3^1 = m_3 \left[T_1(k_1 L) \frac{\varepsilon_2 \operatorname{sh}(k_1 L) + \varepsilon_1 \operatorname{ch}(k_1 L)}{\operatorname{sh}(k_1 L)} - \varepsilon_2 T_1(k_1 L) - \varepsilon_1 T_2(k_1 L) \right].$$

Нормальные и тангенциальные силы скрытого изображения, определяемого распределением заряда (8.11) и (8.14). Объемные нормальные силы:

$$F_n = F_n^{(0)} + F_n^{(1)} \cos k_1 x + F_n^{(2)} \cos 2k_1 x;$$

$$F_n^{(0)} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_1} \rho_1(y) \left[\sigma_{01} - R(y) + \frac{1}{2} m_3 S_2(k_1 y) \right];$$

$$F_n^{(1)} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_1} \rho_1(y) \left[(\sigma_{01} - R(y)) m_3 + S_2(k_1 y) \right];$$

$$F_n^{(2)} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_1} \rho_1(y) \frac{m_3}{2} S_2(k_1 y),$$

$$\text{где } R(y) = \int_0^L \rho_1(y) dy - \int_0^y \rho_1(y) dy; \quad S_2(k_1 y) = \frac{d[S_1(k_1 y)]}{d(k_1 y)}.$$

Объемные тангенциальные силы:

$$F_t = F_t^{(1)} \sin k_1 x + F_t^{(2)} \sin 2k_1 x;$$

$$F_t^{(1)} = \frac{4\pi}{\varepsilon_1} \rho_1(y) S_1(k_1 y);$$

$$F_t^{(2)} = F_t^{(1)} \frac{m_3}{2}.$$

Поверхностные нормальные компоненты силы:

$$P_n = P_n^{(0)} + P_n^{(1)} \cos k_1 x + P_n^{(2)} \cos 2k_1 x;$$

$$P_n^{(0)} = -\frac{2\pi\sigma_{01}}{\epsilon_1} \left[\sigma_{01} - \frac{1}{2} m_2(S_1(k_1L) - S_2(k_1L)) - \right. \\ \left. - \pi \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1^2} S_1(k_1L) [S_1(k_1L) - S_2(k_1L)] \right];$$

$$P_n^{(1)} = -\frac{2\pi\sigma_{01}}{\epsilon_1} (m_2\sigma_{01} + S_2(k_1L) - S_1(k_1L)) - \\ - 2\pi \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1^2} \sigma_{01} S_1(k_1L);$$

$$P_n^{(2)} = \frac{\pi\sigma_{01}}{\epsilon_1} m_2 [S_2(k_1L) - S_1(k_1L)] -$$

$$- \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1^2} \pi S_1(k_1L) [S_1(k_1L) + S_2(k_1L)].$$

Поверхностные тангенциальные компоненты силы:

$$P_t = P_t^{(1)} \sin k_1x + P_t^{(2)} \sin 2k_1x;$$

$$P_t^{(1)} = \frac{4\pi}{\epsilon_1} \sigma_{01} S_1(k_1L);$$

$$P_t^{(2)} = -P_t^{(1)} \frac{m_2}{2}.$$

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АЭ — акцептор электронов
- АМП — аморфный молекулярный полупроводник
- АСП — аморфный стеклообразный полупроводник
- БГЭ — бутилглицеридиловый эфир
- ВАХ — вольт-амперная характеристика
- ГПВФ — голограмма плоского волнового фронта
- 9ВК:9ПК — сополимер 9-винилкарбазола и 9-пропенилкарбазола
- ДДФК — 2,7-динитро-9/дицианометилен/флуорен-4-карбоновая кислота
- ДМЗ — дрейф малого заряда
- ДНФ — 2,7-динитро-9-флуоренон
- EtCa — N-этилкарбазол
- ИПК — изопропилкарбазол
- КОФ — кинетика объемного фототока
- КП — карбазолсодержащая пленка
- КПЗ — комплекс с переносом заряда
- КСПО — карбазолсодержащий полиорганосилоксан
- ЛС — локализованное состояние
- ПВФ — плоский волновой фронт
- ПВБ — поливинилбутираль
- ПВС — поливиниловый спирт
- ПВК — поли-N-винилкарбазол
- ПИТ — переходные инжекционные токи
- ПЭПК — поли-N-эпоксипропилкарбазол
- Р6Ж — Родамин 6Ж
- СВПЗ — соединение с внутримолекулярным переносом заряда
- СК — стабилизированная канифоль
- СОМ — сополимер стирола с октилметакрилатом
- СТВ — сверхтонкое взаимодействие
- ТСД — термостимулированная деполяризация
- ТСП — термостимулированная поляризация
- ТСР — термостимулированная разрядка
- ТСТ — термостимулированный ток
- ТЕНФ — 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренон
- ТНФ — 2,4,7-тринитро-9-флуоренон
- ФЭС — фотоэлектронная спектроскопия
- ЭЗТ — энергетическая зона транспорта
- ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

