

Особенности рекомбинации носителей зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках, допированных полиметиновыми красителями

© Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко

Киевский университет им. Т. Шевченко,
252033 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 9 октября 1997 г.)

В пленках поли-*N*-эпоксипропилкарбазола с добавками полиметинового красителя исследованы процессы фотогенерации и рекомбинации носителей зарядов при облучении пленок с блокирующими контактами светом как из области поглощения красителя, так и за ее пределами. Изучена кинетика накопления и релаксации электронно-дырочных пар, времена жизни которых превышают десятки и сотни секунд. Сделано предположение, что увеличение интенсивности рекомбинационной люминесценции в электрическом поле происходит вследствие возрастания эффективности бимолекулярной излучательной рекомбинации, стимулируемой захваченными электронами из фотогенерированных экситонов.

Обычно при экспериментальных исследованиях бимолекулярной рекомбинации носителей зарядов и электролюминесценции (ЭЛ) аморфных молекулярных полупроводников (АМП) на основе полимерных пленок [1–3] пользуются образцами типа "сэндвич", в которых электрические контакты подбираются так, чтобы была достаточная эффективность электрополевой инжекции носителей зарядов из контактов в объеме пленки АМП. В случае рекомбинационной ЭЛ [3] носители зарядов, вышедшие в электрическом поле из контактов и дрейфующие в объеме пленки АМП, встречаются в центрах рекомбинации и рекомбинируют с излучением света. При этом центрами рекомбинации являются молекулы, которые отличаются от молекул, по которым происходит транспорт носителей зарядов. Эффективность рекомбинационной ЭЛ зависит как от условий инжекции носителей из контактов, так и от условий перехода носителей с транспортных молекул на молекулы, которые являются центрами рекомбинации, и от соотношения вероятностей излучательной и безызлучательной деградации энергии образовавшегося возбужденного состояния центра рекомбинации. Кроме того, на рекомбинационную ЭЛ может влиять предыстория образца. В частности, как обнаружено в настоящей работе, эффект рекомбинационной ЭЛ с излучением видимого света можно существенно увеличить предварительным облучением образца светом УФ-диапазона.

Поэтому для понимания физических процессов, протекающих при ЭЛ в образцах с пленками АМП, и для управления этими процессами представляется важным разделение контактных и объемных эффектов. Например, для исследования объемных эффектов инжектирующие контакты можно заменить на блокирующие и моделировать рекомбинационную ЭЛ, создавая неравновесную концентрацию носителей зарядов посредством их фотогенерации в объеме пленки АМП.

В настоящей работе исследованы процессы фотогенерации, рекомбинации и усиления излучательной рекомбинации носителей зарядов в пленках поли-*N*-эпок-

сипропилкарбазола (ПЭПК), допированных катионным полиметиновым красителем (ПК) 1,3,3,1',3',3'-гексаметилиндикарбоцианин тетрафторборатом [4]. Выбор ПЭПК как транспортного слоя дырок обусловлен тем, что в нем происходит эффективный транспорт дырок по карбазольным ядрам [5]. Выбор молекул ПК как центров рекомбинации и фотогенерации определялся тем, что красители этого класса в зависимости от строения молекул имеют полосы поглощения и люминесценции в видимой и ближней ИК-областях спектра, а энергии их верхних валентных орбиталей и карбазола близки [5]. Поэтому дырки из карбазольных ядер ПЭПК могут переходить на валентные молекулярные орбитали молекул ПК и обратно.

1. Образцы и методики эксперимента

Образцы готовились либо в виде структур со свободной поверхностью: кварцевая подложка–ПЭПК+*N* mass.% ПК, кварцевая подложка–ПС+*N* mass.% ПК, либо в виде "сэндвич"-структур: Al–ПЭПК+*N* mass.% ПК–SnO₂, Al–ПС+*N* mass.% ПК–SnO₂, где ПС — сополимер стирола с бутилметакрилатом, молекулы которого имеют большой потенциал ионизации и не создают энергетическую зону транспорта дырок [5]. Концентрация (*N*) ПК изменялась в пределах *N* = 0.1–15. Для пленок АМП на основе ПЭПК контакты Al и SnO₂ являются блокирующими при положительной полярности электрического напряжения на Al [5]. Пленки АМП получались в результате высушивания растворов ПЭПК+*N* mass.% ПК или ПС+*N* mass.% ПК в дихлорэтаноле, политых на кварцевые подложки, либо со слоем SnO₂, либо без слоя SnO₂. Пленки высушенных пленок составляли *L* = 0.5–2 μm. Пленки Al наносились методом термического напыления в вакуумной камере, и толщина Al была 300–350 Å.

