

УДК 621.315.592

# Светочувствительные полимерные полупроводники

## Обзор

© Е.Л. Александрова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 19 января 2004 г. Принят к печати 20 февраля 2004 г.)

Для гомологических рядов основных классов светочувствительных полимерных полупроводников и их донорно-акцепторных комплексов с различными сенсбилизаторами проанализированы модели фотогенерации носителей заряда и структурные закономерности фотоэффекта. Изучена связь химической структуры полимеров с их фотофизическими свойствами на основе изучения спектров квантового выхода фотогенерации носителей заряда при изменении энергетической и пространственной структуры мономерного звена полимера и молекул комплекса. Установлено наличие общих для основных классов полимерных полупроводников и донорно-акцепторных комплексов закономерностей изменения квантового выхода в зависимости от параметров структуры молекул. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетами, выполненными на основе структурочувствительной модели онзагеровской фотогенерации, позволило оценить величины начального расстояния и степени переноса заряда в возбужденном состоянии молекул комплексов, а полученные значения дипольных моментов — с гиперполяризуемостью в нелинейно-оптических средах, созданных с использованием данных полимеров и комплексов. Установленные структурные закономерности фотофизических процессов дают возможность прогнозировать предельный квантовый выход фотопроцессов в полимерных органических полупроводниках и их молекулярных комплексах, а также предельные величины светочувствительности регистрирующих сред на их основе.

### 1. Введение

Светочувствительные полимерные полупроводники благодаря сочетанию фотопроводниковых свойств, обнаруженных для полимеров в конце 1960-х годов [1], с термостойкостью, механическими и другими специфическими особенностями полимеров, в частности возможностью достижения за счет их молекулярной структуры высокой разрешающей способности, представляются перспективным классом материалов для записи оптической информации [1–5]. Полимерные фотопроводники обладают такими технически важными свойствами, как оптическая прозрачность, пленкообразуемость, гибкость, термопластичность, и обеспечивают высокую технологичность изготовления слоев при низкой стоимости. Заманчивая возможность синтеза новых фотопроводниковых полимеров с заданными свойствами также привела к интенсивному развитию их исследований с начала 1970-х годов, а в последнее время — ко все более широкому использованию в качестве различных типов регистрирующих сред.

Раньше светочувствительные полимеры использовались, но лишь ограниченно из-за низкой конкурентоспособности относительно неорганических полупроводников, в электрофотографических (ЭФ), фототермопластических (ФТП) и жидкокристаллических (ЖК) средах, пригодных для фотографической и голографической регистрации информации.

В настоящее время помимо этих, уже традиционных, применений они стали незаменимы при создании фотовольтаических элементов для преобразователей солнечной энергии [6,7]. После открытия в полимерах

в 1993 г. фоторефрактивных свойств [8], обусловленных фотополяризацией их молекул, — на основе изучения нелинейно-оптических свойств полимеров (генерации 2-й и 3-й гармоники, фоторефракции (ФР)), а также открытия процессов фотополяризуемости (ФП) их молекул и фотополимеризации (ФПМ) композиций начали разрабатываться материалы для активных сред лазеров и молекулярные среды с эффектами ФР, ФПМ и ФП для статической и динамической голографии.

Процесс записи информации в указанных классах молекулярных регистрирующих сред основан на фотофизических процессах в электрическом поле. Эти процессы обусловлены фотополяризацией или внутренним фотоэффектом (фотогенерацией носителей заряда) и приводят к модуляции показателя преломления (ЖК среды и среды с эффектами ФР, ФП и ФПМ) поверхностного заряда или потенциала (ЭФ и ФТП среды; в последних модуляция заряда за счет термопластических свойств преобразуется в рельеф толщины).

Перечисленные области применения светочувствительных полимеров обусловлены особенностями межмолекулярного взаимодействия в таких средах и возможностью формирования в них донорно-акцепторных (Д-А) комплексов с переносом заряда (КПЗ). Именно способность к комплексообразованию и эффективный перенос заряда в молекулах комплексов и приводит к их поляризуемости под действием света и, следовательно, фотополимеризации среды, а также обусловленному ею фотовольтаическим и нелинейно-оптическим свойствам.

Выяснение механизма переноса электрона в молекуле КПЗ необходимо для понимания природы биохимических процессов: электронного переноса при фотосинтезе

в зеленых листьях растений, содержащих хлорофилл, а также в протогемах, входящих в состав ферментов; переноса электронов (энергии) в клеточных митохондриях и хромопротеидах крови (мио- и гемоглобинах), близких по структуре к светочувствительным молекулам комплексов хинонов с порфиринами (полисопряженными макроциклами, образованными из 4 пятичленных пиррольных колец) и их производным — фталоцианинам [9]. Агрегаты молекул хлорофилла образуют антенны, поглощающие фотоны солнечного излучения и направляющие с большой эффективностью генерированные экситоны в реакционный центр, в котором световая энергия превращается в химическую энергию окислительно-восстановительных реакций [10]. Электронный перенос в клетках живых организмов лежит в основе одного из современных методов лечения рака. Метод основан на разрушении раковых клеток под действием активного (синглетного) кислорода, образующегося в результате фотохимических реакций в клетке с участием фотосенсибилизатора, поглощающего хорошо проникающий через ткани красный свет.

Однако ни механизмы переноса заряда, ни природа первичных фотофизических процессов в органических материалах не ясны. Особенности молекулярных сред — слабое межмолекулярное взаимодействие, а при наличии в них молекул КПЗ: преобладание над ним Д-А взаимодействия внутри молекул комплексов — приводят к тому, что протекающие в таких средах (как полимерах, так и молекулярных кристаллах) физические процессы существенно отличаются от таковых для неорганических полупроводников. Поэтому до настоящего времени многие вопросы, касающиеся переноса заряда, фотогенерации носителей заряда с последующим их переносом, для органических материалов остаются нерешенными.

Наибольшую информацию о фотопроцессах, происходящих в молекулах в результате поглощения ими фотонов, дают измерения светочувствительности и определяющего ее квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  в сильных электрических полях, в так называемом ЭФ режиме [1]. Использование этого режима, помимо определения  $\eta$ , позволяет изучить механизм фотогенерации носителей заряда и связать физические характеристики процесса фотогенерации с параметрами химической структуры молекул светочувствительной среды [11–13]. Поскольку стадии фотогенерации носителей заряда в полимерных полупроводниках предшествует перенос электрона внутри поглотившей свет молекулы, определение по величине  $\eta$  степени этого переноса заряда  $\delta$  позволяет оценить еще одну важную характеристику молекул светочувствительных сред — дипольный момент  $\mu_e$ , связанный с  $\delta$ . Знание этого параметра представляет интерес не только для создания светочувствительных сред, таких как ЭФ, ФТП и ЖК, но и для оценки величины поляризуемости молекул в полимерах с ФП и ФПМ, применяемых для голографии и активных сред лазеров.

Таким образом, разработанные применительно к ЭФ регистрирующим средам принципы достижения высокого квантового выхода фотофизических процессов, в

частности фотогенерации носителей заряда [12,13], и создания на их основе высокоразрешающих молекулярных сред с высокой светочувствительностью  $S \propto \alpha \eta$  ( $\alpha$  — коэффициент поглощения) в видимой области спектра [14] могут быть использованы не только при разработке ЭФ, ФТП и ЖК материалов, но и при целенаправленном выборе и синтезе материалов с компонентами КПЗ для преобразователей солнечной энергии, фоторефрактивных и фотополимеризующихся композиций, для оценки поляризуемости и дипольных моментов светочувствительных молекул. Знание механизмов, связанных с фотогенерацией процессов, — люминесценции и переноса носителей заряда через молекулярную среду — позволит создать новые электролюминесцентные устройства на основе органических полупроводников.

Традиционно разработка светочувствительных полимерных материалов проводилась в двух направлениях [1,10]: синтез полимеров с полисопряженной системой и создание систем на основе формирования в полимерах комплексов с переносом заряда. Последние могут формироваться как в самих полимерах, мономерное звено которых представляет собой такой комплекс, так и за счет введения в полимер низкомолекулярных веществ, взаимодействие которых с полимером приводит как к увеличению величины его светочувствительности, так и расширению спектральной области поглощения и чувствительности, т.е. к сенсбилизации фотоэффекта (фотопроводимости) [1]. В качестве таких веществ могут быть использованы красители, создающие в полимере центры фотоактивного поглощения в видимой или инфракрасной (ИК) области спектра (спектральная сенсбилизация фотоэффекта), а также примеси акцепторов или доноров (в зависимости от электронных свойств полимера), приводящие к возникновению одной или нескольких полос поглощения, обусловленных донорно-акцепторным взаимодействием с ароматическими фрагментами полимера (структурно-химическая сенсбилизация). Помимо указанных выше 2 направлений синтеза светочувствительных полимеров в последнее время была показана возможность получения фотопроводниковых свойств путем формирования в полимере за счет водородных связей супрамолекулярных структур [15], сопряжение в которых и обуславливает светочувствительность [16]. Однако до сих пор остаются неясными как механизм фотогенерации в полимерных средах, содержащих молекулы КПЗ, так и представляющий практический интерес вопрос о связи величины и спектра квантового выхода со структурой полимеров и о предельных возможностях, в частности по светочувствительности, молекулярных регистрирующих сред на их основе. На пути решения этой проблемы имеются значительные трудности, связанные не только с низкой светочувствительностью полимерных систем, но и с ограниченным количеством пленкообразующих веществ, пригодных для создания тонких фотопроводящих пленок. Поэтому более подробно изучены светочувствительные свойства полимерных Д-А комплексов [1–3],

класс которых наиболее обширен, а структура легко варьируема.

В данной работе выполнен анализ существующих моделей фотогенерации носителей заряда в молекулярных средах и предпринята попытка связать механизм, определяющий квантовый выход фотогенерации (внутреннего фотоэффекта) со структурой среды, а также изучить возможности повышения квантового выхода за счет сенсibilизации внутреннего фотоэффекта. С этой точки зрения рассмотрены собственная светочувствительность полимера с насыщенными и сопряженными связями и их сенсibilизация (структурная, спектральная и инжекционная) путем формирования в них комплексов с переносом заряда различной структуры, включая металлоорганические комплексы и комплексы, формирующиеся на границе раздела фотогенерационного и транспортного слоев ЭФ носителей информации. При анализе структурных закономерностей светочувствительных свойств полимеров привлечены литературные данные, относящиеся к наиболее светочувствительным ЭФ носителям информации, а также результаты исследований автора, полученные в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова в лаборатории проф. Ю.А. Черкасова при изучении квантового выхода фотопроецтов в молекулярных комплексах, используемых при разработке ЭФ и ФТП носителей информации.

### 1.1. Особенности молекулярных сред и фотофизических процессов в них

Молекулярные среды (как органические кристаллы, так и полимеры и пленки, содержащие молекулы КПЗ) являются твердотельными системами, которые образуются за счет межмолекулярного взаимодействия. Внутримолекулярная структура ковалентно связанных атомов в молекуле (в кристалле) или структура КПЗ, образованных за счет Д-А взаимодействия (в твердых растворах полимерных комплексов), практически не изменяются при образовании твердого тела. В зависимости от электронной структуры молекулы и связанных с ней параметров (поляризуемость, дипольными моментами, Д-А свойствами) энергия межмолекулярного взаимодействия может изменяться в широких пределах — от  $10^{-3}$  эВ (для ван-дер-ваальсова взаимодействия) до единиц эВ (в случае Д-А связи) [17].

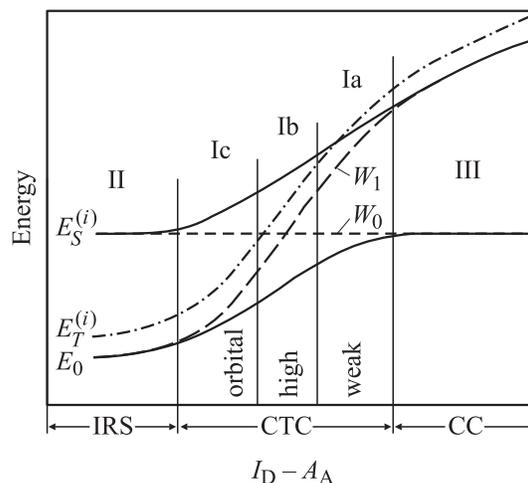
### 1.2. Специфика молекулярных сред, содержащих донорно-акцепторные комплексы

Образование комплекса связано с целым набором сил межмолекулярного взаимодействия: ван-дер-ваальсова, кулоновского, диполь-дипольного, поляризационного, индукционного и других. Комплекс может образоваться при небольших расстояниях между молекулами донора и акцептора ( $\sim 0.35$  нм [18]) и такой их ориентации, которая обеспечивает наиболее эффективное перекрытие

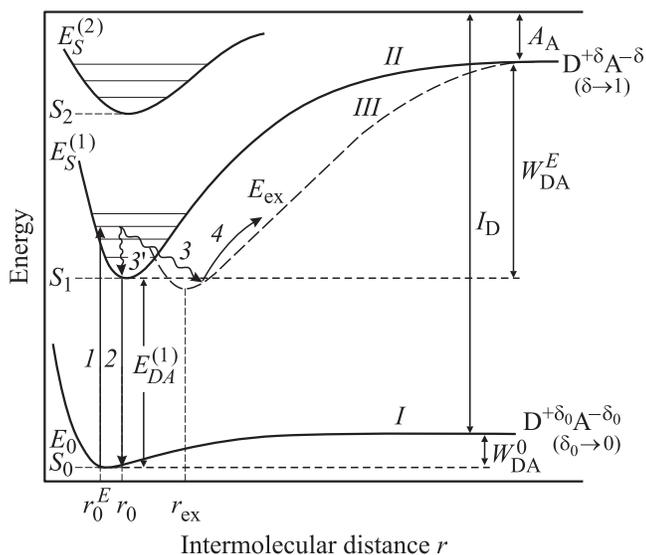
их орбиталей, приводящее к формированию донорно-акцепторного (Д-А) комплекса или КПЗ. Такое формирование связано с перераспределением электронной плотности вследствие переноса электрона с верхней заполненной орбитали молекулы донора на нижнюю свободную орбиталь молекулы акцептора [18–22]. В зависимости от того, что уже в основном или только в возбужденном состоянии комплекса происходит частичный или полный перенос заряда, комплексы разделяются на сильные (ион-радикальные соли), слабые и так называемые контактные.