1. Авилов Г. В. Органическая электрографическая пленка.—М.: Искусство, 1985.— 125 с.
2. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотозффект.— М.: Наука, 1980.— 384 с.
3. Баженов М. Ю., Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г. Современные виды носителей для воспроизведения, хранения и распространения информации // Всесоюз. конф. «Современные виды носителей для воспроизведения, хранения и регистрации информации». — Ереван, 1981.— С.181—186.
4. Баженов М. Ю., Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г. Стационарная и переходная фотопроводимости тонких пленок сополимера винил- и пропенилкарбазола // УФЖ.— 1984.— Т.28, № 6.— С.907—912.
5. Баженов М. Ю., Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г. Особенности управления тонкими пленками полимерных полупроводников при регистрации оптических голограмм // Фундаментальные основы оптической памяти и среды.— 1983.— № 14.— С.3—11.
6. Белоножко А. М., Федорова Л. Н. Управление уровнем «паразитной» памяти на пленках карбазолсодержащих полимерных полупроводников // ЖНПФик.— 1988.— Т.33, № 6.— С.453—454.
7. Блюмбергас Р. И., Ундзенас А. И. Исследование электронного взаимодействия в карбазолсодержащих фотополупроводниках // ЖНПФик.— 1984.— № 3.— С.219—222.
8. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. — Новосибирск: Наука, 1978.— 345 с.
9. Василевский А. А., Лещук А. Б., Тиман Б. Л. Исследование нестационарных процессов в пленках CdSe // УФЖ.— 1969.— Т.14, № 8.— С.1142—1146.
10. Вищакас Ю. К., Гайдялис В. И., Монтримас Э. А. Емкость электрофотографических слоев Se и ZnO // Литовский физ. сб.— 1966.— Т.6, № 2.— С.277—285.
11. Гайдялис В., Каладэ Ю., Монтримас Э., Тамошюнас С. Механизм разрядки электрографических слоев поли-N-эпоксипропилкарбазола в темноте // Литовский физ. сб.— 1979.— Т.19, № 2.— С.269—278.
12. Гершун А. С., Сысоев Л. А., Тиман Б. Л. Исследование заряда, образующегося в кристаллах сульфида кадмия под действием приложенного электрического поля // ФТТ.— 1966.— Т.8, № 12.— С.3712—3714.
13. Гершун А. С., Тиман Б. Л. Исследование закономерностей нестационарного тока в системах металл—диэлектрик—металл // Докл. АН СССР.— 1967.— Т.173, № 2.— С.310—311.
14. Гершун А. С., Тиман Б. Л. Об образовании заряда в кристаллах CdS под действием приложенного напряжения // ФТТ.— 1967.— Т.9, № 3.— С.935—936.
15. Гершун А. С., Тиман Б. Л. Перенос вакансий и электрические процессы в кристаллах сульфида кадмия // ФТТ.— 1968.— Т.10, № 5.— С.1583—1585.

