

8. Фотогенерация и рекомбинация носителей заряда в пленках полимерных композитов с большой концентрацией красителя.

Изменение фотопроводящих свойств пленок молекулярных композитов при увеличении концентрации молекул центров фотогенерации представляет собой отдельную область исследований ввиду их сходства со свойствами полимерных композиций с наночастицами органических и неорганических полупроводников. Показано, что к агрегации в полимерном связующем наиболее склонны внутриионные красители бетаинового типа - сквараины. Исследования фотопроводящих свойств пленок ППК позволили выявить причины изменения этих свойств при увеличении концентрации красителя. Установлено, что с ростом концентрации красителя увеличивается степень его агрегации и при этом сближаются S и T состояния агрегированных молекул красителя. Последнее приводит к увеличению вероятности фотогенерации триплетных ЭДП из возбужденных состояний красителя. Время жизни триплетных пар больше времени жизни синглетных и поэтому увеличивается вероятность их диссоциации даже в слабых электрических полях. Для проверки таких предположений были исследованы димеры красителей, в которых хромофоры соединены химической связью.

Органические красители в полимерных матрицах агрегируют легче, чем в жидких растворах. Этому содействует высокая концентрация красителей. Ассоциация красителей оказывает существенное влияние не только на их спектрально-люминесцентные свойства, но и на фотопроводимость. Однако четкая зависимость между природой ассоциатов и фотопроводимостью ППК отсутствует. Это связано в частности с тем, что агрегация красителей часто протекает без проявления характерных для нее признаков, а именно без появления новых и исчезновения старых полос в электронных спектрах. Поэтому для однозначного решения вопроса о влиянии ассоциации красителей на фотопроводимость ППК эта проблема впервые рассмотрена на примере химически связанных димеров – красителях с двумя хромофорами (бисцианинах). Такие красители являются идеальной моделью ассоциатов, так как число мономеров и их взаимное расположение в бисцианинах строго фиксированы. Выбор бисцианинов в качестве центров фотогенерации обусловлен прежде всего тем, что они, являясь ковалентно связанными димерами, обладают интенсивными, узкими, хорошо разрешенными полосами поглощения, чем выгодно отличаются от ассоциатов красителей, которые могут образоваться в пленках ППК. Поэтому влияние взаимодействия хромофоров на фотогенерацию зарядов должно однозначно прослеживаться в первом случае, по сравнению с последним.

В общепринятых моделях фотогенерации начальные спиновые состояния ЭДП определяются мультиплетностью возбужденных состояний молекул центров фотогенерации, из которых происходят межмолекулярные электронные переходы с образованием ЭДП. Из этого следует, что увеличение энергии возбуждения материнских красителей, из которых состоят бисцианины, сопровождается увеличением заселенности нижних триплетных состояний, из которых происходит образование ЭДП. Исходя из таких закономерностей фотогенерации ЭДП и учитывая то, что увеличение энергии возбуждения бискрасителей сопровождается уменьшением тушащего действия электрического поля на интенсивность фотолюминесценции, можно предположить, что для этих красителей с уменьшением λ уменьшается заселенность нижних триплетных состояний, из

которых происходят межмолекулярные электронные переходы. Такое предположение основано еще и на том, что в процессах деградации энергии возбуждения молекул красителей кроме константы скорости интеркомбинационной конверсии молекул нужно учитывать константы скоростей межмолекулярных электронных переходов с образованием синглетных и триплетных ЭДП. Как правило, в молекулах центров фотогенерации излучательными являются разрешенные переходы между состояниями S_1 и S_0 , а переходы между T и S_0 – безызлучательные. При переходе от красителей с одним хромофором к соответствующим бисцианинам усиливается интеркомбинационная конверсия. Однако у бисцианинов в связи с расширением синглетной зоны уровней (появление состояний S_1^h и S_1^l) с уменьшением длины волны возбуждающего света должны усилиться, в отличие от материнских красителей, процессы внутренней синглет-синглетной конверсии. Поэтому при продвижении в коротковолновую область возбуждения вероятность заселения триплетов, из которых происходит фотогенерация триплетных ЭДП, у бискрасителей может уменьшаться, в то время, как у материнских – увеличиваться. Таким образом, использование в качестве центров фотогенерации красителей с двумя взаимодействующими хромофорами приводит к существенному увеличению фотопроводимости по сравнению с соответствующими красителями с одним хромофором. Это связано не только с ростом экстинкции, но и с усилением интеркомбинационной конверсии у первых по сравнению с последними.