Квантово-химическую теорию межмолекулярного Д-А взаимодействия, являющегося основным видом межмолекулярного взаимодействия в бинарных соединениях, состоящих из двух типов молекул с донорными или с акцепторными свойствами, разработал в 1952 г. Малликен [23]. Согласно данной теории, Д-А взаимодействие возникает за счет квантово-механического смешивания двух состояний: неполярного (DA), в котором между молекулами донора и акцептора имеет место только ван-дер-ваальсово взаимодействие, и полярного  $D^+A^-$ , в котором электрон перенесен с донора на акцептор. Средняя энергия Д-А взаимодействия  $W_{DA}$  определяется интегралом резонанса полярной и неполярной составляющих, а смешанное состояние фактически описывает диполь  $D^{+\delta}A^{-\delta}$ , где  $0 \leq \delta \leq 1$  — степень переноса заряда. По величине энергии, лежащей в диапазоне 0.05–1.0 эВ, межмолекулярное Д-А взаимодействие (внутри комплекса) находится между ковалентной связью (единицы эВ), с одной стороны, и водородной (0.05–0.5 эВ) и ван-дер-ваальсовой ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  эВ) связями — с другой [17].

Обобщенная энергетическая диаграмма Д-А систем различного типа приведена на рис. 1. На ее основании,



**Рис. 1.** Энергетическая схема различных типов Д-А комплексов [18]: CTC — комплексы с переносом заряда (КПЗ), IRS — ион-радикальные соли, CC — контактные комплексы;  $E_0$  — основной уровень,  $E_S^{(i)}$  — синглетно возбужденное состояние,  $E_T^{(i)}$  — триплетный уровень,  $W_0$  — состояние неполярной компоненты КПЗ (DA),  $W_1$  — состояние полярной компоненты КПЗ ( $D^+A^-$ ),  $I_D$  — потенциал ионизации молекулы донора,  $A_A$  — сродство к электрону молекулы акцептора.

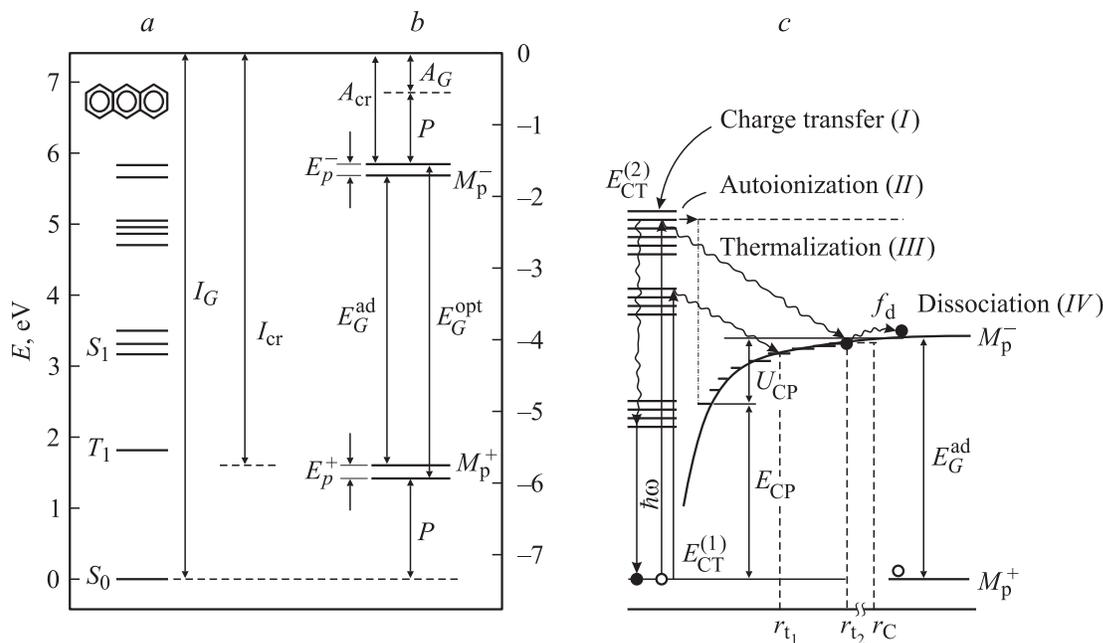


**Рис. 2.** Энергетическая схема различных Д-А комплексов в зависимости от расстояния между молекулами  $r$ :  $E_0$  (кривая I) — энергия основного состояния  $S_0$ ;  $E_S^{(1)}$  (кривая II) и  $E_S^{(2)}$  — энергии 1-го и 2-го возбужденных состояний  $S_1$  и  $S_2$ ;  $E_{ex}$  (кривая III) — энергия эксиплексного состояния.  $r_0^E$ ,  $r_0$ ,  $r_{ex}$  — расстояния переноса заряда в комплексе:  $r_0^E$  — до релаксации колебательной энергии,  $r_0$  — после релаксации,  $r_{ex}$  — после образования эксиплекса.  $W_{DA}^0$  и  $W_{DA}^E$  — энергии Д-А взаимодействия в основном ( $\delta = \delta_0 \rightarrow 0$ ) и возбужденном ( $\delta \rightarrow 1$ ) состояниях. Переходы 1–4 объясняются далее в разд. 1.3.2.

исходя из разности энергий ионизации и сродства к электрону молекул донора и акцептора  $I_D - A_A$ , и выполнена приведенная выше классификация молекулярных комплексов. У слабых КПЗ, которые в основном и рассматриваются в работе, энергия  $W_1$  состояния полярной компоненты  $D^+A^-$  превышает энергию  $W_0$  неполярного состояния  $DA$ , т.е.  $W_1 \gg W_0$  [17]. Полярные состояния могут быть заселены при фотовозбуждении в результате оптического перехода с переносом заряда.

Поскольку регистрирующие среды, содержащие молекулярные комплексы, представляют собой твердые растворы этих молекул в полимерной, а для ФТП сред — в термопластической матрице, их пластификация обуславливает еще одну важную особенность изучаемых сред — низкую концентрацию молекул КПЗ (менее 5%) [1–3], что исключает их взаимодействие.

Таким образом, пленки с Д-А комплексами как молекулярные твердые тела характеризуются сильным внутримолекулярным ( $\sim 1$  эВ [17,24]) и слабым взаимодействием между молекулами комплекса ( $10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$  эВ [17]). Поэтому при их образовании молекулы сохраняют свою индивидуальность, энергетическая структура изменяется незначительно (рис. 2 и 3, а и b) (ширина зон  $\sim 0.2$  эВ [24]), а оптические и электрические свойства твердого тела определяются свойствами молекул и их комплексов. Оптическое поглощение носит молекулярный характер и его спектр обусловлен энергетической структурой молекул комп-



**Рис. 3.** Энергетические диаграммы ионизированных состояний молекулы (a) и молекулярных кристаллов (b), а также основных стадий процесса фотогенерации в кристаллах на примере антрацена (c).  $E_G^{opt}$  и  $E_G^{ad}$  — оптическая и адиабатическая энергетические щели,  $E_p^+$ ,  $E_p^-$  — энергии образования положительного и отрицательного поляронов;  $P$  — энергия электронной поляризации;  $I_G$ ,  $I_{cr}$  — потенциалы ионизации молекулы и молекулярного кристалла соответственно;  $A_G$ ,  $A_{cr}$  — сродство к электрону молекулы и молекулярного кристалла соответственно;  $M_p^+$ ,  $M_p^-$  — уровни проводимости молекулярных поляронов;  $S_1$  и  $T_1$  — синглетное и триплетное состояния молекулы;  $r_{t_1}$  и  $r_{t_2}$  — радиусы термализации двух возможных состояний релаксировавших связанных пар зарядов (СР) с энергиями  $E_{CP}$  и  $U_{CP}$ ;  $E_{CT}^{(1)}$  и  $E_{CT}^{(2)}$  — энергии СТ-состояний,  $r_C$  — кулоновский радиус связанной пары. Остальные обозначения поясняются в разд. 1.3.

лекса. Перераспределение электронной плотности при образовании комплекса приводит к появлению в спектре поглощения новых полос, связанных с переносом заряда (СТ — charge transfer), энергии которых определяются равенством [17]

$$\hbar\omega_{\text{СТ}} = E_S^{(i)} - E_0 = I_D - A_A + R_E - E_0 - E_C + R_N, \quad (1)$$

где  $E_0$  и  $E_S^{(i)}$  — энергии основного и возбужденного ( $i$ -го) состояния КПЗ (на рис. 2 представлена энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия кривой  $I$ );  $I_D$  и  $A_A$  — потенциал ионизации молекулы доноров и сродство к электрону молекулы акцептора;  $E_C$  — кулоновская энергия, выделение которой стабилизирует комплекс в возбужденных состояниях, описываемых кривыми  $II$ ,  $III$  на рис. 2;  $R_E$  — энергия дестабилизации возбужденного комплекса за счет обменно-поляризационного (резонансного) взаимодействия;  $R_N$  — энергия переноса заряда, стабилизирующая комплекс. Энергии  $R_E$  и  $R_N$  характеризуют вклад Д-А взаимодействия в возбужденном и основном состояниях, а их разность  $R_E - R_N$  — изменение энергии Д-А взаимодействия при фотовозбуждении  $\Delta W_{\text{ДА}} = W_{\text{ДА}}^E - W_{\text{ДА}}^0 \approx 1 \text{ эВ}$  (рис. 2), превышающее энергию межмолекулярного взаимодействия более чем на 2 порядка величины [17], что и обеспечивает слабое взаимодействие молекул КПЗ в твердом теле.

### 1.3. Особенности механизма фотогенерации носителей заряда

Слабое межмолекулярное взаимодействие в молекулярном твердом теле приводит к сильно выраженной локализации носителей заряда на отдельных молекулах (время локализации  $\tau_{\text{лок}} = 10^{-12} - 10^{-14} \text{ с}$  [17]). Это обуславливает электронную поляризацию решетки носителем заряда (время поляризации  $\tau_{\text{пол}} = 10^{-16} - 10^{-15} \text{ с}$  [5]), величину времени переноса носителя между соседними локализованными состояниями (время прыжка  $\tau_{\text{hop}} = 10^{-12} \text{ с}$  [17]). В результате  $\tau_{\text{hop}} > \tau_{\text{лок}} > \tau_{\text{пол}}$  и перенос носителей описывается некогерентными перескоками между локализованными состояниями [25–29]. В основу феноменологической модели прыжковой подвижности положена следующая формула, описывающая темп переходов между двумя прыжковыми центрами с расстоянием  $r_{ij}$  и разностью энергий связи электрона  $\Delta_{ij}E$  [30]:

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_0 \exp[-2\gamma r_{ij} - (\Delta_{ij}E/kT)\Theta(\Delta_{ij}E)], \quad (2)$$

где  $\gamma$  — постоянная затухания волновой функции локализованного электрона, которая принимается сферически симметричной;  $\Theta(x)$  — единичная ступенчатая функция [31,32]. Очевидно, что если задано пространственное расположение прыжковых центров и тип распределения энергий связи, то мы приходим к задаче о случайных блужданиях электрона на пространственной решетке неизоэнергетических центров. Эта задача известна в литературе как задача  $r$ - $E$ -протекания. Первая попытка

ее решения была предпринята в 1975 г. [26]. В работах Бесслера [33–35] общая задача  $r$ - $E$ -протекания сведена к задаче на регулярной (кубической) решетке, а для ее решения применен метод Монте-Карло [36].

Стадию переноса, а также процессы поглощения фотонов молекулами комплексов обычно описывают введением понятия состояния с переносом заряда (СТ-состояний) — возбужденных нейтральных состояний комплексов (рис. 3,  $c$ ), в которых — в отличие от экситонов, где электрон и дырка локализованы на одной молекуле с не зависящим от времени расстоянием между ними, — возбужденный электрон переходит на ближайшую или следующую за ней молекулу, но остается кулоновски связанным со своей дыркой [37–39]. Энергии  $E_{\text{СТ}}^{(i)}$  и  $E_{\text{СР}}$  этих непроводящих ионных состояний лежат ниже зоны проводимости (рис. 3,  $c$ ). При поглощении фотона молекулой твердого тела происходит или автоионизация (франк-кондоновский переход из основного состояния в одно из возбужденных) [17], или прямое возбуждение СТ-состояния [38–40], в результате чего потом образуется состояние кулоновски связанной пары (так называемое СР(charge pair)-состояние), в результате чего и могут возникать свободные носители заряда (рис. 3,  $c$ ).

