

Інститут фізики напівпровідників НАН України

На правах рукопису

ДАВИДЕНКО МИКОЛА ОЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФОТОПРОВІДНІСТЬ АМОΡФНИХ
МОЛЕКУЛЯРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ
В ОБЛАСТІ ПОГЛИНАННЯ КОМПЛЕКСІВ
З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ І СПОЛУК
З ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИМ
ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ**

Спеціальність 01.04.10 — фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ — 1994

АВ 31.330

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка

Офіційні опоненти:

1. Член кореспондент НАН України

доктор фіз.-мат. наук, професор ШЕИНКМАН МИХАЙЛО КІВОВИЧ

2. Доктор фіз.-мат. наук, професор КУРИК МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ

3. Доктор фіз.-мат. наук, професор БІЛОУС ВІТАЛІЙ МИХАЙЛОВИЧ

Провідна організація:

Московський інженерно-фізичний інститут, м. Москва

Захист відбудеться 30 12 1994 р. о 14 год. 15 хв. на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д.016.25.01 при Інституті фізики напівпровідників НАН України за адресою: 252850, Київ-28, Проспект Науки, 45.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізики напівпровідників НАН України за адресою: 252850 Київ-28, Проспект Науки, 45.

Автореферат розісланий 15 11 1994 р.

Вчений секретар Спеціалізованої вченої ради

доктор фізико-математичних наук

Сторо

Іщенко С.С.

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00777244 (V)

ЛНБ ім. В. Стефаника
України

В дисертації викладено основні результати, одержані автором, досліджень фотофізичних властивостей аморфних молекулярних напівпровідників (АМН). АМН являють собою тверді розчини органічних молекул і в загальному випадку складаються з 4 компонент: молекул донора з порівняно низьким потенціалом іонізації; молекул акцептора з порівняно великим значенням енергії електронного рідства; центрів фотогенерації; твердого звязуючого. Ці напівпровідникові матеріали не мають близького порядку в розташуванні молекул і за фотофізичними властивостями відрізняються від інших напівпровідників. Але завдяки низькій електропровідності і досить значній фотопровідності АМН знайшли широке застосування в якості основи реєструючих середовищ в системах оптичної реєстрації та обробки інформації, зокрема, зараз не мають собі заміни в якості реверсивних голографічних середовищ. Цікаві фізичні властивості та практичне застосування АМН стимулювали роботи по вивченню явища фотопровідності в зазначених матеріалах.

Актуальність теми досліджень зумовлена тим, що на час початку роботи над дисертацією не було розроблено фізичної моделі АМН, без чого не можливе цілеспрямоване керування їхніми параметрами. Літературні дані експериментальних і теоретичних досліджень в основному торкалися визначення механізму транспорту нерівноважних носіїв струму. Справа в тому, що вже перші повідомлення свідчили про те, що в органічних неупорядкованих матеріалах транспорт носіїв відбувається у відповідність з стрибковою моделлю і контролюється напевно зарядженими центрами (рухливість носіїв експоненціально залежить від зворотної температури і квадратного корня з напруженості електричного поля, тобто відповідає моделі Пулафренкеля). Проте, не було встановлено по яким електронним рівням молекул акцептора і донора відбувається транспорт носіїв.

Найбільш детально були досліджені АМН на основі полі- N -вінілкарбазолу (ПВК) і полі- N -епоксіпропілкарбазолу (ПЕПК) з домішками молекул акцептора (в основному саме ці АМН використовували в якості реєструючих середовищ в електрографії і голографії). Але, було вивчено лише процес дисоціації електронно-діркових пар (ЕДП), які утворюються при фотогенерації із збуджених світлом комплексів з переносом заряду (КПЗ) карбазолу з акцепторами. Це ускладнювало цілеспрямований пошук нових АМН з бажаними властивостями тому, що не тільки дисоціація ЕДП визначає фотопровідність, але і процеси утворення та анігіляції ЕДП відповідає за появу вільних носіїв струму. Тому нагріла необхідність дослідження залежності всіх напівпровідникових властивостей АМН від фізико-хімічних характеристик їхніх компонент (концентрації, електронної структури молекул донора, акцептора і КПЗ, розподілу електронної щільності носіїв заряду на молекулах, спінового стану збудженого КПЗ і утворених ЕДП).

Крім КПЗ в якості центрів фотогенерації інколи використовують молекули, які містять в собі донорну і акцепторну частини. Під час збудження світлом таких молекул відбувається внутрішньомолекулярний електронний перехід з донорної частини на акцепторну і такі молекули називаються сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду (СВПЗ). СВПЗ мають велике значення сили осцилятора електронних переходів у видимій області світла і їхнє використання в якості центрів фотогенерації має переваги у порівнянні з КПЗ тому, що використовується більша частина падаючого світла. Проте, з'ясувалося, що не завжди АМП з СВПЗ проявляють фотопровідність. Не було з'ясовано яким чином залежить ефективність фотогенерації носіїв струму від типу чи будови СВПЗ. Не були вивченими механізми фотогенерації і транспорту носіїв струму.

У зв'язку з недостатнім вивченням механізмів фотогенерації і транспорту носіїв струму і їхньої залежності від фізико-хімічних параметрів АМН, а також у зв'язку з необхідністю розробки високо-чутливих реєструючих середовищ була сформульована мета роботи.

Мета роботи: дослідити основні фізичні процеси, які відбуваються при фотогенерації носіїв струму в аморфних молекулярних напівпровідниках в області поглинання центрів фотогенерації, і розробка способів керування фотопровідністю.

Науковий напрямок: молекулярна електроніка.

Основні положення роботи

1. Електронна структура енергетичних зон транспорту дірок в плівках аморфних молекулярних напівпровідників на основі карбазоломістких полімерів і акцепторів електронів флуоренового ряду утворена трьома верхніми валентними рівнями карбазольних кілець та являє собою для кожного значення енергії електронного рівня локалізовані стани, концентрація яких рівна концентрації карбазольних кілець.

2. Електронна структура енергетичних зон транспорту електронів в плівках аморфних молекулярних напівпровідників на основі карбазоломістких полімерів і акцепторів електронів флуоренового ряду утворена найбільш низько розташованим вільним електронним рівнем акцептора електронів та являє собою локалізовані стани, концентрація яких рівна концентрації молекул акцептора.

3. Електронна структура центра фотогенерації в плівках аморфних молекулярних напівпровідників, являючого собою комплекс з переносом заряду, утворений карбазольним кільцем і молекулою

акцептора електронів флуоренового ряду, електронні переходи в якому відбуваються між одним з трьох верхніх валентних рівнів карбазольного кільця і найбільш низько розташованим електронним рівнем молекули акцептора електронів.

4. Модель дисоціації зв'язаної електронно-діркової пари в плівці аморфного молекулярного напівпровідника на основі карбазольних полімерів і акцепторів електронів флуоренового ряду, в якій точечний заряд дірки віддаляється від делокалізованого заряду електрона в молекулі акцептора та енергія дисоціації пари зменшується при збільшенні радіуса локалізації електрона.

5. Спінзалежні ефекти в механізмі фотогенерації носіїв струму в плівках аморфних молекулярних напівпровідників на основі карбазольних полімерів і акцепторів електронів флуоренового ряду, які проявляються в зміні мультиплетності електронно-діркових пар з синглетної на триплетну при відстанях між зарядами в парі близьких та більше початкової і в дисоціації в основному триплетних пар на вільні носії струму.

6. Механізм фотогенерації носіїв струму в плівках аморфних молекулярних напівпровідників на основі карбазольних полімерів і сполук з внутрішньомолекулярним переносом заряду, який складається з двох стадій: утворення зв'язаної електронно-діркової пари та її дисоціації в сильному електричному полі, де в результаті тунелювання дірок з центрів фотогенерації утворюються в основному триплетні електронно-діркові пари, та далі в результаті дифузного і тунельного руху електронів і дірок між молекулами відповідних енергетичних зон транспорту в межах кулоновської ями відбувається поділ пар, причому, подальший транспорт вільних носіїв струму контролюється пачками, утвореними молекулами сполук з внутрішньомолекулярним переносом заряду і являючими собою центри реком-

бінації.

7. Типи просторових розподілів електроно-діркових пар в аморфних молекулярних напівпровідниках на основі карбазолістських полімерів і сполук з внутрішньомолекулярним переносом заряду в якості центрів фотогенерації: початковий δ-видний розподіл/ квазіпрямокутний розподіл пар з коррельованими спінами зарядів і утворений з початкового в результаті процесів руху дірок в напрямку від центрів рекомбінації або тунелювання в центр рекомбінації/ квазіпрямокутний розподіл пар з некоррельованими спінами зарядів і утворений з попереднього в результаті подальшого руху дірок від центрів рекомбінації або тунелювання в центр рекомбінації.

