

### 3. Фотогенерация и рекомбинация неравновесных носителей заряда в полимерных композитах с органическими красителями, донорами и акцепторами.

Возбужденное состояние центра фотогенерации характеризуется незаполненными граничными орбиталями, а именно наличием по одному электрону на ВЗМО и НВМО. Образование связанной ЭДП происходит в результате межмолекулярных электронных переходов: электрон может перейти с НВМО возбужденного центра фотогенерации на НВМО молекулы акцептора, а на незаполненную ВЗМО центра фотогенерации может перейти электрон с валентной орбитали молекулы донора.

При поглощении кванта света центром фотогенерации электрон и дырка оказываются уже разделенными внутри этого центра и могут его покинуть, переходя в соответствующую зону транспорта и образуя кулоновски-связанную (геминальную) ЭДП с начальным расстоянием  $r_0$  между зарядами в ней. Квантовый выход образования ЭДП ( $\Phi_0$ ) определяется внутримолекулярной и межмолекулярной интерконверсией молекулы центра фотогенерации, соотношением энергий ВЗМО и НВМО этого центра с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей молекул, образующих зоны транспорта электронов и дырок, стерическими факторами и расстоянием от центра до молекул зоны транспорта, спиновой конверсией в ЭДП. ЭДП в результате диффузии входящих в ее состав зарядов может или диссоциировать с образованием свободных носителей заряда, или аннигилировать в результате рекомбинации зарядов.

Установлено, что в тонких пленках ППК ( $L=0.3-4$  мкм) на основе ПВК, ПЭПК с концентрацией акцептора флуоренового ряда (ТНФ, ТЕНФ) от 1 до 7 мас.% при напряженностях внешнего электрического поля  $3 \cdot 10^7 < E < 1 \cdot 10^8$  В/м дрейф неравновесных носителей тока осуществляется без заметного захвата на глубокие уровни прилипания 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.

Квазистационарные вольт-амперные характеристики фототока ( $j_{PH}$ ) могут быть представлены аналитическим выражением

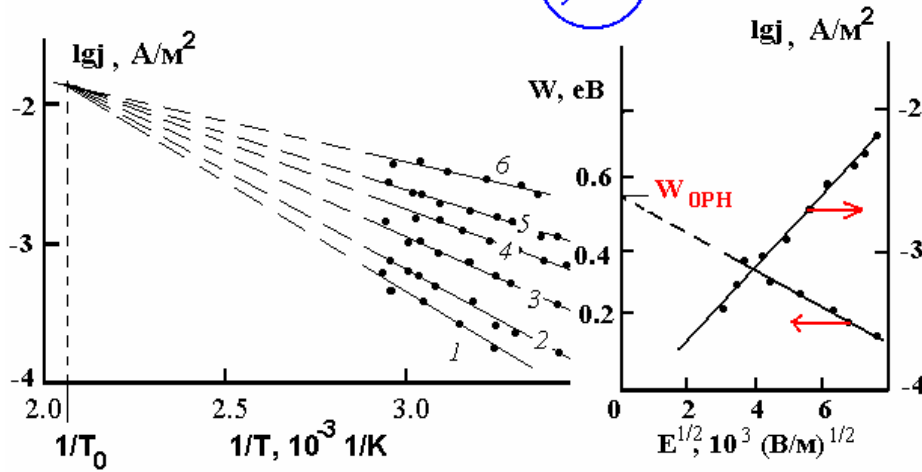
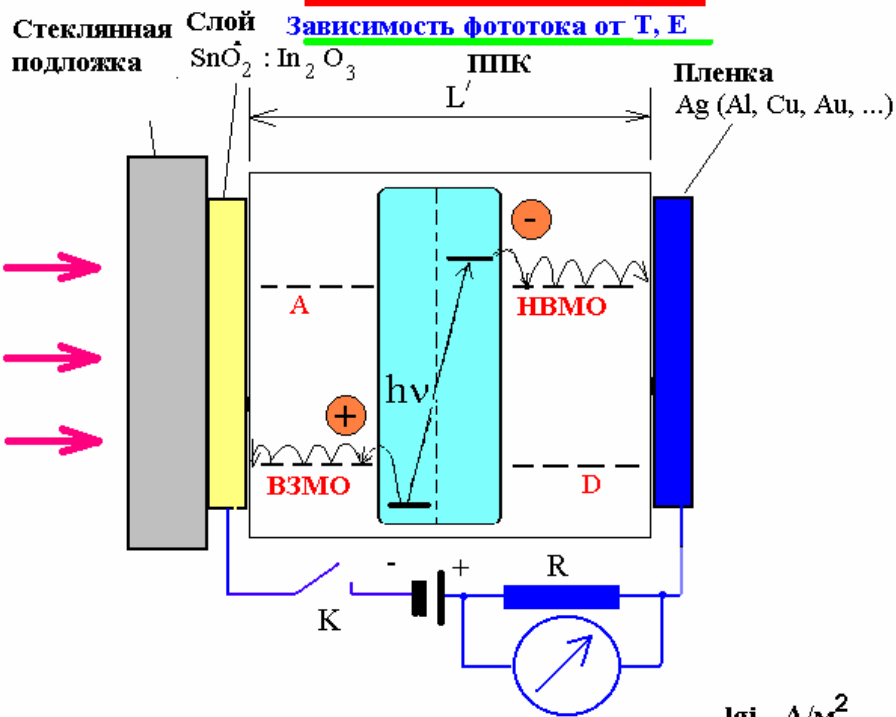
$$j_{PH} \sim I_0 E^m L,$$