16. Гершун А. С., Тиман Б. Л. Нестационарные процессы, протекающие в системе металл—диэлектрик—металл в постоянном электрическом поле // ФТТ.— 1968.— Т.2, № 4.— С.488—491.
17. Гетманчук Ю. П., Ицковская И. Н., Лазникова И. Д. Светочувствительные статистические и блоксополимеры 9-антрацилглицидилового эфира (АГЭ) с эпихиортидрином // Тез. докл. конф. «Полимерные органические полупроводники и регистрирующие среды на их основе».— К., 1989.— С.121.
18. Гетманчук Ю. П., Кудренко В. А., Соколов Н. И. Регистрирующие фотопластические среды на основе нафталинсодержащих олигомеров // Тез. докл. конф. «Полимерные органические полупроводники и регистрирующие среды на их основе». — К., 1989.— С.119.
19. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. —М.: Наука 1986.— 294 с.
20. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивированная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков.— М.: Наука, 1991.— 244 с.
21. Гринько Д. А., Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г., Чуприн Н. Г. Концентрация глубоких уровней прилипания в тонких пленках полимерных полупроводников // Фундаментальные основы оптической памяти и среды.— 1984.— № 15.— С.69—76.
22. Давиденко Н. А., Голуб А. А., Кувшинский Н. Г., Решетняк О. В. Механизм фотогенерации электронно-дырочных пар в аморфных молекулярных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Тез. докл. Междунар. конф. «Электрография 91».— М., 1991.— Т.2.— С.151—154.
23. Давиденко Н. А., Кувшинский Н. Г. Кинетика влияния магнитного поля на эффективность фотогенерации носителей тока в аморфных молекулярных полупроводниках // Тез. докл. Междунар. конф. «Электрография 91».— М., 1991.— Т.2.— С.143—146.
24. Давиденко Н. А., Кувшинский Н. Г. Особенности фотопроводимости в аморфных молекулярных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Тез. докл. Междунар. конф. «Электрография 91».— М., 1991.— Т.2.— С.147—150.
25. Давиденко Н. А., Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г. Зоны транспорта носителей тока в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных тринитрофлуореноном // УФЖ.— 1987.— Т.32, № 10.— С.1539—1541.
26. Давиденко Н. А., Кувшинский Н. Г., Стриха В. И. Электронная структура комплекса с переносом заряда и энергетических зон транспорта носителей в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников // Хим. физика. — 1988.— Т.7, № 9.— С.1245—1249.
27. Заболотный М. А., Загородний А. Г., Боролина Н. П. Влияние туннелирования на образование носителей заряда в полимерных полупроводниках при наличии электрического поля // ФТТ.— 1991.— Т.33, № 8.— С.2345—2349.
28. Заболотный М. А., Загородний А. Г., Кувшинский Н. Г., Якименко И. П. Диссоциация связанной ЭДП в области больших электрических полей.— К., 1989.— 16 с.— (Препр./ АН Украины. Ин-т теор. физики; 36—Р).
29. Заболотный М. А., Кувшинский Н. Г. Модель фотогенерации носителей тока в аморфных молекулярных полупроводниках // Фундаментальные основы оптической памяти и среды.— 1991.— № 22.— С.47—57.
30. Заглубский А. А., Петров В. В., Ловлюс В. А. Фотоэмиссионные исследования органических полупроводников // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и тех. наук.— 1985.— № 5.— С.29—33.
31. Замараев К. И., Хайрутдинов Р., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии. М.: Наука,— 1985.— 312 с.
32. Зельдович А. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // УФН.— 1988.— Т.55, № 1.— С.3—46.
33. Зельдович А. Б., Мышкис А. Д. Элементы математической физики.— М.: Наука, 1973.— С.45—51.

34. Исследование величины квантового выхода фотогенерации в карбазолсодержащих полимерных полупроводниках с различными сенсibilизаторами / О.В.Бочко, В.М.Комко, Л.И.Костенко и др. // Тр. Дня науки «Физические процессы при регистрации голограмм в регистрирующих средах на основе полимерных полупроводников». — К., 1987. — С.34—35.

35. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах: В 2 ч. — М.: Мир, 1984. — Ч.1. — 350 с.; Ч.2. — 368 с.

36. Китаёгородский А. И., Зоркий И. М., Бельский В. К. Строение органических веществ. Данные структурных исследований 1971—1973 г. В 2 т. — М.: Наука, 1982. — Т.2. — 471 с.

37. Комков В. М., Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г., Павлов В. А. О механизме фотогенерации носителей тока в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников // УФЖ. — 1985. — Т.30, № 3. — С.444—447.

38. Кувшинский Н. Г., Баженов М. Ю., Соколов Н. И. Голографическая регистрация на термопластических средах // Материалы VII Всесоюз. шк. по голографии. — Л., 1975. — С.354—381.

39. Кувшинский Н. Г., Находкин Н. Г., Заболотный М. А. Особенности кинетики фотогенерации носителей тока в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». — Черногоровка, 1984. — Т.1. — С.41—42.

40. Кувшинский Н. Г., Мостовой И. М., Находкин Н. Г., Павлов В. А. Особенности фотогенерации и рекомбинации носителей тока в карбазолсодержащих полупроводниках // УФЖ. — 1985. — Т.30, № 2. — С.298—301.

