

Влияние электрического поля на диссоциацию электронно-дырочных пар, взаимодействующих с триплетными экситонами в аморфных молекулярных полупроводниках

© Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский

Киевский государственный университет,
252033 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 18 июля 1996 г.
В окончательной редакции 15 января 1997 г.)

Фотопроводимость пленок аморфных молекулярных полупроводников увеличивается при одновременной фотогенерации синглетных электронно-дырочных пар (ЭДП) и триплетных экситонов, но уменьшается с заменой синглетных ЭДП на триплетные. С ростом напряженности электрического поля эффект влияния триплетных экситонов на фотопроводимость пленок, обусловленную диссоциацией ЭДП, нивелируется. Сделан вывод о том, что с ростом напряженности электрического поля увеличивается подвижность носителей тока, и скорость диссоциации ЭДП становится сравнимой со скоростью спиновой конверсии ЭДП, взаимодействующих с триплетными экситонами.

В аморфных твердых телах с прыжковым типом переноса заряда подвижности носителей чрезвычайно малы, и при фотогенерации носителей важными являются процессы спиновой конверсии образующихся электронно-дырочных пар, так как константы скорости диссоциации (k_1) и рекомбинации (k_2) ЭДП меньше константы скорости синглет-триплетных переходов ($S-T$ -переходов) (k_{ST}) в ЭДП [1]. Модельными объектами для изучения процессов спиновой конверсии с возможностью варьирования величин (k_1), (k_2), (k_{ST}) являются аморфные молекулярные полупроводники (АМП), которые чаще всего представляют собой твердые растворы органических молекул в полимерном связующем [2]. Механизм фотогенерации носителей тока в видимой и ближней ИК-областях света состоит из двух стадий [2,3]. На первой стадии фотогенерации после поглощения кванта света в центре фотогенерации образуется ЭДП. На второй стадии ЭДП либо рекомбинирует, либо диссоциирует на свободные носители тока, причем вероятность диссоциации увеличивается с ростом напряженности электрического поля и температуры. Рекомбинация зарядов в ЭДП, как правило, происходит из синглетного спинового состояния, а диссоциируют долгоживущие триплетные ЭДП.

Обычно для исследования спинового состояния ЭДП используются методики, в которых проводится анализ эффекта изменения рекомбинационной люминесценции [4] или фотопроводимости [5] при наложении внешнего магнитного поля. Если изменение мультиплетности ЭДП происходит по СТВ-механизму [6], то при включении постоянного магнитного поля величина (k_{ST}) уменьшается и в зависимости от того, было ли начальное состояние ЭДП синглетным или триплетным, происходит соответственно либо увеличение интенсивности рекомбинационной люминесценции и уменьшение фотопроводимости, либо уменьшение интенсивности рекомбинационной люминесценции и увеличение фотопроводимости. Во внешнем электрическом поле увеличивается

подвижность носителей, и при $k_1 = k_{ST}$ эффект влияния внешнего магнитного поля на фотопроводимость и рекомбинационную люминесценцию уменьшается. (k_{ST}) может изменяться и при взаимодействии ЭДП с парамагнитными частицами или с локальными высокоспиновыми состояниями, например, с триплетными экситонами [7,8]. При этом модуляция (k_{ST}) определяется взаимодействием зарядов в ЭДП не с внешним магнитным полем, а с локальными полями, создаваемыми этими частицами. Однако влияние электрического поля на интенсивность $S-T$ -переходов при взаимодействии ЭДП с триплетными экситонами изучено недостаточно.

В настоящей работе проведены исследования влияния электрического поля на диссоциацию синглетных и триплетных ЭДП, образующихся в результате фотогенерации в центрах фотогенерации и взаимодействующих с триплетными экситонами в АМП.

1. Образцы и методика эксперимента

В качестве объекта исследований были выбраны пленки АМП на основе поли-*N*-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), содержащие 1–5 mol.% 2,4,5,7-тринитро-9-флуоренона (ТЕНФ) или 9-(4-гептадецил-1,3-дитиол-2-илиден)-2,4,5,7-тетранитрофлуорена (ГД-ТЕНФ). Компоненты АМП были синтезированы и очищены Д.Д. Мыськом в Донецком политехническом институте. Центрами фотогенерации в видимой и ближней ИК-областях света в пленках ПЭПК+ТЕНФ являются межмолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) [9], а в пленках ПЭПК+ГД-ТЕНФ — молекулы соединения с внутримолекулярным переносом заряда ГД-ТЕНФ [10]. При образовании ЭДП дырка локализуется на карбазольном хромофоре ПЭПК, а электрон — на молекуле ТЕНФ или ГД-ТЕНФ.

