

Электростатическая зависимость магнитного спинового эффекта в фотогенерации носителей заряда в полидиацетилене

© М.К. Керимов, А.Э. Набиев, Э.З. Алиев

Сектор радиационных исследований Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Поступила в Редакцию 9 декабря 1997 г.)

Показано, что зависимость величины магнитного спинового эффекта в фотогенерации носителей заряда в пленках полидиацетилене от напряженности внешнего электрического поля обусловлена распределением слабо связанных электронно-дырочных пар по значениям начального разделения, в пределах которого время жизни пар конкурирует с характеристическими временами эволюции и релаксации спинов партнеров пары.

Магнитные спиновые эффекты в фотогенерации неравновесных носителей заряда обусловлены зависимостью эффективности рекомбинации слабо связанных электронно-дырочных пар, образующихся под действием света, от спинового состояния этих пар [1,2]. В то же время процесс фотогенерации носителей заряда в молекулярных кристаллах и полимерах с сопряженными кратными связями описывается онзагеровским механизмом разделения связанной пары [3]. Тем самым создаются благоприятные условия для выяснения дополнительных сведений о механизме фотопроводимости таких металлов путем исследования влияния напряженности электрического поля, температуры, энергии возбуждающего света на величину магнитного эффекта.

В проведенных ранее исследованиях магнитных спиновых эффектов в фотопроводимости ряда полимеров измеряемым параметром, как правило, являлась величина фототока [4–6]. Хотя измерения фототока и оправданы в определенных условиях, однако зачастую это может стать причиной ошибочного толкования экспериментальных данных, касающихся механизма генерации носителей тока. Дело в том, что, как было показано в [7], подвижность носителей также определяется спин-зависимым переносом, управляемым внешним магнитным полем.

В связи с этим нами исследовалось влияние внешнего магнитного поля на величину квантовой эффективности фотогенерации носителей заряда в пленках полидиацетилен–полидифенилдиациетилен (ПДФДА), которая определялась электрофотографическим методом. Данный метод позволяет непосредственно определять квантовый выход носителей по кинетике спада потенциала освещаемого ионного контакта, созданного на поверхности полимера.

Исследовались образцы ПДФДА, полученного термической полимеризацией дифенилдиациетилена при температуре 400 К в вакууме 10^{-1} Па с последующим растворением в бензоле и осаждением в метаноле. Пленки ПДФДА толщиной 3–4 μm получались осаждением полимера из раствора в CCl_4 на медную подложку с последующим вакуумированием и сушкой в течение 4 h при давлении 0.1 Па. Ионный контакт создавался с помощью коронного разряда до потенциала 80–100 В.

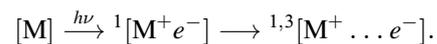
Освещение пленок производилось ксеноновой лампой ДКсШ-500 с использованием светофильтров.

Спектры оптического поглощения и квантовой эффективности фотогенерации η в пленке ПДФДА демонстрируют совпадение порогов поглощения и генерации вблизи 650 nm. Зависимость η от напряженности электрического поля в интервале 10^4 – 10^7 V/m подчиняется механизму парной рекомбинации Онзагера и описывается выражением [3]

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{e^3 E}{8\pi\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2} \right) \exp(-r_c/r_0), \quad (1)$$

где η_0 — начальный квантовый выход, $r_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 kT$ — кулоновский радиус, равный для ПДФДА $\approx 200 \text{ \AA}$, r_0 — радиус начального разделения в парах.

Исходное спиновое состояние образующейся под действием света слабо связанной ионной пары является синглетным, и дальнейшее ее разделение или обратная рекомбинация будут зависеть уже не только от температуры и электрического поля, но и величины внешнего магнитного поля, производящего смешивание синглетных (S) и триплетных (T) состояний пар,



Зависимость относительного изменения квантовой эффективности фотогенерации, определяемой как $\delta = [\eta(H) - \eta(0)]/\eta(0)$, от напряженности магнитного поля при различных длинах волн возбуждающего света имеет вид, характерный для механизма смешивания на основе сверхтонкого взаимодействия (СТВ) [8] (рис. 1).

Положительная величина магнитного спинового эффекта свидетельствует о том, что основной вклад в фотогенерацию носителей заряда вносит диссоциация пар, находящихся в синглетном состоянии. На рис. 2 представлены зависимости величины δ от напряженности электрического поля, действующего на образец, при различных длинах волн света. Видно, что при $\lambda = 600 \text{ nm}$ величина эффекта монотонно возрастает с ростом электрического поля, тогда как для $\lambda = 390 \text{ nm}$ зависимость $\delta(E)$ имеет вид кривой с максимумом при $8 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

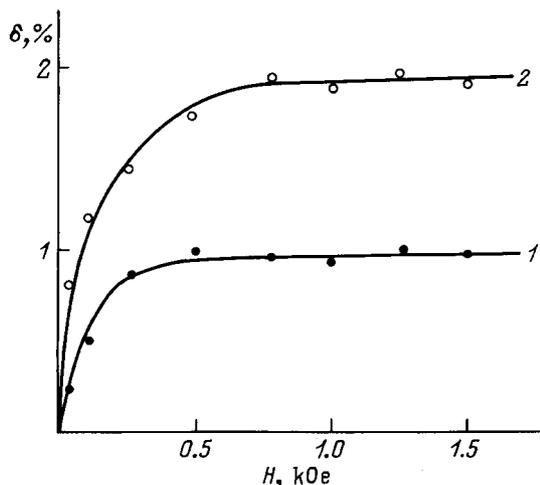


Рис. 1. Зависимости относительного изменения квантового выхода фотогенерации в ПДФДА от напряженности внешнего магнитного поля при $\lambda = 600$ (1) и 390 nm (2).