Разработанные модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в ППК хотя и очень приближенно отражает реальную ситуацию, но достаточны для того, чтобы заметить существенные отличия от кристаллических и аморфных стеклообразных полупроводников. Особо обратим внимание на сильную зависимость дрейфовой подвижности и эффективности фотогенерации носителей заряда от энергии активации этих параметров в нулевом электрическом поле. Этот фактор является лимитирующим для использования ППК в регистрирующих средах и фотоэлектрических преобразователях, где наряду с высокой эффективностью фотогенерации необходимы высокие скорости диссоциации ЭДП. Видимо поэтому в последнее время внимание исследователей обращено к композитам, содержащими наночастицы как неорганических полупроводников, так и агрегаты органических красителей. Предполагается, что подвижность неравновесных носителей заряда в таких материалах может быть значительно увеличена за счет их переноса в упорядоченных фрагментах образцов полимерных композиций, характеризующиеся зонным механизмом транспорта. Однако, в этих случаях ограничения на получение высокой фотопроводимости могут быть связаны с наличием потенциальных барьеров и ловушек для носителей заряда в областях гетеропереходов агрегат-полимер-агрегат. Кроме того, в литературе был мало изучен вопрос, как изменяется механизм фотогенерации носителей заряда при переходе от ППК с изотропным пространственным распределением молекул к ППК с высокой концентрацией красителей. Поэтому является важным сопоставлении особенностей фотопроводимости пленок ППК с различной концентрацией красителей, склонных и не способных к агрегации, и уточнение механизма фотогенерации носителей заряда при высокой концентрации красителя. В связи с выше сказанным особенностями фотоабсорбции, фотолюминесценции и фотопроводимости пленок на основе ПЭПК с добавками бор-фторидного комплекса и соединения с внутримолекулярным переносом

заряда. При увеличении концентрации бор-фторидного комплекса фотогенерация носителей заряда происходит не только из отдельных молекул этого комплекса, но и из областей скопления их агрегатов. В последнем случае электронные переходы происходят между взаимодействующими между собой молекулами комплекса, электронные уровни которых не могут рассматриваться как вырожденные. При появлении неравновесных носителей заряда основным препятствием для их дрейфа во внешнем электрическом поле являются потенциальные барьеры при переходах с молекулы на молекулу и особенно на границах раздела агрегат-ПЭПК-агрегат. Энергия активации этих переходов близка к энергии активации выхода носителей из локализованных состояний, плотность которых больше в областях между областями скопления агрегатов – в полимерном связующем. Поэтому энергия активации фототока близка к 0.1 эВ и соответствует энергии активации переходов дырок между карбазольными фрагментами ПЭПК. Внешнее электрическое поле увеличивает прозрачности потенциальных барьеров межмолекулярных электронных переходов. Несимметричное поведение кинетики нарастания фототока вначале облучения светом и замедленный его спад после конца облучения, а также сублинейная люксамперная зависимость свидетельствуют о влиянии процессов захвата неравновесных носителей и их объемной рекомбинации. Последнее связано с разницей энергий локализованных состояний на границах раздела агрегат-ПЭПК, где эффективным возможно образование ловушек.

Обнаружено изменение зависимости энергии активации фотопроводимости от напряженности внешнего электрического поля при переходе от ППК, соответствующих модельным представлениям аморфного молекулярного полупроводника, к таким, в которых есть области скопления квазиупорядоченных структур органических молекул. С ростом концентрации молекул красителя энергия активации фотопроводимости уменьшается. В ППК с областями квазиупорядоченных молекул красителя, в отличие от аморфных молекулярных полупроводников, фотогенерация и транспорт носителей заряда происходят как между, так и внутри означенных областей. В объеме пленок вблизи гетеропереходов могут образовываться локализованные состояния, захват на которые неравновесных носителей заряда усиливает процессы объемной рекомбинации.

Полученные результаты могут быть использованы для уточнения физических моделей фотогенерации носителей заряда в материалах с наночастицами органических полупроводников и в частности при разработке новых сред с высокой эффективностью объемной излучательной рекомбинации.

Публикации.

1. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей.* Киев: Наукова думка, 2005, 296 с.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. Фотопроводимость полимерных композиций с высокой концентрацией органических красителей. // *Физика и техника полупроводников.* 2004, т.38, №5, с.610-615.
3. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Смертенко П.С., Фененко Л.И. Электропроводность сэндвич-структур с полимерными пленками, допированными органическими красителями с атомами бора и металла. // *Электрохимия,* 2003, т.39, №3, с.294-299.
4. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Студзинский С.Л. Влияние структурной жесткости молекул полиметиновых красителей на тушение их

- фотолюминесценции электрическим полем в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола. // Теор. и экспериментальная химия, 2001, т.37, №4, с.241-245.
5. 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.
 6. Скрышевский Ю.А., Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кадащук А.К., Остапенко Н.И. Особенности спектрально-люминесцентных свойств скварилиевых красителей в полимерных матрицах. // Оптика и спектроскопия. 2000, т.88, №3, с.399-405.
 7. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Павлов В.А. Влияние взаимодействия хромофоров бисцианиновых красителей на фотогенерацию носителей заряда в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола. // Теорет. и эксперим. химия, 1998, т.34, №6, с.371-375.