Выбор этих АМП обусловлен тем, что в пленках ПЭПК+ТЕНФ начальное спиновое состояние ЭДП явля-

ется синглетным [2], а в пленках ПЭПК+ГД-ТЕНФ — триплетным [11,12]. Мультиплетность начального состояния ЭДП была установлена стандартной методикой, по влиянию внешних магнитного и электрического полей на фотопроводимость и фотолюминесценцию пленок АМП. Это обстоятельство позволяет проанализировать влияние триплетных экситонов на изменение как синглетных, так и триплетных ЭДП.

Поставленную в работе цель достигали определением зависимости эффективности фотогенерации (G) свободных носителей тока из центров фотогенерации от напряженности внешнего электрического поля (E) при одновременной фотогенерации триплетных экситонов.

Образцы для исследований готовили в виде сэндвич-структур Al-ПЭПК+1–5 mol.%ТЭНФ-SnO₂ и Al-ПЭПК+1–5 mol.%ГД-ТЭНФ-SnO₂. Пленку АМП получали, поливая толуольным раствором компонент стеклянную подложку с пленочным покрытием SnO₂ и высушивая политуую подложку в термошкафу при температуре +80°C. Алюминиевый электрод наносили на пленку АМП методом термического напыления в вакуумной камере. Толщина пленки АМП составляла $L = 0.5–0.7 \mu\text{m}$, а толщина пленки Al–300–320 Å.

Для фотогенерации ЭДП образцы облучали со стороны электрода SnO₂ светом лазера с длиной волны $\lambda_1 = 633 \text{ nm}$ в области поглощения КПЗ ПЭПК: ТЕНФ [9] и ГД-ТЕНФ [10]. Для фотогенерации экситонов образцы облучали со стороны полупрозрачного Al-электрода светом с длиной волны $\lambda_2 = 365 \pm 2 \text{ nm}$. Длина волны λ_2 находится вблизи красной границы поглощения ПЭПК, где происходит эффективная фотогенерация триплетных экситонов [13]. Интенсивности света изменяли светофильтрами в пределах $I_1 = 0.5–70 \text{ W/m}^2$, $I_2 = 0.01–0.2 \text{ W/m}^2$. Для указанных условий эксперимента при облучении образцов светом с λ_1 обеспечивалась равномерная объемная фотогенерация ЭДП [9,10], а при облучении светом с λ_2 — квазиравномерная объемная фотогенерация триплетных экситонов [13,14].

Для определения G в режиме фотоспротивления измеряли плотность квазистационарного фототока (j), протекающего через образец. При этом, так же как в [9,10] считали, что при равномерной объемной фотогенерации $j = qGL$, где q — заряд электрона. E изменяли в диапазоне $E = 1 \cdot 10^7–1 \cdot 10^8 \text{ V/m}$. Все измерения выполнены при температуре $T = 293 \text{ K}$.

Методика эксперимента состояла в следующем. Вначале образец облучали светом с λ_1 и регистрировали квазистационарный фототок j_1 . Затем выключали свет с λ_1 , образец облучали светом с λ_2 и регистрировали квазистационарный фототок j_2 . Далее выключали свет с λ_2 , образец облучали одновременно светом с λ_1 и λ_2 и регистрировали квазистационарный фототок j_3 . Условия эксперимента были выбраны такими, чтобы фототок j_1 был намного больше j_2 . Для анализа результатов рассчитывали величину разностного тока $\delta j = j_3 - (j_1 + j_2)$ и определяли зависимости j_1 , j_2 , j_3 , δj от E , I_1 , I_2 .

2. Экспериментальные результаты

В образцах Al-ПЭПК+1–5 mol.%ГД-ТЭНФ-SnO₂ при положительном потенциале электрического напряжения на Al-электроде, когда выполняется условие блокирующих контактов [15], фототок j_3 меньше суммы фототоков $j_1 + j_2$ и δj имеет отрицательный знак. В образцах Al-ПЭПК+1–5 mol.%ТЭНФ-SnO₂ δj имеет положительный знак. При изменении полярности электрического напряжения изменения значений фототоков не превышали 20%.

