

PACS numbers: 42.40.Ht, 42.50.Wk, 65.60.+a, 68.35.bj, 78.20.Nv, 85.60.Bt

Моделювання електростатичного зображення в плівках фоточутливих аморфних молекулярних напівпровідників

М. А. Заболотний¹, Л. І. Асламова¹, Є. М. Бобошко^{2,4}, Д. О. Гринько²,
А. А. Колесніченко², Д. С. Леонов², Р. В. Литвин^{2,3}, М. М. Петришин⁴,
Н. В. Мініцька^{2,4}, М. Ю. Барабаш^{2,4,5}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01033 Київ, Україна

²Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

³Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна

⁴Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
вул. Політехнічна, 35, корпус 9,
03056 Київ, Україна

⁵Інститут газу НАН України,
вул. Дегтярівська, 39,
03113 Київ, Україна

Створення матеріалів у наномасштабі, зокрема організація процесів упорядкування нанооб'єктів за допомогою темплатів, є одним із основних напрямів розвитку фізичного матеріалознавства та сучасних нанотехнологій. Темплат є інструментом для організації у просторі та часі фізико-хімічних процесів структурування нанооб'єктів на його поверхні за рахунок близькопольового взаємочину. В роботі досліджено механізми утворення прихованого електростатичного зображення аморфних молекулярних напівпровідників (АМН). Темплатні інструменти молекулярної та інтегральної електроніки спрямовують процеси самоорганізації речовини, спричиняють її структурування після нанесення на поверхню темплату. Це уможливило формувати об'єкти із певною молекулярною організацією та топологією. Вивчено механізми накопичення заряду в АМН. Проаналізовано модель Пула–Френкеля, який передбачає делокалізацію електричного заряду з визволенням із центру захвату, з використанням зонного моделю.

Creation of nanoscale materials, in particular, the organization of the processes of ordering of the nanoobjects using templates, is one of the main directions of physical materials science and modern-nanotechnologies' development. The template is a tool for organizing of the physical and chemical processes of structuring of nanoobjects in space and time on its surface due to the near-field interaction. The formation mechanisms of hidden electrostatic image of amorphous molecular semiconductors (AMS) are studied in the work. Template tools of molecular and integrated electronics operate the processes of matter self-organization, control of its structuring after applying on the template surface. This allows obtaining of the objects with a certain molecular organization and topology. The mechanisms of charge accumulation in AMS are studied. The Poole–Frenkel model, which predicts the delocalization of the electric charge released from the capture centre, is analysed with the use of a zone model.

Ключові слова: темплати, рельєф, фоточутливість, електрофізичні властивості, електричний заряд.

Key words: templates, relief, photosensitivity, electrophysical properties, electric charge.

(Отримано 22 лютого 2023 р.; після доопрацювання — 31 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

Створення високоякісних темплатів на основі органічних термопластичних середовищ можливе тільки з використанням речовин, які задовольняють цілій низці умов, а саме: високій фоточутливості, низькій темновій провідності, значній термостійкості, високій здатності утворювати ізопланарні плівки, високій деформаційній здатності [1]. Таку сукупність властивостей мають аморфні молекулярні напівпровідники (АМН), а саме, карбазолвмісні сполуки полі-*N*-вінілкарбазол і полі-*N*-пропілкарбазол (ПВК, поліепоксіпропілкарбазол (ПЕПК), доповані різними сенсibiliзаторами). Використання зазначених властивостей уможливорює створювати в таких середовищах потенціяльний електростатичний рельєф, під дією якого може як формуватися геометричний просторовий рельєф вільної поверхні плівок за рахунок її деформування, так і реалізуватися просторово неоднорідне осадження речовини із газової фази.

У таких реєструвальних системах сторонні сили прихованого зображення, які деформують шар аморфного молекулярного напівпровідника, частіш за все мають електричне походження, що забезпечує можливість досягнення їхньої найбільшої величини. Це практичне застосування стимулює дослідження властивостей електрично заряджених шарів карбазолвмісних матеріалів. Особ-

ливо це відноситься до дослідження товщинного розподілу електричного заряду, що визначає інформаційні властивості шару молекулярного напівпровідника.

2. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Електрофізичні властивості АМН стали об'єктом досліджень після роботи Хогла [2], який експериментально довів можливість сенсифілізації фотопровідних ПВК барвниками й електронно-акцепторними добавками флюоренового ряду. Цей результат дав змогу розглядати АМН ПВК в якості матеріалу для створення фоточутливих середовищ в електрофотографії, фазовій рельєфографії. Пізніше Пе [3] встановив, що, на відміну від молекулярних кристалів, в АМН області полів з напруженістю, що перевищує 10^7 В/м, транспорт носіїв електричного заряду відбувався без захвату їх на глибокі рівні. Цей результат виявився справедливим для багатьох АМН. У результаті експериментальних досліджень шарів АМН було встановлено, що провідність у ПВК носить дірковий характер. Визначено, що величина рухливості носіїв електричного заряду виявилася дуже малою та сильно залежною від величини напруженості зовнішнього електричного поля. Встановлено [3], що температурна та польові залежності рухливості μ описуються виразом:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{W_0 - \beta_{PF}\sqrt{E}}{k_B T_{ef}}\right), \quad (1)$$

де $T_{ef}^{-1} = T_0^{-1} - T^{-1}$, W_0 — енергія активації, μ_0 — постійна, яка залежить від складу АМН, k_B — Больцманнова стала, T_0 — температура, яка відповідає точці перетину залежності $\ln\mu(T^{-1})$ за різних значень напруженості зовнішнього поля E , β_{PF} — стала Пула-Френкеля.