Образцы со свободной поверхностью полимерных пленок использовались для регистрации оптических спектров коэффициента поглощения χ и интенсивности

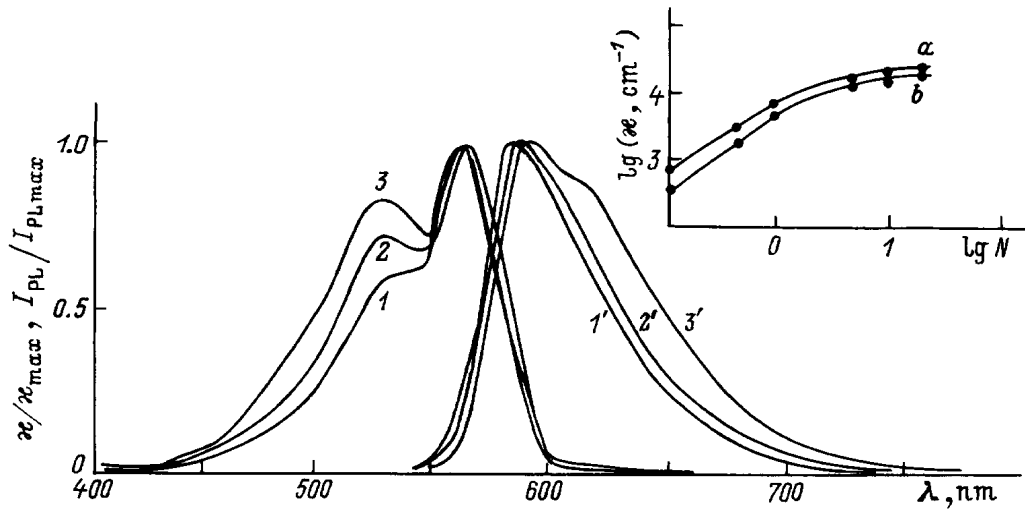


Рис. 1. Спектры поглощения (1–3) и фотолюминесценции (1–3') пленок ПЭПК+N mass.% ПК для $N = 0.1$ (1, 1'), 1 (2, 2') 15 mass.% (3, 3')

фотолюминесценции I_{PL} в области длин волн света $\lambda = 400–1200$ nm. В образцах "сэндвич"-структуры в зависимости от напряженности электрического поля E и интенсивностей монохроматического света на длине волны $\lambda_1 = 380$ nm (интенсивность I_1) и $\lambda_2 = 540$ nm (интенсивность I_2) измерялись I_{PL} , плотность фототока j_{PH} , концентрация Q носителей заряда, образовавшихся в электрически закороченном образце за время его облучения t_1 монохроматическим светом и вышедших на собирающие контакты после приложения электрического напряжения через интервал времени t_2 по окончании импульса света, интенсивность света рекомбинационной люминесценции I_E , излучаемого из образца во время измерения Q .

Для измерений k , I_{PL} , I_E использовался спектрально-вычислительный комплекс КСВИП-23, но величина I_E регистрировалась с помощью ФЭУ-100 без монохроматора. В качестве источника света с λ_1 использовалась водородная лампа со стеклянным светофильтром, а в качестве источника света с λ_2 — лампа накаливания со стеклянным светофильтром. Интенсивность света изменялась нейтральными светофильтрами в пределах $I_1 = 0.01–0.5$ W/m², $I_2 = 0.2–20$ W/m². Напряженность электрического поля изменялась в пределах $E = 1 \cdot 10^7–3 \cdot 10^8$ W/m. Все измерения выполнены при температуре $T = 293$ K.

Квазистационарный фототок регистрировался в режиме фотосопротивления с помощью запоминающего осциллографа во время облучения образца светом со стороны электрода SnO₂. Одновременно с j_{PL} измерялась I_{PL} и определялась величина $\Delta I_{PL}/I_{PL}$ относительного изменения I_{PL} в поле E из соотношения $\Delta I_{PL}/I_{PL} = \{I_{PL}(E) - I_{PL}(0)\}/I_{PL}(0)$, где $I_{PL}(E)$ — значение I_{PL} после включения электрического поля, $I_{PL}(0)$ — значение I_{PL} до включения электрического поля.

Методика определения Q , ранее разработанная и описанная в [5,6], состоит в том, что Q рассчитывают из соотношения

$$Q = \int_0^{\infty} dt \{i_2(t) - i_1(t)\} / qSL, \quad (1)$$

где момент времени $t = 0$ соответствует моменту включения E , q — заряд электрона, S и L — площадь и толщина пленки АМП, находящейся между контактами, $i_1(t)$ — ток зарядки электрической емкости образца, находившегося в закороченном состоянии в течение времени $t_1 + t_2$ в темноте, $i_2(t)$ — ток зарядки электрической емкости образца, который предварительно в закороченном состоянии облучался монохроматическим светом в течение времени t_1 и затем выдерживался в течение времени t_2 в темноте. Кроме того, пользуясь соотношением

$$Q_t(t) = \{i_2(t) - i_1(t)\} / qSL, \quad (2)$$

определяли изменение Q с момента включения электрического поля.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены нормированные к максимальным значениям в исследуемом диапазоне λ графики зависимостей $k(\lambda)/k_{max}$ (кривые 1–3) и $I_{PL}(\lambda)/I_{PL,max}$ (кривые 1'–3') в пленках ПЭПК+N mass.% ПК. В электронных спектрах поглощения ПК в жидких растворителях имеет характерную для этого класса красителей узкую интенсивную полосу с колебательной структурой на коротковолновом краю спектра. Например, в 1,2-дихлорэтано значения длин волн света колебательного λ_v и основного λ_{max} максимумов равны