8. Спосіб збільшення ефективності фотогенерації носіїв струму в плівках аморфних молекулярних напівпровідників на основі карбазолістських полімерів і сполук з внутрішньомолекулярним переносом заряду в якості центрів фотогенерації за рахунок створення додаткової енергетичної зони транспорту електронів при введенні в напівпровідник акцепторів електронів, забезпечений тим, що при цьому збільшується ймовірність виходу електронів з центрів рекомбінації та зменшується вплив пасток на їхній транспорт.

Новина та наукова цінність роботи полягає в тому, що:

- 1) визначена електронна структура енергетичних зон транспорту електронів та дірок;
- 2) визначена електронна структура комплексів з переносом заряду карбазолу з акцепторами флуоренового ряду;
- 3) встановлено зв'язок між делокалізацією неспареного електрона в аніон-радикалі акцептора і енергією активації фотогенерації носіїв струму;
- 4) доведена допустимість використання замість дійсної хвильової

функції електрона в моделі фотогенерації хвильової функції електрона водневоподібного атома;

5) вивчено два ефекта впливу магнітного поля на ефективність фотогенерації носіїв струму в АМН з КПЗ, перший з яких пов'язан із зміною мультиплетності електронно-діркових пар (ЕДП) на стадії утворення, а другий – на стадії їхньої дисоціації;

6) вивчено ефекти впливу магнітного поля на ефективність фотогенерації носіїв струму в АМН з СВПЗ;

7) встановлено механізм зміни спінового стану ЕДП, у якому основну роль відіграє надгонка взаємодія неспарених електронів з магнітними ядрами молекул;

8) встановлено механізм фотогенерації ЕДП, який полягає в тунелюванні носія заряду із збудженого центра фотогенерації на молекулу,

котра входить до складу відповідної енергетичної зони транспорту/

9) встановлено механізм формування просторових розподілів ЕДП і механізм анигіляції ЕДП, які з'являються під час фотогенерації;

10) встановлена залежність енергії актизації фотогенерації носіїв струму від потенціалу іонізації СВПЗ;

11) розроблена модель кінетики фотоструму в АМН з СВПЗ, де транспорт і рекомбінація носіїв струму контролюється пастками, які утворені молекулами СВПЗ;

12) показана можливість збільшення ефективності фотогенерації носіїв струму в АМН з СВПЗ завдяки створенню додаткової енергетичної зони транспорту носіїв шляхом збільшення концентрації молекул, по яким переміщуються менш рухливі носії.

Практична значимість роботи полягає в розробці механізмів основних фізичних процесів, які відбуваються під час фотогенерації носіїв струму в АМН в області поглинання центрів фотогенерації; у визначенні параметрів АМН, які впливають на ефективність фотогенерації носіїв струму; в реалізації способу керування ефективністю фотогенерації носіїв струму за рахунок зміни параметрів АМН; в розробці голографічного реєструючого середовища з високою чутливістю.

Рівень реалізації впровадження наукових розробок забезпечений використанням високочутливих реєструючих середовищ для видимого і ближнього ІЧ діапазонів світла в спеціальних голографічних пристроях (інтерферометрах, реєструючих системах типу ГРС), які виробляються в Київському університеті і мають конкурентну здатність в світовому масштабі (голографічні реєструючі системи типу ГРС мають дипломи і відзнаки ВДНГ України, ВДНГ СРСР).

Особистий внесок автора полягає в тому, що всі основні наукові результати (окрім зазначених в дисертації окремо) одержані ним безпосередньо, або з його активною участю як на етапах постановки задач, приготування дослідних зразків і проведення експериментів, так і на етапах обробки та інтерпретації результатів. Дисертація написана автором на основі опублікованих раніше наукових праць, де викладено результати його пошукової роботи.

Методологія при отриманні наукових результатів включала: фотоелектронну спектроскопію, фотоемісійну спектроскопію, фотоабсорбційну і фотолумінесцентну спектроскопію, спектроскопію електронного парамагнітного і ядерного магнітного резонансів, ізотермічну рекомбінаційну лумінесценцію, метод визначення рухливості і ефективності фотогенерації носіїв струму по кінетиці фотоструму, методи ГСТ і ГСД, оригінальний метод визначення

концентрації електронно-діркових пар по наведення провідності зразка напівпровідника, квантовомісний метод розрахунків ефективних зарядів органічних молекул MOIKAOMNDO, числовий метод розв'язання диференціальних рівнянь.

Короткий зміст роботи.

Дисертація складається з вступу, п'яти глав, закінчення і списку літератури з 186 джерел. Робота складає 253 сторінок машинописного тексту з 46 малюнками включно.

У вступі зазначені основні відомі властивості АМН, обґрунтована актуальність і сформульована ціль досліджень. Відзначено, що вибір карбазолістких полімерів в якості об'єкту досліджень визначається тим, що ці АМН були найкраще досліджені і саме вони мають найширше застосування в оптичних реєструючих середовищах.

В першій главі обґрунтовано вибір компонент АМН і досліджено особливості транспорту нерівноважних носіїв струму.

Було відомо, що АМН в загальному випадку складаються із 4 компонент: молекул донора (Д), акцептора (А), центрів фотогенерації, твердого зв'язуючого. Іноколи молекули Д чи А входять до складу зв'язуючого (так, як це є у випадку полі-*N*-епоксіпропілкарбазола (ПЕЧК), де карбазольні кільця відіграють роль Д). Середні відстані R_p між Д і R_n між А досить великі, а розташування ізотропне. Тому електронні рівні окремих молекул енергетично вироджені, що підтверджується ідентичністю оптичних спектрів поглинання АМН в твердому стані і в розчині. По цій же причині електронні переходи між Д і А не відбуваються.

Але, частина молекул Д і А в розчинах АМН можуть з'явитися на

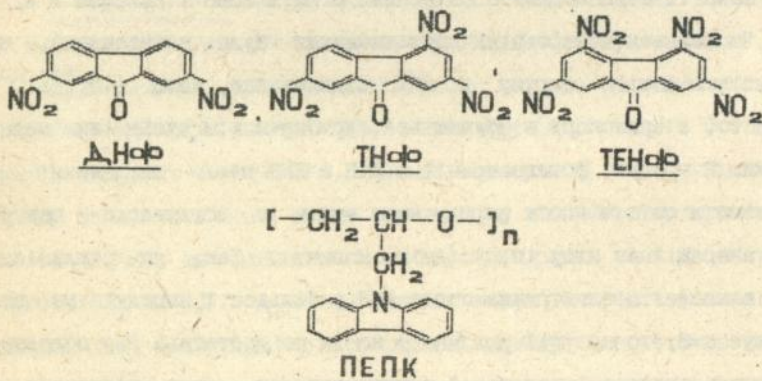
такі відстані, на яких все таки відбувається сильне перекриття валентної молекулярної орбіталі Д і вільної орбіталі А, що призводить до часткового переносу електрона з Д на А і до утворення нового зв'язку між Д і А ковалентного типу. Таке нове утворення з Д і А називається комплексом з переносом заряду (КПЗ), воно стійке і зберігається в твердому стані АМН. Так як в КПЗ відбувся частковий перенос заряду, то електронні рівні Д і А в КПЗ зближуються і спектр поглинання КПЗ зміщується в довгохвильову область у порівнянні з спектрами поглинання Д і А. Такі КПЗ являються центрами фотогенерації носіїв заряду тому, що носія заряду може вільно вийти із збудженого КПЗ на молекулу Д чи А.