Вираз (1) подібний до залежності електропровідності від поля, яка передбачена моделю Пула-Френкеля. Близькою до розрахованого з теорії значення була також і експериментально виміряна величина β_{PF} . Однак, не дивлячись на добру відповідність експериментальних даних і передбачень моделю Пула-Френкеля, використання останнього для пояснення механізму електропровідності в ПВК було ускладнене за наступними двома обставинами [3, 4]. 1) Модель Пула-Френкеля передбачає делокалізацію електричного заряду з визволенням із центру захвату та використанням зонного моделю. Мінімумально допустиме значення рухливості для застосування зонного моделю має бути порядку 10^{-5} м²/Вс. Визначене значення рухливостей складало 10^{-7} – 10^{-13} м²/Вс. 2)

Для використання моделю Пула–Френкеля до опису транспорту носіїв струму крізь шари АМН типу ПВК необхідно, щоб у середовищах була більша густина електрично заряджених центрів, по яких має проходити транспорт носіїв заряду. Наявність таких центрів важко обґрунтувати в таких молекулярних системах. Це неузгодження усувається результатом, згідно з яким ефект, аналогічний ефекту Пула–Френкеля, може спостерігатися і для нейтральних пасток. Джилл [5] також експериментально довів стрибковий характер транспорту носіїв струму крізь шар ПВК. За Джиллом рухливість за стрибкового механізму транспорту пов'язана із середньою стрибковою віддаллю співвідношенням

$$\mu \propto \frac{e}{k_B T} \nu R^2 \exp\left(-2 \frac{R}{\lambda} - \frac{W_0}{k_B T}\right), \quad (2)$$

де ν — частота спроб стрибка, R — середня стрибкова віддаль.

Для визначення R виходили [3] з того, що сенсibilізовану тринітрофлюоренону (ТНФ) плівку ПВК можна розглядати, як складену з трьох компонентів: 1) молекул полівінілкарбазолу; 2) вільних молекул ТНФ; 3) комплексів з переносом заряду. Крім цього, враховувався та використовувався той факт, що в таких АМН перенос дірок відбувається між молекулами, що не входять до складу комплексу з переносом заряду, а перенос електронів — між вільними молекулами ТНФ і комплексами з переносом заряду. Таким чином, визначення R зводилося до визначення густин відповідних компонентів. Експериментально визначена залежність $\ln(\mu/R^2) - R$ добре узгоджується [3] зі співвідношенням (2), що свідчить про стрибковий характер переносу носіїв заряду. Враховуючи, що експоненційне зменшення рухливості з віддаллю визначається зменшенням перекриття хвильових функцій сусідніх станів, то тангенс кута нахилу залежності $\ln(\mu/R^2) - R$ визначає ступінь локалізації носіїв струму в АМН. Для ПВК ця величина була порядку 10^{-10} м. Відмітимо, що ступінь локалізації станів, тобто швидкість затухання хвильових функцій носіїв заряду, визначає особливості механізму стрибкової провідності. Так, у випадку сильного перекриття хвильових функцій сусідніх станів є значна ймовірність тунельного переходу носіїв заряду по цих станах. Провідність у цьому випадку сильно залежить від величини напруженості електричного поля та не залежить від температури. Якщо ж ступінь перекриття хвильових функцій мала, то перенос носіїв заряду можливий тільки за рахунок термічно збуджених носіїв заряду. У цьому випадку стрибкова провідність істотно залежить від температури АМН. Для визначення відносних внесків поверхневого й об'ємного механізмів генерації носіїв струму враховували, що за високих значень напруженості

зовнішнього електричного поля у ПВК відсутній захват на глибокі пастки. У цьому випадку швидкість зміни потенціалу поверхні шару dV/dt визначається швидкістю генерації носіїв G . За такої умови dV/dt описується наступними уявленнями [6–10]:
— за поверхневої генерації носіїв струму з ефективністю генерації G_s

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} G_s d; \quad (3)$$

— за об'ємної генерації з ефективністю генерації G_v

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} G_v d^2. \quad (4)$$

У результаті експериментальних досліджень було встановлено наступне.

1. За позитивного потенціалу вільної поверхні шару АМН відносно металевої підкладинки, на яку її нанесено, величина $\frac{dV}{dt} d^{-1}$ не залежить від товщини шару. На підставі цих даних був зроблений висновок, що спад потенціалу у цьому випадку зумовлений інжекцією дірок з поверхні в об'єм шару ПВК.

2. За негативно зарядженої вільної поверхні шару АМН величина $\frac{dV}{dt} d^{-1}$ також не залежить від товщини шару, якщо шар АМН розташований безпосередньо на металізованій струмопровідній підкладці. Якщо між шаром ПОН (ПВК) та металізованою основою знаходилася діелектрична плівка, то, незалежно від товщини шару ПВК, виконувалося співвідношення $\frac{dV}{dt} d^{-2}$.

Відповідно, на підставі аналізу цих результатів був зроблений висновок про наявність поверхневої й об'ємної генерації носіїв струму. Близькі й аналогічні результати було одержано і у дослідженні поліепоксипропілкарбазолу.

Плівки ПВК з електронно-акцепторними сенсibilізаторами мають значну електрофотографічну втомленість, яка проявляється у зменшенні граничного потенціалу зарядки поверхні шару після циклу зарядка–освітлення та в зменшенні швидкості спаду потенціалу на світлі. Показано, що в плівках ПВК накопичується електричний заряд, величина якого залежить від прикладеного напруження.