где  $I_0$  - интенсивность возбуждающего света. Причем полевая зависимость  $j_{PH}(E)$  определяется полевой зависимостью квантового выхода фотогенерации носителей тока  $\eta$ . Линейность зависимостей  $j_{PH}$  от  $I_0$  и  $L$ , а также совпадение показателей степени полевых зависимостей  $j_{PH}$  и  $\eta$  позволяют считать, что в рассматриваемых образцах ППК устанавливается режим тока насыщения

$$j_{PH} = qGL = q\eta I_0 kL/h\nu,$$

где  $G$  - стационарное значение эффективности фотогенерации носителей,  $k$  - коэффициент поглощения пленки. Это позволило из измерений величины плотности  $j_{PH}$  квазистационарного фототока установить зависимость  $\eta$  от  $E$ ,  $T$ , концентрации молекул, образующих энергетические зоны транспорта дырок и электронов. Ниже представлены некоторые экспериментальные результаты:

**Экспериментальные результаты**



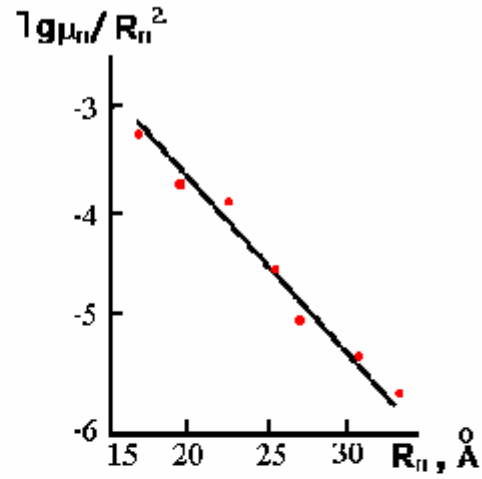
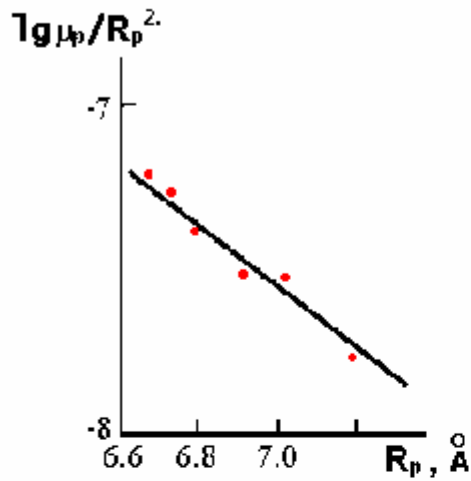
$$j_{PH} \sim I_0 E^{mL}$$

$$j_{PH} = qGL = q\eta I_{0PK} L/h\nu$$

$$\eta \sim \Phi_i \exp(-(W_{ФПН} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B)$$

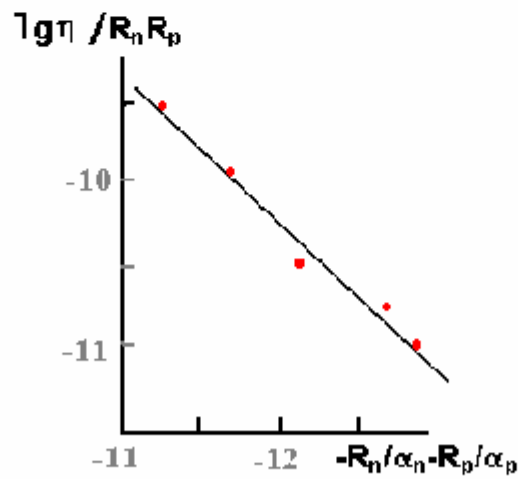
Экспериментальные результаты

Зависимость подвижности носителей заряда и тока фотопроводимости от концентрации молекул доноров и акцепторов