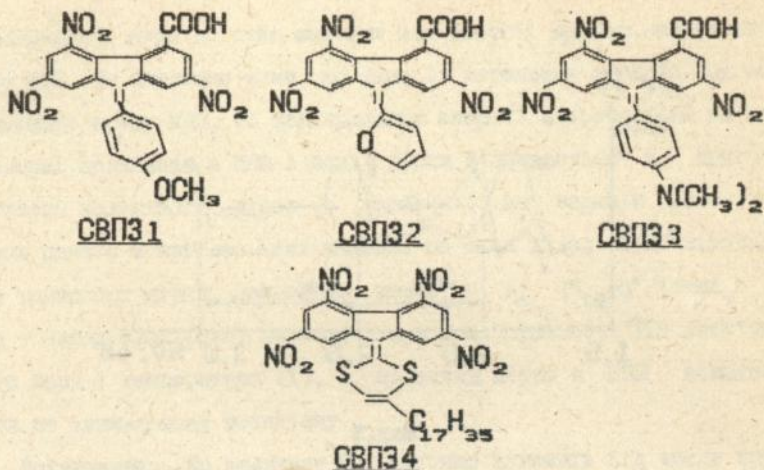
Іноді в АМН спеціально вводять молекули, які вже містять донорну і акцепторну частини і при збудженні таких молекул відбувається електронний перехід з донорної частини на акцепторну. Такі молекули називаються сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду (ОВПЗ). Ймовірність виходу носіїв заряду із збуджених молекул ОВПЗ на молекули Д чи А залежить від знаку та величини різниці енергій відповідних електронних рівнів ОВПЗ і Д, ОВПЗ і А.

Численними попередніми дослідженнями було встановлено, що рухливість носіїв струму в АМН надзвичайно мала ($10^{-13} + 10^{-7}$ м²/(В·с)), а транспорт відбувається стрибками між сусідніми молекулами. В процесі фотогенерації в АМН з КПЗ після поглинання в КПЗ кванта світла носія заряду може вийти із збудженого центра фотогенерації на одну із сусідніх молекул. Так, як рухливість носіїв мала і діелектрична стала АМН у більшості випадків не перевищує $\epsilon=3$, то енергія рухливого носія не достатньо для подолання сил кулоновської взаємодії з тим зарядом, який залишився в центрі фотогенерації, і він локалізується на сусідній з КПЗ молекулі. Так утворюється електронно-діркова пара (ЕДП), а процес утворення ЕДП являється першою стадією фотогенерації. На другій

стадії фотогенерації ЕДП або зникілює, або дисоціює на вільні носії струму. Ймовірність дисоціації ЕДП залежить від початкової відстані (r_0) між зарядами в ЕДП, яка визначає енергію зв'язку зарядів і рівню їх енергію активації фотогенерації. У зовнішньому електричному полі енергія активації фотогенерації зменшується і з'являються вільні носії струму. Але не було з'ясоване питання: які електронні рівні Д і А відповідні за електронні переходи при транспорті носіїв струму.

Особливості фотогенерації і транспорту носіїв струму досліджували в АМН, де донорними молекулами були карбазольні кільця ПЕК, акцепторними – молекули акцепторів флуоренового ряду ДФ, ТФ, ГЕНФ, центрами фотогенерації були або КПЗ між цими донорними і акцепторними молекулами, або СВІЗ типу СВІЗ1-4 (структурні формули ПЕК, ДФ, ТФ, ГЕНФ представлені на мал.1, а СВІЗ1-4 – на мал.2).

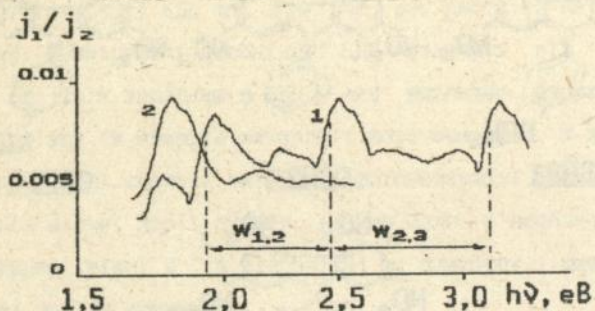




Мал.2

Особливості будови електронної структури енергетичних зон транспорту носіїв струму досліджували методами фотоелектронної і фотоемісійної спектроскопії.

Встановлено, що транспорт нерівноважних електронів в АМН відбувається по нижнім вільним електронним рівням молекул А, а транспорт дірок – по верхнім валентним електронним рівням карбазольних кілець. Визначено енергетичні відстані між трьома верхніми електронними рівнями карбазолу. Ці результати частково відображені на мал.3, де представлені спектри відношення струмів монополярної інжекції дірок (крива 1) і електронів (крива 2) із АІ відповідно в плівках ПЕПК і полістерол з 15ваг. %ТНФ, одержані при температурах 80 К і 295 К. Енергетичні відстані між областями наростання струму монополярної інжекції дірок $w_{1,2}$ та $w_{1,3}$ (мал.3) близькі до енергетичних відстаней між верхніми трьома валентними електронними рівнями карбазольних кілець, які визначені методом фотоемісії. Значення енергії кванта світла $h\nu$, яке відповідає середині області наростання струму монополярної інжек-



Мал.3

всі електронів (крива 2 на мал.3) змінюється при заміні ТНФ на ДНФ і ТЕНФ на таку ж величину, як змінюється значення енергії електронного рідства молекули акцептора.

В другій главі розглянуто особливості фотопровідності АМН, що містять КПЗ в якості центрів фотогенерації.

Показано, що в КПЗ карбазола і акцептора флуоренового ряду електронні переходи відбуваються між трьома верхніми валентними електронними рівнями карбазолу і нижнім вільним електронним рівнем акцептора. Ці електронні переходи формують спектр поглинання плівок АМН в видимій області світла, де різниця енергій між першими трьома максимумами спектру поглинання становить 0,5 і 0,6 еВ і близька до різниці енергій верхніх заповнених електронних рівней карбазолу.

Після поглинання кванта світла з енергією $h\nu$ в КПЗ є ймовірність виходу носія заряду на сусідню молекулу (наприклад в АМН ПЕПК+А дірка виходить на карбазольне кільце ПЕПК) і утворюється ЕДП. Встановлено, що квантовий вихід (η) і енергія активації ($W_{0\phi}$) фотогенерації носіїв струму не залежать від $h\nu$ в області $h\nu$, більших від енергії другого збудженого стану КПЗ, а η

зменшується, якщо $h\nu$ стає меншим від енергії другого збудженого стану КПЗ. Це пов'язане з тим, що якщо $h\nu$ перевищує енергію другого збудженого стану КПЗ, то цей надлишок енергії витрачається на молекулярні коливання в КПЗ і вихід дірки відбувається з другого верхнього валентного рівня в карбазолі на верхній валентний рівень одного з карбазольних кілець, по яким надалі буде відбуватися транспорт дірки. Зв'язано, що $W_{O\Phi}$ і r_0 ($W_{O\Phi} = q^2 / (4\pi\epsilon_0 r_0)$), де q – заряд електрона) не залежать від напруженості (E) електричного поля і температури (T), і, що вихід дірки з КПЗ відбувається по тунельному механізму.

Встановлено, що величина $W_{O\Phi}$ суттєво залежить від числа груп NO_2 в молекулі акцептора (на мал.4 зображено графіки залежності $W_{O\Phi}(h\nu)$ в АМП ПЕПК+5мол.%ДНФ

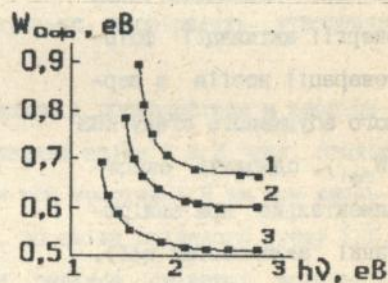
(крива 1), ПЕПК+5мол.%ТНФ

(крива 2), ПЕПК+5мол.%ЕНФ

(крива 3)) і при зростанні числа груп NO_2 збільшується радіус локалізації (α_n) електрона в молекулі акцептора (для ДНФ, ТНФ, ЕНФ величина α_n становить 3,1 Å, 5,6 Å, 7,1 Å). Це пояснюється тим, що при утворенні ЕДП

різниця енергії дірки в

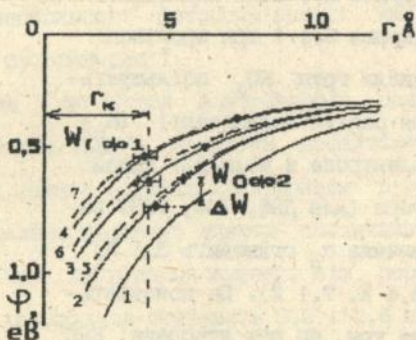
КПЗ і на сусідньому карбазольному кільці рівна різниці енергій другого і першого валентних електронних рівней карбазолу (0,5 еВ) і координати точок виходу дірки із КПЗ і локалізації дірки на сусідньому карбазольному ядрі знаходяться на тій більшій відстанях r_0 , чим більше делокалізован заряд електрона в КПЗ і менше енергія кулоновської взаємодії при тих же відстанях між діркою та



Мал.4

електроном. Такий висновок зроблено на тій підставі, що співпали результати розрахунків залежності енергії кулоновської взаємодії зарядів в ЕДП (ϕ) від відстані (r) між зарядами, одержані двома способами. В першому способі заряд електрона на ДНФ, ТНФ, ГЕНФ вважали делокалізованим і щільність заряду описували за допомогою центрально симетричної хвильової функції, а заряд дірки вважали точечним (радіус локалізації дірки $\alpha_p = 1,1 \text{ \AA}$). В другому способі заряд електрона був складений з ефективних зарядів біля атомів аніон-радикалів ДНФ⁻, ТНФ⁻, ГЕНФ⁻, розрахованих квантовохімічним методом МОЛКАО-MNDO, а заряд дірки також вважали точечним. Результати розрахунків залежності $\phi(r)$ представлені на мал.5, де крива 1 одержана для $\alpha_n = 0$, 2 і 5 - для $\alpha_n = 3,1 \text{ \AA}$ і ДНФ⁻, 3 і 6 - для $\alpha_n = 5,6 \text{ \AA}$ і ТНФ⁻, 4 і 7 - для $\alpha_n = 7,1 \text{ \AA}$ і ГЕНФ⁻.