Перераховані результати корисні та можуть бути застосовані в якості підґрунтя для побудови фізичного моделю заряджено-реєструвального середовища. Однак необхідні додаткові дослі-

дження, зокрема кінетики струму та вольт-амперних характеристик шарів ПВК (ПЕПК) з метою уточнення механізму генерації носіїв заряду, а також накопичення об'ємного заряду та його розподілу усередині реєструвального шару АМН.

У експериментальному дослідженні поставлених питань зразки для досліджень готували поливом з розчину ПВК у толуолі та композиції ПВК з сенсibilізатором ТНФ і пластифікатором, стабілізованим каніфоллю, на скляні підкладинки. Контактувальна з АМН поверхня скла була металізованою за допомогою напорошення на неї тонкого шару SnO_2 .

3. МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В АМН

Мірювання кінетики струмів зарядки, розрядки та вольт-амперних характеристик проводили у коронаторі з керуваною сіткою. Характерною особливістю перехідних струмів зарядки шарів ПВК у коронному розряді є наявність двох постійних часу процесу. Початковий імпульс зарядного струму зумовлений зарядкою геометричної ємності плівки, про що свідчать результати вимірювання ємності плівки, одержані з дослідження залежності заряду Q , який накопичується шаром, від потенціалу поверхні плівки V . Залежність $Q(V)$ представляє пряму лінію (за точності мірянь у $\cong 10\%$) з тангенсом кута нахилу, який дорівнює розрахунковій величині ємності плівки для плоского конденсатора. Лінійна залежність $Q(V)$ спостерігається і при розрядних процесах. Однак у цьому випадку нахил її зменшується зі збільшенням часу розрядки та з наближенням до граничного потенціалу поверхні плівки, тобто коли з'являються значні крізні струми.

Слідом за імпульсом зарядного струму спостерігається повільно спадний струм. Кінетику цього струму наведено на рис. 1. Відмітимо, що тривало спадні струми (криві 2–3) пов'язані з процесом накопичення просторового заряду, інжектваного усередину плівки, що припиняється у момент встановлення стаціонарного крізного струму, який визначається електропровідністю АМН за даного потенціалу поверхні плівки. Зміна характеру кінетики струмів зарядки від спаду до росту та різкий ріст величини крізного струму зі збільшенням прикладеного напруження вище деякого критичного значення пов'язані з нелінійністю електропровідності плівок ПВК, що добре видно з вольт-амперних характеристик процесу розрядки.

Для детального дослідження накопичення заряду в шарах ПВК був використаний метод термостимульованих струмів. На рисунку 2 наведено типові спектри струмів термостимульованого розряду зарядженої позитивним поверхневим зарядом плівки ПВК із $d = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м. Швидкість зростання температури складала

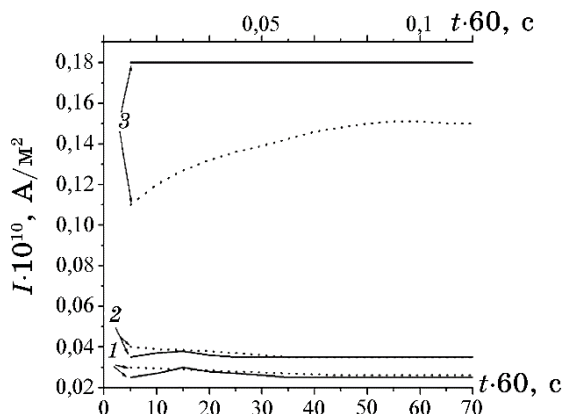


Рис. 1. Кінетика перехідного струму за позитивного потенціалу зарядної електроди АМН-ПВК; вісь ординат суцільних кривих розташовано внизу, штрихових — зверху (графіки 1 одержано за $V = 155$ В, 2 — за $V = 200$ В; 3 — за $V = 355$ В).¹

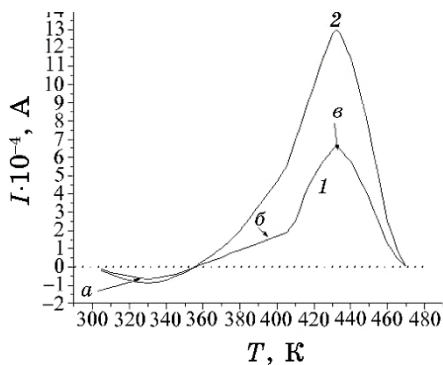


Рис. 2. Струм термостимульованої деполяризації шару ПВК; криву 1 одержано за потенціалу поверхні у 170 В, криву 2 — 370 В).²

$5 \cdot 10^{-2}$ К/с.

На спектрах термостимульованого розряду можна виділити три характерних максимуми: «а», «б», «в». Відповідно, для поляризованих АМН піки струмів «б» та «в» зумовлено поляризацією диполів за нагрівання середовища в електричному полі, що створюється поверхневим електричним зарядом і релаксацією самого поверхневого заряду за рахунок омичної провідності. Пік «а» на рисунку 2 можна пояснити деполяризацією орієнтованих за кімнатної температури в полі поверхневого заряду диполів молекул. Як показали дослідження термостимульованого розряду, за варіювання вихідних умов зарядки величина піків «а» збільшується

зі збільшенням часу зарядки та стає максимальною у момент часу, який відповідає максимумам на кривих кінетики зарядки. Подібний пік струму з максимумом за $T = 323 \text{ K}$ з'являється через термостимульовану деполаризацію поляризованих за $T = 293 \text{ K}$ плівок ПВК з блокувальними контактами. Інші піки за цих умов міряння відсутні. Тому максимуми на кривих кінетики струму зарядки можна зумовити дипольною поляризацією плівок ПВК у полі поверхневого заряду.

