

## 2. Электро- и фотопроводимость полимерных композитов с органическими красителями, донорами и акцепторами.

Установлены основные закономерности и механизмы образования подвижных носителей заряда в ППК под воздействием температуры и света. Образцы практически применяемых сред на основе ППК как правило содержат твердую подложку из диэлектрического материала, на которую последовательно нанесены пленки: электропроводящего контакта с работой выхода  $E_{F1}$ , ППК, электропроводящего контакта с работой выхода  $E_{F2}$ . Иногда, например в средах для электрографии и голографии, второй контакт отсутствует и его роль для создания внешнего электрического поля в ППК, толщиной  $L$ , выполняет электрический заряд ионов, осажденных на поверхность пленки ППК с помощью коронного разряда.

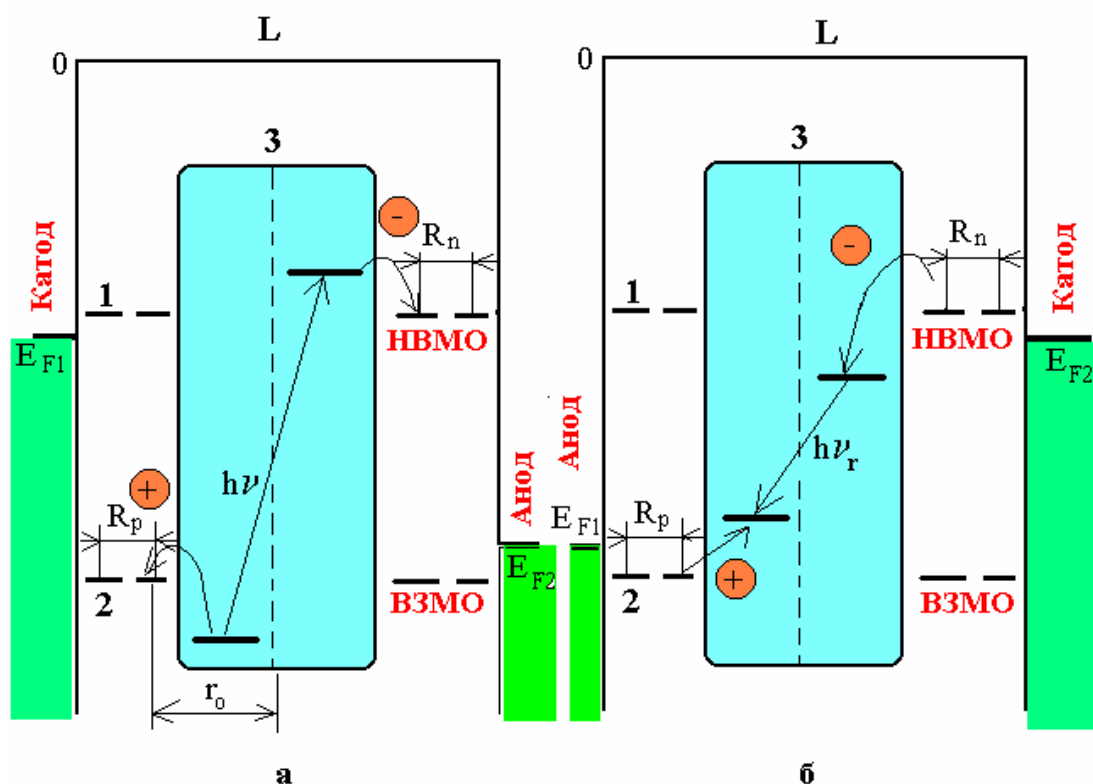
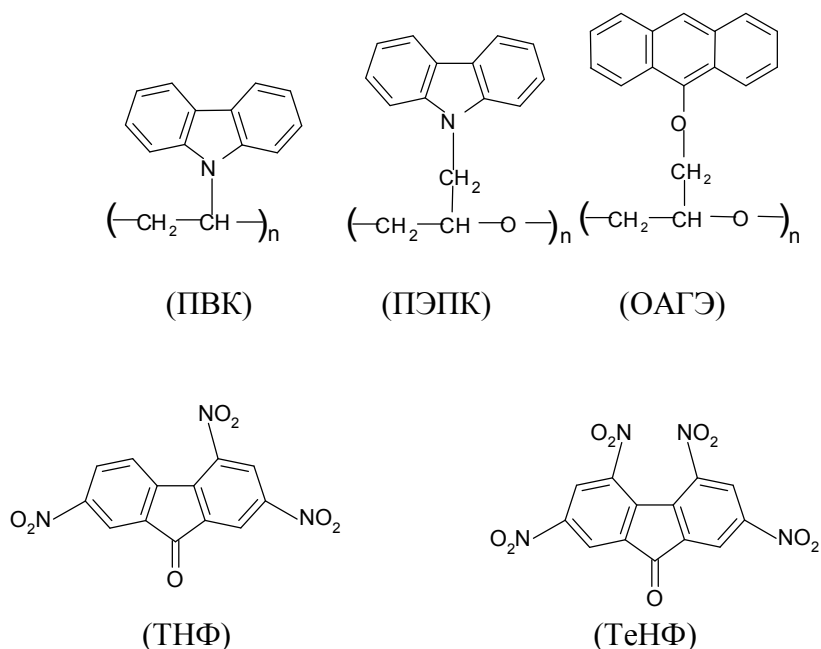