41. Кувшинский Н. Г., Решетняк В. В., Чуприн Н. Г. Электропроводность пленок карбазолсодержащих полимерных полупроводников в стеклообразном состоянии // УФЖ. — 1989. — Т.34, № 1. — С.137—140.

42. Кувшинский Н. Г., Теологов В. В. Особенности кинетики влияния магнитного поля на эффективность фотогенерации носителей в пленках ПЭПК:ТНФ // Тр. Дня науки «Физические процессы при регистрации голограмм в регистрирующих средах на основе полимерных полупроводников». — К., 1987. — С.30—31.

43. Кувшинский Н. Г., Теологов В. В., Комков В. М., Костюк А. А. Спиновые эффекты в механизме фотогенерации носителей тока в пленках ПЭПК:ТНФ // УФЖ. — 1988. — Т.33, № 10. — С.1572—1574.

44. Кувшинский Н. Г., Чуприна Н. Г., Перепелица В. К. О модели дрейфовой подвижности носителей заряда в тонких пленках полимерных полупроводников // УФЖ. — 1983. — Т.28, № 6. — С.943—945.

45. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. — М.: Мир, 1973. — 415 с.

46. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М.: Наука, 1989. — Т.3. — 767 с.

47. Механизм сенсibilизации полимерных электрофотографических материалов красителями / Е.И.Балабанов, Ю.И.Букин, Л.А.Мельничук и др. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. — 1980. — № 11. — С.97—105.

48. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. — М.: Мир, 1974. — 468 с.

49. Новиков С. В., Ванников А. В. Влияние электрического поля на подвижность зарядов в полимерах // Хим. физика. — 1991. — Т.60, № 12. — С.1692—1698.

50. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. — М.: Химия, 1986. — 298 с.

51. О механизме фотогенерации носителей тока в полимерных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда / Н.Г.Кувшинский, Н.Г.Находкин, Н.А.Давиденко и др. // УФЖ. — 1989. — Т.34, № 7. — С.1100—1103.

52. Орешкин П. Г. Физика полупроводников и диэлектриков. — М.: Выш. шк., 1977. — 286 с.

53. Особенности кинетики объемной фотопроводимости тонких пленок карбазолсодержащих полупроводников / Н.Г.Кувшинский, Н.Г.Находкин, М.А.Заболотный и др. // УФЖ. — 1983. — Т.28, № 11. — С.1729—1738.

54. Особенности фотоиндуцированной памяти в пленках карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных соединениями с внутримолекулярным переносом заряда / А.М.Белоножко, Н.А.Давиденко, О.Г.Кочмала и др. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. — 1990. — № 21. — С.40—47.

55. Парселл Э. Электричество и магнетизм: Берклевский курс физики. — М.: Наука, 1971. — 448 с.

56. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. — М.: Мир, 1970. — 557 с.

57. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М.Доула. — М.: Атомиздат, 1978. — 328 с.

58. Рекомбинационная люминесценция в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда / А.К.Кадашук, Н.И.Остапенко, Ю.А.Скрышевский и др. // Тез. докл. конф. «Оптика и спектроскопия и их применение в народном хозяйстве и экологии». — К., 1992. — С.34.

59. Решетняк В. В. Особенности электропроводности пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. — 1990. — № 21. — С.35—40.

60. Роль эксиплексов в сенсibilизации фотопроводимости полимеров / В.П.Найденков, В.Я.Починков, Е.Д.Короткая и др. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. — 1983. — № 4. — С.32—37.

61. Сенсibilизация полимерных фотополупроводников соединениями с внутримолекулярным переносом заряда / Н.А.Василенко, Г.И.Рыбалко, Б.В.Котов и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». — Черногоровка, 1984. — Т.1. — С.109—110.

62. Тамулис А. В., Куджаускас Ю. П. Исследование электронной структуры молекулы карбазола, 2,4,7-тринитро-9-флуоренона, 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренона и их однозарядных ионов методом ПДП. — Вильнюс, 1987. — 28 с. — Деп. в Лит. НИИ ИТП, № 1908 ЛК.

63. Тиман Б. Л. Эстафетный механизм переноса заряда в системе металл—диэлектрик—металл при инжекции носителей // ФТП. — 1973. — Т.7, № 2. — С.225—229.

64. Тиман Б. Л., Карпова А. П. Экспериментальное изучение эстафетного механизма протекания тока в системе металл—диэлектрик—металл // ФТП. — 1973. — Т.7, № 2. — С.230—235.