Наявність в об'ємі плівок ПВК просторового заряду визначається мірянням термостимульованого розряду тривало заряджених до нульового значення потенціалу поверхонь плівок [10].

На рисунку 2, в наведено спектр струмів термостимульованої розрядки плівки. Вид спектру є подібним спектрам розрядки позитивних поверхневих зарядів. Різниця складається в появі піку від'ємної полярності за піком релаксації позитивного заряду. Поява цього піку зумовлюється релаксацією негативного поверхневого заряду, що екранує у вихідних умовах після розрядки поле інжектваного позитивного об'ємного заряду. Відмічені раніше особливості кінетики струмів зарядки шару ПВК, що характеризуються переносом і накопиченням інжектваного в об'єм заряду, властиві описаному в літературі естафетному механізму транспорту носіїв крізь високоомні шари. Відповідно до теорії цього механізму, інжектований у шар електричний заряд переноситься по пастках, які розташовані в забороненій зоні, і накопичується у приймальному контакті, де є бар'єр, який ускладнює вихід носіям заряду. Наявність такого бар'єру в системах ПВК– SnO_2 реєструвалась експериментально. За такого підходу накопичений поблизу приймальної електроди заряд Q визначався наступним співвідношенням:

$$Q = VC_K - \sqrt{C_K d_K^3 \frac{J}{d_K \mu}}, \quad (5)$$

де C_K — ємність контакту, d_K — товщина контакту, J — струм, який тече у зразку.

На рисунку 3 наведено експериментальні залежності величини накопиченого заряду в об'ємі плівки ПВК від часу розрядки (криві 1–3) та від кореня квадратного від величини струму, який тече крізь плівку (криві 4–6) для трьох значень позитивного потенціалу поверхні. По експериментальній залежності $Q(\sqrt{J})$ з використанням виразу (5) можна розрахувати область переважної локалізації об'ємного заряду.

З теорії [11] слідує, що накопичення об'ємного заряду має приводити до перерозподілу напружень електричного поля в об'ємі шару та до пониження енергетичного бар'єру біля контак-

ту, що, в свою чергу, має викликати збільшення струму витoku. Останнє реєструється експериментально (рис. 4). Для малих часів зарядки, коли залежність $Q(V)$ є лінійною з тангенсом кута нахилу, що дорівнює геометричній ємності плівки, заряджений зразок може розглядатися як подвійний заряджений шар із зарядом екранування, який розташований у металізованому шарі.

Коли тривалість зарядки більше часу зарядки геометричної ємності зразка і за значних крізних струмах, внаслідок накопичення об'ємного заряду відбувається перерозподіл електричного заряду між поверхнею й об'ємом. Поле пондеромоторних сил об'ємного заряду може бути замінено еквівалентним за дією від-

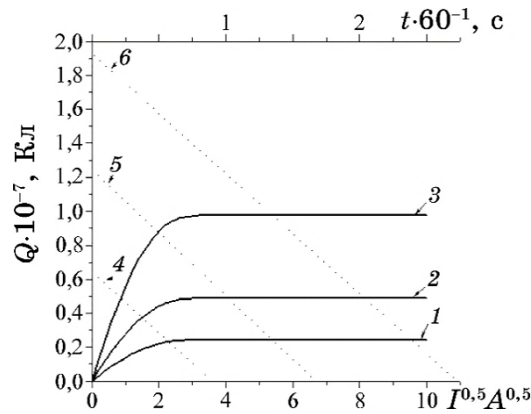


Рис. 3. Залежності величини накопиченого об'ємного заряду від часу прикладеного напруження (1, 2, 3) та величини накопиченого об'ємного заряду від \sqrt{I} (I — струм крізь зразок) за різних значень потенціалу поверхні шару АМН (лінію 4 одержано за $V = 50$ В, 5 — 90 В, 6 — 135 В); $d = 4,5 \cdot 10^{-6}$ м.³

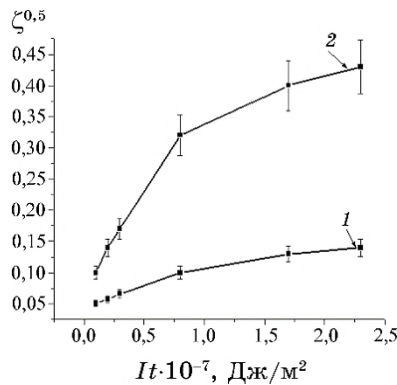


Рис. 4. Залежність кореня квадратного з дифракційної ефективності від експозиції для ділянки шару з розрядкою поверхні (крива 1) і без неї (крива 2).⁴

повідним полем поверхневих сил. Із запропонованою моделю випливає, що накопичення об'ємного заряду приводить до зменшення швидкості фотогенерації носіїв заряду й їхньої рухливості та, відповідно, і фоточутливості середовища.