Во всех исследованных образцах зависимости j_1 , j_2 , j_3 от E линейны в координатах $\lg j(E^{1/2})$, причем по величине тангенса угла наклона графиков этих зависимостей, так же как в [9,10], было рассчитано значение постоянной Пула-Френкеля $\beta = (4.1 \pm 0.3) \cdot 10^5 \text{ eV} \cdot (\text{V/m})^{1/2}$, которое близко к теоретическому значению.

Во всех исследованных образцах зависимости j_1 , j_2 от I_1 , I_2 линейны, а зависимости j_3 и δj от I_1 и I_2 нелинейны. На рис. 1 представлены графики зависимости $j_3/(j_1 + j_2)$ от $\lg(I_1)$. В образцах с пленками ПЭПК+ГД-ТЕНФ значения j_3 меньше суммы $j_1 + j_2$, но зависимости $\delta j(I_1)$ суперлинейны, и с увеличением I_1 величина j_3 приближается к величине суммы $j_1 + j_2$ (кривые 1–3 на рис. 2). В образцах с пленками ПЭПК+ТЕНФ значения j_3 больше суммы $j_1 + j_2$, но зависимости $\delta j(I_1)$ сублинейны, и с увеличением I_1 величина j_3 также приближается к величине суммы $j_1 + j_2$ (кривые 4–6 на рис. 2). С увеличением E нелинейности люксамперных зависимостей нивелируются, и значения j_3 приближаются к значениям $j_1 + j_2$, что видно из рис. 2, где представлены графики зависимостей $j_3/(j_1 + j_2)$ от E .

3. Обсуждение результатов

Сразу отметим, что наблюдаемые эффекты нетождественности фототоков j_3 и $j_1 + j_2$ нельзя объяснить в рамках модели фотоусиленных токов [16], согласно которой фототок j_3 должен быть больше суммы $j_1 + j_2$ и эта разница фототоков должна усиливаться с ростом E . В пленках ПЭПК+ГД-ТЕНФ фототок j_3 меньше суммы $j_1 + j_2$, а влияние электрического поля на δj уменьшается с ростом E как в пленках ПЭПК+ГД-ТЕНФ, так и в пленках ПЭПК+ТЕНФ. Такая зависимость δj от E указывает и на невозможность привлечения модели передачи энергии экситонов локализованным носителям с последующим их освобождением из ловушек и участием в фотопроводимости [3], так как для этой модели δj и $d\delta j/dE$ должны иметь положительный знак.

Нельзя объяснить полученные нами результаты и фотогенерацией носителей заряда из возбужденных состояний эксиплексов, где эксиплексы образуются в результате облучения АМП светом с λ_2 . Известно [17], что эксиплексы образуются при появлении специфической связи ковалентного типа между возбужденной и невозбужденной молекулами. Двухквантовая фотогенерация но-

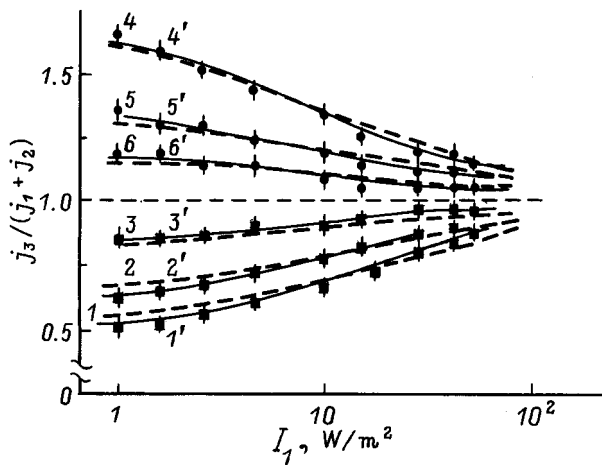


Рис. 1. Экспериментальные (точки и сплошные линии) и теоретические (штриховые линии) зависимости $j_3/(j_1 + j_2)$ от $\lg(I_1)$ в образцах Al-ПЭПК+5 mol.% ГД-ТЭНФ-SnO₂ (1-3) и Al-ПЭПК+5 mol.% ТЕНФ-SnO₂ (4-6) для $E = 4.5 \cdot 10^7$ (1, 4), $6 \cdot 10^7$ (2, 5), $8.5 \cdot 10^7$ В/м (3, 6) и $I_2 = 0.1$ W/m².