Таким образом, особенности молекулярных сред связаны со слабым межмолекулярным взаимодействием в них, приводящим, во-первых, к молекулярному характеру поглощения света и следующей за ним фотогенерации носителей заряда через состояние кулоновски связанной пары с квантовым выходом менее 1 и, во-вторых, к локализации носителей заряда и их низкой подвижности (по сравнению с полупроводниками, где  $\mu$  не менее  $\mu \approx 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ). Слабое межмолекулярное взаимодействие и сильная локализация носителей заряда на отдельных молекулах в молекулярном твердом теле обуславливают процесс фотогенерации носителей заряда через состояние кулоновски связанной пары, образовавшейся в результате молекулярного поглощения фотона с возможным прямым возбуждением СТ-состояний.

#### 1.3.1. Математические модели фотогенерации носителей заряда, происходящей через состояние кулоновски связанной пары.

Фотогенерация носителей заряда в средах со слабым межмолекулярным взаимодействием происходит через состояние кулоновски связанной пары носителей противоположного знака [1,17,41–43]. Процесс разделения такой пары зарядов во внешнем электрическом поле  $\mathcal{E}$  включает две стадии: стадию термализации связанного в пару носителя заряда и стадию термополевой диссоциации связанной пары зарядов. Первая (доонзагеровская) стадия, на которой связанный носитель заряда (электрон) теряет избыток кинетической энергии, полученной от фотона, приходя в равновесие с фононами на некотором расстоянии между зарядами, называемом радиусом термализации  $r_t$ , характеризуется квантовым выходом образования связанных пар  $\eta_0$ . Стадия термополевой диссоциации, заключающаяся в облегченном внешнем электрическом полем разделении термализованных связанных пар за счет

взаимодействия с фононами, описывается вероятностью диссоциации  $f_d(r, \theta, \mathcal{E})$ . Отсюда [17]

$$\eta = \eta_0 f_d(r, \theta, \mathcal{E}) g(r, \theta) dr^3, \quad (3)$$

где  $g(r, \theta)$  — функция распределения пар по величине радиусов  $r$  и их ориентации относительно направления поля  $\mathcal{E}$ ,  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathcal{E}$ . При  $r_t < 10$  нм  $g(r, \theta) = \delta(r - r_t)$  [34] и выражение (3) переходит в

$$\eta = \eta_0 f_d(r_t, \mathcal{E}). \quad (4)$$

Поскольку на второй стадии процесс разделения пары носителей в поле  $\mathcal{E}$  носит диффузионно-дрейфовый характер, в общем случае он может быть описан трехмерным уравнением Смолуховского [44]. Это уравнение позволяет определить пространственно-временную плотность вероятности, равную вероятности взаимной термополевой диссоциации кулоновски связанных зарядов  $f_d(r_t, \mathcal{E})$ , имеющих не зависящую от времени постоянную микроскопическую подвижность. Общее решение этого уравнения может быть приведено к аналитическому виду только в двух случаях: при  $\mathcal{E} = 0$  [17] и в стационарном случае [45].

В стационарном случае изотропной системы невзаимодействующих пар, находящихся в равновесии со средой с постоянной диэлектрической проницаемостью и поддерживаемой при постоянной температуре  $T$ , вероятность диссоциации  $f_d(r_t, \mathcal{E})$  пары зарядов, находящихся на расстоянии  $r_t$  друг от друга ( $r_t$  не зависит от поля  $\mathcal{E}$ , температуры  $T$  и энергии фотонов), определяется трехмерной моделью Онзагера [46,47]

$$f_d = \left(1 - \frac{kT}{e\mathcal{E}r_t}\right) \sum_j \frac{e\mathcal{E}r_c}{kT} I_j \left(\frac{e^2}{\epsilon r_t kT}\right), \quad (5)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,

$$I_j(x) = I_{j-1}(x) - \frac{x^j}{j!e^x}, \quad j > 1,$$

$$I_0(x) = 1 - e^{-x}.$$

При постоянных  $\mathcal{E}$  и  $T$  выражение (5) можно привести к виду

$$f_d(r_t, \mathcal{E}) \propto \exp[1 - \exp(r_t/r_c)]. \quad (6)$$

Условие невзаимодействия пар между собой выполняется при расстояниях между ними, значительно превышающих радиусы пар  $r$ .

Для устранения ограничений классической модели Онзагера [46] предложен ряд ее модифицированных моделей: 1) одномерная [17] — для описания процессов в линейных системах, 2) „баллистическая“ [42,43,48,49], учитывающая дрейф связанного носителя в процессе термализации (при  $r_t > 5$  нм), 3) модель нестационарной фотогенерации [43,50], описывающая кинетику вероятности  $f_d(r_t, \mathcal{E})$  при временах  $t < 10^{-8}$  с, 4) модель Мозумдера [51], дающая зависимость  $f_d(r_t, \mathcal{E})$  от

концентрации связанных пар, и 5) модель „оптических переходов“ Бэслера [38–40].

Для анизотропных сред предложены более общие, чем онзагеровская, модели Шера–Раковского [52], Риеса [53,54], исходящие из прыжкового характера разделения носителей заряда в паре и вероятностей этого процесса, рассчитанных методами Монте–Карло [36,37]. Они позволяют определить области применимости изотропной модели Онзагера и показывают, что последняя справедлива при  $r_t > 1$  нм и  $T > 200$  К [53].

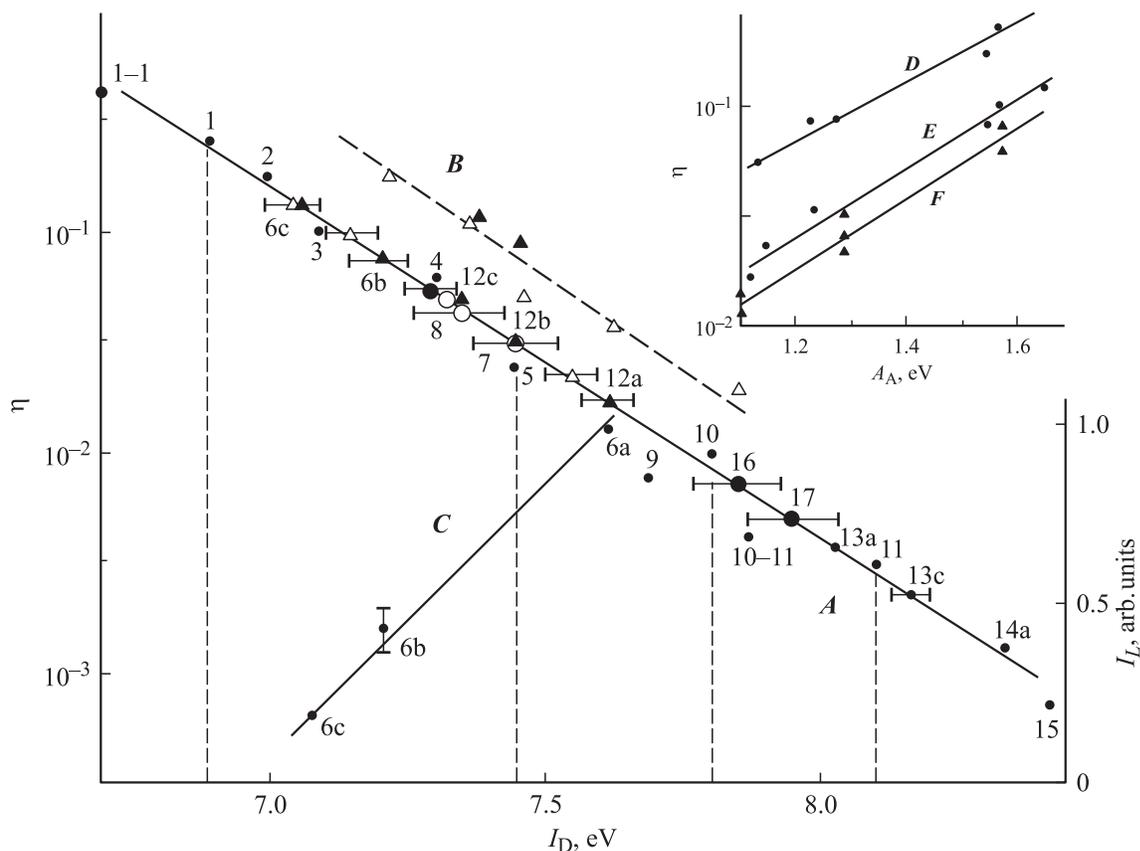
Вероятность  $f_d(\mathcal{E})$  может быть вычислена и по модели Пула–Френкеля [55], описывающей вероятность возбуждения из кулоновского центра подвижного носителя заряда (с подвижностью более  $1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ) в предположении, что внешнее электрическое поле  $\mathcal{E}$  влияет на энергию активации этого процесса и понижает высоту преодолеваемого барьера на величину  $\sim \mathcal{E}^{0.5}$ . Однако данная модель и ее модификации требуют применимости зонной модели, несправедливой для молекулярных полупроводников [17].

Таким образом, из рассмотренных математических моделей, описывающих процесс фотогенерации через состояние кулоновски связанной пары, модель Онзагера наиболее верно отражает физику процесса для термализованных пар. Однако она, поскольку не описывает начальную (доонзагеровскую) стадию процесса, не позволяет учесть наличие фотовозбуждения и влияние Д-А взаимодействия на стадии термализации и найти зависимости  $\eta$  от энергии фотонов и структуры молекул комплексов. Поэтому необходима разработка модели, описывающей начальную стадию фотогенерации и учитывающей особенности структуры КПЗ.

### 1.3.2. Физические модели процесса фотогенерации.

Физические модели фотогенерации различаются процессами, приводящими к разделению пар на расстояние  $r_t$ . В различных прыжковых моделях [28,56,57] такой процесс — это прыжок носителя с возбужденной молекулы комплекса на соседнее промежуточное состояние. В диссоциационно-прыжковой [58,59] — это прыжки по локализованным состояниям с диссоциацией по модели Пула–Френкеля [55]. Диссоциационные модели онзагеровской фотогенерации [38–40,42,43,60–71] различаются преддиссоциационными стадиями в зависимости от структуры среды, т.е. характером релаксации энергии после фотовозбуждения.

В молекулярных кристаллах (гомомолекулярных средах) развитие получили 3 модели: „оптических переходов“ [38–40], „баллистическая“ [42] и эксимерная [60]. Для поливинилкарбазола (ПВК) показано, что в области полос синглетного поглощения квантовый выход  $\eta$  ступенчато возрастает с ростом энергии излучения  $\hbar\omega$  так, что в каждой полосе  $\eta$  и  $r_t$  постоянны. Для кристаллов полиаценов в припороговой области поглощения с ростом числа ароматических колец  $\eta$  возрастает от  $10^{-3}$  до 0.5 [17,72,73]. Процесс фотогенерации в молекулярных кристаллах происходит через СТ-состояния, образующиеся при погло-



**Рис. 4.** Зависимости квантового выхода фотогенерации  $\eta$  (A, B) и интенсивности люминесценции  $I_L$  (C) от потенциала ионизации  $I_D$  донорного фрагмента полиимидов (типы фрагментов указаны цифрами у точек и определены в разделе 2.2.1) при различных акцепторных фрагментах  $R_A$ : A, C — дифенилоксид, B —  $(CF_3)_2$  [87–93]. На вставке даны зависимости  $\eta$  от сродства  $A_A$  для акцепторных фрагментов из рядов I–VI при  $R_D$ : D — 1, E — 6c, F — 12b.

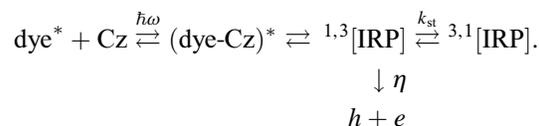
щении фотона (см. рис. 3, c, переход (I)), за счет избыточной колебательной энергии  $\sim 0.3\text{--}0.4\text{ эВ}$  [17]. Эта энергия теряется (переход (III)) на взаимодействии с решеточными фононами за 80–100 столкновений на зависящем от напряженности поля  $\mathcal{E}$  расстоянии  $r_t(T) = 6\text{--}10\text{ нм}$  [17]. Образовавшееся в результате состояние связанной пары с радиусом  $r_t$  (так называемое CP-состояние), поглотив дополнительную энергию из окружения, может образовать свободные носители заряда (рис. 3, c, переход (IV)). В рассмотренной модели  $\eta$  и  $r_t$  зависят от энергии фотона [17, 43]. При больших энергиях может происходить процесс автоионизации (II).

Для молекулярных сред на основе Д-А комплексов помимо прыжковой [56] и диссоциационно-прыжковой [58] моделей могут быть выделены экциплексная [61–68] при структурно-химической сенсibilизации фотоэффекта и ион-радикальная [69–71] при спектральной сенсibilизации красителями.