4. МОДЕЛЬ ПРИХОВАНОГО ЗОБРАЖЕННЯ

Розглянуті вище дослідження уможливають запропонувати модель прихованого зображення, яке виникає в заряджених реєструвальних середовищах на основі АМН під час реєстрації оптичних голограм. Тоді у площині голограми інтенсивність світла I модульована за гармонічним законом $I = I_0 (1 + m_0 \cos(Kx))$, що приводить до модуляції за аналогічним законом об'ємного

$$\rho(x, y) = \rho_0 (1 + m_1 \cos(Kx)) \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y - y_d)^2}{\Delta_z}\right) \right) \quad (7)$$

та поверхневого зарядів [10]

$$\sigma(x) = \sigma_0 (1 - m_2 \cos(Kx)), \quad (8)$$

де K — просторова частота модуляції світла та зарядів, m_i — амплітуди модуляції відповідних величин, y_d — ефективна глибина локалізації об'ємного заряду, Δ_z — дисперсія розподілу об'ємного заряду. Вісь Ox розташовано на вільній межі шару АМН, вісь Oy є перпендикулярною шару. Розрахунок силового поля для запропонованого розподілу об'ємного та поверхневого зарядів дає наступні вирази для поверхневих ($P_{н,т}$) та об'ємних ($F_{н,т}$) сил, нормальних і тангенційних складових відповідно.

Для визначення діючих на шар поверхневих і об'ємних поперемоторних сил, які задаються встановленим розподілом електричних зарядів, треба знайти поле потенціалів усередині та зовні плівки, що можна зробити за допомогою системи рівнянь:

$$\Delta\varphi_1 = -\frac{\rho_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} [1 + m_1 \cos(Kx)] \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y - y_d)^2}{\Delta_z}\right) \right], \quad (9)$$

$$\Delta\varphi_2 = 0, \quad (10)$$

$$\varepsilon_0 \left[\varepsilon_1 \frac{\partial\varphi_1}{\partial y} \Big|_{y=0} - \varepsilon_2 \frac{\partial\varphi_2}{\partial y} \Big|_{y=0} \right] = \sigma_0 [1 - m_2 \cos(Kx)], \quad (11)$$

$$\varphi_1 \Big|_{y=0} = \varphi_2 \Big|_{y=0}, \quad (12)$$

$$\varphi_1 / y = -d = 0, \quad (13)$$

$$\varphi_2 \rightarrow \text{const} / y \rightarrow \infty. \quad (14)$$

Рішення задачі (9)–(14) визначають вектори об'ємних \bar{F} та поверхневих \bar{P} сил, яких прикладено до шару АМН за його використання в якості реєструвального середовища, за допомогою наступних співвідношень:

$$\bar{F}(x, y) = -\rho_0 (1 + m_1 \cos(Kx)) \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y - y_d)^2}{\Delta_z}\right) \right) \bar{\nabla}\varphi_1, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \bar{P} = & -\frac{1}{2} \sigma_0 (1 - m_2 \cos(Kx)) \left(\bar{\nabla}\varphi_1 / y = 0 - \bar{\nabla}\varphi_2 / y = 0 \right) + \\ & + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_0} \bar{n} \left(\bar{\nabla}\varphi_1 / y = 0 + \bar{\nabla}\varphi_2 / y = 0 \right), \end{aligned} \quad (16)$$

де \bar{n} — вектор нормалі до вільної поверхні шару, ε_1 — діелектрична проникність шару АМН, ε_1 — діелектрична проникність контактувального з ним середовища. Співвідношення (9)–(16) задають наступні уявлення для поверхневих та об'ємних пондеромоторних сил прихованого зображення:

$$P_H = P_H^{(0)} + P_H^{(1)} \cos(Kx) + P_H^{(2)} \cos(2Kx), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} P_H^{(0)} = & -\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0\varepsilon_1} \left[\sigma_0 - \frac{m_2}{2} (S_2(Kd) - S_1(Kd)) \right] - \\ & - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{4\varepsilon_1^2\varepsilon_0} S_1(Kd) [S_1(Kd) - S_2(Kd)], \end{aligned} \quad (18)$$

$$P_H^{(1)} = \frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0\varepsilon_1} (m_2\sigma_0 + S_2(Kd) - S_1(Kd)) - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_0\varepsilon_1^2} \sigma_0 S_1(Kd), \quad (19)$$

$$P_H^{(2)} = \frac{\sigma_0}{4\varepsilon_0\varepsilon_2} m_2 [S_2(Kd) - S_1(Kd)] - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{4\varepsilon_0\varepsilon_1^2} S_1(Kd) [S_1(Kd) + S_2(Kd)], \quad (20)$$

$$P_T = P_T^{(1)} \sin(Kx) + P_T^{(2)} \sin(2Kx), \quad (21)$$

$$P_T^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_1} \sigma_0 S_1(Kd), \quad (22)$$

$$P_T^{(2)} = -m_2 P_T^{(1)} / 2, \quad (23)$$

$$F_H = F_H^{(0)} + F_H^{(1)} \cos(Kx) + F_H^{(2)} \cos(2Kx), \quad (24)$$

$$F_H^{(0)} = -\frac{\rho_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] \times \\ \times \left[\sigma_0 - \rho_0 \int_y^d \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right) dy + \frac{1}{2} m_1 S_2(Ky) \right], \quad (25)$$

$$F_H^{(1)} = -\frac{\rho_0 m_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] \times \\ \times \left[\sigma_0 - \rho_0 \int_y^d \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right) dy + \frac{1}{2} m_1 S_2(Ky) \right], \quad (26)$$

$$F_H^{(1)} = -\frac{\rho_0 m_1}{2\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] S_2(Ky), \quad (27)$$