Диаграмма энергетических уровней в образце с пленкой ППК и электрическими контактами для регистрирующих сред и фотоэлектрических преобразователей (а), электролюминесцентных устройств (б).

Выше схематически представлена диаграмма электронных уровней зон транспорта электронов, дырок и центров фотогенерации, где 1 - зона транспорта электронов, образованная НВМО молекул, обладающих акцепторными свойствами и находящихся друг относительно друга на расстоянии  $R_n = N_a^{-1/3}$  ( $N_a$  - концентрация акцепторных молекул в ППК), 2 - зона транспорта дырок, образованная ВЗМО молекул, обладающих донорными свойствами и находящихся друг относительно друга на расстоянии  $R_p = N_d^{-1/3}$  ( $N_d$  - концентрация донорных молекул в ППК), 3 - центры фотогенерации и/или рекомбинации.

Основные экспериментальные результаты были получены при исследовании пленок ППК, использующих в качестве пленкообразующей основы ПВК, ПЭПК, ОАГЭ с донорными фрагментами, образующие зоны транспорта дырок, и полимерных пленок

нейтрального связующего (полистирол, поливинилбутираль и т.п.) с добавками молекул мономера ЭПК. Спектр электронного поглощения карбазолил- и антраценил-содержащих полимеров находится в УФ области спектра, а пленки без специально введенных добавок прозрачны в видимой области. Карбазольные и антрацениловые ядра обладают достаточно низким значением потенциала ионизации и их ВЗМО в ППК образуют зоны транспорта дырок. Молекулы с акцепторными свойствами введенные в ППК, например ТНФ, ТеНФ, обладают достаточно большой энергией сродства к электрону и их НВМО образуют зоны транспорта электронов.