65. Усс В. Г., Усс С. Н., Сидаравичюс И. Б. О механизме темновой разрядки электрофотографических слоев из поли-N-винилкарбазола // Литовский физ. сб. — 1976. — Т.16, № 5. — С.747—755.

66. Физические модели заряженной термопластической среды и скрытого изображения / Н.Г.Кувшинский, Н.Г.Чуприн, А.А.Костюк и др. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. — 1979. — № 10. — С.97—113.

67. Фототермопластические среды с эффективной сенсibilизацией фотоэффекта внутримолекулярными комплексами / В.И.Смирнов, Е.Л.Александрова, Ю.А.Черкасов и др. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. — 1987. — № 18. — С.5—15.

68. Фрейманис Я. Ф. Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда. — Рига: Зинатне, 1985. — 199 с.

69. Черкасов Ю. А. Спектры абсолютного квантового выхода сенсibilизации внутреннего фотоэффекта в поли-N-винилкарбазоле и его органических комплексах с красителями // Оптика и спектроскопия. — 1975. — Т.39, № 6. — С.1140—1142.

70. Чуприн И. Г. О модели дрейфовой подвижности дырок в пленках карбазолсодержащих полупроводников // Тез. докл. IV Всесоюзной конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». — Черногоровка, 1984. — Т.1. — С.71—72.

71. Эберт Г. Краткий справочник по физике. — М.: Физматгиз, 1963. — 552 с.

72. Явление нарастания эффективности фотогенерации в аморфных полимерных полупроводниках в области поглощения комплекса с переносом заряда / Н.Г.Кувшин-

- ский, И.И.Ляшко, Н.Г.Находкин и др. // Докл. АН СССР.— 1987.— Т.294, № 5.— С.1093—1097.
73. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Am. Chem. Soc.— 1977.— Vol.99, N15.— P.4907—4911.
74. Gaynor J., Aftergut S. Photothermoplastic method of image recording // Phot. Sci. Eng.— 1983.— Vol.37, N4.— P.200—213.
75. Gill W. D. Drift mobility of amorphous trinitrofluorenone and poly-(N-vinylcarbazole) // J. Appl. Phys.— 1972.— Vol.43, N12.— P.5033—5040.
76. Glass transition in charge carrier transport phenomena of amorphous photoconductive polymers / M. Fujino, J. Kanazawa, H. Mikawa e.a. // Solid State Commun.— 1984.— Vol.49, N6.— P.575—577.
77. Handbook of Mathematic Functions / Ed. by M. Abramowitz, J. A. Stegun // Mathematical bureau of standarts, applied mathematical series.— London, 1964.— 365 p.
78. Hirsh J. Hopping transport in disordered aromatic solids: a reinterpretation of mobility measurements on PVC and TNF // J. Phys. C.— 1979.— Vol.12, N2.— P.321—335.
79. Kuvshinsky N. G., Davidenko N. A., Reshetnjak V. V. On the influence of electron localization radius in a charge-transfer complex on photogeneration efficiency of current carriers in carbazole-containing semiconductors // Molecular Physics — 1990.— Vol.69, N5.— P.933—941.
80. Kuvshinsky N. G., Komko V. M., Kostjuk S. E. Two mechanisms of sensitization of photoconductivity in carbazol-containing polymeric semiconductors by Rodamine 6G // Molecular Physics — 1991.— Vol.73, N4.— P.805—811.
81. Kuvshinsky N. G., Reshetnjak V. V., Davidenko N. A. Electrical conductivity features of PEPC films containing acceptors of fluorene series electrons // J. Inf. Rec. Mater.— 1990.— Vol.18, N6.— P.445—451.
82. Lakatos A. Steady state dark and photocurrents in poly-N-vinylcarbazole-trinitrofluorenone photoconductor // J. Appl. Phys.— 1975.— Vol.46, N4.— P.1744—1753.
83. Lindmayer J. Current transient in insulator // J. Appl. Phys.— 1965.— Vol.36, N1.— P.196—201.
84. Melz P. J. Photogeneration in trinitrofluorenone and poly-(N-vinylcarbazole) // J. Chem. Phys.— 1972.— Vol.5, N4.— P.1694—1699.
85. Mort J., Lakatos A. I. Steady state and transient photoemission into amorphous insulators // J. Non-Cryst. Solids — 1970.— Vol.4, N1.— P.117—131.
86. Okamoto K., Kusabayashi S., Mikawa H. The photoconductivity of poly-(N-vinylcarbazole). Dark conductivity in a sandwich-type cell // Bull. Chem. Soc. Japan — 1966.— Vol.39, N8.— P.1660—1670.
87. Onsager L. Deviation from ohm law in weak electrolytes // J. Chem. Phys.— 1934.— Vol.2, N9.— P.599—615.
88. Onsager L. Initial recombination of ions // Phys. Rev.— 1938.— Vol.54, N5.— P.554—569.
89. Paid M., Enck R. C. Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium // Phys. Rev. B.— 1975.— Vol.11, N12.— P.5163—5174.
90. Pfister P. Hopping transport in a molecularly doped organic polymer // Phys. Rev.— 1977.— Vol.16, N9.— P.3676—3682.
91. Reimer B., Bassler H. Fast hole transport in polyvinylcarbazole // Phys. Stat. Sol.— 1979.— Vol.51, N2.— P.445—451.
92. Reucroft P. J., Ghosh S. K. Carrier generation processes in poly-(N-vinylcarbazole) films // Phys. Rev.— 1979.— Vol.8, N2.— P.803—807.
93. Schein L. B., Peled A., Glatz D. The electric field dependence of the mobility in molecularly doped polymers // J. Appl. Phys.— 1989.— Vol.66, N2.— P.686—692.
94. Scher H., Montroll E. W. Anomalous transittime dispersion in amorphous solids // Phys. Rev.— 1975.— Vol.12, N6.— P.2455—2477.
95. Seiferheld U., Rics B., Bassler H. Field dependent photocarrier generation in crystalline polyacetilans // J. Phys. C. Solid State Phys.— 1983.— Vol.16, N26.— P.5189—5201.