Согласно экциплексной модели, фотогенерация происходит в результате термополевой диссоциации (рис. 2, переход 4) нерелаксированного состояния экциплекса  $Cz^+-(D^+A^-)^{**}$  (кривая III на рис. 2), образовавшегося при поглощении фотона (переход 1 на рис. 2) молекулой

донора (карбазолильным фрагментом ПВК Cz) [65–67] или акцепторной молекулой, представляющими собой внутримолекулярные КПЗ (кривая II), и последующей термализации электрона (переход 3) [74, 75]. В данной модели радиус  $r_t = 2\text{--}3\text{ нм}$  и может не зависеть от  $\mathcal{E}$  и  $\hbar\omega$  в полосе поглощения вследствие быстрой внутримолекулярной релаксации (переход 3') поглотившей фотон молекулы.

При спектральной сенсibilизации фотоэффекта процесс фотогенерации осуществляется из состояний связанной ион-радикальной пары  $^{1,3}\text{[IRP]}$ , возникающей из экциплексного состояния поглотившей фотон молекулы красителя  $\text{dye}^*$  и карбазолильной группы полимера Cz. Первоначально образовавшееся из состояния  $(\text{dye-Cz})^*$  состояние  $^{1,3}\text{[IRP]}$  диссоциирует на свободные носители, а возникающее в результате синглет-триплетной конверсии с константой  $k_{st}$ , зависящей от напряженности магнитного поля [75], состояние  $^{3,1}\text{[IRP]}$  дает нейтральные продукты [76]:



**Таблица 1.** Потенциалы ионизации  $I_D$ , энергии энергетических щелей  $E_G^{\text{opt}}$  и  $E_G^{\text{ad}}$ , фотопроводимость  $i_{\text{ph}}$ , квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда  $\eta$  и подвижности носителей заряда  $\mu$  в различных классах светочувствительных полимеров

Структура молекулярных цепей	Полимеры, не содержащие атом азота							
	Ряд	Полимер	$E_G^{\text{opt}}$ , эВ	$E_G^{\text{ad}}$ , эВ	$\eta$	$i_{\text{ph}}$ , См/см	$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$I_D$ , эВ
Полиэфирная	1.1	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$   R	—	—	—	—	—	—
		Полиэтилен ( $R=\text{H}$ )	7.6	7.0 [1]	$10^{-4}-10^{-5}$ [1]	—	$\sim 10^{-6}$	10.3
		Полистирол ( $R=\text{C}_6\text{H}_5$ )	9.1	8.0 [1]	$10^{-5}-10^{-2}$ [1]	—	$\ll 10^{-6}$	9.2
		Поливинилнафталин	$\sim 4.0$	$\sim 3.6$ [1]	$(1-3) \cdot 10^{-4}$ [1]	—	—	8.1
		Поливинилантрацен	$> 3.6$	3.1–3.4	$5 \cdot 10^{-4}-8 \cdot 10^{-3}$ [1]	—	—	7.34
			—	—	—	—	—	
Полиэфирная	1.2	$[-\text{CR}_1=\text{CR}_2-]_n$	—	—	—	—	—	—
		Полиацетилен	5.6–5.0	—	$\sim 10^{-5}$ [1]	$10^4$	$10^{-4}-10^{-5}$	—
		Полифенилацетилен	$\sim 3.6$	7.1 [1]	$10^{-5}-10^{-4}$ [1]	—	$\sim 10^{-4}$ [1]	8.2
		Полидифенилацетилен	$\sim 3.1$	6.5 [1]	$10^{-5}-3 \cdot 10^{-4}$ [1]	—	$\sim 10^{-3}$ [1]	7.4
Фенилены	1.3	Поли(пара)фенилены	$\sim 5.0$	$\sim 4.5$	$1.5 \cdot 10^{-5}$ [1]	—	$\sim 10^{-5}$ [1]	8.0
		Поли(мета)фенилены	$\sim 5.2$	$\sim 4.9$	$2 \cdot 10^{-5}$ [1]	—	$\sim 10^{-5}$	8.2
		Поли(пара)фениленвинилены (ПФВ)	2.5–2.7	2.4	—	$10^{-5}$ [79]	$10^{-5}-10^{-4}$	7.7
			2.3	2.1	—	$10^{-5}$ [79]	$\sim 10^{-4}$	$\sim 7.5$
Полиэфирная	1.4	Полифенантрен	—	3.6	—	$10^{-4}-10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-3}$	8.1
		Полиалкилфлуорен	—	—	—	$10^{-5}$ [79]	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$ [79]	8.3
		Полидиалкилгидропирен	—	2.7 [81]	—	$\sim 10^{-2}$	—	$< 8.0$
		Полифенилоксодиазол	—	—	—	$10^{-5}$	—	6.8
Полиэфирная	1.5	Подифенилбутадиин	4.2	4.0 [1]	$3 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-3}$ [1]	—	$10^{-4}-10^{-3}$ [1]	—
		Сополимер	—	2.0 [1]	$10^{-3}-10^{-2}$ [1]	—	—	—

Перечисленные физические модели фотогенерации в молекулярных средах на основе КПЗ не дают зависимостей, связывающих величину и спектр  $\eta$  со структурой молекул КПЗ, несмотря на то что во многих работах такие попытки предпринимались. Однако попытки связать параметры фотофизических процессов, протекающих после поглощения молекулой фотона, с параметрами химической структуры молекул комплексов увенчались успехом для молекулярных сред, содержащих КПЗ. В отличие от молекулярных кристаллов со строго определенной структурой, для которых была найдена корреляция  $\eta$  с шириной запрещенной зоны [17], класс сред на основе КПЗ более обширен и в нем есть возможность выбирать ряды закономерно изменяемых структур комплексов. Наиболее перспективны с этой точки зрения среды, в которых концентрации молекул КПЗ малы и молекулы, следовательно, сохраняют свою индивидуальность. Кроме того, поскольку перенос фотогенерированных носителей заряда в таких средах

осуществляется в результате некогерентных перескоков между локализованными состояниями, установление связи параметров фотогенерации и структуры требует методов измерения  $\eta$ , позволяющих учесть или исключить влияние стадии переноса на измеряемые величины. Поэтому была разработана оригинальная методика измерения  $\eta$ , позволившая связать параметры процесса фотогенерации со структурой органических полупроводников.

## 2. Методы и объекты исследования

### 2.1. Методика исследований

Методика исследований включала:

1) экспериментальный метод определения квантового выхода  $\eta$  в сильных электрических полях (в ЭФ режиме) и расчет параметров фотогенерации;

Таблица 1 (продолжение).

Полимеры, содержащие атомы N, S, O, Cl и др.							
Ряд	Полимер	$E_G^{opt}$ , эВ	$E_G^{ad}$ , эВ	$\eta$	$i_{ph}$ , См/см	$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$I_D$ , эВ
2.1	Полиакрилонитрил ( $R=CN$ )	7.4	7.2 [1]	$10^{-4}$ [1]	—	—	—
	Полихлорвинил ( $R=Cl$ )	8.0	7.8 [1]	$10^{-4}-10^{-5}$	—	—	—
	Поливинилпиридин	> 5.2	4.9 [1]	$3 \cdot 10^{-4}$	—	$\sim 10^{-5}$	$\sim 8.3$
	Поливинилиндол	5.0	—	$10^{-3}-3 \cdot 10^{-2}$ [3]	$10^{-6}$ [79]	$5 \cdot 10^{-6}$ [79]	7.9
	Поливинилкарбазол	> 4.6	> 3.1	$10^{-3}-5 \cdot 10^{-2}$ [1]	$\sim 10^{-6}$ [79]	$\sim 10^{-5}$	7.4–7.6
	Поливинилпирролидон	> 4.1	—	$\sim 10^{-2}$ [1]	—	—	—
	Полисилоксаны	3.6–3.2	3.1	$\sim 2 \cdot 10^{-1}$ [11]	—	$10^{-5}$	—
	Полисилилилены	—	—	—	—	$10^{-4}-10^{-3}$ [85]	7.4
	Полигермилены	—	—	—	—	$10^{-5}-5 \cdot 10^{-3}$ [86]	—
2.2	Полиiodфенилацетилен	> 2.0	$\sim 1.9$	$\sim 10^{-4}$ [1]	—	—	—
	Полиметилэтилпиридин	$\sim 5.0$	$\sim 4.8$	$3 \cdot 10^{-4}-10^{-3}$ [1]	—	—	—
	Полиамидины	$\sim 3.3$	$\sim 2.0$	$(2-8) \cdot 10^{-2}$ [16] $\sim 10^{-1}$ [16]	—	$\sim 10^{-5}$ [16] $\sim 10^{-4}$ [16]	—
2.3	Полишиффовы основания	> 3.1	$\sim 3.0$ [1]	$4 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-4}$ [1]	$10^{-5}$ [13]	$\sim 10^{-4}$ [1]	—
	ПФВ	—	2.1–2.3	—	$10^{-5}$ [79]	$10^{-4}-10^{-3}$	—
2.4	Полиетиленвинилены	—	—	—	$10^{-4}-10^{-3}$	$10^{-5}-10^{-3}$	—
	Полигидрофены	2.45	—	—	$10^{-5}$ [79]	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$ [79]	—
	Полипиррол	3.1	—	—	$\sim 10^{-2}$	—	—
	Полифенилоксидиазол	5.3	—	—	$10^{-5}$	—	—
2.5	Полиамидоимиды	—	—	$10^{-4}-10^{-2}$ [91]	—	$\sim 10^{-5}$	7.5–9.7
	Полиимиды	> 2.8	> 2.0	$10^{-4}-5 \cdot 10^{-1}$ [91]	$\sim 10^{-5}$	$10^{-6}-10^{-3}$	6.7–9.2
	Полиимеллитимиды	> 2.5 [5]	> 1.9	—	—	—	6.7–9.2
	Полихинозолонны	> 2.3	> 2.0	$3 \cdot 10^{-4}-10^{-2}$ [94]	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$ [5]	7.0–8.0

2) выбор объектов исследования в виде гомологических рядов как самих полимеров, так и образованных ими донорно-акцепторных (Д-А) комплексов.

**2.1.1. Электрофотографический метод определения квантового выхода фотогенерации носителей заряда.** Квантовый выход представляет собой отношение числа молекул, участвующих в фотохимическом или фотофизическом процессе (в данном случае в фотофизическом процессе фотогенерации носителей заряда), к числу поглощенных квантов света.

Измерения квантового выхода фотогенерации  $\eta$  выполнены для слоев со свободной заряженной поверхностью в ЭФ режиме по методике [1,9]. ЭФ метод, как известно [1], основан на возможности формирования в материале при его электростатическом очувствлении двойного электрического слоя с последующей локализацией модуляции его мощности (произведения плотности поверхностного заряда на толщину слоя) за счет фото-

проводимости. Дрейф генерированных светом носителей заряда приводит к нейтрализации поверхностного заряда или к уменьшению толщины двойного электрического слоя. Согласно методике [1],  $\eta$  определяли по наклону фоторазрядной характеристики  $V(t)$  ( $V$  — потенциал слоя,  $t$  — время) в начальный момент времени как

$$\eta \propto \frac{\varepsilon \hbar \omega}{I \alpha d} \left( \frac{dV}{dt} \right)_{t=0}, \quad (7)$$

где  $\hbar \omega$  — энергия фотона,  $d$  — толщина слоя,  $I$  — энергетическая освещенность,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость слоя. Формула (7) справедлива при малых изменениях потенциала слоя.

Квантовый выход  $\eta$  измеряли при напряженности электрического поля  $\mathcal{E} = 10^5-10^6$  В/см в соответствии с методом „фотогенерационного клина“ [77], контролирующего условия полного собирания фотогенериро-

ванных носителей заряда в результате их переноса через слой. Относительная погрешность абсолютных измерений  $\Delta\eta/\eta = 40\%$ , относительных (при данной энергии фотонов) —  $15\%$ . Аналогичным образом, для двухслойных инжекционных структур определена (в ЭФ режиме) эффективность инжекции  $\eta_{inj}$ , равная числу носителей заряда, генерированных в инжекционном слое (Se или CdSe) и прошедших через границу раздела в транспортный слой.

**2.1.2. Методика определения параметров фотогенерации.** Параметры фотогенерации (квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0$  и радиус термализации  $r_t$ ), входящие в выражение (3), определяются согласно [3], по экспериментально измеренным значениям  $\eta$  и его полевым зависимостям. Радиус  $r_t$  определяли сопоставлением наклонов полевых зависимостей  $\eta(\mathcal{E})$ , экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных по формулам (3)–(5). Квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0$  найден, согласно (4), по величине  $f_d$ , рассчитанной для радиусов  $r_t$ , определенных описанным выше методом.

Изучение механизма фотогенерации и путей преобразования поглощенной энергии фотона выполняли с привлечением параллельных исследований процессов фотогенерации и люминесценции [1,78]. Спектры люминесценции измеряли в области  $300\text{--}1200\text{ нм}$  при температурах  $T = 4.2\text{--}300\text{ К}$  с временным разрешением  $t_p = 2 \cdot 10^{-8}\text{--}10\text{ с}$ . Возбуждение люминесценции комплексов проводили в области поглощения как самого комплекса, так и его компонент излучением аргонового ( $337.1\text{ нм}$ ), He–Cd- ( $441.6\text{ нм}$ ) и He–Ne- ( $632.8\text{ нм}$ ) лазеров.