На мал.5 позначено також енергії активації фотогенерації носіїв з першого збудженого стану КПЗ ($W_{O\phi 1}$), одержані експериментально при вимірюванні залежностей $\eta(I)$, і з другого збудженого стану КПЗ ($W_{O\phi 2}$), одержані при відніманні від від значень $W_{O\phi 1}$ різниці



Мал.5

енергії дірки в збудженому КПЗ і на відстані r_0 від електрона. Розраховані в такий спосіб значення $W_{O\phi 2}$ співпадають з відповідними експериментальними, що підтверджує висновок про причину залежності $W_{O\phi}$ від α_n .

Далі в роботі показано, що однією з причин досить значного квантового виходу фотогенерації носіїв струму (для АМІ ПЕПК з

ТЕНФ в електричному полі $E=1 \cdot 10^6$ В/м $\eta \approx 10\%$) може бути те, що не зважаючи на синглетний стан утворених при фотогенерації ЕДП, мультиплетність ЕДП змінюється і утворюються триплетні ЕДП, які мають більший час життя і саме вони найефективніше дисоціюють на вільні носії струму. Вплив спінового стану ЕДП на ефективність фотогенерації носіїв струму (G) вивчали по зміні G в магнітному полі напруженістю $H=0-6,2$ кЕ. Досліджено два ефекта впливу H на G , які не залежать від орієнтації силових ліній H та E і мають різні сталі часу прояву після вмикання магнітного поля.

Повільний ефект впливу H на G має стаду часу, співрозмірну з сталою часу спин-граткової релаксації протонів ПЕПК, і проявляється в зростанні G при збільшенні H аж до $H=6,2$ кЕ. Цей ефект не залежить від E , тобто не залежить від ймовірності дисоціації чи рекомбінації ЕДП, і пояснюється тим, що в магнітному полі на першій стадії фотогенерації збільшується ймовірність утворення триплетних ЕДП.

Другий ефект впливу H на G швидкий і проявляється в зменшенні G при зростанні H . Відносна величина зміни G в H має стадію насичення для $H \leq 1$ кЕ і зменшується при зростанні E чи при зменшенні T . Цей ефект пов'язаний з тим, що зміна спінового стану ЕДП, у яких відстань між зарядами більше радіуса спінової кореляції (r_c), відбувається при взаємодії неспарених електронів з магнітними ядрами молекул і в зовнішньому магнітному полі з'являється заборона на синглет-триплетні переходи. Відносна величина зміни G в H може бути розрахована теоретично при врахуванні процесів фотогенерації ЕДП, анігиляції синглетних ЕДП, дисоціації і зміни спінового стану ЕДП по механізму надгонки взаємодії.

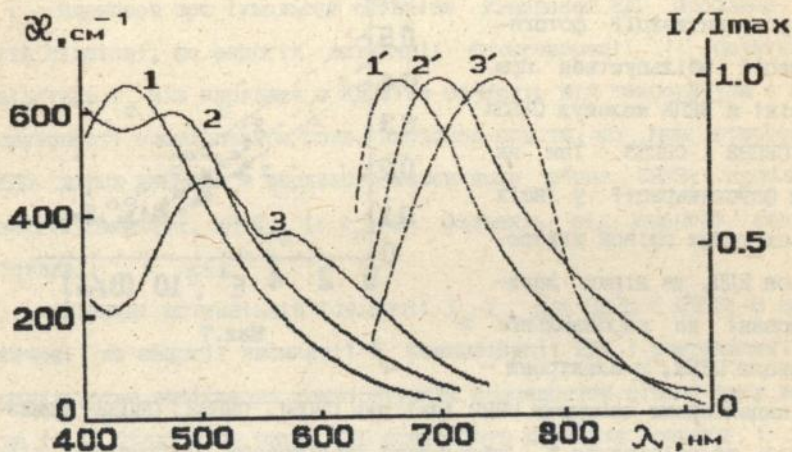
В третій главі розглянуто особливості фотопровідності АМН, які містять СВІЗ в якості центрів фотогенерації.

Для встановлення механізмів фотогенерації і транспорту носі-

Ів струму досліджена кінетика фотоструму в зразках сендвіч-структури з блокуючими контактами Al-ПЕПК+Nмас. %СВПЗ(1-4)-SnO₂ (N=0,5+5 - концентрація молекул СВПЗ в ПЕПК) Кінетика фотоструму має два лінійні складові. Перша лінійна складова кінетики фотоструму визначається пролітом більш рухливих вільних дірок і її внесок в загальний фотострум зменшується із зростанням напруженості електричного поля E чи інтенсивності світла I₀. Друга лінійна складова фотоструму визначається пролітом більш рухливих електронів і її внесок в загальний фотострум збільшується із зростанням E чи I₀. Третя складова кінетики фотоструму розтягнута в часі і її внесок в загальний фотострум зменшується, якщо в АМН додатково вводити акцепторні молекули. Така кінетика фотоструму відрізняється від кінетики в зразках ПЕПК+Nмас. %А, де є тільки два лінійні складові і вони дають однаковий внесок в загальний фотострум. Крім того, із зростанням I₀ лінійні люксамперні характеристики стають сублінійними і тангенс кута їхнього нахилу зменшується із зростанням E.

Особливості фотоструму в АМН з СВПЗ пояснені і одержані шляхом розрахунків за допомогою запропонованої в роботі моделі фотоструму. Вважається, що вільні носії струму з'являються в результаті фотогенерації і дисоціації ЕДП, де ймовірність дисоціації ЕДП і рухливість носіїв залежать від E. Електрони можуть захоплюватися пастками, концентрація яких менша від концентрації молекул СВПЗ, і тут можуть рекомбінувати з вільними дірками, тунелючими в заповнені центри рекомбінації.

Для ідентифікації центрів фотогенерації і встановлення особливостей фотогенерації носіїв струму досліджено плівки АМН з СВПЗ1-3. Для висраних СВПЗ потенціал іонізації (I_g) зменшується при переході від СВПЗ1 до СВПЗ2 і СВПЗ3, а співвідношення їхніх величин становить I_{g1}:I_{g2}:I_{g3}=1:0,94:0,9. На мал.6 представлено



Мал. 6

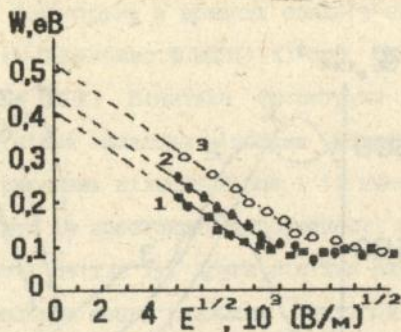
спектри коефіцієнта поглинання (α) і інтенсивності (I) фотолімі-
несценції для плівок ПЕПК+5мол.%СВПЗ1 (криві 1,1'), ПЕПК+5мол.%
СВПЗ2 (криві 2,2'), ПЕПК+5мол.%СВПЗ3 (криві 3,3'). Ці залежності
 $\alpha(h\nu)$, $I(h\nu)$ такі ж, як і в плівках полістиролу, що свідчить про
відсутність утворення КПЗ, або ексиплексів карбазолу з СВПЗ1-3.