518.5 и 550.5 nm. При введении ПК в ПЭПК и ПС происходит bathochromный сдвиг его полосы поглощения ($\lambda_v = 528$ nm, $\lambda_{max} = 566$ nm), обусловленный большими значениями показателя преломления полимеров по сравнению с 1,2-дихлорэтаном. Значения λ_v , λ_{max} в ПЭПК и ПС соответственно равны 528, 566 nm и 526, 559 nm. С ростом N поглощение в области λ_v увеличивается сильнее, чем в области λ_{max} . В спектрах фотолюминесценции ее рост приводит к bathochromному сдвигу полосы и уменьшению I_{PL} . Закон Ламберта–Бера не соблюдается. Эти данные свидетельствуют об образовании H -агрегатов красителей, поглощающих свет в более коротковолновой области спектра по сравнению с мономерными молекулами ПК [4], а именно в области λ_v . При облучении исследуемых образцов светом с λ_1 зависимости $I_{PL}(\lambda)/I_{PL,max}$ подобны тем, которые получены при облучении образцов светом с λ_2 , но имеют незначительный гипсохромный сдвиг. Аналогичные закономерности наблюдаются и в пленках ПС+ N mass.% ПК.

Во всех образцах Al–ПЭПК+ N mass.% ПК–SnO₂ наблюдается фотопроводимость на длинах волн света λ_1 и λ_2 . Фототок сублинейно зависит от I_1, I_2, L . Графики зависимости $j_{PH}(E)$ линейны в координатах $\lg j_{PH} - E^{-1/2}$ (кривые 1, 2 на рис. 2), и эту зависимость можно представить в аналитическом виде выражением

$$j_{PH}(E) \sim \exp(-(W_{0PH} - \beta E^{1/2})kT_{eff}), \quad (3)$$

подобным характерному для АМП выражению фотопроводимости [5], где W_{0PH} — энергия активации фотогенерации при $E = 0$, k — постоянная Больцмана, $1/T_{eff} = 1/T - 1/T_0$, T_0 — характеристическая температура, которая для ПЭПК составляет $T = 490 \pm 20$ К. Из тангенса угла наклона прямой 1 на рис. 2 находим, что $\beta_1 = (4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$, а из тангенса угла наклона прямой 2 на рис. 2 находим, что $\beta_2 = (4.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$. Эти значения β_1 и β_2 близки к соответствующим значениям β , измеренным в других АМП на основе ПЭПК [5].

В образцах Al–ПЭПК+ N mass.% ПК–SnO₂ одновременно с фотопроводимостью на длине волны света λ_1

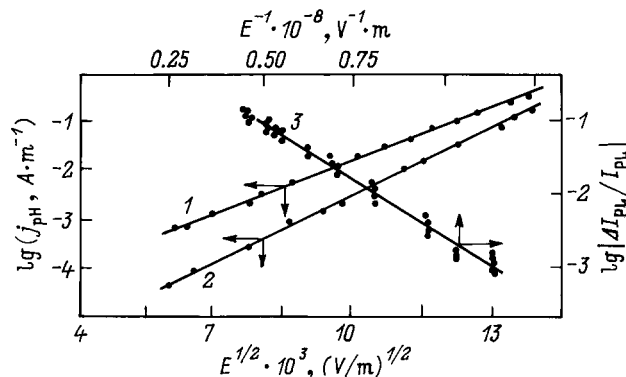


Рис. 2. Зависимости j_{PH} (1, 2) и I_{PL} (3) от E в образце Al–ПЭПК+0.5 mass.% ПК–SnO₂ ($L = 1.2 \mu\text{m}$) для $I_1 = 0.3 \text{ W/m}^2$ (1), $I_2 = 8 \text{ W/m}^2$ (2).