$$\mu_n \sim R_n^2 \exp(-2R_n/\alpha_n) \quad \mu_p \sim R_p^2 \exp(-2R_p/\alpha_p)$$

$$R_n = N_n^{-1/3} \quad R_p = N_p^{-1/3}$$



$$\eta \sim \Phi \eta R_n R_p \exp(-R_n/\alpha_n - R_p/\alpha_p)$$

Сделан вывод, что квантовый выход  $\eta$  фотогенерации свободных носителей заряда может быть представлен эмпирически установленной и теоретически обоснованной зависимостью

$$\eta \sim \Phi_0 R_n R_p \exp(-R_n/\alpha_n - R_p/\alpha_p) \exp(-(W_{0PH} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B),$$

где  $W_{0PH}$  - энергия активации фотогенерации свободных носителей заряда при  $E=0$ ,  $T_0$  - температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших  $T$  экспериментальные графики зависимостей  $\lg(\eta)$  от  $1/T$ , измеренные для разных  $E$ . Здесь же отметим, что в рамках модели двухстадийного процесса фотогенерации носителей через образование ЭДП и ее диссоциацию, величину  $W_{0PH}$  можно отождествить с энергией кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в ЭДП. Это позволяет изучать особенности первой стадии фотогенерации носителей заряда из разных центров фотогенерации, так как при постоянных  $E$ ,  $T$ ,  $R_n$ ,  $R_p$  величина  $\eta$  определяется значением  $\Phi_0$  и  $W_{0PH}$ . Указанная зависимость наблюдается в ППК, в которых центрами фотогенерации являются межмолекулярные КПЗ, молекулы СВПЗ или красителей. В последнем случае зона транспорта электронов может быть создана электронными состояниями, концентрация которых равна концентрации молекул СВПЗ или красителей. Следовательно, из измерений  $j_{PH}$  в образцах с малыми  $L$ ,  $k$  и при одинаковых  $E$ ,  $T$ ,  $R_n$ ,  $R_p$  при замене типов молекул, выполняющих роль центров фотогенерации, можно с достаточной объективностью получить информацию об особенностях этих центров. Ниже схематически изображены модельные представления о фотогенерации носителей заряда в ППК:

## Эксперимент и теория

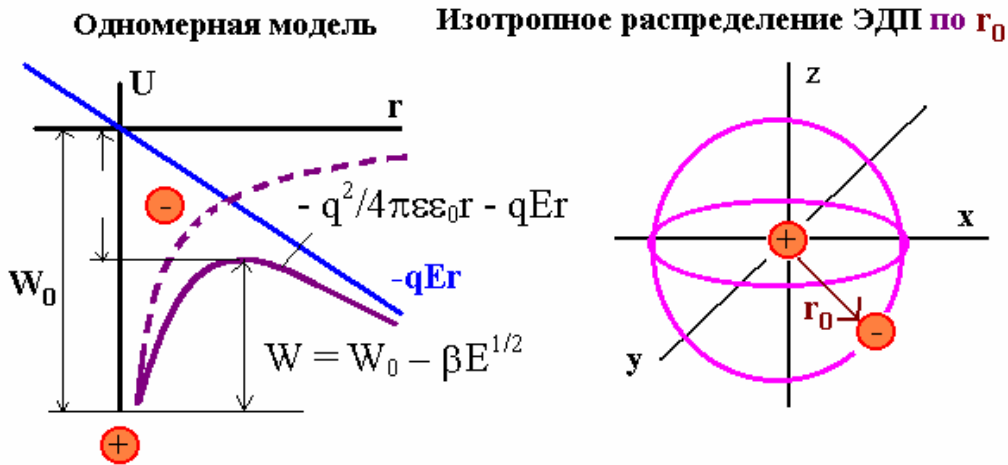
$$\mu_n \sim R_n^2 \exp(-2R_n/\alpha_n) \exp(-(W_{0n} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B)$$

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

$$\eta \sim \Phi_0 R_n R_p \exp(-R_n/\alpha_{nr} - R_p/\alpha_{pr}) \exp(-(W_{0p} + \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B)$$

### Модель Онзагера, Пула-Френкеля

$$|W_0| = q^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0 \quad W = W_0 - \beta E^{1/2} \quad \beta = (q^3/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$$