$$F_T = F_T^{(1)} \sin(Kx) + F_T^{(2)} \sin(2Kx), \quad (28)$$

$$F_T^{(1)} = \frac{\rho_0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] S_1(Ky), \quad (29)$$

$$F_T^{(2)} = m_1 F_T^{(1)} / 2. \quad (30)$$

Тут використано наступні позначення:

$$S_1(Ky) = \operatorname{sh}(Ky)Z(Kd) - m_1 B_1(Ky), \quad (31)$$

$$Z(Kd) = -\varepsilon_1 m_2 \sigma_0 + [\varepsilon_2 B_1(Kd) + \varepsilon_1 B_2(Kd)], \quad (32)$$

$$B_1(Ky) = \frac{\rho_0}{2} \exp(Ky) \int_0^y \exp(-Ky) \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] dy - \\ - \frac{\rho_0}{2} \exp(-Ky) \int_0^y \exp(Ky) \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{(y-y_d)^2}{\Delta}\right) \right] dy, \quad (33)$$

$$B_2(Ky) = dB_1(Ky)/d(Ky), \quad (34)$$

$$S_2(Ky) = dS_1(Ky)/d(Ky). \quad (35)$$

Для експериментальної перевірки вибору запропонованого мо-

делю джерела пондеромоторних сил обмежимося областю просторових частот $Kd > 2$, де роль тангенційних складових сил у формуванні рельєфу на вільній поверхні деформованого реєструвального шару є незначною. У цьому випадку в області достатньо великих часів прояву прихованого зображення амплітуда рельєфу h може бути записана у наступному вигляді:

$$h = \left\{ \frac{1}{2\eta K} \frac{0,5\text{sh}(2Kd) - Kd}{\text{ch}^2(Kd) + (Kd)^2} \left[\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0\varepsilon_1} (m_2\sigma_0 + S_2(Kd) + S_1(Kd)) - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_0\varepsilon_1^2} \sigma_0 S_1(Kd) \right] + \frac{d}{\eta} \int_0^d D(Kd, y) F_H^{(1)} dy \right\} \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)}{\tau_p^{-1} - \tau_m^{-1}}. \quad (36)$$

Тут

$$D(Kd, y) = [Ky\text{sh}(Ky)Kd\text{ch}(Kd)] - [Kd\text{sh}(Kd) + \text{ch}(kd)] \times \\ \times [Ky\text{ch}(Ky) - \text{sh}(Ky)] \left\{ 2Kd [\text{sh}^2(Kd) + (Kd)^2] \right\}^{-1}, \quad (37)$$

де η — динамічна в'язкість речовини, τ_m , τ_p — характерні часи релаксації амплітуди рельєфу та пондеромоторних сил відповідно. У (36) перший доданок у фігурних дужках описує внесок поверхневої складової сили $h_{\text{п}}$, а другий доданок — об'ємної $h_{\text{об}}$.

У випадку незначних часів експонування під впливом електричного заряду, локалізованого на глибині y_d , утворенням рельєфу на вільній поверхні шару АМН можна нехтувати. Тоді, як впливає з (36), за виконання умови $Kd \geq 2$ [10–12]:

$$h_{\text{п}} \approx \frac{\sigma_0 (\sigma_0 m_2 + \rho_0 m_1 d)}{2\eta\varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)}{\tau_p^{-1} - \tau_m^{-1}}, \quad (38)$$

$$h_{\text{об}} \approx \frac{\sigma_0 \rho_0}{2\eta K \varepsilon_0} \left[\frac{2m_1}{\varepsilon_1} + \frac{3}{4} \frac{m_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)}{\tau_p^{-1} - \tau_m^{-1}}. \quad (39)$$

Одержані вирази (38), (39) уможливають оцінити внесок поверхневої й об'ємної сил в процесі утворення рельєфу на поверхні реєструвального шару АМН і визначити умови, за яких необхідно враховувати об'ємні сили.

Аналізу зручно провести, використовуючи величини потенціалів, які створюються поверхневими й об'ємними зарядами відповідно: $V_{\sigma} = \sigma_0 d / \varepsilon_0 \varepsilon_1$, $V_{\rho} = \rho_0 d^2 / 2\varepsilon_0 \varepsilon_1$. Використавши ці позначення

та вирази (38), (39), можна одержати, що об'ємні сили необхідно враховувати, якщо виконується умова

$$\frac{m_2}{m_1} \leq \frac{4,5V_p}{V_c Kd}. \quad (40)$$

За реєстрації голограм зміна потенціалу поверхні зазвичай не перевищує 10%. Тому можна вважати, що $V_p \leq 0,1V_c$. Тоді за $Kd \geq 2$ остання умова набуває такий вигляд:

$$\frac{m_2}{m_1} \leq 0,2. \quad (41)$$

У випадку більших значень V_p об'ємні сили необхідно враховувати за будь-яких величин m_2/m_1 .

У тому випадку, коли під час експонування шару реєструвального середовища в його об'ємі накопичується заряд, то визначення умов, аналогічних співвідношенням (40), (41), ускладнюється. Завдяки невизначеності коефіцієнтів модуляції зарядів неможна розділити роль поверхневих та об'ємних сил в утворенні рельєфу на вільній поверхні АМН.