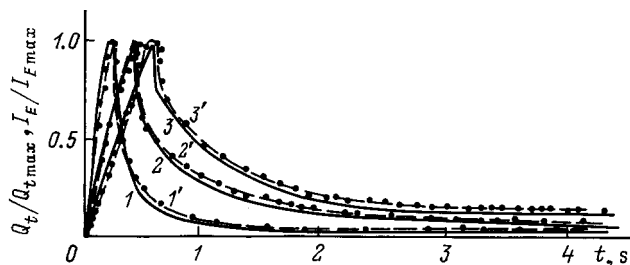


Рис. 3. Кинетика разгорания рекомбинационной люминесценции (1–3) и кинетика выхода на контакты фотоиндуцированного объемного заряда (1'–3') в образце Al–ПЭПК+1 mass.% ПК–SnO₂ ($L = 1.3 \mu\text{m}$) после его облучения светом λ_2 в течение $t_1 = 30$ s, выдерживания в темноте в течение $t_2 = 30$ s и приложения внешнего электрического поля $E = 2.8 \cdot 10^8$ (1, 1'), $1.7 \cdot 10^8$ (2, 2'), $7 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (3, 3').

наблюдается тушение фотолюминесценции ПК. С увеличением E величина I_{PL} уменьшается. Графики зависимости $\Delta I_{PL}/I_{PL}$ от E можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах $\lg(|\Delta I_{PL}/I_{PL}|) - E^{-1}$, как это следует из рис. 2 (кривая 3). Отметим, что тангенс угла наклона прямой 3 на рис. 2 равен $(1.95 \pm 0.05) \cdot 10^8 \text{ V/m}$. В образцах Al–ПС+ N mass.% ПК–SnO₂ явления фотопроводимости и влияния E на I_{PL} не обнаружены.

При приложении электрического поля к исследуемым необлученным образцам $I_E = 0$. После предварительного облучения этих образцов светом λ_2 и последующего включения электрического поля появляется ЭЛ. Она появляется также после предварительного облучения светом λ_1 . Однако если образец вначале облучался светом λ_1 , то величина I_E после подсветки на λ_2 в наших экспериментах возрастала более чем на порядок.

На рис. 3 представлены нормированные к соответствующим максимальным значениям при данной E графики зависимостей $I_E/I_{E,max}$ (кривые 1–3) и $Q_t/Q_{t,max}$ (кривые 1'–3') от времени t после включения электрического напряжения. Видно, что зависимости $I_E(t)$ и $Q_t(t)$ коррелируют. Увеличение L при постоянной E или уменьшение E приводит к смещению $I_{E,max}$ и $Q_{t,max}$ в область больших t и к увеличению длительности излучения и измерения Q . В образцах Al–ПС+ N mass.% ПК–SnO₂ не обнаружены явления ЭЛ, и при любых условиях эксперимента $I_E = 0, Q = 0$.

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 3, получены на образце, который вначале был облучен в течение 30 s светом λ_1 и только затем после включения и выключения электрического поля был использован для измерений I_E и Q с подвеской на λ_2 . Продолжительность комплекса измерений с подсветкой на λ_2 после облучения светом λ_1 не превышала часа. Через сутки величина Q этого образца почти не изменилась, а величина I_E уменьшилась более чем на порядок.

На рис. 4 кривой 1 представлен график зависимости $\lg I_{E,max}$ от E^{-1} , измеренной на образце, который более суток не облучался светом λ_1 . Кривой 2 представлен график зависимости $\lg I_{E,max}$ от E^{-1} для образца, кото-

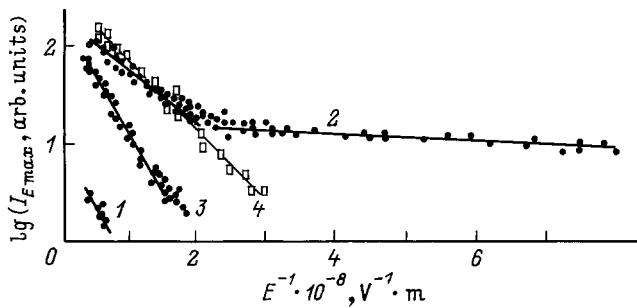


Рис. 4. Зависимости $I_E(E)$ в образце Al-ПЭПК+0.5 mass.% ПК-SnO₂ ($L = 1.1 \mu\text{m}$) для $t_1 = 30 \text{ s}$, $t_2 = 10 \text{ s}$.

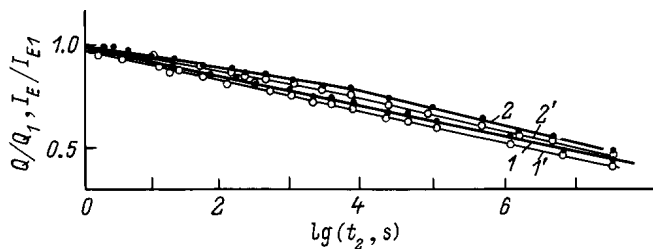


Рис. 5. Зависимости Q (1, 2) и I_E (1', 2') от t_2 в образце Al-ПЭПК+1 mass.% ПК-SnO₂ ($L = 1.3 \mu\text{m}$) после его облучения светом λ_1 (1, 1') и λ_2 (2, 2').