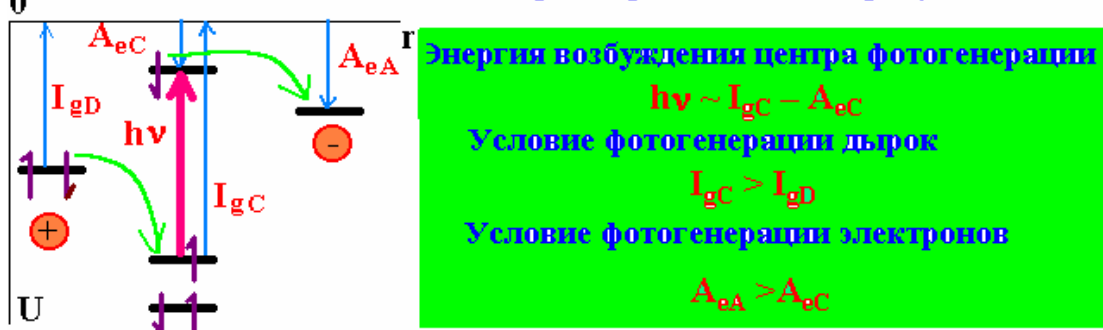


### Туннелирование электрона при фотогенерации и аннигиляции ЭДП, транспорте неравновесных носителей заряда

$$V \sim |\psi|^2 \sim v \exp(-2R/\alpha)$$

$$V(R_{np}, W_{np}) = v \exp(-2R_{np}/\alpha_{np} - W_{np}/k_B T) = v(T) \exp(-2R_{np}/\alpha_{np})$$

### Потенциал ионизации и энергия сродства к электрону



Неравновесные носители заряда в объеме пленки ППК, двигаясь в направлении электрических контактов, могут быть захвачены на локальные энергетические состояния (ловушки). При этом время жизни неравновесных носителей заряда увеличивается. Ловушки создаются: для дырок - молекулами с

меньшим значением потенциала ионизации, чем потенциал ионизации молекул из зоны транспорта дырок; для электронов - молекулами с большим значением энергии сродства к электрону, чем энергия сродства к электрону молекул из зоны транспорта электронов, а также молекулами с большим дипольным моментом или локализованным электрическим зарядом. Кроме того, неравновесные носители заряда, образовавшиеся в разных центрах фотогенерации или инжектированные из электрических контактов, могут сойтись вблизи центра фотогенерации/рекомбинации, образовав тем самым контактную ЭДП, и рекомбинировать друг с другом в этом центре.

Указанные общие закономерности фотогенерации и транспорта носителей заряда проявляются в ППК с различными типами красителей, являющимися центрами поглощения света и фотогенерации. Эффективность фотогенерации носителей заряда существенно зависит от электронного строения красителей. Особо это проявляется при сравнении ППК с красителями различной ионности.

### **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. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G., Syromyatnikov V.G., Fedorova L.N. *Features of the exiplex mechanism of charge photogeneration in amorphous molecular semiconductors doped with the dye Rhodamine 6G.* // *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1997, v.7, p.207-211.
7. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. *Dissociation of electron-hole pairs interacting with triplet excitons in amorphous molecular semiconductors.* // *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1997, v.7, p.255-261.
8. 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.
9. Кадащук А.К., Остапенко Н.И., Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Лукашенко Н.В. *Геминальная рекомбинация долгоживущих электрон-дырочных пар в допированных карбазолсодержащих аморфных молекулярных полупроводниках.* // *ФТТ*, 1997, т.39, №7, с.1183-1187.
10. Давиденко Н.А., Иценко А.А. *Особенности рекомбинации носителей зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках, допированных полиметиновыми красителями.* // *ФТТ*, 1998, т.40, №4, с.629-635.
11. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Иценко А.А. *Влияние природы аниона катионного полиметинового красителя на фотопроводимость аморфных молекулярных*

- полупроводников на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола. // Теорет. и эксперим. химия, 1998, т.34, №3, с.176-179.*
12. Davidenko N., Ishchenko A. Peculiarity of radiative recombination of poly-N-epoxypropylcarbazole doped with polymethine dyes. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, v.324, p.77-82.
  13. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кадацук А.К., Кувшинский Н.Г., Остапенко Н.И., Скрышевский Ю.А. Необычные температурные зависимости фотопроводимости и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных ионными красителями. // *ФТТ*, 1999, т.41, №2, с.203-209.
  14. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Влияние агрегации скварилиевого красителя на фотогенерацию зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола. // *ФТТ*, 2000, т.42, №8, с.1365-1371.
  15. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Скрышевский Ю.А., Студзинский С.Л. Особенности релаксации электронного возбуждения полиметиновых красителей в фотопроводящих полимерах. // *Химическая физика*. 2002, т.21, №3, с.15-21.
  16. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л., Чуприн Н.Г., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Аль-Кадими А.Д. Фотогенерация дырок и электронов в аморфных молекулярных полупроводниках. // *Физика твердого тела*. 2004, т.46, №7, с.1309-1315.