

**ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В КРИСТАЛЛАХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА ОТ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА**

Франкевич Е. Л., Соколик И. А., Лымарев А. А.

При фотоионизации молекулярных систем возможны два механизма появления свободных носителей заряда. Один из них — прямая ионизация молекул в результате поглощения кванта света. Другой — так называемая автоионизация, когда рождению свободных носителей предшествует образование молекулярных возбужденных состояний. В анизотропных системах можно попытаться разделить вклад этих двух механизмов, изучая рождение зарядов под действием поляризованного света. При прямой ионизации можно ожидать, что квантовый выход свободных носителей заряда φ , рассчитанный на поглощенный квант, будет зависеть от взаимной ориентации вектора напряженности электрического поля световой волны и направления преимущественной ориентации молекул [1]. Для автоионизационного механизма изменение поляризации света должно проявляться лишь в соответствующем изменении коэффициента поглощения α , а величина φ не должна быть анизотропной.

В настоящей работе изучали анизотропию рождения свободных носителей заряда в кристаллах полидиацетилена-толуолсульфоната (ПТС).

Эти кристаллы представляют собой квазидномерную систему, о чем свидетельствует большая величина отношения подвижностей носителей вдоль полимерной сети b и поперек ее, $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$ [2]. В исследованных кристаллах $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}=50-100$. Экспериментально сравнивали величины стационарных фототоков, возбуждавшихся в кристаллах светом, поляризованным вдоль и поперек полимерной цепи, i_{\parallel} и i_{\perp} соответственно. Тянущее электрическое поле E прикладывали параллельно b , измерения проводили в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. При изменении поляризации света освещенность кристалла и все прочие условия оставались постоянными. Фотопроводимость возбуждали светом лампы накаливания, прошедшими через монохроматор или стеклянные фильтры и поляризатор, или Не-Не-лазером. Свет падал нормально плоскости кристалла (100) и оси b . Поворот вектора \mathcal{E} осуществляли вращением поляризатора или лазерной трубки. Свет, прошедший через кристалл, регистрировали фотоумножителем. Использовали объемные электроды из Ag-пасты, нанесенные на торцы кристалла.

Как известно, выражение для плотности фототока имеет вид

$$i = en\mu E, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, n — концентрация свободных носителей заряда. Можно показать, что в изученных кристаллах гибель носителей происходит преимущественно в объеме образца; в слабых электрических полях $E \leq 10^5$ В/м, когда $i \sim E$, величина φ не зависит от E . (Экспериментально такой же результат был получен в работе [3].) При этом в условиях линейной гибели носителей заряда и соответственно линейных люксамперных характеристик

$$i \sim I_0 \alpha(\mathcal{E}) \varphi(\mathcal{E}) [1 - R(\mathcal{E})] [1 - \exp(-\alpha(\mathcal{E}) t)], \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность света, падающего на образец, R — коэффициент отражения, t — толщина кристалла. Измеряя отношение i_{\parallel}/i_{\perp} и зная α и R при $\mathcal{E} \parallel b$ и $\mathcal{E} \perp b$, с помощью формулы (2) можно оценить величину $\varphi_{\parallel}/\varphi_{\perp}$. Это было сделано для света с $\lambda=730$ нм ($h\nu=1,7$ эВ), для которого известно, что $R_{\parallel}=0,2$ и $R_{\perp}=0,08$ [4]. Коэффициенты поглощения изменили, регистрируя свет, прошедший через кристалл. Полученные значения $\alpha_{\parallel}=40$ см⁻¹ и $\alpha_{\perp}=6$ см⁻¹ совпадают с известными из литературы [5, 6]. Анизотропия квантового выхода $\varphi_{\parallel}/\varphi_{\perp}=1/5$. Для света с энергией квантов $h\nu \geq 1,95$ эВ из-за малых величин i и больших α ($\alpha_{\parallel} >$

$>10^5$ см $^{-1}$, $\alpha_{\perp}>10^4$ см $^{-1}$ [2]) точность измерений позволила лишь оценить, что $\Phi_{\parallel}/\Phi_{\perp}>1$.

Таким образом, в кристаллах ПТС при энергиях квантов, недостаточных для возбуждения л-системы, преобладает фотогенерация носителей заряда светом с перпендикулярной поляризацией, обусловленная прямой ионизацией молекул и рождением носителей на соседних цепях. Полученная анизотропия квантового выхода $\Phi_{\parallel}/\Phi_{\perp}=1/5$ противоречит результатам работы [6], где, однако, не указан метод оценки этого отношения из экспериментальных данных. Близкие значения $\Phi_{\parallel}/\Phi_{\perp}$ измерены в ориентированном полиэтилене [7], рассчитаны в работе [1] и связываются с большей скоростью рекомбинации электрон-дырочных пар, рожденных на одной цепи, чем на соседних.

Увеличение энергии квантов до $h\nu \geq 2$ эВ приводит к значительному возрастанию относительного вклада Φ_{\parallel} , что совпадает с предсказаниями работы [1]. При этих энергиях происходит образование и молекулярных экситонов [2], автоионизация которых должна происходить изотропно, поэтому оправдать значение $\Phi_{\parallel}/\Phi_{\perp}>1$ можно, только предположив, что одновременно имеет место и прямая ионизация с большим вкладом Φ_{\parallel} . Характеристики стационарного фототока не зависят от энергии квантов возбуждающего света, что позволяет предположить, что при всех λ фотогенерация свободных носителей происходит через одно и то же возбужденное состояние. Наблюдение нами эффекта влияния магнитного поля на фотопроводимость кристаллов ПТС показывает, что этим состоянием должно быть возбужденное состояние с переносом заряда, природа которого пока не ясна. Вполне возможно, что таким состоянием является связанная пара поляронов противоположного знака.

Авторы благодарны О. Л. Лазаревой, А. Н. Щеголихину и Г. А. Винogradову, предоставившим кристаллы ПТС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Danielsen P. L.* // Synthetic Metals. 1987. V. 20. № 1/2. P. 125.
2. *Поуп М., Свенберг Ч.* Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 2. М., 1985.
3. *Siddiqui A. S.* // J. Phys. Solid State Phys. 1984. V. 17. № 4. P. 683.
4. *Bloor D.* Quantum Chemistry of Polymers – Solid State Aspects/Ed. by Ladik J., Andre J. M., Seel M. Dordrecht, 1984. P. 191.
5. *Chance R. R., Baughman R. H.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 9. P. 3889.
6. *Reimer B., Baessler H.* // Phys. Status Solidi. A. 1975. V. 32. № 2. P. 435.
7. *Friend R. H., Townsend P. D.* // Synthetic Metals. 1987. V. 17. № 1–3. P. 361.

Институт энергетических проблем
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
31.VIII.1988