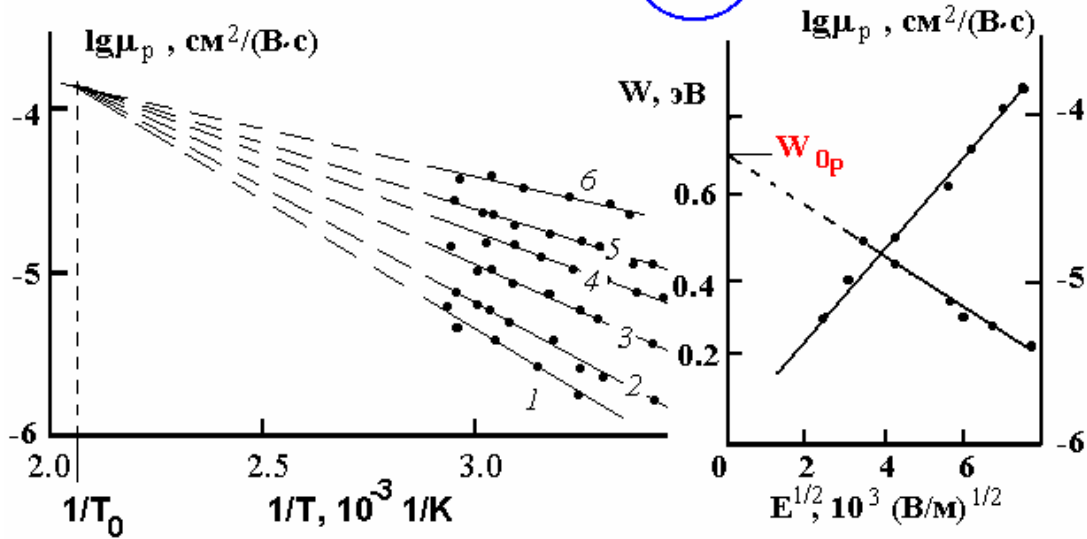
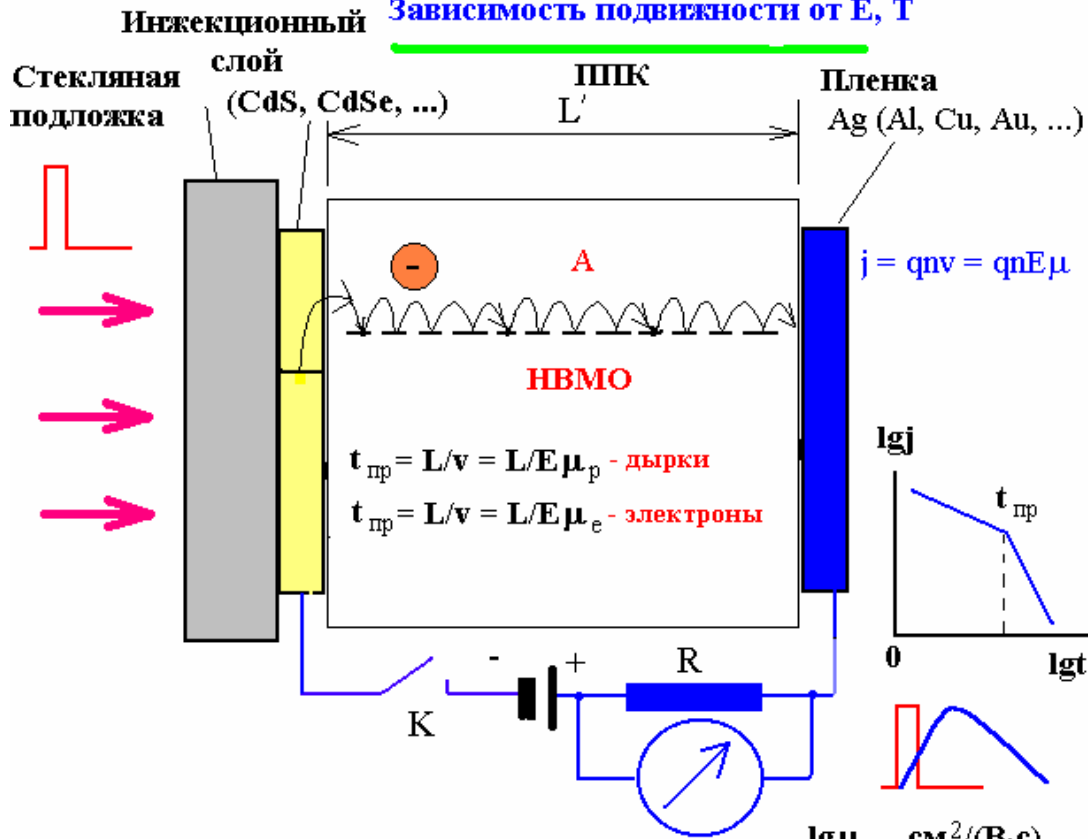