В діапазоні $3 \cdot 10^7 < E < 1 \cdot 10^8$ В/м енергія активації фотоструму
(W_a) зменшується при зростанні E (мал.7, де зображені графіки
залежності $W_a(E^{1/2})$ в плівках ПЕПК з СВПЗ1 (крива 1), СВПЗ2 (2),
СВПЗ3 (3)), і може бути представлена виразом:

$$W_a = W_{0\phi} - \beta E^{1/2}, \quad (1)$$

де β — стала Пула-Френкеля. На основі одержаних результатів
зроблено висновок, що центрами фотогенерації носіїв струму явля-
ються СВПЗ, а механізм фотогенерації такий же, як в АМН з КПЗ і
складається із двох стадій: утворення ЕДП і їхньої дисоціації.

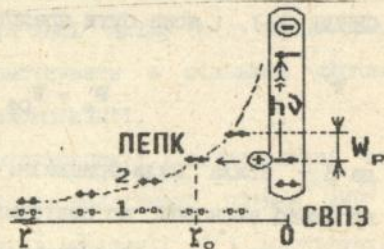
На мал.7 видно, що енергія активації фотогенерації збільшується при заміні в ПЕК молекул СВПЗ1 на СВПЗ2 і СВПЗ3. Так як при фотогенерації у всіх трьох типах плівок утворюються ЕДП, де дірки локалізовані на карбазольних кільцях ПЕК, а електрони -



Мал.7

на акцепторних частинах СВПЗ (які для СВПЗ1, СВПЗ2, СВПЗ3 однакові), то збільшення W_{of} обумовлене зменшенням початкової відстані r_0 між зарядами в ЕДП. Далі зроблено висновок, що зменшення r_0 зумовлено зменшенням потенціалу СВПЗ. Цей висновок обґрунтовано слідуючим.

При заміні СВПЗ 1 на СВПЗ2 і СВПЗ3 зменшується різниця потенціалів іонізації СВПЗ I_E і карбазол $I_{гс}$. При тунелюванні дірки з верхнього валентного електронного рівня збудженої молекули СВПЗ на валентний електронний рівень карбазольного кільця повинна виконуватися рівність енергії вказаних електронних рівнів. Так як під час утворення ЕДП енергія валентних електронних рівнів карбазольних кілець модульована кулонівським полем електрона (мал.8, де 1 і 2 - енергетичне положення електронних рівнів карбазольних кілець ПЕК до збудження СВПЗ і після збудження СВПЗ), то чим більша різниця потенціалів іонізації $I_E - I_{гс} \sim W_p$, тим на більша відстані r_0 знаходиться елек-



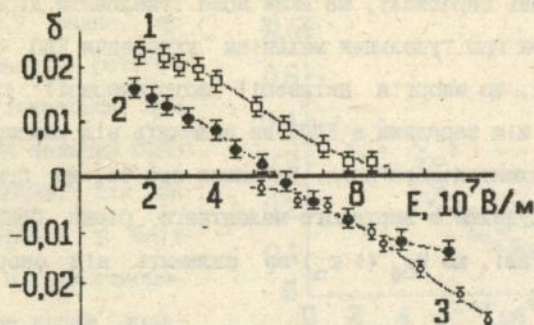
Мал.8

тронний рівень карбазолу, на який може тунелювати дірка з СВПЗ.

Висновок про тунельний механізм утворення ЕДП зроблено на тій підставі, що енергія активації фотогенерації (і початкова відстань r_0 між зарядами в ЕДП) не залежить від температури і напруженості електричного поля. Висновок про те, що при утворенні ЕДП дірка тунелює з верхнього валентного рівня СВПЗ, зроблено на тій підставі, що $W_{0\phi}$ (і r_0) не залежить від енергії кванта світла.

Різниця потенціалів іонізації $I_g - I_{gc}$ для ПЕПК з СВПЗ-3 визначені як енергії активації W_p рекомбінації ЕДП і розраховані по результатам вимірювань температурних залежностей сталих часу життя (τ_a). Сталі часу життя ЕДП становлять декілька секунд і при заміні СВПЗ1 на СВПЗ2 і СВПЗ3 в ПЕПК мають співвідношення: $\tau_{a1} : \tau_{a2} : \tau_{a3} = 1 : 0,75 : 0,55$. Надто великі значення τ_a і їхня незначна різниця вказували на те, що при заміні СВПЗ1 на СВПЗ2 і СВПЗ3 в ПЕПК змінюється не тільки величина потенціального бар'єру для рекомбінації зарядів в ЕДП, але змінюється і частотний фактор тунельної рекомбінації (тунельний механізм ангільяції ЕДП встановлено в четвертій главі роботи). Тому були проведені дослідження спін-залежних ефектів в процесі фотогенерації, по результатам яких встановлено, що на першій стадії фотогенерації утворюються в основному триплетні ЕДП з великими сталими часу життя і ймовірність зміни спінового стану ЕДП залежить від початкової відстані r_0 між зарядами в ЕДП.

На мал.9 представлені графіки залежності відносної величини зміни ефективності фотогенерації носіїв струму (δ) в плівках ПЕПК+5мол.%СВПЗ1 (1), ПЕПК+5мол.%СВПЗ2 (2), ПЕПК+5мол.%СВПЗ3 (3) при $H=2$ кЕ, довжині хвилі світла $\lambda=565$ нм, температурі $T=295$ К від напруженості електричного поля. Позитивний знак ефекту впливу магнітного поля на ефективність фотогенерації носіїв струму вка-



Мал. 9

ує на те, що на вільні носії струму в основному дисоціюють триплетні ЕДП, концентрація яких більша для плівок з СВПЗ1, де різниця між радіусом спінової кореляції r_c і відстанню r_0 найменша. За радіусом спінової кореляції мультиплетність ЕДП змінюється по механізму надгонкої взаємодії і цю зміну можна заборонити накладанням зовнішнього магнітного поля (для всіх плівок залежності $\delta(H)$ мають стадію насичення в полях $H \leq kE$). Але, зовнішнє магнітне поле не забороняє зміну мультиплетності ЕДП, у яких відстань між зарядами менша за r_c . Тому чим більша різниця відстаней $r_c - r_0$, тим більша ймовірність зміни початкового спінового стану ЕДП. Так при заміні СВПЗ1 на СВПЗ2 і СВПЗ3 в ПЕПК зменшується r_0 і не змінюється r_c , що приводить до збільшення концентрації синглетних ЕДП за радіусом спінової кореляції і до зменшення позитивного ефекту впливу магнітного поля на ефективність фотогенерації носіїв струму.

Для плівок ПЕПК з СВПЗ3 спостерігається найбільша зміна початкового спінового стану ЕДП і в сильних електричних полях утворені синглетні ЕДП легко рекомбінують тому, що збільшується прозорість потенціального бар'єру для тунельної рекомбінації. Тому при зростанні E величина δ стає негативною і зростаючою (крива 3 на

мал.9). Ефект збільшення прозорості потенціального бар'єру для тунельної рекомбінації підтверджується "розгоранням" інтенсивності ізотермічної рекомбінаційної лумінесценції в електричному полі.

Висновок про те, що при фотогенерації утворюються триплетні ЕДП і їхні мультиплетність та концентрації змінюються за вказаними механізмами, підтверджується кореляцією результатів експериментів з результатами розрахунків залежностей $\delta(N, E)$ по запропонованія в роботі моделі.

В четвертій главі розглянуто механізми фотогенерації і анигіляції ЕДП, утворення просторових розподілів ЕДП.

В плівках ПЕПК з СВЗІ-4 без зовнішнього електричного поля стала часу дисоціації ЕДП і прозорість потенціальних бар'єрів для рекомбінації великі. Тому великі і сталі часу життя ЕДП. Це дозволило доступними оптичними (по зміні оптичної щільності плівок) і електрофізичними (по кількості носіїв заряду при дисоціації ЕДП) методами визначити концентрацію ЕДП і її релаксацію.

В результаті аналізу кінетики накоплення концентрації ЕДП під час опромінення плівок і кінетики релаксації концентрації ЕДП після закінчення опромінення визначено три просторових розподіла ЕДП, які формуються під час опромінення. Перший просторовий розподіл ЕДП може бути описаним δ -функцією і він формується тими ЕДП, які з'являються при фотогенерації в СВЗ, а відстань між зарядами в цих ЕДП рівна r_0 . Так як час життя таких ЕДП великий, то крім тунельної рекомбінації є можливим і процес розділення зарядів за рахунок дифузії рухливих дірок в напрямку від центру рекомбінації. При цьому формується новий просторовий розподіл ЕДП, в яких відстань між зарядами знаходиться в межах від r_0 до r_c і спіни зарядів в таких ЕДП корельовані.