## 2.2. Объекты исследования — ряды с закономерно изменяемой структурой

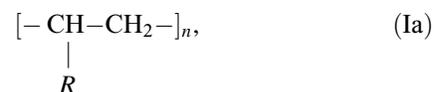
Как было отмечено выше, для возникновения у полимеров светочувствительных свойств необходимы или наличие в их структуре системы сопряжения, или возможность формирования Д-А комплексов с вводимыми в полимер низкомолекулярными добавками.

**2.2.1. Полимеры.** Исследования закономерностей изменения собственной (без введения добавок-сенситизаторов) фотопроводимости полимеров винилового ряда  $[-\text{CRH}-\text{CH}_2]_n$  различной структуры, для которых впервые было обнаружено явление фотопроводимости в ультрафиолетовой (УФ) области спектра [1], показали, что для увеличения  $\eta$  целесообразен синтез полимеров: 1) с  $\pi$ -сопряжением в основной цепи за счет введения двойных связей или ароматических колец, 2) выбор фрагментов  $R$  в боковой цепи с низкими потенциалами ионизации  $I_D$ , достигаемыми за счет увеличения  $\pi$ -сопряжения в ароматических системах (нафталин, антрацен, фенантрен) и введения гетероатомов N, O, S, Se с формированием карбазольных, трифениламино-вых, оксазольных, тиазольных и других гетероциклов

и их производных. Наличие фрагментов с низкими  $I_D$  помимо увеличения  $\eta$  приводит, как известно [1,18], к смещению края поглощения в длинноволновую часть спектра, что позволяет расширить область собственной светочувствительности полимера не только на УФ, но и на видимый диапазон длин волн. В указанных направлениях и происходит выбор мономеров и их ароматических фрагментов для синтеза светочувствительных полимеров. Наиболее перспективным оказался путь поиска структур, объединяющих оба этих направления. Полученные на его основе в настоящее время классы светочувствительных полимеров со структурой, удовлетворяющей перечисленным требованиям, приведены в табл. 1. Они имеют область собственного поглощения до  $2.0\text{--}2.5\text{ эВ}$ , а не  $4\text{--}7\text{ эВ}$ , как было первоначально [1]. Перечисленные классы  $\pi$ -сопряженных полимеров могут быть разделены на содержащие и не содержащие гетероатомы, в частности атомы азота, играющие важную роль в комплексообразовании.

К классу  $\pi$ -сопряженных полимеров, не содержащих атомы азота, относятся следующие:

— полимеры винилового ряда с одинарными связями (с так называемой полииновой структурой [1]) в основной цепи (ряд 1.1, см. табл. 1) общей формулы

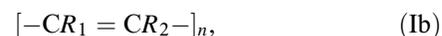


где  $R = \text{—H—}$  — полиэтилен,

$\text{—C}_6\text{H}_5\text{—}$  — полистирол,



— полимеры с кратными (двойными) связями (так называемой полиеновой структурой [1]) в основной цепи (ряд 1.2, табл. 1) общей формулы



где  $R_1 = R_2 = \text{—H—}$  — полиацетилен,

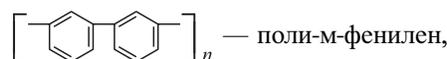
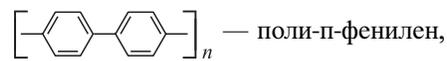
$R_1 = \text{—H}, R_2 = \text{—C}_6\text{H}_5\text{—}$  — полифенилацетилен,

$R_1 = R_2 = \text{—C}_6\text{H}_5\text{—}$  — полидифенилацетилен;

— полимеры со связями

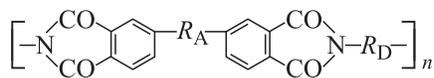


(так называемые полишиффовы основания) [1] — полифенилены (ряд 1.3, см. табл. 1):

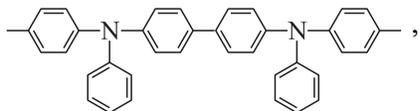




ряд 2.5 — полиимиды и родственные им соединения:  
— полиимиды (ПИ) общей формулы [87–93]

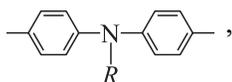


с варьируемыми в широких пределах **донорными (ароматическими диаминными) фрагментами  $R_D$** , описываемыми формулами:



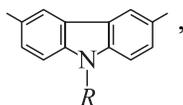
(1)–(1)

~ 6.7



где  $R = -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}_3, -\text{H};$

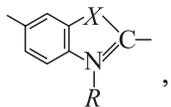
(1) (2) (3)  
6.88 7.0 7.14



где  $R = -\text{CH}_3, -\text{H};$

(4) (5)  
7.25 7.45

(цифры в скобках непосредственно под химическими формулами для фрагментов  $R$  соответствуют номерам экспериментальных точек на рис. 4, цифры ниже — соответствующие значения  $I_D$  в эВ)

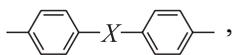


где  $X = -\text{N}-, -\text{O}-, -\text{S}-, R = -\text{H};$

(6) (7) (8)

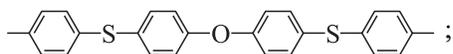
или  $X = -\text{N}-, \text{ а } R = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5;$

(6a) (6b) (6c)



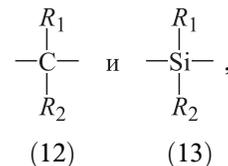
где  $X = -, -\text{S}-, -\text{O}-$  (дифенилоксид, ДФО),

(9) (10) (11)  
< 7.8 7.8 8.1



(10)–(11)

~ 7.9



(12)

(13)

при этом  $R_1 = R_2 = -\text{H},$  либо  $R_1 = R_2 = -\text{CH}_3,$

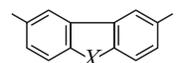
(12a) (12b)

~ 8.5 ~ 8.2

либо  $R_1 = R_2 = -\text{C}_6\text{H}_5;$

(12c)

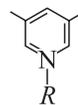
< 8.0



где  $X = -\text{CH}_2-, -\text{O}-;$

(14) (15)

8.2 8.36



$R = \text{H},$

(16)

~ 7.8



$R = -\text{C}_6\text{H}_5;$

(17)

~ 7.9



(18)

где  $R = -\text{H}, -\text{COOH}, -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-R',$

(18a)

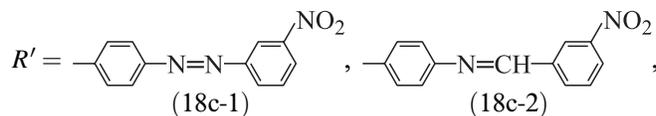
(18b)

(18c)

9.2

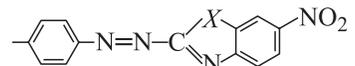
-

-



(18c-1)

(18c-2)

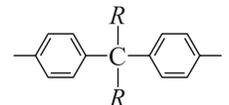


(18c-3)

где  $X = -\text{O}-$  или  $-\text{S}-,$

(18c-3-1) (18c-3-2)

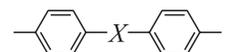
и акцепторными (диимидными) фрагментами  $R_A:$

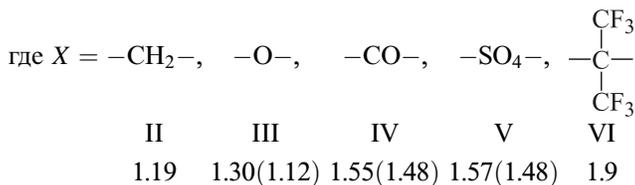


где  $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5;$

I

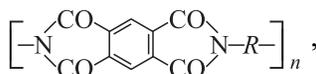
1.10–1.14

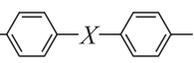


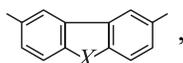


(здесь римскими цифрами обозначены ряды I–VI с фрагментами  $R_A$  по мере увеличения сродства к электрону молекулы акцептора  $A_A$ , указанного в нижней строке в эВ);

— полимеллитимида общей формулы

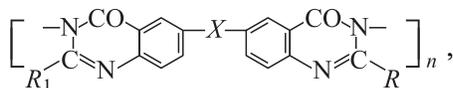


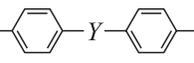
с  $R =$  ,  $X = -N(C_6H_5)-, -NH-, -S-, -O-;$

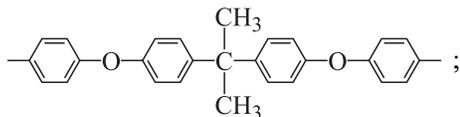
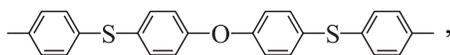


$X = -NH-, \overset{\cdot}{N}(CH_3), \overset{\cdot}{C}H_2, =O;$

— полихинолоны общей формулы [94]

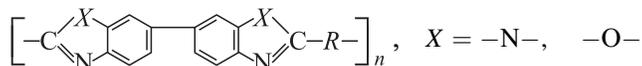


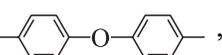
где  $R =$  

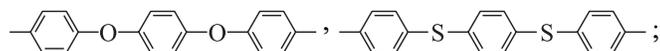


$Y = -O, -CH_2-; R_1 = -CH_3, -C_6H_5, X = -, -CH_2-;$

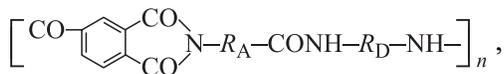
— поли-(N-фенил)бензимидазолы и полибензоксазолы [5]



где  $R =$  , 



— полиамидоимиды (ПАИ) [92]



где  $R_A = -(-CH_2-)_6, -C_6H_4-; R_D = \text{ДФО},$  (18b) и (18c) из соответствующих структурных формул вышеприведенных полиимидов.

## 2.2.2. Молекулярные донорно-акцепторные комплексы.

### 2.2.2.1. Параметры структуры, варьируемые в рядах Д-А комплексов.

При изучении КПЗ в качестве объектов исследования выбраны гомологические ряды таких молекул Д-А комплексов с закономерно изменяемой структурой, в которых варьируется только один из параметров структуры. В качестве параметров структуры выбраны следующие: для энергетической структуры — потенциал ионизации изолированной молекулы донора (или донорного фрагмента)  $I_D$  и сродство к электрону молекулы акцептора или акцепторного фрагмента  $A_A$ , для пространственной — расстояние начального переноса электрона в комплексе  $r_0$  и расстояние между соседними донорными фрагментами  $d$  (для полимерной молекулы). Под гомологическим рядом молекул Д-А комплексов понимается последовательность молекул, образованная одной донорной (акцепторной) молекулой с членами гомологического ряда молекул акцепторов (доноров). Под гомологическими рядами молекул с закономерно изменяемой структурой понимается последовательность молекул доноров (или акцепторов) (члены последовательности) близкой пространственной или энергетической структуры, для каждого последующего члена которой по отношению к предыдущему члену увеличивается (уменьшается) один из параметров пространственной или энергетической структуры ( $I_D, A_A, d$  или  $r_0$ ) при неизменности остальных. Увеличение (уменьшение) параметра при этом создается различием только одного фрагмента структуры молекулы или группы атомов в ней.

Поскольку анализ результатов работы [12] привел к заключению, что  $\eta$  не зависит от того, какой из параметров  $A_A$  или  $I_D$  изменяется, но определяется только разностью  $A_A - I_D$ , то эту разность и взяли за параметр энергетической структуры. А так как при исследовании гомологических рядов важно изменение этого параметра от одного члена ряда к другому, то использовали относительную величину

$$A_A - I_D - (A_A - I_D)_{\min}, \quad (8)$$

где  $(A_A - I_D)_{\min}$  — минимальное значение параметра в данном гомологическом ряду. Преимущество использования относительной величины заключается в существенном повышении точности. Так, если методы определения абсолютных значений  $A_A$  и  $I_D$  имеют точность  $\sim 0.5$  эВ [95], то методы определения относительно величин (в частности, по максимумам полос поглощения Д-А комплексов) — 0.05 эВ [96].

Для молекул доноров и акцепторов, представляющих собой внутримолекулярные комплексы с переносом заряда (ВКПЗ) [97–99], величины  $A_A$  и  $I_D$ , входящие в (8), определяли по их донорным и акцепторным фрагментам: потенциалу ионизации донорного фрагмента ( $R_D$ ) молекулы донора или акцептора  $I_D^D$  или  $I_A^D$  соответственно или энергии сродства к электрону акцепторного фрагмента ( $R_A$ ) молекулы донора или акцептора  $A_D^A$  или  $A_A^A$ .

**2.2.2.2. Формирование гомологических рядов молекул Д-А комплексов.** Гомологические ряды молекул комплексов сформированы так, что члены каждого ряда отличаются только по параметру  $A_A - I_D$ , причем каждый последующий член ряда имеет большее его значение, чем предыдущий. Изменение  $A_A - I_D$  достигается за счет закономерного варьирования  $A_A$  или  $I_D$ , при неизменных пространственных параметрах ( $d$  и  $r_0$ ). Величины  $d$  и  $r_0$  задавали как постоянные параметры для данного гомологического ряда. Параметр  $d$  для полимерных молекул, в которых наличие мономерных ароматических донорных фрагментов с достаточно низким  $I_D$  обеспечивает перенос заряда, определяли как расстояние между этими фрагментами. Для мономерных молекул определяли как  $d \propto N^{1/3}$ , где  $N$  — концентрация молекул, обеспечивающих перенос заряда. Параметры  $r_0$  взяты или из литературных данных [12], или при отсутствии таковых оценены, исходя из структурных формул молекул по суммарной длине химических связей с учетом пространственного расположения фрагментов молекул [11]. Постоянство величин  $r_0$  и  $d$  достигается в гомологических рядах молекул комплексов за счет копланарного расположения варьированных донорных или акцепторных фрагментов [18].