96. Tahmasbi A. R., Hirsh J. Transit pulse dispersion in PVK // Solid State Commun.— 1980.— Vol.34, N2.— P.75—78.
97. Tanimoto V., Okada N., Itoh M. Magnetic field effects on the fluorescence of intramolecular electron-donor-acceptor systems // Chem. Phys. Lett.— 1987.— Vol.136, N1.— P.42—46.
98. The influence of radical-anion electron density distribution on the dissociation efficiency of a bound electron-hole pair in carbazole-containing semiconductors / N. G. Kuvshinsky, N. A. Davidenko, V. V. Reshetnjak e.a. // Chem. Phys. Lett.— 1990.— Vol.165, N4.— P.323—328.
99. Usenko A. S., Zagorodny A. G. Brownian particle motion in a system with absorbing boundaries // Molecular Physics — 1987.— Vol.61, N5.— P.1213—1246.
100. Yokoyama M., Mikawa H. Extrinsic carrier photogeneration mechanism in photoconducting polymers exciplex and charge transfer (CT) complex sensitization // Photogr. Sci. Eng.— 1982.— Vol.26, N1.— P.143—148.
101. Yokoyama M., Mikawa H. Optical and electric properties of organic photoconductive materials. Mechanism of carrier photogeneration // Densi Shashin yakkaishi — 1981.— Vol.19, N1.— P.3—17.

Введение	3
ГЛАВА 1. Объекты и методы исследований	7
1.1. Компоненты АМП	7
1.1.1. Первый тип АМП	8
1.1.2. Второй тип АМП	10
1.1.3. Третий тип АМП	12
1.2. Объекты исследований	12
1.3. Методы исследований	13
1.3.1. Кинетика фототока при равномерной объемной фотогенерации носителей в АМП	15
1.3.2. Метод измерения коэффициента диффузии носителей	22
ГЛАВА 2. Транспорт носителей тока	24
2.1. Энергетические зоны транспорта носителей тока	24
2.2. Особенности транспорта носителей тока	26
2.2.1. Температурные и полевые зависимости подвижности носителей тока	27
2.2.2. Зависимости подвижности электронов и дырок от концентрации акцептора электронов и карбазольных ядер	32
2.2.3. Модель транспорта носителей тока в АМП	34
ГЛАВА 3. Особенности фотогенерации носителей в АМП первого типа	38
3.1. Электронная структура центра фотогенерации	39
3.2. Квантовый выход фотогенерации носителей тока	40
3.3. Кинетика нарастания квантового выхода фотогенерации носителей тока	44
3.4. Зависимость квантового выхода фотогенерации носителей тока от концентрации акцептора электронов	46
3.5. Зависимости эффективности фотогенерации носителей тока (квантового выхода) от напряженности магнитного поля	48
3.6. Модель фотогенерации носителей тока	55
3.7. Влияние делокализации электрона в связанной электронно-дырочной паре на вероятность ее диссоциации	59
3.7.1. Результаты исследований	59