Носители с отрицательным электрическим зарядом представляют собой неспаренные электроны на НВМО акцепторных молекул, образующих зону транспорта электронов. Носители с положительным электрическим зарядом (дырки) - это положительно заряженные вакансии на ВЗМО донорных молекул, образующих зону транспорта дырок. Движение дырок есть движение положительно заряженных вакансий ВЗМО.

Электронные уровни молекул, образующих зону транспорта, не расщеплены и остаются локальными. При этом делается допущение, что плотность вероятности неспаренного электрона на соответствующей молекулярной орбитале в молекуле пропорциональна модулю от квадрата волновой функции, экспоненциально спадающей по расстоянию от этой молекулы. Электронные переходы с молекулы на молекулу осуществляются по туннельному механизму и вероятность этих переходов зависит от расстояния между молекулами из соответствующих зон транспорта как  $R_n^2 \cdot \exp(-2R_n/\alpha_n)$  для электронов и  $R_p^2 \cdot \exp(-2R_p/\alpha_p)$  для дырок. Радиусы локализации волновых функций электронов ( $\alpha_n$ ) на акцепторных молекулах и дырок ( $\alpha_p$ ) на донорных молекулах могут отличаться.

Так как волновые функции неспаренных электронов на соседних молекулах не перекрываются или перекрываются незначительно, то электроны на соседних молекулах остаются локализованными. Поэтому перенос носителей заряда в зоне транспорта осуществляется в результате туннельных переходов электронов между локальными электронными уровнями молекул. Основные результаты по определению

Экспериментальные результаты  
Зависимость подвижности от E, T



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

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

механизмов электро- и фотопроводимости ППК получены из измерений токов проводимости и их кинетики после начала облучения светом в зависимости от напряженности внешнего электрического поля (E), температуры (T),  $R_p$ ,  $R_n$ . Ниже приведены некоторые экспериментальные зависимости:

Для большинства ППК характерна эмпирически установленная зависимость подвижности электронов ( $\mu_n$ ) и дырок ( $\mu_p$ ) в соответствующих зонах транспорта от  $E$ ,  $T$ ,  $R_p$ ,  $R_n$ :

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

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

где  $W_{0n}$  и  $W_{0p}$  - энергии активации подвижности электронов и дырок при  $E=0$ ,  $\beta$  - коэффициент, численно совпадающий с постоянной Пула-Френкеля,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T_0$  - температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших  $T$  экспериментальные графики зависимостей  $\lg(\mu_n)$  и  $\lg(\mu_p)$  от  $1/T$ , измеренные для разных  $E$ .

Аналитические зависимости подвижности носителей заряда внешне весьма подобны таковым для модели, в которой рассматривается разделение двух электрически противоположно заряженных частиц (модель Пула-Френкеля). В этой модели уменьшение энергетического барьера для разделения двух зарядов, помещенных во внешнее электрическое поле, происходит из-за возможности подвижным носителем заряда приобретения дополнительной энергии от внешнего поля. Так как первый из сомножителей подобен выражению для вероятности туннельного перехода электрона между локализованными состояниями, а второй - выражению для вероятности преодоления носителем заряда потенциального барьера, создаваемого противоположно заряженным центром, при его движении во внешнем электрическом поле, то транспорт носителей заряда в зонах транспорта можно представить таким, который включает диффузию внутри молекул и туннелирование между этими молекулами.