Объекты исследования представляли собой тонкопленочные (толщина 1–3 мкм) слои твердых растворов молекулярных комплексов в полимерной матрице [12]. Матрица инертна по отношению к комплексам и их компонентам (потенциал ионизации молекул матрицы  $I_{\text{matr}} > I_D$ ) и содержит молекулы, обеспечивающие транспорт носителей заряда (потенциал ионизации этих молекул  $I_{\text{tr}} \approx I_D$ , а концентрация 5–30%, соответствующая расстоянию между транспортными молекулами 1–2 нм). Концентрация молекул комплексов в матрице не более 5% (для красителей и их комплексов, а также фуллеренов менее 1%). Полимерная матрица выполнена или на основе сополимера стирола с дивинилом ( $I_{\text{matr}} = 8.5\text{--}9.2$  [95]) с транспортными карбазолилсодержащими полимерами ( $I_{\text{tr}} = 7.6$  эВ [95]) или поликарбоната ( $I_{\text{matr}} = 10.2$  эВ [95]) с транспортными молекулами на основе производных гидразона [98], аминов, карбазолов и др. с  $I_{\text{tr}} = 6.88\text{--}7.6$  эВ. Распределение комплексов в матрице: для большинства комплексов — в виде отдельных молекул или конгломератов молекул (до 40) доноров и акцепторов (среднее расстояние между комплексами 20 нм [18]), или в виде молекул комплексов на плоской границе фотопроводника (слой аморфного Se толщиной 10–400 нм или CdSe толщиной 70–90 нм [100]) и полимерной матрицы (плотность  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, расстояние между комплексами  $\sim 10$  нм).

Гомологические ряды молекулярных комплексов строили на основе гомологических рядов молекул доноров и акцепторов различных классов органических (включая металл- и селеноорганических) соединений, используемых в создании ЭФ носителей информации: карбазолилсодержащих полимеров, в частности поливинилкарбазола (ПВК), и его полимерных и мономерных

аналогов — поли-9-замещенных карбазолов [99] и ароматических виниловых полимеров [85] и соответствующих мономеров ( $I_D$  изменяли в пределах 6.9–8.6 эВ) — с различными акцепторами ( $A_A$  варьировали от –0.2 до 2.7 эВ). В качестве последних были взяты производные флуорена, внутримолекулярные комплексы (гетерилтрицианобутадиенов, азидов, азопигментов, скваренов, периленов и фталоцианинов), красители трифенилметанового, ксантенового и пириллиевого классов, тройные комплексы красителей и этилентриалатные комплексы переходных металлов, хлоранил, броманил и фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и их смесь), а также полиимиды, представляющие собой полимеры с внутримолекулярным переносом заряда между донорными и акцепторными фрагментами, которые варьировали в широких пределах ( $I_D = 6.7\text{--}8.7$  эВ,  $A_A = 1.1\text{--}1.9$  эВ), и полифениленвинилены (ПФВ). Расстояние  $r_0$ , постоянное для данного ряда, варьировали за счет изменения структуры комплекса (при переходе от одного ряда к другому). Ряд с варьированным расстоянием  $d$  построен на основе поли-9-замещенных карбазолов с различной длиной мономерного звена. Классы молекулярных комплексов различались типом молекулярных орбиталей электронов ( $n, \pi, \sigma$ ), участвующих в образовании комплекса, энергией взаимодействия (от слабых азотсодержащих комплексов и эксиплексов до ион-радикальных солей) и условиями образования (диспергирование в инертной матрице, формирование на межфазной границе).

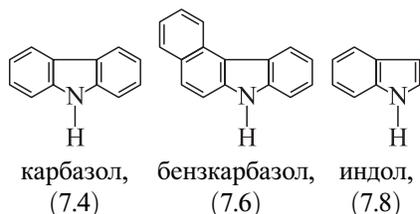
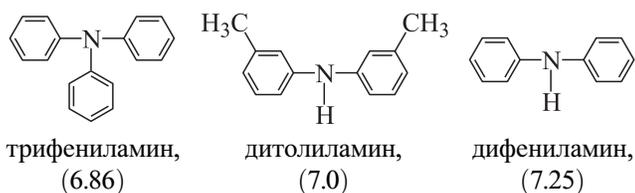
Светочувствительные среды представляли собой (вставка на рис. 5, *b*) структуру, состоящую из стеклянной или лавсановой основы с проводящим прозрачным (Ni или  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ ) покрытием толщиной 0.01 мкм (для ФТП сред служащим термопроявляющим электродом), на которую наносили одно- или двухслойную светочувствительную среду. В случае однослойной среды наносили слой Д-А комплексов, диспергированных в полимерной (термопластической) инертной матрице — сополимере стирола с дивинилом, имеющей потенциал ионизации молекул  $I_{\text{matr}}$  много более величины  $I_D$  для изучаемых донорных молекул. В случае двухслойной (инжекционной) среды на проводящее покрытие наносили фотогенерационный слой неорганического инжекционного сенсibilизатора или CdSe (толщиной 0.1–0.8 мкм), аморфного Se (толщиной до 3 мкм), или SeAsTe (толщиной  $\sim 1$  мкм), имеющих акцепторные элементы с незаполненной *p*-оболочкой, или полиимида (ПИ), а на него — транспортный слой из донорных полимерных или мономерных молекул в полимерной матрице, обладающей в случае ФТП сред термопластическими свойствами.

### 2.2.2.3. Ряды молекул доноров, используемых для построения гомологических рядов Д-А комплексов.

В качестве рядов молекул доноров выбраны ароматические азотсодержащие молекулы и их аналоги, не содержащие азот (ряды I и II соответственно), арома-

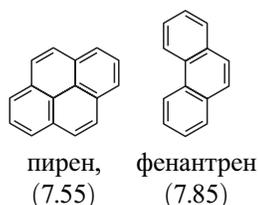
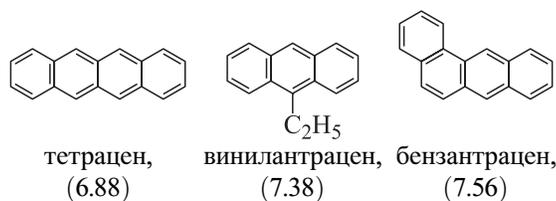
тические виниловые полимеры (ряд III) и производные гидразонов (ряд IV).

Ряд ароматических азотсодержащих молекул (I) включает в себя:



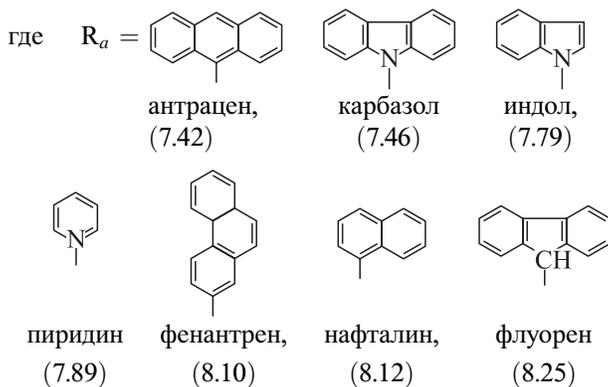
с потенциалами ионизации  $I_D$ , увеличивающимися от 6.86 до 7.8 эВ [95]. Здесь и далее цифрами в скобках под формулами указаны величины  $I_D$  в эВ.

Ряд ароматических, не содержащих азот молекул (II) включает в себя:



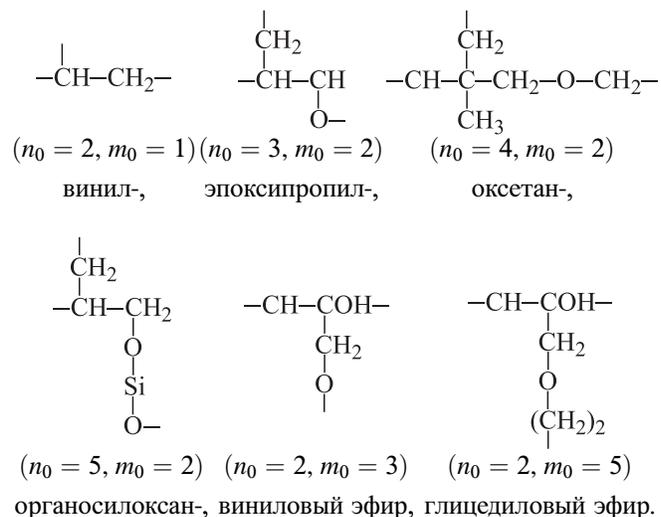
с  $I_D$ , увеличивающимися от 6.88 до 7.85 эВ [95].

Ряд ароматических виниловых полимеров (III) включает в себя соединения общей формулы



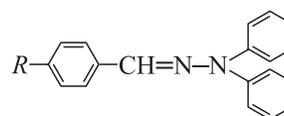
с  $I_D$ , увеличивающимися от 7.42 до 8.25 эВ [95].

Ряд поли-9-замещенных карбазолов (IV) содержит соединения общей формулы  $[-CzR-]_n$ , где Cz — карбазол (carbazol), R — различные алкильные и алкинильные заместители:

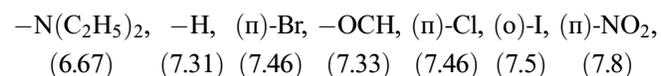


Они представляют собой ВКПЗ между атомом азота карбазола  $N^{-\delta_0}$  и алкинильной группой  $R^{+\delta_0}$ . Здесь  $\delta_0$  — степень  $p\pi$ -сопряжения между  $p$ -электронами азота и  $\pi$ -электронами R, определяющая  $\sigma$ -константы алкинильных групп (они изменяются от  $-0.04$  до  $-0.28$ ) [99]. При использовании в данном ряду алкинильных групп с близкими  $I_D$ , но различным расстоянием  $d$  получен ряд V, члены которого различаются параметром  $d$ .

Ряд производных гидразона (VI) содержит соединения общей формулы [98]



с различными группами R =

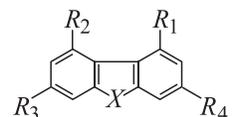


замена которых приводит к варьированию величины  $I_D$  (приведена в скобках).

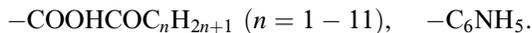
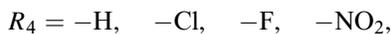
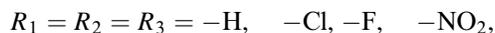
#### 2.2.2.4. Ряды молекул акцепторов, используемых для построения гомологических рядов Д-А комплексов.

В качестве рядов молекул акцепторов выбраны флуорены (ряд VII), красители и их комплексы (ряды VIII–XI), азида и азопигменты (ряды XII и XIII), перилены (ряд XIV), скварены (ряд XV), фуллерены (ряд XVI), гетерилтрицианобутадиены (ряд XVII) и элементы с незаполненной  $p$ -оболочкой (ряд XVIII).

Флуорены (ряд VII) содержат соединения общей формулы [101–103]

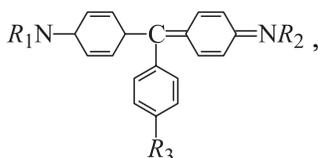


где  $X = \text{>O}, \text{>C(CN)}_2$ ,

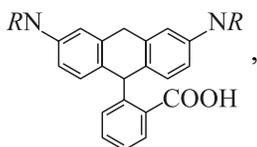


Они представляют собой ВКПЗ *p*- или *np*-типа между  $\pi$ -электронами флуоренового кольца и *p*- или *n*-электронами акцепторных радикалов  $R_1$ – $R_4$ . Величина  $A_A$  оценена как сумма вкладов энергий сродства к электрону каждой из групп  $A_A^A$  так, что минимальное значение  $A_A$  в ряду составляет 1.65 эВ (при  $X = 0$ ,  $R_1 = R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = R_4 = \text{Cl}$ ), а максимальное 2.55 эВ (при  $X = \text{C(CN)}_2$ ,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{NO}_2$  [95,104]).

В качестве красителей (ряды VIII и IX) использовали красители трифенилметанового класса (ряд VIII) общей формулы



где  $R_1 = R_2 = (-\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $R_3 = -\text{H}$  для бриллиантового зеленого (длина волны, соответствующая максимуму поглощения,  $\lambda_{\text{max}} = 628$  нм);  $R_1 = R_2 = (-\text{CH}_3)_2$ ,  $R_3 = \text{H}$  для малахитового зеленого (МЗ) ( $\lambda_{\text{max}} = 616$  нм);  $R_1 = R_2 = (-\text{CH}_3)_2$ ,  $R_3 = -\text{HCH}_3$  для метилового фиолетового ( $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм), и  $R_1 = R_2 = (-\text{CH}_3)_2$ ,  $R_3 = (-\text{CH}_3)_2$  для кристаллического фиолетового ( $\lambda_{\text{max}} = 589$  нм); ксантеновые красители (родамин 4С, 6G), а также формулы



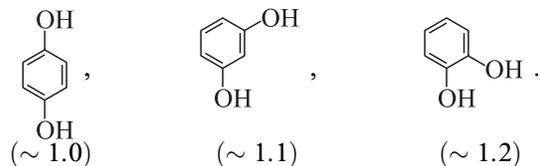
где  $R = (-\text{CH}_3)_2$ ,  $(-\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , и красители на основе стиролов и карбоцианинов (ряд IX) [105]. Последние включают в себя соединения общей формулы  $R^+ - \text{ClO}^-$ , где  $R = R_a$  – пиримидин,  $R_a$  – производные диметил-аминостирилпиразолов с относительным изменением сродства к электрону акцепторного фрагмента  $A_A$  в пределах 0.4 эВ.