Носії зарядів в ЕДП з другого просторового розподілу можуть або рекомбінувати при тунелюванні дірки в центр рекомбінації, де залишився електрон, або можуть розділитися за рахунок дифузії дірки в напрямку від центра рекомбінації. Якщо відстань між зарядами в ЕДП стала більшою від r_c , то спіни зарядів перестають бути корельованими і носії зарядів представляють собою парамагнітні часточки з спіном $1/2$. При цьому формується третій просторовий розподіл ЕДП, представляючий собою просторовий розподіл парамагнітних часточок. Еволюція ЕДП третього розподілу спостерігається по кінетиці релаксації концентрації ЕДП, або по кінетиці накоплення і релаксації парамагнітних часточок методом ЕПР. Носії зарядів ЕДП з третього розподілу можуть рекомбінувати при тунелюванні дірки в центр рекомбінації, або далі розділяються при дифузії дірки в напрямку від центра рекомбінації.

Адекватність встановлених механізмів фотогенерації, знігліяції і формування просторових розподілів ЕДП підтверджується кореляцією кінетик накоплення і релаксації концентрації ЕДП з результатами розрахунків аналогічних кінетик по запропонованій в роботі моделі.

В п'ятій главі на основі результатів досліджень особливостей фотопровідності АМН розроблено фізико-хімічні способи управління фотопровідністю і запропоновано структуру АМН, яка використовується в якості голографічного реєструючого середовища з високою чутливістю.

Запропоновано три напрямки підвищення ефективності фотогенерації носіїв струму в АМН:

- 1) збільшення радіуса локалізації носіїв заряду в донорних і акцепторних молекулах, що підвищить ймовірність дисоціації ЕДП;
- 2) використання СВІЗ з великим значенням потенціалу іоніза-

ції, що збільшить початкову відстань між зарядами в ЕДП і ймовірність дисоціації ЕДП;

3) створення додаткової енергетичної зони транспорту для менш рухливих носіїв струму, що підвищить ймовірність фотогенерації і дисоціації ЕДП.

Перелічені напрямки реалізовані в АМН на основі ПЕПК з СВІЗ4 і акцептором ТЕНФ. В цьому АМН носії зарядів обох знаків утворюються при збудженні світлом центрів фотогенерації і розділяються в зовнішньому електричному полі за рахунок переносу дірок по карбазольним кільцям ПЕПК і електронів по молекулам ТЕНФ. Вплив пасток на транспорт електронів зменшено завдяки тому, що збільшилася рухливість електронів і їхній транспорт проходить в основному через молекули ТЕНФ, які мають більшу енергію електронного рідства у порівнянні з молекулами СВІЗ4. Ефект підвищення квантового виходу фотогенерації підтверджується його зростанням при збільшенні концентрації молекул ТЕНФ в плівках ПЕПК з СВІЗ4. Ефект зменшення впливу пасток на транспорт носіїв струму підтверджується переходом люксаметричних характеристик від сублінійних до лінійних, зростанням рухливості електронів і зменшенням внеску втяжної складової кінетики фотоструму при збільшенні концентрації молекул ТЕНФ.

В заклученні зроблено підсумок результатів фундаментальних досліджень фотопровідності АМН в області поглинання центрів фотогенерації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСКРТАЦІЇ

1. Транспорт нерівноважних носіїв струму в АМН відбувається стрічками між молекулами донора та акцептора, які утворюють енерге-

тичні зони транспорту дірок та електронів. Електронні переходи між зонами транспорту не відбуваються.

2. Енергетичні зони транспорту в АМН, де донором являються карбазольні кільця, а акцептором – молекули акцептора флуоренового ряду, утворені верхніми заповненими електронними рівнями карбазольних кілець і нижніми незаповненими електронними рівнями молекул акцептора. Різниця енергій між трьома верхніми заповненими електронними рівнями карбазолу становить 0,5 і 0,6 еВ.

3. В АМН з КПЗ центрами фотогенерації являються КПЗ. Механізм фотогенерації носіїв струму складається із двох стадій: утворення і дисоціації ЕДП.

4. Електронні переходи в КПЗ відбуваються між верхніми зайнятими електронними рівнями карбазолу і нижнім вільним електронним рівнем акцептора. Незалежно від того, в який верхній збуджений стан (починаючи з другого) переходить КПЗ при поглинанні енергії кванта світла $h\nu$, при утворенні ЕДП вихід дірки відбувається з другого збудженого стану КПЗ. Процес утворення ЕДП можна звести до тунелювання дірки з другого збудженого стану КПЗ в одне з локалізованих станів енергетичної зони транспорту дірок. Початковий розподіл ЕДП можна представити δ -функцією.

5. При переході КПЗ в другий збуджений стан в основному утворюються ЕДП в синглетному стані. При переході КПЗ в більш високі збуджені стани можливе збільшення кількості долі утворення триплетних ЕДП з причини конверсії спіна електрона під час переходу КПЗ в більш високого збудженого стану в другий.

6. В АМН з КПЗ зовнішнє магнітне поле впливає на стадію утворення ЕДП, що проявляється у збільшенні G при зростанні H в діапазоні $H \leq 2$ кЕ. Стала часу цього ефекту співрозмірна із сталою часу

спін-граткові релаксації спінів магнітних ядер карбазолу.

7. Зразу після утворення ЕДП спіни зарядів ЕДП являються корельованими, так як відстані між зарядами в ЕДП менші від радіуса спінової кореляції ($r_0 < r_c$). Під час дисоціації ЕДП по мірі збільшення відстані між зарядами в ЕДП до значень $r > r_c$ в результаті механізму надтонкої взаємодії відбудеться рівномірне розподіл електронних спінів в ЕДП по енергетично виродженим станам T_+ , T_- , T_0 , S . На далі у зовнішньому електричному полі будуть в основному дисоціювати триплетні ЕДП, так як час їхнього життя значно більше, ніж синглетних (із-за заборони по спіну на рекомбінацію зарядів в ЕДП). Негативний ефект впливу магнітного поля на G при $r > r_c$ означає, що магнітне поле накладає заборону на переходи із синглетного стану в триплетний, і при цьому зменшується концентрація триплетних ЕДП і ефективність фотогенерації носіїв струму.

8. Відстань, на яку тунелює дірка при утворенні ЕДП із збудженого КПЗ, визначається розташуванням ізоенергетичних валентних електронних рівней карбазольного кільця, яке входить до складу КПЗ, і карбазольного кільця із енергетичної зони транспорту дірок, на яке відбувається тунелювання. Ця відстань збільшується із зростанням радіуса локалізації електрона, так як при цьому зменшується енергія кулонівської взаємодії дірки з електроном і ізоенергетичний електронний рівень сусіднього карбазольного кільця знаходиться на більшій відстані. Так в ряду молекул акцептора ДНФ, ТНФ, ТЕНФ збільшується число груп NO_2 і, як наслідок цього, збільшується радіус локалізації електрона, зменшується енергія активації фотогенерації і зростає квантовий вихід фотогенерації носіїв струму.

9. В моделі фотогенерації носіїв струму при моделюванні процесів утворення і дисоціації ЕДП дієсні хвильові функції електронів та

дірок можна апроксимувати хвильовою функцією електрона водневоподібного атома.

10. В АМН з СВІЗ центрами фотогенерації являються молекули СВІЗ. Утворення комплексів з переносом заряду в основному і збудженому стані молекули СВІЗ з карбазольними кільцями не встановлено. В цих АМН механізм фотогенерації носіїв струму складається з двох стадій: утворення і дисоціації зв'язаної ЕДП.

11. В АМН з СВІЗ утворення ЕДП відбувається в результаті тунелювання дірки з донорної частини збудженої молекули СВІЗ на молекулу донора (наприклад карбазольне кільце), яка входить до складу енергетичної зони транспорту дірок. Початкова відстань між зарядами в ЕДП залежить від висоти потенціального бар'єра, рівного різниці потенціалів іонізації СВІЗ і донорної молекули (карбазольного кільця), і зростає при його збільшенні. Просторовий розподіл ЕДП зразу після її утворення може бути описаним δ -функцією.

12. В АМН з СВІЗ після утворення ЕДП їхня анигіляція відбувається з великою сталою часу. Анигіляція ЕДП перешкоджає потенціальному бар'єру, рівний різниці потенціалів іонізації СВІЗ і донорної молекули, а також - заборона по спіну, яка зумовлена триплетною природою утворених ЕДП.