При исследовании электропроводящих свойств ППК установлено, что в общем случае электропроводность ППК может быть обусловлена четырьмя причинами: термополевой инжекцией электронов и/или дырок из электрических контактов; дрейфом ионов; термополевой генерацией электронов и/или дырок из примесных центров; термополевой генерацией электронов и/или дырок из молекул, обладающих свойствами центров фотогенерации. Исследована электропроводность пленок ППК с межмолекулярными КПЗ и СВПЗ. Была исследована уникальная серия красителей, позволяющая проследить особенности электропроводности пленок ППК на основе ПЭПК в зависимости как от химического строения красителей, так и их ионной природы. С использованием метода фотоэлектронной спектроскопии показано, что транспорт дырок происходит посредством их переходов между верхними заполненными электронными уровнями карбазолильных ядер ПЭПК. В пленках ПЭПК добавками органических акцепторов или красителей становится возможным транспорт электронов и по молекулам добавок. Установлено, что допирование пленок ПЭПК катионными и анионными органическими красителями увеличивает их электропроводность в образцах сэндвич-структуры из-за увеличения ионной проводимости и эффективности термополевой генерации носителей заряда в объеме пленки. Эффективность термополевой генерации носителей заряда увеличивается при уменьшении энергии первого возбужденного состояния красителя и при переходе от катионных и анионных красителей к катион-анионным. Последнее связано с возрастанием эффективности термического возбуждения и более легким переносом электрона от аниона к катиону в молекулах красителей, состоящих из двух органических противоионов. Допирование пленок ПЭПК внутриионными и нейтральными красителями приводит к увеличению их электропроводности как за счет увеличения эффективности термополевой генерации

основных носителей (дырок) и неосновных носителей заряда (электронов), так и увеличения тока инжекции носителей из контактов. В тонких пленках при  $L < 1$  мкм и  $E > 7 \cdot 10^8$  В/м в большей степени проявляются эффекты, связанные с термополевой инжекцией носителей заряда из контактов. Вклад тока инжекции больше для нейтральных красителей с выраженными электронно-акцепторными свойствами и увеличивается при возрастании их концентрации.

#### **Публикации.**

1. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. / Киев: Лыбидь, 1994, 176 с.
2. Давиденко Н.А., Иценко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005, 296 с.
3. 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. // Химическая физика, 1988, т.7, N9, с.1245-1249.
4. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Reshetnyak V.V., Savransky L.I., Sheptun V.L. The influence of radical-anion electron density distribution on the dissociation efficiency of a bound electron-hole pair in carbazole-containing semiconductors. // Chem. Phys. Lett., 1990, v.165, N4, p.323-328.
5. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Peculiarities of generation and dissociation of electron-hole pairs in amorphous molecular semiconductors containing molecules of compounds with intramolecular charge transfer. // J. Inf. Rec. Mats., 1993, v.21, p.185-197.
6. Davidenko N.A., Kuvshinsky G.N. On the influence of the electric field on the photogeneration of electron-hole pairs in amorphous molecular semiconductors containing compounds with intramolecular charge transfer. // J. Inf. Rec. Mats., 1994, v.21, p.612-625.
7. Davidenko N.A., Kadashchuk A.K., Kuvshinsky N.G., Ostapenko N.I., Lukashenko N.V. Photoconductivity features of amorphous molecular semiconductor films containing compounds with intramolecular charge transfer. The nature of capture centers. // J. Inf. Recording, 1996, v.24, p.327-338.
8. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Electrical conductivity of amorphous molecular semiconductors containing compounds with intramolecular charge transfer. // J. Inf. Recording, 1996, v.24, p.289-294.
9. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Влияние электрического поля на диссоциацию электронно-дырочных пар, взаимодействующих с триплетными экситонами в аморфных молекулярных полупроводниках. // ФТТ, 1997, т.39., №6, с.1020-1023.
10. Davidenko N.A., Fenenko L.I., Ishchenko A.A., Kuzma M., Smertenko P.S., Svechnikov S.V. Charge flow in polymer films on PEPC base doped by polymethine dyes. // Synthetic Metals, 2001, v.122, p.173-175.