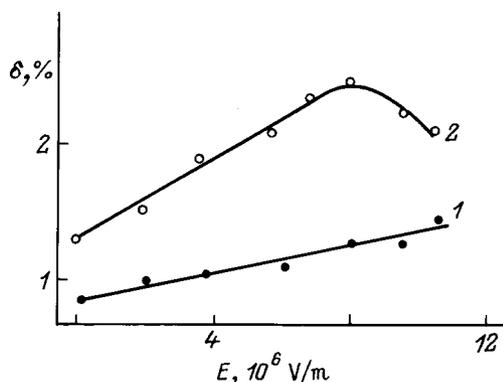


Рис. 2. Зависимости величины магнитного спинового эффекта в ПДФДА от напряженности внешнего электрического поля для длин волн света $\lambda = 600$ (1) и 390 nm (2).

Такой характер электрополевой зависимости магнитного эффекта можно обосновать конкуренцией времени жизни ионной пары с характеристическим временем спиновой эволюции $\tau_e = \hbar/g\beta a$ (a — константа СТВ, β — магнетон Бора) и временем релаксации спинов частиц пары [2,8]. Дело в том, что необходимым условием магниточувствительности фотогенерации носителей заряда является требование, чтобы время жизни пары τ было достаточно большим для осуществления $S-T$ -эволюции спинов в магнитном поле; с другой стороны, τ должно быть меньше времени спин-решеточной релаксации, чтобы спиновые состояния партнеров не успели релаксировать. Для рассматриваемых полимеров это условие соответствует временному интервалу $10^{-8} < \tau < 10^{-6}$ с.

Очевидно, указанное условие фактически сводится к интервалу тех значений начального разделения в парах $\langle r_0 \rangle$, которые обеспечивают данный диапазон времен жизни пар. Произвести оценку $\langle r_0 \rangle$ можно из следующих соображений.

Величина начального разделения пар $\langle r_0 \rangle$ определяется соотношением между средней скоростью v_1 разделения пар на расстояние $\langle r_0 \rangle$ и скоростью электрона между упругими столкновениями v как [9]

$$\langle r_0 \rangle = \frac{3}{2} \frac{v_1}{v} r_c. \quad (2)$$

Поскольку v_1 определяется дрейфом электрона $v_1 = \mu E$, а между столкновениями его скорость $v = \langle r_0 \rangle / \tau$, выражение (2) можно переписать в виде

$$\langle r_0 \rangle = \left(\frac{3}{2} \mu E \tau r_c \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Учитывая, что для ПДФДА $\mu = 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при используемых в работе электрических полях $10^6 - 10^7 \text{ V/m}$, находим, что магниточувствительность фотогенерации носителей тока будет иметь место для пар, обладающих начальным разделением в пределах $9.5 - 300 \text{ \AA}$. Это означает, что для значений $\langle r_0 \rangle < 9.5 \text{ \AA}$ вследствие высокой вероятности обратной рекомбинации ионная пара имеет малую вероятность $S-T$ -эволюции, а при $\langle r_0 \rangle > 300 \text{ \AA}$ пара диссоциирует в состояния с некоррелированными спинами. В действительности интервал начальных радиусов разделения значительно уже, поскольку для оценки $\langle r_0 \rangle$ были выбраны крайние значения E и τ . Значения $\langle r_0 \rangle$ в зависимости от длины волны, температуры и электрического поля, рассчитанные из формулы (1), находятся в пределах $15 - 120 \text{ \AA}$.

Исходя из вышеизложенного, приведенные на рис. 2 электрополевые зависимости магнитного эффекта фотогенерации при различных длинах волн возбуждения можно обосновать тем, что для пар с малой величиной $\langle r_0 \rangle$ ($\lambda = 600 \text{ nm}$) с увеличением напряженности электрического поля повышается вероятность избежать обратной рекомбинации, но не достигается условие полной диссоциации в указанном интервале изменения электрического поля. При возбуждении же в области коротких длин волн, когда формируются пары с большим разделением, с ростом E увеличивается вероятность избежать рекомбинации, но вместе с тем повышается вероятность диссоциации пар в состояния с некоррелированными спинами, что обуславливает наблюдаемый экстремальный характер электрополевой зависимости магнитного спинового эффекта в процессе фотогенерации носителей тока в ПДФДА.

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] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [3] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. Мир, М. (1985). Т. 2. 462 с.

- [4] K. Okamoto, A. Itaya, Sh. Kusabayashi. Chem. Phys. Lett. **35**, 4, 483 (1975).
- [5] Е.Л. Франкевич, А.А. Лымарев, И.А. Соколик. Хим. физика **9**, 10, 1361 (1990).
- [6] Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский. ФТТ **39**, 6, 1020 (1997).
- [7] Е.Л. Франкевич, И.А. Соколик, Д.И. Кадыров, В.М. Кобрянский. Письма в ЖЭТФ **36**, 11, 401 (1982).
- [8] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Наука, Новосибирск (1978). 296 с.
- [9] А. Роуз. Основы теории фотопроводимости. Мир, М. (1966). 192 с.