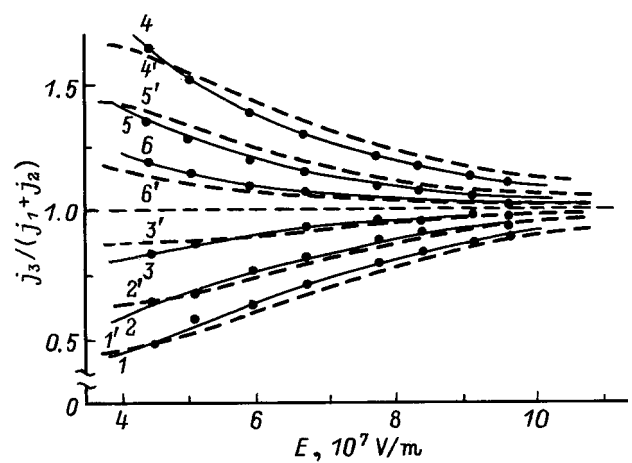


Рис. 2. Экспериментальные (точки и сплошные линии) и теоретические (штриховые линии) зависимости $j_3/(j_1 + j_2)$ от E в образцах Al-ПЭПК+5 mol.% ГД-ТЭНФ-SnO₂ (1-3) и Al-ПЭПК+5 mol.% ТЕНФ-SnO₂ (4-6) для $I_1 = 1$ (1, 4), 9 (2, 5), 48 W/m² (3, 6) и $I_2 = 0.1$ W/m².

сителей зарядов наблюдается в пленках ПЭПК с красителем Родамин-6Ж [2,18], где после поглощения первого кванта света молекулой красителя образуется эксиплекс, а второй квант света поглощается эксиплексом, и после этого появляется ЭДП. Для такого процесса зависимость δj от I_1 должна быть суперлинейной, но для пленок ПЭПК+ГД-ТЕНФ эта зависимость сублинейна.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить модель изменения мультиплетности и концентраций ЭДП в результате взаимодействия зарядов ЭДП с триплетными экситонами и объяснить влияние E на особенности диссоциации ЭДП.

При облучении пленок АМП светом с λ_2 происходит фотогенерация триплетных экситонов, которые имеют большие время жизни и длину диффузии [19,20] и поэтому эффективно взаимодействуют с ЭДП. Результатом этого взаимодействия является увеличение скорости S - T -переходов и уменьшение времени жизни самих экситонов. В пленках ПЭПК+ТЕНФ начальное синглетное состояние ЭДП изменяется на триплетное, что приводит к увеличению концентрации триплетных ЭДП (n_3) и, как следствие к увеличению G и j , а δj имеет положительный знак. В пленках ПЭПК+ГД-ТЕНФ начальное триплетное спиновое состояние ЭДП изменяется на синглетное, что приводит к увеличению концентрации синглетных ЭДП (n_1), аннигиляции синглетных ЭДП и уменьшению G и j , а δj имеет отрицательный знак.

Вероятность взаимодействия триплетных экситонов с ЭДП тем больше, чем больше концентрации экситонов (N) и ЭДП. Однако возрастание концентрации ЭДП в результате увеличения I_1 при постоянной эффективности фотогенерации экситонов приводит к уменьшению N и росту доли концентрации ЭДП, не испытавших взаимодействия с экситонами. Вероятность взаимодействия

ЭДП с экситонами зависит и от времени жизни ЭДП. Поскольку время жизни ЭДП до диссоциации на свободные носители тока экспоненциально уменьшается с ростом $E^{1/2}$ [2,21], то с увеличением E уменьшается вероятность взаимодействия ЭДП с экситонами и величина j_3 приближается к сумме $j_1 + j_2$, а величина δj уменьшается.

Предлагаемая модель подтверждается результатами численного расчета зависимостей j_3/j_1 от $\lg(I_1)$ и от E , представленными штриховыми линиями соответственно на рис. 1 и 2. Кривые 1'-6' на рис. 1,2 получены в результате решения системы кинетических уравнений для процессов изменения концентраций n_1 , n_3 и N

$$\frac{dn_1}{dt} = P(1 - f) - (k_1 + k_2 + 3k_{ST} + u_1N)n_1 + k_{ST}n_3 + u_3Nn_3, \quad (1)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = Pf - (k_1 + k_{ST} + u_3N)n_3 + 3k_{ST}n_1 + u_1Nn_1, \quad (2)$$

$$\frac{dN}{dt} = F - (k_e + u'_1n_1 + u'_3n_3)N. \quad (3)$$

В уравнениях (1)-(3) приняты следующие обозначения: P — эффективность фотогенерации синглетных ЭДП, f — вероятность фотогенерации триплетных ЭДП [11], F — эффективность фотогенерации триплетных экситонов, u_1 , u_3 — константы скорости S - T -переходов соответственно для синглетных и триплетных ЭДП при взаимодействии с триплетными экситонами, u'_1 , u'_3 — константы скорости релаксации триплетных экситонов при взаимодействии соответственно с синглетными и триплетными ЭДП, k_e — константа скорости естественной релаксации триплетных экситонов.