рый перед включением электрического поля облучался светом λ_1 . Кривой 3 представлен график зависимости $\lg I_{E \max}$ от E^{-1} , измеренной на том же образце после регистрации кривой 2, но при облучении светом λ_2 . Из рис. 4 видно, что предварительное облучение образцов светом λ_1 обеспечивает значительное увеличение I_E для последующих циклов облучения образцов светом λ_2 и измерений I_E . Здесь же отметим, что в выбранных координатах графики экспериментальных зависимостей $I_E(E)$ можно аппроксимировать прямыми линиями. Из рис. 4 можно видеть равенство тангенсов углов наклона $((1.2 \pm 0.05) \cdot 10^8 \text{ V/m})$ прямых 1 и 3 и меньшую величину тангенса угла наклона кривой 2, причем для $E > 5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ тангенс угла наклона кривой 2 равен $(5.65 \pm 0.05) \cdot 10^7 \text{ V/m}$, а для $E < 3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ этот график можно аппроксимировать прямой линией с тангенсом угла наклона $(7.8 \pm 0.1) \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

На рис. 5 представлены графики зависимостей Q/Q_1 от $\ln t_2$ (кривые 1, 2) и $I_{E \max}/I_{E \max 1}$ от $\ln t_2$ (кривые 1', 2'), где Q_1 и $I_{E \max 1}$ — значения Q и $I_{E \max}$ для $t_2 = 1 \text{ s}$. В выбранных координатах экспериментальные результаты можно аппроксимировать прямыми линиями, причем тангенсы углов наклона этих прямых близки друг к другу. Эти зависимости измерены для интервала времени облучения $t_1 = 30 \text{ s}$, при котором зависимости $Q(t_1)$ и $I_E(t_1)$ имеют область насыщения. Зависимости $Q(t_1)$ и $I_E(t_1)$ подобны, могут быть описаны простой экспоненциальной функцией с постоянной времени нарастания Q и I_E до уровня насыщения $\tau = 15 \pm 3 \text{ s}$, τ не

зависит от I_1, I_2 . Результаты измерений, представленные на рис. 5, получены на образце, который предварительно облучался светом с λ_1 .

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Возможность аппроксимации зависимостей $j_{PH}(E)$ (рис. 2) аналитическим выражением (3) при интерпретации результатов позволяет использовать известные модели фотогенерации носителей зарядов в АМП [5] и считать, что при облучении исследуемых образцов с пленками ПЭПК+N mass.% ПК светом λ_2 происходит фотогенерация кулоновски связанных электронно-дырочных пар (ЭДП). Во внешнем электрическом поле с ростом E вероятность диссоциации ЭДП увеличивается за счет роста подвижности дырок, которые удаляются от электронов, оставшихся в центрах фотогенерации, и j_{PH} возрастает (кривая 2 на рис. 2), а вероятность геминальной рекомбинации уменьшается. При этом если геминальная рекомбинация сопровождается излучением света, то интенсивность фотолюминесценции может уменьшаться (кривая 3 на рис. 2). Однако следует отметить, что уменьшение I_{PL} с ростом E может быть связано не только с уменьшением вероятности геминальной рекомбинации, но и с увеличением вероятности фотогенерации ЭДП в электрическом поле, как это предполагалось ранее в [7]. Здесь же мы только указываем на эффект тушения фотолюминесценции внешним электрическим полем, а природа этого явления в пленках ПЭПК+N mass.% ПК будет исследована дополнительно в отдельной работе.

Сублинейность люксамперных характеристик, уменьшение j_{PH} с ростом L , корреляция зависимостей $Q_i(t)$ и $I_E(t)$ (рис. 3) указывают на то, что не все подвижные дырки, образовавшиеся в результате диссоциации фотогенерированных ЭДП, могут достичь собирающего контакта и в исследуемых образцах эффективно происходят процессы захвата и бимолекулярной рекомбинации носителей зарядов.

Тот факт, что в образцах с пленками ПС+N mass.% ПК отсутствуют эффекты фотопроводимости и ЭЛ, позволяет сделать вывод о том, что в образцах с пленками ПЭПК+N mass.% ПК эффекты ЭЛ, индуцированные предварительным облучением светом λ_1 или λ_2 , носят рекомбинационный характер и не связаны с влиянием E на скорость внутримолекулярных электронных переходов молекул ПК. Поскольку спектральный состав рекомбинационного излучения (I_E) близок к спектральному составу фотолюминесценции (рис. 1), можно сделать вывод о том, что центрами рекомбинации являются молекулы красителя.