Для перевірки закономірностей утворення рельєфу за виконання співвідношень (40), (41) було проведено експериментальне дослідження. На зразках ПВК сенсibilізованого ТНФ було виділено дві ділянки, де відбувалася реєстрація голограм плаского хвильового фронту з різними експозиціями [13–15]. Причому візуалізація однієї з ділянок проводилася після розрядки поверхні в електроліті з наступною повторною зарядкою до $V_{\text{МАКС}}$. Голограму другої ділянки було візуалізовано після експонування одночасно з першою ділянкою. На рисунку 4 показано експериментально визначені залежності кореня квадратного з дифракційної ефективності ζ від експозиції для ділянки з розрядкою вільної поверхні та без неї. Величини $\sqrt{\zeta}$ відрізняються приблизно у два рази. Операція розрядки зразка в електроліті зберігає позитивний поверхневий заряд на вільній поверхні, яка екранує негативний об'ємний заряд. Глибина модуляції та постійна складова заряду можуть бути визначені з рівності нулю потенціалу на вільній поверхні шару. Наступна зарядка поверхні до $V_{\text{МАКС}}$ приводить до появи поверхневої густини заряду, що описується виразом $\sigma(x) = \sigma_0[1 + m^* \cos(Kx)]$. Для оцінки m^* припустимо, що зміна потенціалу поверхні за експонування визначається утворенням об'ємного заряду, величина якого не залежить від поперечної до шару координати. У цьому випадку $m^* \approx 0,2m_p/(Kd)$. Для $Kd = 3$ відношення коефіцієнтів модуляції $m^*/m_p = 0,07$, що уможливорює вважати, що величина геометричного рельєфу на поверхні плівки буде визначатися величиною поверхневого електричного заряду.

Вибране значення $V_p = 0,1V_\sigma$ за 10%-модуляції потенціалу поверхні під дією світла внаслідок фотопровідності шару АМН значно завищено. Фотострум містить електронну та діркову складові. Площина під кривою електронної складової фотоструму для шару ПВК + ТНФ була в 2,5–3 рази менше. Таким чином, на підставі досліджень термостимульованих струмів у шарах АМН можна зробити висновок, що фізичним моделем зарядженого шару аморфного молекулярного напівпровідника може служити плаский об'ємно заряджений конденсатор. Глибина локалізації об'ємного заряду визначається властивостями АМН та енергією електричних частинок, які заряджають вільну поверхню шару.

5. ВИСНОВКИ

Синтеза нових аморфних молекулярних напівпровідників і з'ясування механізмів фотогенерації та транспорту носіїв заряду уможливили оптимізувати фотопровідні тонкоплівкові реєструвальні матеріали. Розробка новітніх методів голографічної та спекл-реєстрації оптичних образів об'єктів і розвиток автоматизованих систем керування зробили ефективним використання їх в електронній промисловості. Успіхи в моделюванні процесів фотогенерації, транспорту носіїв заряду та течії термопластиків під дією поля сил електростатичного зображення уможливають одержувати прогнозований результат під час розробки нових електрофотографічних і фотопластичних систем.

В цілому одержані результати можуть бути застосовні й у технологіях електростатичних темплатів. Найефективнішим електростатичним темплатом можна вважати електретний, в якому фотогенерація та захоплені на глибокі пастки носії заряду мають достатньо велику концентрацію і зберігаються упродовж десятків діб. Тонкі однорідні шари таких фотопровідників у вигляді дво- чи трикомпонентних наноконкомпозитів органіка–неорганіка можна ефективно виготовляти осадженням з газової фази.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Е. Л. Александрова, *Физика и техника полупроводников*, **38**, № 10: 1153 (2004).
2. Н. Hoegl, *J. Chem. Phys.*, **39**, No. 3: 755 (1965);
<https://doi.org/10.1021/j100887a008>
3. Damodar M. Pai, *J. Chem. Phys.*, **52**, Iss. 5: 2285 (1970);
<https://doi.org/10.1063/1.1673300>
4. Н. А. Давиденко, М. А. Заболотный, А. А. Ищенко, Н. Г. Кувшинский, Н. П. Боролина, *Химия высоких энергий*, **38**, № 1: 16 (2004).
5. W. D. Gill, *Journ. Appl. Physics*, **43**, Iss. 12: 5033 (1972);

<https://doi.org/10.1063/1.1661065>

6. Ю. М. Барабаш, М. А. Заболотний, М. П. Куліш, В. М. Харкянен, О. П. Дмитренко, О. С. Кобус, *Фіз. хім. твердого тіла*, **10**, № 2: 258 (2009).
7. Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotny, and N. I. Sokolov, *Semiconductors Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **2**, No. 4: 51 (1999).
8. Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, E. Kobus, and N. Sokolov, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **5**, вип. 2: 641 (2007).
9. Н. Г. Кувшинский, Н. Г. Находкин, М. А. Заболотный, В. М. Комко, *Украинский физический журнал*, **28**, № 11: 1729 (1983).
10. М. А. Заболотный, М. Ю. Барабаш, Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш, О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, *Полімерний журнал*, **33**, № 4: 361 (2011).
11. М. Ю. Барабаш, Д. О. Гринько, С. О. Сперкач, *Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону* (Київ: ІМФ НАНУ: 2015).
12. М. А. Заболотный, М. Ю. Барабаш, Д. А. Гринько, Э. Л. Мартыничук, О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, *Полімерний журнал*, **34**, № 3: 298 (2012).
13. M. Yu. Barabash, D. O. Grynko, S. O. Sperkach, O. I. Khovavko, A. V. Minitskiyi, I. Yu. Trosnikova, E. V. Strativnov, and D. S. Filonenko, *Directed Self-Organisation of Nanostructures* (Vinnytsia: «Tvory» Publishing House: 2021).
14. M. Yu. Barabash, I. Yu. Trosnikova, D. S. Leonov, R. V. Litvin, Ya. V. Bashynskiy, and A. A. Kolesnichenko, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **19**, вип. 1: 13 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.013>
15. М. Ю. Барабаш, О. І. Ховавко, Я. В. Башинський, А. А. Колесніченко, А. Ю. Сезоненко, Р. В. Литвин, Є. Г. Биба, *Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ—2021) (Водограй–Ужгород, Україна, 4–8 жовтня 2021 р.)*, с. 109–119.