Условия эксперимента были выбраны так, чтобы для всех исследованных образцов фототок j_2 был гораздо меньше j_1 и j , и поэтому для упрощения считалось, что $j_3/(j_1 + j_2) \sim j_3/j_1$. При выполнении компьютерного моделирования полагалось, что $j_1 \sim G_1 \sim k_1(n_1 + n_3)$

при $N = F = 0$ и $j_3 \sim G_3 \sim k_1(n_1 + n_3)$ при $F = \text{const}$ для условия $\partial n_1 / \partial t = \partial n_3 / \partial t = \partial N / \partial t = 0$. Для упрощения расчетов также предполагалось, что нет экситонной фотогенерации носителей тока и что для констант скоростей S - T -конверсии выполняется соотношение $u_3 = u'_3 = 3u_1 = 3u'_1 = 3u$, где константа u — параметр модели. Значения k_1, k_2, k_{ST} были выбраны близкими к экспериментально установленным [2] и составляли $k_2 = 1.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 0.7 \exp(\beta E^{1/2} / kT) \text{ s}^{-1}$, $k_{ST} = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Значение $k_e = 10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$ считалось близким к обратной величине постоянной времени замедленной флуоресценции ПЭПК [22]. Кривые $I' - 3'$ на рис. 1, 2 получены для $f = 1$, а кривые $4' - 6'$ — для $f = 0$.

Список литературы

- [1] Е.Л. Франкевич. В кн.: Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Перенос, захват, спиновые эффекты / Под ред. Э.А. Силиньша. Рига (1992). 363 с.
- [2] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев (1994). 176 с.
- [3] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. М. (1985). Т. 2. 462 с.
- [4] Е.Л. Франкевич. Химия высоких энергий **14**, 3, 195 (1980).
- [5] Я.Ф. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **55**, 1, 3 (1988).
- [6] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск (1978). 296 с.
- [7] К.М. Salikhov, Yu.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko. Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Budapest (1984). 419 p.
- [8] V. Ern, P. Avakian, R.E. Merrifield. Phys. Rev. **148**, 2, 862 (1966).
- [9] N.G. Kuvshinsky, N.A. Davidenko et al. Chem. Phys. Lett. **165**, 4, 323 (1990).
- [10] Н.Г. Кувшинский, Н.Г. Находкин, Н.А. Давиденко и др. УФЖ **34**, 7, 1100 (1989).
- [11] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. J. Inf. Rec. Mats. **22**, 37 (1994).
- [12] N.A. Davidenko, G.N. Kuvshinsky. J. Inf. Rec. Mats. **22**, 612 (1994).
- [13] А. Ундзенас, Ю. Гражулявичус, Я. Урбанавичене. Лит. ав. физ. сб. **21**, 6, 106 (1981).
- [14] Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский, Н.Г. Находкин. ЖНиПФик **33**, 1, 64 (1988).
- [15] P.J. Reucroft, S.K. Ghosh. Phys. Rev. **8**, 2, 803 (1979).
- [16] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах / Пер. с англ. М. (1973). 416 с.
- [17] A. Weller. In: The Exciplex / Ed. M. Gordon, W.R. Ware. N.Y. (1975). 356 p.
- [18] N.G. Kuvshinsky, V.M. Komko, S.E. Kostjuk. Mol. Phys. **73**, 805 (1991).
- [19] M. Yokoyama, T. Tamamura, T. Nakano, H. Hiroshi. J. Chem. Phys. **65**, 272 (1976).
- [20] V.V. Slobodyanik, V.N. Yashchuk, V.P. Naidyonov, V.Y. Pochinok. J. Lumin. **29**, 4, 309 (1984).
- [21] Н.Г. Кувшинский, И.И. Ляшко, Н.Г. Находкин, В.М. Комко. ДАН СССР **294**, 5, 1093 (1987).
- [22] Т.Н. Находкин, В.К. Перепелица. ЖНиПФик **35**, 1, 57 (1990).