Однако, как обнаружено в настоящей работе, эффективность излучательной рекомбинации носителей зарядов, фотогенерированных светом λ_2 , усиливается в образцах, которые предварительно были облучены светом λ_1 . Этот эффект может быть обусловлен, как ми-

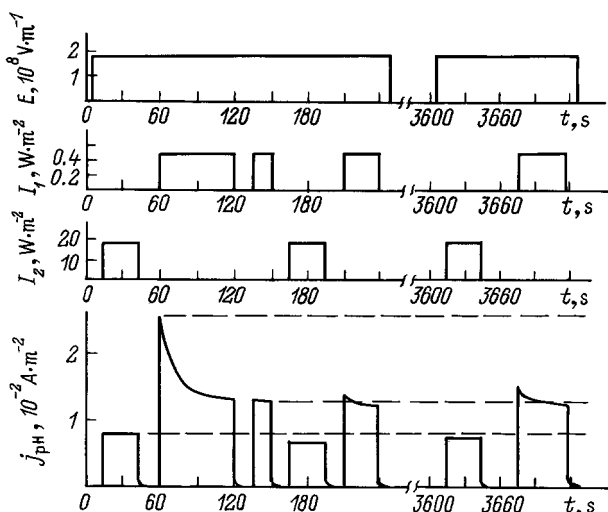


Рис. 6. Последовательность импульсов электрического напряжения и света при измерениях фототока в образце Al-ПЭПК+0.5 mass.% ПК-SnO₂ ($L = 1.1 \mu\text{m}$).

нимум, пятью возможными причинами: 1) заполнением глубоких уровней захвата при облучении светом λ_1 и фотоосвобождением носителей зарядов из этих уровней при облучении светом λ_2 ; 2) заполнением электронами глубоких уровней захвата при облучении светом λ_1 и рекомбинацией этих избыточных электронов с подвижными дырками при облучении светом λ_2 ; 3) увеличением вероятности фотогенерации ЭДП светом λ_2 после предварительного облучения светом λ_1 ; 4) увеличением фотогенерации светом λ_1 центров излучательной рекомбинации носителей зарядов; 5) усилением вероятности излучательной рекомбинации.

После облучения образцов светом λ_1 и последующего воздействия внешнего электрического поля становится возможным многократное использование этих образцов для измерений возросших значений I_E ; величина I_E существенно не изменяется при постоянных I_2 , t_1 , t_2 . Поэтому можно считать, что первая из перечисленных причин не существенно влияет на обсуждаемые эффекты.

Нами установлено, что длительное облучение светом λ_1 образцов с приложенным электрическим напряжением приводит к уменьшению фотопроводимости этих образцов (см. рис. 6). Фотопроводимость восстанавливается при выдерживании в темноте закороченных образцов, время восстановления малочувствительно к облучению светом λ_2 . Поэтому нет достаточных оснований считать, что накопившийся за время облучения светом λ_1 объемный заряд эффективно рекомбинирует с носителями зарядов, фотогенерированных при облучении этих образцов светом интенсивностью I_2 .

Поскольку после облучения образцов светом λ_1 и λ_2 при измерении Q и I_E величина Q не изменяется, а величина I_E возрастает, можно предположить, что после облучения образцов светом λ_1 не происходит увеличения числа фотогенерированных светом λ_2 носителей зарядов

или центров рекомбинации, а усиливаются излучательные электронные переходы в центрах рекомбинации. Эффект усиления излучательной рекомбинации мы связываем с образованием в пленке АМП новых, возникших после облучения образцов светом λ_1 , активных центров, в состав которых входят электроны, оставшиеся после гибели или диссоциации фотогенерированных этим светом экситонов. Такое предположение основано на следующих экспериментальных фактах.

Длина волны света λ_1 находится в окне прозрачности красителя и близка к краю поглощения ПЭПК (400 nm). При облучении пленок исследуемых АМП светом λ_1 происходит фотогенерация подвижных экситонов, которые, диффундируя по карбазольным фрагментам ПЭПК, встречаются с мономерными молекулами или агрегатами красителя. Гибель экситонов вблизи мономеров или агрегатов красителя сопровождается либо передачей энергии на краситель и ее деградацией, либо образованием в электрическом поле свободных дырок и появлением фототока (кривая I на рис. 2). Однако даже при $E = 0$ после гибели экситонов не все дырки и электроны рекомбинируют, и некоторая часть носителей зарядов имеет время жизни, составляющее десятки и сотни секунд (кривая I на рис. 5).