В качестве комплексов красителей выбраны этилендиаминные комплексы переходных металлов (ряд X), в частности Ni, общей формулы [106]

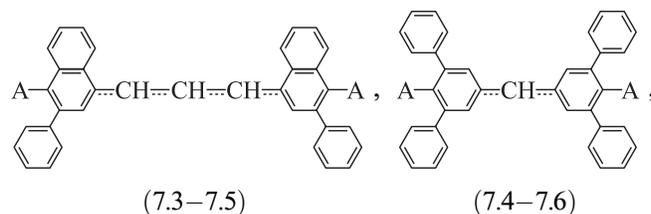
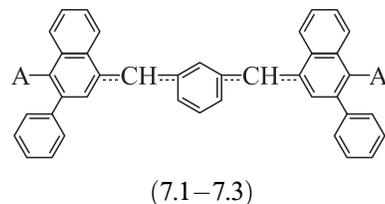


где  $R = -\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , с максимумами поглощения при  $\lambda_{\text{max}} = 780, 830, 960$  и 1060 нм, и тройные комплексы красителей (ряд XI) общей формулы

$\text{TiL}_3\text{R}_3$  [107], где  $L =$



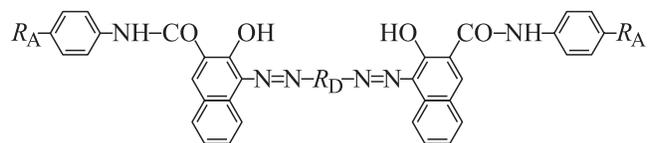
Это мономерные ВКПЗ, образованные через лиганд  $L$  атомом металла, в частности таллия Ti, и молекулой красителя  $R(A)$ , содержащей атом A (сера, селен, кислород). Величина  $A_A$  такого сложного комплекса варьируется за счет молекулы красителя  $R(A) =$



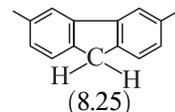
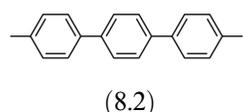
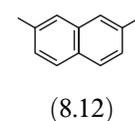
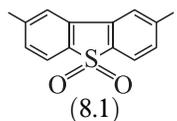
образованной ароматическим фрагментом с потенциалом ионизации  $I_A^D = 7.1 - 7.5$  эВ и акцепторным фрагментом, образованным S, Se или O ( $A_A^A = 2.0, 2.1$  и 2.4 эВ [95] соответственно). Величина  $A_A$  определена по формуле (8), с учетом того что она зависит помимо молекулы красителя (т.е. величины  $I_A^D$ ) от энергии сродства к электрону молекулы лиганда  $A_A^L$  и акцепторного фрагмента молекулы красителя  $A_A^A$ , т.е.

$$A_A = C_1 A_A^L + C_2 A_A^A + C_3 (I_A^D - \hbar\omega_{\text{max}}). \quad (9)$$

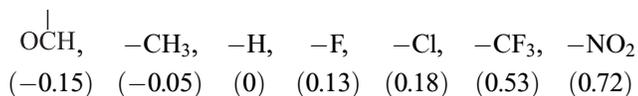
Азопигменты (ряд XII) содержат соединения общей формулы [108]



Они представляют собой мономерные ВКПЗ *np*-типа между  $\pi$ -электронами различных донорных оснований  $-\text{R}_D-$ :

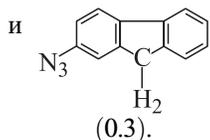
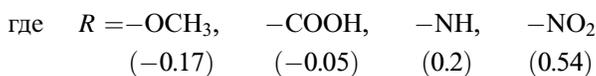
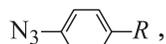


с увеличивающимися потенциалом ионизации  $I_A^D$  от 8.1 до 8.25 эВ и  $n$ -электронами различных акцепторных оснований  $-R_A-$ :

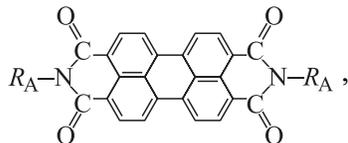


с различными  $\sigma$ -константами (от 0.15 до 0.8 [108]) и соответственно различными  $A_A$  (указаны в скобках).

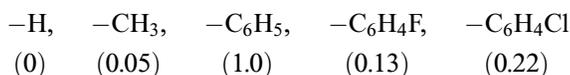
Азиды (ряд XIII) — соединения общих формул



Перилены (ряд XIV) — соединения общей формулы [110]

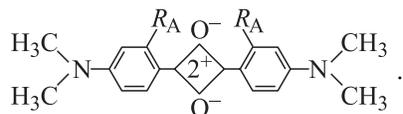


где  $R_A$  представлен

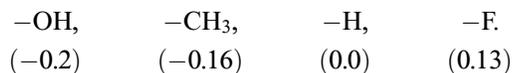


с увеличивающимися в ряду величинами  $A_A$  (указаны в скобках). Они представляют собой ВКПЗ  $\pi$ -типа между  $\pi$ -электронами перилена и  $n$ -электронами акцепторных радикалов  $R_A$ .

Скварены (ряд XV) — соединения общей формулы [111]

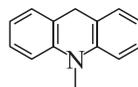


Они представляют собой мономерные ВКПЗ  $\pi\sigma$ -типа между  $\sigma$ -электронами атома O и  $\pi$ -электронами аминной группы различных акцепторных радикалов  $R_A-$ :

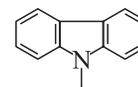


Ряд фуллеренов (ряд XVI) представлен соединениями  $C_{60}$  ( $A_A \approx 2.6$  эВ),  $C_{70}$  ( $A_A \approx 2.7$  эВ) и их смесью (87%  $C_{60}$  и 13%  $C_{70}$ ). Они сопоставлены по сенсibiliзирующей способности с хлор- и броманилами, имеющими близкие по величине энергии сродства к электрону ( $\sim 2.6$  и  $\sim 2.8$  эВ [95]), но отличную от фуллеренов структуру.

Гетерилтрицианобутадиены (ГЦБ) (ряд XVII) содержат соединения общей формулы  $R_D-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$  [97]. Они представляют собой ВКПЗ  $\pi$ -типа между  $\pi$ -электронами варьируемого донорного фрагмента гетероцикла  $R_D-$  и  $n$ -электронами атома азота группы CN трицианобутадиена. В качестве  $R_D$  использовали



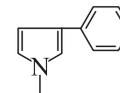
акридон (7.43),



карбазол (7.5),



индол (7.79)



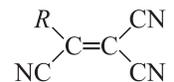
фенилпиррол (8.09)

с  $I_A^D$ , увеличивающимися от 7.43 до 8.06 [95]. Величина  $A_A$  для ГЦБ найдена по известным потенциалам ионизации донорных фрагментов  $I_A^D$ , соответствующим максимумам полос поглощения, определенным из спектров поглощения молекул [65]:

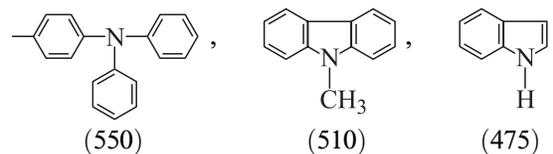
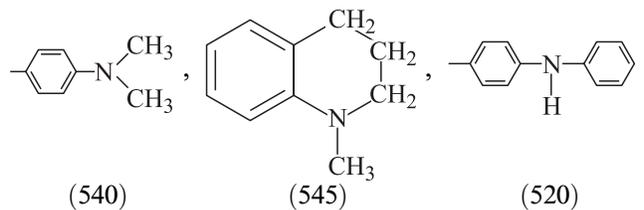
$$A_A = I_A^D - \hbar\omega_{\max} + C,$$

где  $C$  — константа.

Трицианвиллариламины [112] общей формулы (в скобках указаны  $\lambda_{\max}$  в нм (ряд XVIII):

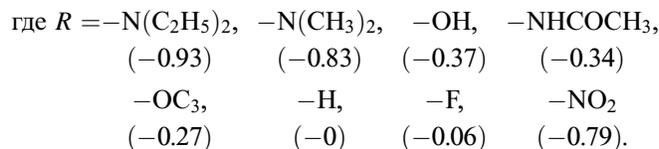
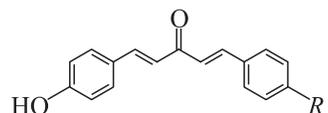


где  $R =$



Элементы с незаполненной  $p$ -оболочкой (ряд XIX) представлены S, Se, Te и As с  $A_A = 1.9, 2.1, 2.4$  и 2.6 эВ [95].

Вводимые в полиамидины хромофоры (ряд XX):

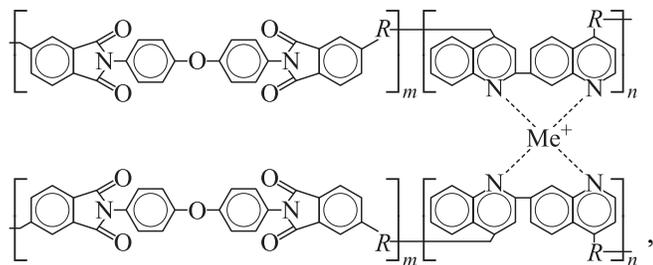


**Таблица 2.** Квантовые выходы фотопроцессов (квантовые выходы образования пар  $\eta_0$  и фотогенерации свободных носителей заряда  $\eta$ ) и дипольные моменты  $\mu_e$  в рядах молекулярных Д-А комплексов в зависимости от параметра  $A_A - I_D$

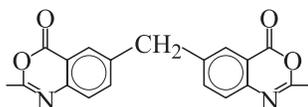
Номера рядов	Гомологический ряд	$I_D$ , эВ	$A_A$ , эВ	$(A_A - I_D) - (A_A - I_D)_{\min}$ , эВ	$\eta$	$\eta_0$	$\mu_e$ , Д
2	Порфирины + хиноны	—	—	0–0.35	0.24–0.85	0.3–1.0	3.1–11.2
3	ПВК (ряд III) + А (ряд VII)	7.6	1.6–2.5	0–0.9	0.003–0.35	0.05–0.65	0.7–8.4
4	ТНДЦМФ (ряд VII) + D (ряд III)	7.42–8.25	2.1	0–0.83	0.30–0.005	0.55–0.02	7.7–0.3
5	ТНФ (ряд VII) + D (ряд IV)	7.29–7.77	1.9	0–0.38	0.03–0.32	0.15–0.40	0.7–5.6
7	ПВК (ряд III) + $TL_3R_3(A)$ (ряд XI)	—	—	0–0.60	0.15–0.42	0.60–0.96	9.1–14.6
9	Азопигменты (ряд XII) $R_D(AzoR_A)_2$ с: $R_A = H, R_D$ , $R_D = \text{флуорен}, R_A$	8.1–8.25 8.25	— –0.15–0.72	0–0.15 0–0.87	0.7–0.8 0.44–0.86	—	11.8–14.3
11	Перилены $R_A-Pr-R_A$	—	–0.05–0.17	0–0.22	0.04–0.32	—	0.7–5.5
13	Скварены $SqR_A R_A$	—	–0.20–0.13	0–0.33	0.08–0.35	—	1.5–6.9
14	Азиды (ряд) + $C_{60}$	—	2.6	–0.47–0	0.10–0.18	—	~ 20
2.5	Полиимиды с $R_A$ , $R_D$ ,	— 6.7–8.9	1.1–1.9	0–0.8 0–2.2	< 0.01–0.65	0.02–0.9	2.5–19.6
2.5	Полиимиды + А + красители	~ 6.7	1.6–2.7	0–1.1	0.05–0.95	~ 1.0	15–26
1.3	ПФВ	—	–0.35–0.18	–0.17–0	0.07–0.25	0.12–0.5	0.5–1.1
15	ПВК (ряд III) + ГЦБ (ряд XVII)	7.6	7.43–8.09	0–0.66	0.35–0.24	0.65–0.59	14.8–13.5
18	Se + D (ряд II)	6.88–7.85	2.2	0–0.97	0.65–0.01*	—	—

*Примечание.* \*Эффективность инжекции. Римские цифры соответствуют рядам доноров, определенных в разд. 2.2.2.3, и акцепторов — в разд. 2.2.2.4, из которых образованы ряды комплексов, указанных цифрами в 1-й колонке таблицы. Ряды 1.3 и 2.5 — см. табл. 1. Используемые в табл. 2 аббревиатуры: ПВК — поливинилкарбазол, ТНДЦМФ — 2,4,7-тринитро-9-дицианометилфлуорен, ТНФ — 2,4,7-тринитро-9-флуоренон, ГЦБ — гетерилтрицианобутадиен.