13. В АМН з СВІЗ після утворення ЕДП в результаті дифузії дірок в середині донорних молекул і тунелювання між донорними молекулами утворюються ще два квазіпрямокутні просторові розподіли ЕДП з відстанями між зарядами в ЕДП $r_0 < r < r_c$ і $r > r_c$. У розподілі ЕДП з $r > r_c$ спіни зарядів не корельовані.

14. Дана інтерпретація встановлених позитивного і негативного ефектів впливу магнітного поля на ефективність фотогенерації носіїв струму в АМН з СВІЗ, які зумовлені механізмом надтонкої вза-

емоді і зміни мультиплетності ЕДП.

15. Характерною особливістю фотопровідності плівок АМН з СВІЗ на прикладі плівок ПЕПК з СВІЗ1-4, у порівнянні з плівками АМН з КІЗ на прикладі плівок ПЕПК з ТНФ, ДНФ, ТЕНФ, являється захоплення електронів і рекомбінація дірок з захопленими електронами в сильних електричних полях. При цьому залежність квазістаціонарного значення фотоструму від E і T відповідає аналітичному представленню моделі Пула-Френкеля. Розроблена модель кінетики фотоструму задовільно описує результати експериментальних досліджень.

16. Введення в плівки ПЕПК з СВІЗ1-4 молекул ТЕНФ, які утворюють додаткову енергетичну зону транспорту електронів, приводить до збільшення ефективності фотогенерації носіїв струму, але не виключає процеси захвату електронів і рекомбінації дірок з захопленими електронами. Проте, завдяки утворенню додаткової енергетичної зони транспорту електронів, вдалося значно підвищити фотопровідність плівок АМН і на їхній основі розробити високочутливе голографічне реєструюче середовище.

Публікації

По темі дисертації опубліковано 1 монографія, 17 статей, зроблено 27 докладів на Міжнародних (5), Всесоюзних (20) і Республіканських (2) конференціях. Перелік основних робіт автора, відображаючих суть дисертації, представлено в кінці автореферату.

Апробація роботи

Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на конференціях: "Физические процессы при регистрации голограмм в регистрирующих средах на основе полимерных полупроводников" (листопад 1987 р., Ужгород) ; V школі по органічним полупроводникам

(травень 1988 р., Чернівці); "Голографический корреляционный анализ и регистрирующие среды" (вересень 1988 р., Чернівці); V Всесоюзній конференції "Бессеребряные и необычные фотографические процессы" (грудень 1988 р., Суздаль); I-й Всесоюзній конференції "Полимерные органические полупроводники и регистрирующие среды на их основе" (листопад 1989 р., Київ); V-му Всесоюзному семінарі "Фотохимические и фотофизические процессы регистрации голограмм" (жовтень 1990 р., Ужгород), Міжнародній конференції "Электрография-91" (жовтень 1991 р., Москва); "Оптика, спектроскопия и их применение в народном хозяйстве и экологии" (червень 1992 р., Кам'янець-Подільський), Міжнародній конференції "Оптика 93" (травень 1993 р., Чернівці), Міжвузівському семінарі наукового напрямку "Молекулярна електроніка" (січень 1994 р., Київ).

В дисертації узагальнено результати робіт, виконаних автором самостійно чи в співавторстві в 1984-1993 роках в Міжфакультетській науково-дослідній лабораторії прикладних проблем запису інформації Київського університету імені Тараса Шевченка. Робота спочатку виконувалася у відповідності з плановими завданнями ДК СРСР по науці і техніці, з 1986 року - в рамках Загальносоюзної науково-технічної програми 0.72.04 і Міжвузівської програми "Оптичні процесори", з 1992 року - в рамках науково-дослідних програм Міністерства України і ДКНТ України.

Основні результати дисертації висвітлені в роботах:

1. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников / Киев: Либідь, 1994, 176 с.
2. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г. Зоны транспорта

- носителей тока в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных тринитрофлуореном // УФЖ, 1987, т.32, №10, с.1539-1541.
3. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г. Энергетические зоны транспорта носителей тока в пленках карбазолсодержащих полимерных полупроводников // ЖНИФХИ, 1988, т.33, Т.1, с.64-67.
4. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Стриха В.И. Электронная структура комплекса с переносом заряда и энергетических зон транспорта носителей в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников // Химическая физика, 1988, т.7, №9, с.1245-1249.
5. Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г., Давиденко Н.А., Белоножко А.М., Мысык Д.Д. О механизме фотогенерации носителей тока в полимерных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // УФЖ, 1989, т.34, №7, с.1100-1104.
6. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Стриха В.И. Электронная структура КПЗ в карбазолсодержащих полупроводниках, сенсibilизированных акцепторами электронов флуоренового ряда // В сб. "Фундаменты оптич. памяти и среды", Киев, 1989, Вып.20, с.36-42.
7. Кувшинский Н.Г., Решетняк В.В., Давиденко Н.А. О механизме темновой электропроводности пленок карбазолсодержащих полупроводников в стеклообразном состоянии, сенсibilизированных акцепторами электронов флуоренового ряда // Там же, с.54-59.
8. Давиденко Н.А., Белоножко А.М., Михайлова Е.П., Мысык Д.Д. О фотогенерации и транспорте носителей тока в пленках карбазолсодержащих полимерных полупроводников, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.43-47.
9. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Стриха В.И. Электронная

структура комплекса с переносом заряда и энергетических зон транспорта носителей в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников // Известия ВУЗов МВ и ССО СССР, раздел "Физика", 1989, N7, с.47-51.

10. 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.
11. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Reshetnyak V.V. On the influence of electron localization radius in a charge-transfer complex on photogeneration efficiency of current carriers in carbazole-containing semiconductors // Molecular Physics, 1990, v.69, N5, p.933-941.
12. Kuvshinsky N.G., Reshetnyak V.V., Davidenko N.A. Electrical conductivity features of PEPC films containing acceptors of fluorene series electrons // J. Inf. Rec. Mater., 1990, v.18, N6, p.445-451.
13. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Решетняк В.В. О влиянии радиуса локализации электрона в комплексе с переносом заряда на эффективность фотогенерации носителей тока в карбазолсодержащих полупроводниках // В сб. "Фундам. основы оптич. памяти и среды", Киев, 1990, Вып.21, с.14-20.
14. Белоножко А.М., Давиденко Н.А., Кочмала О.Г., Павлов В.А., Мысык Д.Д. Особенности фотоиндуцированной памяти в пленках карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных соединениями с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.40-47.

15. Белоношко А.М., Давиденко Н.А., Костик С.Е., Кудинова М.А., Федорова Л.Н. Исследование сенсбилизации поли-Т-эпоксипропилкарбазола красителями группы тиапириломонометинцианинов // Там же, с.87-92.
16. 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.
17. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Multiplicity of electron-hole pairs and its change while in photogeneration of current carriers in amorphous molecular semiconductors // J. Inf. Rec. Mats., 1994, v.21, p.211-220.
18. Davidenko N.A., Kuvshinsky G.N. On the influence of the electric field on the photogeneration of electron-hole pairs in amorphous molecular semiconductors containing compounds with intramolecular charge transfer // J. Inf. Rec. Mats., 1994, v.21, p.612-625.
19. Давиденко Н.А. Электронная структура энергетических зон транспорта носителей тока и КПЗ карбазолсодержащих полимерных полупроводников // Тез. докл. Дня науки "Физич. процессы при регистрации голограмм в регистр. средах на основе полимерных полупроводников", Ужгород, 1987, с.34.
20. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Стриха В.И. Энергетическая структура возбужденных состояний комплекса с переносом заряда (КПЗ) в карбазолсодержащих полимерных полупроводниках (КПП) // Тез. докл. конф. "Голографический корреляционный анализ и регис. среды", Черновицы, 1988, с.43.

21. Кувшинский Н.Г., Решетняк В.В., Давиденко Н.А. Особенности электропроводности пленок ПЭПК, содержащих акцепторы электронов флуоренового ряда // Там же, с.15.
22. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Решетняк В.В. О влиянии радиуса локализации электрона в КПЗ на эффективность фотогенерации носителей тока в КПШ // Там же, с.45.
23. Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г., Давиденко Н.А., Белоношко А.М., Мысык Д.Д. О механизме фотогенерации носителей тока в полимерных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.54.
24. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Белоношко А.М. Особенности формирования скрытого изображения в пленках полимерных полупроводников, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.55.
25. Давиденко Н.А., Белоношко А.М., Михайлова Е.П., Мысык Д.Д. О фотогенерации и транспорте носителей тока в пленках КПШ, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.61.
26. Давиденко Н.А., Белоношко А.М., Костик С.Е., Кудинова М.А., Федорова Л.Н. Особенности сенсibilизации ПЭПК красителями группы тиацириломонометинцианонов // Там же, с.87.
27. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Стриха В.И. Электронная структура энергетических зон транспорта носителей тока в карбонсодержащих полупроводниках, сенсibilизированных акцепторами электронов на основе флуорена // Тез. докл. V Всесоюз. конф. "Бессеребряные и необычные фотографические процессы", Суздаль, 1988, т.1, с.30.

28. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Решетняк В.В. Электронная структура комплекса с переносом заряда в полимерных полупроводниках, сенсibilизированных акцепторами электронов флуоренового ряда // Там же, с.31.
29. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Решетняк В.В. О влиянии радиуса локализации электрона в молекуле акцептора электронов на особенности фотогенерации носителей тока в карбазолсодержащих полупроводниках // Там же, с.32.
30. Кувшинский Н.Г., Решетняк В.В., Давиденко Н.А. О механизме темновой электропроводности пленок карбазолсодержащих полупроводников в стеклообразном состоянии, сенсibilизированных акцепторами электронов флуоренового ряда // Там же, с.34.
31. Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г., Давиденко Н.А., Белоношко А.М. Мыськ Д.Д. О механизме фотогенерации носителей тока в полимерных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.36.
32. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Белоношко А.М. Особенности формирования скрытого изображения в пленках полимерных полупроводников, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.37.
33. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Кинетика влияния магнитного поля на эффективность фотогенерации носителей тока в аморфных молекулярных полупроводниках // Тез. докл. Междунар. конф. "Электрография-91", Москва, 1991, Ч.2, с.143-146.
34. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Особенности фотопроводимости в аморфных молекулярных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.147-150.

35. Давиденко Н.А., Голуб А.А., Кувшинский Н.Г., Решетняк О.В. Механизм фотогенерации электронно-дырочных пар в аморфных молекулярных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.151-154.
36. Белоножко А.М., Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Костенко Л.И., Мысык Д.Д. Высокочувствительная регистрирующая среда для электрографии и голографии // Там же, с.212.
37. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Голуб А.А. Измерение распределения электронно-дырочных пар в аморфных молекулярных полупроводниках спектроскопическими методами // Тез. докл. конф. "Оптика, спектроскопия и их применение в народном хозяйстве и экологии", Киев, 1992, с.95.
38. Кадашук А.К., Остапенко Н.И., Скрышевский В.А., Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Рекомбинационная люминесценция в пленках поли-*N*-эпоксипропилкарбазола, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.34.
39. Кувшинский Н.Г., Решетняк В.В., Давиденко Н.А. О темновой электропроводности пленок карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных акцепторами электронов флуоренового ряда // Тез. докл. I-й Всесоюз. конф. "Полимерные органич. полупроводники и регистрирующие среды на их основе", Киев, 1991, с.3.
40. Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г., Давиденко Н.А., Белоножко А.М., Мысык Д.Д. О механизме фотогенерации носителей тока в полимерных полупроводниках, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.12.
41. Белоножко А.М., Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Особенности формирования скрытого изображения в пленках полимерных полупро-

- водников, содержащих соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.13.
42. Давиденко Н.А., Белоножко А.М., Михайлова Е.П., Мыськ Д.Д.
О фотогенерации и транспорте носителей тока в пленках карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных соединениями с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.28.
43. Белоножко А.М., Давиденко Н.А., Кочмала О.Г., Павлов В.А.
Особенности фотоиндуцированной памяти в пленках карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных соединениями с внутримолекулярным переносом заряда // Там же, с.29.
44. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Решетняк В.В., Савранский Л.И., Шептун В.Л. Влияние распределения электронной плотности в анионрадикале акцептора на эффективность диссоциации связанной электронно-дырочной пары в карбазолсодержащих полупроводниках // Там же, с.65.

A B S T R A C T

Davidenko Nikolay Alexandrovitch Photoconductivity of amorphous molecular semiconductors within the absorption region of complexes with charge transfer and compounds with intramolecular charge transfer. Doctor Phys.-Math.Sci. (01.04.10 - Semiconductor and Insulator Physics) Thesis (typescript), Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1994.

Dissertation includes 44 scientific works. Results of investigation of photogeneration and transport of current carriers in amorphous molecular semiconductors (AMS) within the absorption region of photogeneration centers are represented. The

charge transfer complexes (CT- complexes) and compounds with intramolecular charge transfer (CICT) are considered as the photogeneration centers. Photoelectronic and photoemission spectroscopy methods were utilized for investigation of energetic bands of carriers transport in AMS films based on carbazole containing polymers with acceptors of fluorene series. It was founded that the holes and electrons transport accomplishes through the jumps between the three high electron states of carbazole rings and between the ground free electron states of acceptor molecules respectively. Electronic structure of carbazole CT-complex with fluorene series acceptor is determined. It was shown that activation energy of current carriers photogeneration decreases under the increase of electron localization radius in the acceptor molecule because the energy of charge connection in photogenerated electron-hole pairs (EHP) decays. Spin-dependent effects in EHP and current carriers photogeneration mechanisms were studied. It is follows from the conducted investigations that during the photogeneration in accordance to tunneling mechanism in AMS based on carbazole containing polymers with CICT initial spatial distribution of triplet EHP of δ -type appears. As result of the holes diffusive motion from the recombination center two EHP spatial distributions may be observed. In the second distribution charge spins within the pair are correlated. In the second distribution charge spins are not correlated. Kinetics of photo-current in AMS films based on carbazole containing polymers with CICT was examined. It was stated that the CICT molecules create the traps for the free current carriers. As it was demonstrated, under the creation of additional energetic electron transport bands

efficiency of current carriers photogeneration in AMS based on carbazole containing polymers with CIOT increases.

РЕЗЮМЕ

Давиденко Николай Александрович Фотопроводимость аморфных молекулярных полупроводников в области поглощения комплексов с переносом заряда и соединений с внутримолекулярным переносом заряда. Диссертация (рукопись) на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Институт физики полупроводников и диэлектриков НАН Украины, Киев, 1994.

В диссертации защищаются 44 печатные работы. Представлены результаты исследований фотогенерации и транспорта носителей тока в аморфных молекулярных полупроводниках (АМП) в области поглощения центров фотогенерации - комплексов с переносом заряда (КПЗ) и соединений с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ). Для исследования энергетические зоны транспорта носителей в пленках АМП на основе карбазолсодержащих полимеров с акцепторами флуоренового ряда использовались методы фотоэлектронной и фотоэмиссионной спектроскопии. Установлено, что транспорт дырок осуществляется прыжками между тремя верхними валентными электронными уровнями карбазольных колец, а транспорт электронов - прыжками между нижними свободными электронными уровнями молекул акцептора. Отождествлена электронная структура КПЗ карбазола с акцепторами флуоренового ряда. Показано, что с увеличением радиуса локализации электрона в молекуле акцептора уменьшается энергия активации фотогенерации носителей тока, так как уменьшается энергия связи зарядов в фотогенерированных электронно-дырочных парах (ЭДП). Исследованы спин-зависимые

эффекты в механизме фотогенерации ЭДП и носителей тока. Установлено, что в АМП на основе карбазолсодержащих полимеров с СВПЗ при фотогенерации по туннельному механизму образуется начальное δ -образное пространственное распределение триплетных ЭДП, а в результате диффузии дырок от центра рекомбинации может образоваться еще два пространственных распределения, где во втором распределении спины зарядов в паре коррелированы, а в третьем распределении спины не коррелированы. Исследована кинетика фототока в пленках АМП на основе карбазолсодержащих полимеров с СВПЗ и установлено, что молекулы СВПЗ образуют ловушки для свободных носителей тока. Показано, что эффективность фотогенерации носителей тока в АМП на основе карбазолсодержащих полимеров с СВПЗ увеличивается при создании дополнительной энергетической зоны транспорта электронов.

Ключові слова:

аморфні молекулярні напівпровідники, електронні рівні, електронно-діркова пара, фотогенерація, рекомбінація, голографічне реєструюче середовище.

Підп. до друку 10.10.94 Формат 60x84/16 Папір офс Друк. офс.
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 2,3 Обл.-вид. арк. 1,6 Тир. 120
Зам. 4-3778

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Б. Хмельницького, 19.

455284

AB 31.330

AB 31.330