Линейность и одинаковый наклон графиков зависимостей Q/Q_1 и $I_{E \max}/I_{E \max 1}$ от $\ln t_2$ (кривые I, I' на рис. 5) позволяют сделать вывод о том, что после облучения светом λ_1 в пленках АМП образуются ЭДП, в которых дырки и электроны распределены в виде изолированных пар с расстояниями r между зарядами и функцией распределения $f(r)$; изменение их концентрации во времени, согласно [8–10], описывается уравнением

$$Q(t)/Q_1 = \int_{r_1}^{\infty} f(r) \exp(-\nu t \exp(-2r/\alpha)) dr, \quad (4)$$

где ν — частотный фактор перехода подвижного заряда (дырки) в центр рекомбинации, α — радиус локализации дырки, r_1 — расстояние между зарядами в ЭДП, рекомбинирующих на первой секунде после конца облучения светом. Если через отрезок времени t_2 после конца облучения к такому образцу приложить электрическое поле, то носители заряда в ЭДП становятся подвижными и могут рекомбинировать с излучением света (кривые I, I' на рис. 5). При этом оказалось, что процесс излучательной рекомбинации аналогичен процессам с учетом туннелирования носителя заряда под потенциальным барьером ΔU_1 , так как графики зависимости $\lg I_E$ от E^{-1} можно аппроксимировать прямыми линиями (рис. 4), и изменение I_E в поле E , согласно работам [3,8,9,11], можно представить в аналитическом виде

$$I_E = \exp\{-8\pi(2m^*)^{1/2}\Delta U_1^{3/2}/3qhE\}, \quad (5)$$

где m^* — эффективная масса носителя заряда, h — постоянная Планка. Линейность и одинаковый наклон графиков зависимостей Q/Q_1 и $I_{E \max}/I_{E \max 1}$ от

in t_2 (кривые 2, 2' на рис. 5) позволяют сделать вывод о том, что в АМП после облучения светом λ_2 образуются долгоживущие ЭДП, в которых дырки и электроны распределены в пространстве в виде изолированных пар; изменение их концентрации можно описать уравнением, подобным (4). Во внешнем электрическом поле носители заряда в таких парах становятся подвижными и могут рекомбинировать с излучением света. Зависимость интенсивности этого излучения от E можно описать аналитическим выражением, подобным (5), но с другим значением энергии потенциального барьера ΔU_2 .

Воспользовавшись значениями тангенсов углов наклона прямых 2, 3 на рис. 4 для зависимостей $I_E(E)$ и соотношением (5), находим, что $\Delta U_2/\Delta U_1 = 1.7 \pm 0.1$ для $5 \cdot 10^7 < E < 3 \cdot 10^8$ V/m и $\Delta U_2/\Delta U_1 = 6.2 \pm 0.1$ для $1 \cdot 10^7 < E < 3 \cdot 10^7$ V/m. Последнее позволяет предположить, что в АМП, предварительно облученных светом λ_1 , при излучательной рекомбинации носителей зарядов в электрическом поле дырки переходят в центры рекомбинации, преодолевая меньший потенциальный барьер, чем в тех же АМП, но облученных затем светом λ_2 .

Мы не исключаем, что разница между ΔU_1 и ΔU_2 может быть связана с различием в энергиях верхних валентных орбиталей H -агрегата и мономера ПК. Здесь нет противоречия, так как в предлагаемой нами модели рекомбинации дырки переходит с верхней валентной орбитали карбазольного ядра ПЭПК на валентную орбиталь центра рекомбинации, в котором уже есть локализованный электрон, а валентная орбиталь H -агрегата ПК имеет меньшую разницу энергии с аналогичной орбиталью карбазольного ядра, чем валентная орбиталь мономерной молекулы ПК [4]. Поэтому можно предположить, что при гибели экситонов электроны более эффективно переходят на свободные молекулярные орбитали H -агрегатов ПК, чем на мономерные молекулы ПК. Однако этот вопрос пока мы считаем открытым, и он требует дополнительных исследований.

Для проверки справедливости предположения о накоплении в объеме пленки АМП электронов во время ее облучения светом λ_1 и о большом времени их жизни были проведены специальные исследования влияния длительного облучения образцов Al-ПЭПК+ N mass.% ПК-SnO₂ светом λ_1 на j_{PH} и I_E . Методика этих исследований поясняется на рис. 6, где представлены формы импульсов E , I_1 , I_2 и фототока в образце Al-ПЭПК+0.5 mass.% ПК-SnO₂, который предварительно был выдержан длительное время в темноте. Как видно из этого рисунка, облучение образцов светом λ_1 , с приложенным электрическим напряжением приводит к уменьшению фотопроводимости пленок АМП, которая не восстанавливается длительное время. Скорость восстановления j_{PH} не зависит от полярности и величины электрического напряжения и облучения образцов светом λ_2 после облучения светом λ_1 .