REFERENCES

1. E. L. Aleksandrova, *Fizika i Tekhnika Poluprovod.*, **38**, No. 10: 1153 (2004) (in Russian).
2. H. Hoegl, *J. Chem. Phys.*, **39**, No. 3: 755 (1965); <https://doi.org/10.1021/j100887a008>
3. Damodar M. Pai, *J. Chem. Phys.*, **52**: Iss. 5: 2285 (1970); <https://doi.org/10.1063/1.1673300>
4. N. A. Davidenko, M. A. Zabolotnyj, A. A. Ishhenko, N. G. Kuvshinskij, and N. P. Borolina, *Khimiya Vysokikh Ehnergiy*, **38**, No. 1: 16 (2004) (in Russian).
5. W. D. Gill, *Journ. Appl. Physics*, **43**, Iss. 12: 5033 (1972); <https://doi.org/10.1063/1.1661065>
6. Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotnyi, M. P. Kulish, V. M. Kharkianen, O. P. Dmytrenko, and O. S. Kobus, *Fiz. Khim. Tverdoho Tila*, **10**, No. 2: 258 (2009) (in Ukrainian).
7. Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotny, and N. I. Sokolov, *Semiconductors: Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **2**, No. 4: 51 (1999).
8. Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, and E. Kobus, and N. Sokolov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **5**,

- Iss. 2: 641 (2007).
9. N. G. Kuvshinskiy, N. G. Nakhodkin, M. A. Zabolotnyi, and V. M. Komko, *Ukrainskiy Fizychnyi Zhurnal*, **28**, No. 11: 1729 (1983) (in Russian).
 10. M. A. Zabolotnyi, M. Yu. Barabash, D. A. Grin'ko, Yu. M. Barabash, O. P. Dmitrenko, and N. P. Kulish, *Polimernyi Zhurnal*, **33**, No. 4: 361 (2011) (in Russian).
 11. M. Yu. Barabash, D. O. Hrynko, and S. O. Sperkach, *Formuvannya Nanos-
struktur na Templatakh Vyprominyuvannyam iz Vydymoho Diapazonu* (Kyiv: IMF NANU: 2015) (in Ukrainian).
 12. M. A. Zabolotnyj, M. Yu. Barabash, D. A. Grin'ko, E. L. Martynchuk, O. P. Dmitrenko, and N. P. Kulish, *Polimernyi Zhurnal*, **34**, No. 3: 298 (2012) (in Russian).
 13. M. Yu. Barabash, D. O. Grynko, S. O. Sperkach, O. I. Khovavko, A. V. Minitskiy, I. Yu. Trosnikova, E. V. Strativnov, and D. S. Filonenko, *Directed Self-Organisation of Nanostructures* (Vinnytsia: «Tvoru» Publishing House: 2021).
 14. M. Yu. Barabash, I. Yu. Trosnikova, D. S. Leonov, R. V. Litvin, Ya. V. Bashynskiy, and A. A. Kolesnichenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 13 (2021); <https://doi.org/10.15407/nmn.19.01.013>
 15. M. Yu. Barabash, O. I. Khovavko, Ya. V. Bashynskiy, A. A. Kolesnichenko, A. Yu. Sezonenko, R. V. Lytvyn, and Ye. H. Byba, *Shkola-Konferentsiya Molodykh Vchenykh 'Suchasne Materialoznavstvo: Fizyka, Khimiya, Tekhnologii' (SMFKHT—2021) (Vodohrai-Uzhhorod, Ukraine, 4–8 October, 2021)*, p. 109–119 (in Ukrainian).

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine

²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

³I. M. Frantsevykh Institute for Problems of Materials Sciences, N.A.S. of Ukraine,
3, Omeljan Pritsak Str.,
UA-03142 Kyiv Ukraine

⁴National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
37, Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

⁵The Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,
39, Dehtiarivska Str.,
UA-03113 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Kinetics of the transient current at a positive potential of the charging electrode AMS-PVC; the ordinate axis of solid curves is located at the bottom, dashed ones is at the top (graphs 1 obtained at $V=155$ V, 2 — at $V=200$ V, 3 — at $V=355$ V).

² Fig. 2. Current of heat-stimulated depolarization of the PVC layer (curve 1 is obtained at a surface potential of 170 V, curve 2 — at 370 V).

³ Fig. 3. Dependences of the value of the accumulated volume charge on the time of applied stress (1, 2, 3) and the value of the accumulated volume charge on \sqrt{I} (I is the current through the sample) at different values of the potential on the surface of the AMS layer (line 4 is obtained at $V=50$ V, 5 — at 90 V, 6 — at 135 V); $d=4.5\cdot 10^{-6}$ m.

⁴ Fig. 4. Dependence of the square root of the diffraction efficiency on the exposure for a section of the layer with surface discharge (curve 1) and without it (curve 2).