3.7.2. Обсуждение результатов исследований	61
ГЛАВА 4. Теоретические исследования диссоциации электронно-дырочных пар в АМП	67
4.1. Постановка задачи	68
4.2. Решение задачи и ее анализ	72
4.2.1. Вероятность диссоциации ЭДП для распределения f_1	73
4.2.2. Вероятность диссоциации ЭДП для распределения f_2	75
4.3. Исследование влияния туннелирования сквозь потенциальный барьер на вероятность диссоциации ЭДП	77
ГЛАВА 5. Особенности фотогенерации носителей тока в АМП второго типа	82
5.1. Кинетика фототока	82
5.2. Модель кинетики фототока	87
5.3. Зависимости эффективности фотогенерации носителей тока от напряженности электрического поля, температуры и концентрации молекул СВФЗ	90
5.4. Особенности образования и аннигиляции ЭДП	91
5.4.1. Центры фотогенерации в АМП второго типа	92
5.4.2. Образцы и методики исследований	94
5.4.3. Результаты исследований	95
5.4.4. Модельные представления образования и аннигиляции ЭДП	101
5.5. Мультиплетность ЭДП	104
5.6. Особенности фотопроводимости пленок АМП второго типа, содержащих дополнительную зону транспорта электронов	110
5.6.1. Кинетика объемного фототока	111
5.6.2. Квазистационарный фототок	112
ГЛАВА 6. Особенности фотогенерации носителей тока в АМП третьего типа	117
6.1. Центры фотогенерации в АМП третьего типа	118
6.2. Особенности основного механизма фотогенерации носителей тока	121
ГЛАВА 7. Электропроводность АМП	125
7.1. Электропроводность пленок карбазолсодержащих полимеров	125
7.1.1. Экспериментальные исследования	126
7.1.2. Обсуждение результатов	127
7.2. Электропроводность пленок АМП первого типа	129
7.2.1. Экспериментальные исследования	129
7.2.2. Обсуждение результатов измерений	132
7.3. Электропроводность пленок АМП второго типа	133
7.4. Электропроводность пленок АМП третьего типа	136
ГЛАВА 8. Скрытое изображение и пленки АМП	139
8.1. Кинетика зарядных токов пленки АМП в коронном разряде	139
8.1.1. Кинетика зарядных токов пленки АМП в коронаторе с сеткой	140
8.1.2. Термостимулированный разряд заряженной и коронном разряде	140

пленок АМП	142
8.1.3. Модель пленки АМП, заряженной в коронном разряде	147
8.1.4. Некоторые особенности пленки АМП, заряженной в неуправляемом коронном разряде	150
8.2. Модель скрытого изображения в пленке АМП	153
8.2.1. Изменение электрофизических свойств заряженных пленок АМП под воздействием света	153
8.2.2. Скрытое изображение	156
Приложение к гл. 8	162
Список сокращений	165
Список использованной литературы	166

Монографія

Кувшинський Микола Георгійович
Давиденко Микола Олександрович
Комко Віталій Михайлович

**ФІЗИКА АМОΡФНИХ
МОЛЕКУЛЯРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

Російською мовою

Зли. редакційної А.С.Кривонога
Художник обложки Г.Т.Задніпрняний
Художественний редактор Т.О.Шур
Технічний редактор Т.М.Пихота
Корректор З.П.Чиркова

Здано до набору 30.11.93. Підп. до друку 24.03.94. Формат 60×84/16.
Папір друк. № 2. Гарн. Тип. Таймс. Офсет. друк.
Ум. друк. арк. 10,23. Ум. фарбоціб. 10,58. Обл.-вид. арк. 11,29.
Вид. № 3488. Зам. № 4-112.

Оригінал-макет виготовлений у видавництві «Либідь» на ПЕОМ типу IBM AT
за допомогою програмного комплексу Xerox Ventura Publisher 2.0
інженером-програмістом *М.М.Білинською*

Видавництво «Либідь» при Київському університеті
252001 Київ, Хрещатик, 10

Київська книжкова друкарня наукової книги
252004 Київ, Терещенківська, 4