Однако облучение светом λ_1 образцов с приложенным электрическим напряжением одновременно с уменьшением их фотопроводимости способствует увеличению I_E

при последующем облучении этих же образцов светом λ_2 . На рис. 4 кривой 4 представлен график зависимости $I_E(E)$, измеренной на том же образце, на котором была измерена зависимость $I_E(E)$, представленная кривой 3, но после измерения кривой 3 на образец было подано электрическое напряжение ($E = 2 \cdot 10^8$ V/m) и в течение 60 s образец облучался светом λ_1 ($I_1 = 0.5$ W/m²). Видно, что облучение светом λ_1 пленок АМП, находящихся в электрическом поле, приводит к еще большему усилению излучательной рекомбинации, чем это было без электрического поля. Это объясняется тем, что в электрическом поле увеличивается подвижность дырок [5,12] и гибель экситонов, фотогенерированных светом λ_1 , сопровождается уходом дырок на собирающий контакт и накоплением в пленке АМП электронов, которые создают объемный отрицательный заряд. Накопление значительного объемного заряда, уменьшающего внутреннее электрическое поле в пленке АМП, проявляется как в уменьшении фотопроводимости пленок АМП (рис. 6), так и в уменьшении тангенса угла наклона зависимости $I_E(E)$ (рис. 4).

Для уточнения механизма обнаруженного в настоящей работе эффекта усиления рекомбинационной ЭЛ после облучения пленок АМП светом УФ-диапазона необходимы дополнительные исследования причин образования долгоживущих ЭДП, механизмов захвата электронов после гибели фотогенерированных экситонов и влияния этих электронов на вероятность излучательной рекомбинации носителей зарядов. Однако даже на основании результатов настоящей работы мы можем предположить, что в пленках ПЭПК+ N mass.% ПК после облучения светом ближнего УФ-диапазона образуются активные центры, включающие захваченные электроны из фотогенерированных экситонов и влияющие на вероятность бимолекулярной излучательной рекомбинации носителей зарядов. Механизм этого влияния может быть связан с изменением скорости синглет-триплетных переходов в рекомбинирующих негеминальных парах носителей зарядов [13]. Поясним предпосылки такого предположения.

Согласно общепринятой модели [14], рекомбинации носителей зарядов, учитывающей спиновые состояния пар, в общем случае рассматриваются четыре возможных спиновых состояния носителей зарядов, сблизившихся до расстояния рекомбинации: одно синглетное (S) и три триплетных (T_0 , T_+ , T_-). Если продуктом рекомбинации является частица в синглетном спиновом состоянии, то рекомбинируют только пары в S -состоянии, а рекомбинация триплетных пар может произойти только после изменения спинового состояния. На константу скорости S - T -переходов (k_{S-T}) могут влиять внешние магнитные поля и поля парамагнитных частиц. В частности, ранее было показано, что в АМП k_{S-T} может увеличиваться при взаимодействии рекомбинирующих зарядов ЭДП с фотогенерированными экситонами [13]. При геминальной излучательной рекомбинации зарядов в фотогенерированных синглетных ЭДП увеличение концентрации

парамагнитных частиц в АМП приводит к обратимому тушению фотолюминесценции [15]. В случае бимолекулярной рекомбинации носителей зарядов все четыре спиновых состояния рекомбинирующих пар заселены равновероятно, а рекомбинируют только синглетные пары. Поэтому увеличение k_{S-T} из-за наличия захваченных на глубокие ловушки носителей должно сопровождаться усилением излучательной рекомбинации.

Список литературы

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Braun, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes. *Nature* **343**, 539 (1990).
- [2] D. Neher, M. Remmers, V. Cimrova. In: R.W. Munn et al. *Electrical and Related Properties of Organic Solids*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1997). P. 79–99.
- [3] J. Kalinowski. *Ibid.* P. 167–206.
- [4] А.А. Ищенко. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. *Наук. думка, Киев* (1994). 232 с.
- [5] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. *Физика аморфных молекулярных полупроводников*. Лыбидь, Киев (1994). 176 с.
- [6] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. *J. Inf. Rec. Mats.* **21**, 185 (1993).
- [7] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. *J. Inf. Rec. Mats.* **22**, 149 (1994).
- [8] К.И. Замаараев, Р.Ф. Хайрутдинов, В.П. Жданов. *Туннелирование электрона в химии*. Наука, Новосибирск (1985). 317 с.
- [9] В.П. Гольданский, Л.И. Трахтенберг, В.Н. Флёров. *Туннельные явления в химической физике*. Наука, М. (1986). 296 с.
- [10] А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко, Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский, Н.В. Лукашенко. *ФТТ* **39**, 7, 1183 (1997).
- [11] J. Gruner, P.J. Hamer, R.H. Friend, H.-J. Huber, U. Scherf, A.B. Holmes. *Adv. Mater.* **6**, 748 (1994).
- [12] M. Pope, C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals*. Clarendon Press, Oxford (1982). 725 p.
- [13] Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский. *ФТТ* **39**, 6, 1020 (1997).
- [14] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*. Наука, Новосибирск (1978). 296 с.
- [15] N.A. Davidenko, G.N. Kuvshinsky. *J. Inf. Rec. Mats.* **22**, 612 (1994).