Помимо перечисленных изучены полиимиды (ПИ) (ряд полимеров 2.5, табл. 1), сенсibilизированные акцепторами: 2,4,7-тринитро-9-флуореноном (ТНФ), сродство к электрону молекулы  $A_G = 1.9$  эВ [95], и 2,4,7-тринитро-9-дицианометилфлуореном (ТНДЦМФ),  $A_G = 2.2$  эВ [95], хлоранилом ( $A_G = 2.5–2.6$  эВ [95]), броманилом ( $A_G = 2.6–2.8$  эВ [95]), фуллеренами (смесь  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ,  $A_G = 2.65$  эВ [113];  $C_{60}$ ,  $A_G = 2.6$  эВ;  $C_{70}$ ,  $A_G = 2.7$  эВ) и красителями (МЗ),  $A_G = 1.7$  эВ; кристаллическим фиолетовым ( $A_G = 1.5$  эВ [95]), родамином, кумаринами и этилентилатными комплексами металлов [106]. Концентрация красителя составляла  $c_d = 0.2–1.0$  мол%, фуллерена —  $c_f = 0.7\%$ , а также металлоорганические комплексы бихинолил- и бипиридинсодержащих ПИ типа [114–116]:

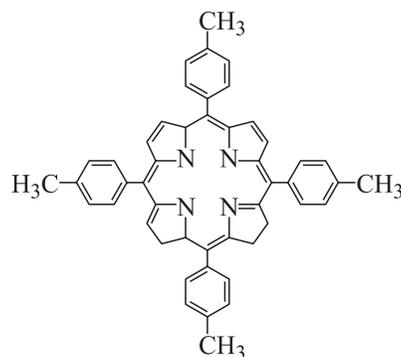


где  $R =$

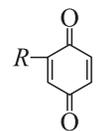


Me: Cu, Cd, Pt, Ru, Tb, Er.

**2.2.2.5. Гомологические ряды Д-А комплексов.** Из выбранных рядов молекул доноров и акцепторов построены гомологические ряды молекулярных Д-А комплексов, члены которых различаются энергетическим параметром  $A_A - I_D$ , варьруемым за счет изменения  $I_D$  в ряду доноров или  $A_A$  в ряду акцепторов (при постоянных  $d$  и  $r_0$ ). Исследованы следующие гомологические ряды (перечислены в порядке возрастания  $r_0$ ), см. табл. 2 и 3: ряд 2 — порфиринов (доноров)



с хинонами (акцепторами)



где  $R = -H, -CHO, -CH_2C_6H_5$ ;

**Таблица 3.** Расстояние начального переноса заряда  $r_0$  и степень переноса заряда в возбужденном состоянии  $\delta$  для гомологических рядов молекул комплексов

Гомологи- ческий ряд	$r'_0$ , нм	$r''_0$ , нм	$\delta_{\max}$	$\delta_{\min}$
1	0.25–0.30	$0.31 \pm 0.03$	$0.95 \pm 0.05$	$0.2 \pm 0.1$
2–4	0.30–0.35	$0.33 \pm 0.03$	$0.95 \pm 0.05$	$0.2 \pm 0.1$
	0.35–0.03	$0.35 \pm 0.03$	$0.7 \pm 0.1$	$0.10 \pm 0.05$
6	0.4–0.6	$0.38 \pm 0.04$	$0.95 \pm 0.05$	$0.7 \pm 0.1$
7	0.4–0.5	$0.42 \pm 0.04$	–	–
8	0.3–0.5	$0.43 \pm 0.04$	–	–
9	0.4–0.6	$0.47 \pm 0.05$	–	–
10	0.6	$0.57 \pm 0.06$	$0.85 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.1$
13	–	$0.32 \pm 0.03$	$0.8 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$

Примечание.  $r'_0$  — оценка по структурным формулам молекул,  $r''_0$  — определение по квантовому выходу  $\eta$ .

ряды 3–5 — ряды карбазолилсодержащих полимеров и их аналогов с производными флуорена:

ряд 3 — ПВК (донор ряда I–III, см. разд. 2.2.2.3) с флуореновыми акцепторами (ряд VII, см. разд. 2.2.2.4);

ряд 4 — 2,4,7-тринитро-9-дицианометиленфлуорен (ТНДЦМФ) (ряд VII) с виниловыми ароматическими донорными полимерами (ряд III);

ряд 5 — 2,4,7-тринитро-9-флуоренон (ТНФ) (ряд VII) с поли-9-замещенными карбазолами (ряд IV);

ряд 6 — ПВК с красителями (ряд IX);

ряд 7 — ПВК с тройными комплексами красителей (ряды VIII и XI);

ряд 8 — замещенные ПФВ (ряд 2.3, см. табл. 1);

ряд 9 — азопигменты (ряд XII);

ряд 10 — полиимиды (ряд 2.5, см. табл. 1);

ряд 11 — перилены (ряд XIV);

ряд 12 — ПИ с фуллеренами;

ряд 13 — скварены (ряд XV);

ряд 14 — азиды (ряд XIII);

ряд 15 — ПВК с ГЦБ (ряд XVII);

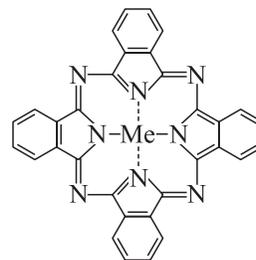
ряд 16 — азиды с фуллеренами;

ряд 17 — ТФА-содержащие ПИ с красителями.

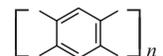
В качестве рядов комплексов, образующихся на межфазной границе (ряды 18 и 19), взяты комплексы, формирующиеся между ароматическими молекулами (ряд I), содержащими и не содержащими атом азота и диспергированными в нейтральной матрице транспортного слоя, и молекулами Se генерационного слоя (Se — из ряда акцепторов — элементов с незаполненной  $p$ -оболочкой (ряд XVIII) — ряды 18 и 19).

**2.2.3. Молекулярные кристаллы.** Для сравнения приведены данные по двум рядам молекулярных кристаллов:

фталоцианины (ряд 1) общей формулы [117–119]



с различными металлами (Me) — Ti, Zn, V, Co и Cu ( $A_D$ :  $\sim 0.4$ ,  $\sim 0.6$ ,  $\sim 0.7$ ,  $\sim 0.9$  и  $\sim 1.5$  эВ) и без металла ( $H_2$ ), а также полиацены — соединения общей формулы [17]



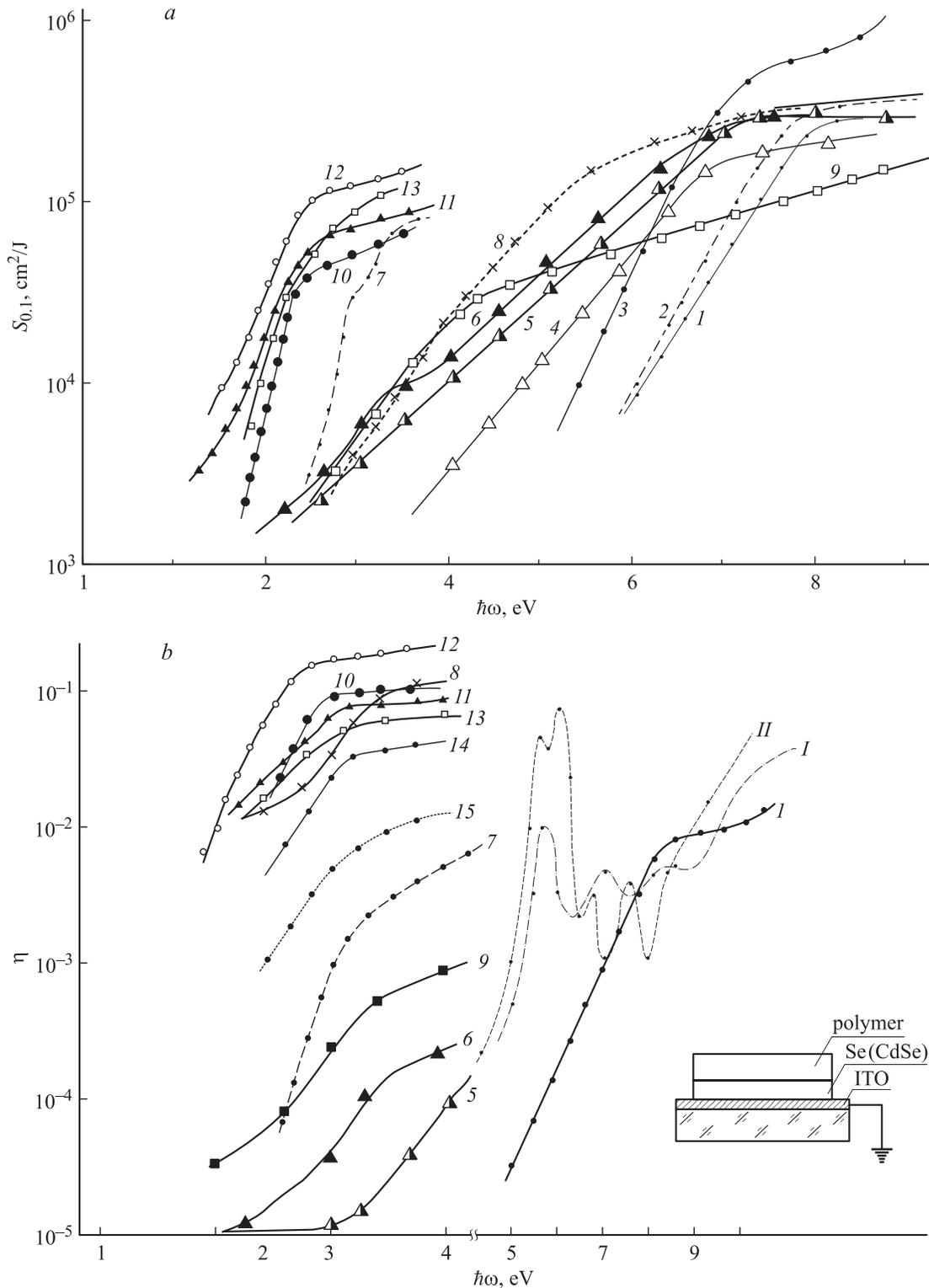
где  $n = 2-5$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

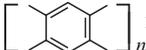
#### 3.1. Полимеры и молекулярные кристаллы

**3.1.1. Спектральные и структурные закономерности фотоэффекта.** Для полимеров винилового ряда (ряды 1.1 и 2.1, все полимеры аморфны, кроме полиэтилена, находящегося в кристаллическом состоянии) было установлено [1], что характер спектров фотопроводимости полимеров с системой сопряжения в УФ области спектра примерно одинаков (рис. 5, а). Положение длинноволновой границы светочувствительности зависит от структуры полимера и смещается в длинноволновую область по мере усиления  $\pi$ -сопряжения в основной цепи и уменьшения потенциала ионизации  $I_D$  донорного фрагмента или увеличения сродства к электрону акцепторного фрагмента, выступающих в качестве радикала R (в боковой цепи) в следующей последовательности [1]: фенильное кольцо, хлор, цианогруппа, водород, карбазолильное ядро (рис. 5, а, кривые 1–3, 7, 8). Второй и третий из перечисленных радикалов в силу своих акцепторных свойств, очевидно, приводит к преобладанию электронного характера переноса носителей, остальные — дырочного. Большая величина фотопроводимости и светочувствительности  $S$  полиэтилена (рис. 5, кривая 4) по сравнению с полистиролом (кривая 1), имеющим меньший потенциал  $I_D$ , по-видимому, связана с кристаллическим состоянием полимера. Исследованием природы спектров  $S(\lambda)$  было установлено, что в области малых длин волн  $\lambda = 120-135$  нм, где за поглощение ответственны валентные электроны молекулы, квантовый выход постоянен, затем он резко снижается.

Для полимеров с двойными связями  $-C=C-$  (полиацетилен и его фенилзамещенные аналоги) характер спектра  $S_{0.1}(\lambda)$  (рис. 5, а, кривые 4–6) несколько отличается от спектра виниловых полимеров: наклон зависимости  $S(h\nu)$  в области края поглощения уменьшается. Это обусловлено, вероятно, тем, что в области



**Рис. 5.** Спектры ЭФ светочувствительности  $S_{0,1}$  (a) и квантового выхода фотогенерации  $\eta$  (b) полимеров с насыщенными и сопряженными связями в основной цепи: 1 — полистирол, 2 — поливинилхлорид, 3 — полиакрилонитрил, 4 — полиэтилен, 5 — полифенилацетилен, 6 — полидифенилацетилен, 7 — поливинилантрацен, 8 — поливинилкарбазол, 9 — полидифенилбутадиин, 10 — полифениленвинилен, 11 — полиамидин, 12 — трифениламин-содержащий полиимид, 13 — дифенилоксид (ДФО)-содержащий полихинозлон, 14, 15 — полиамидоимиды на основе фенилзамещенного бензимидазола (14) и ДФО (15)  $M_M = (3-5) \cdot 10^3$ . Представлены данные из работ: 1-9 — [1], 10 — [80], 11 — [16], 12 — [90], 13 — [93], 14, 15 — [92]. Для сравнения приведены  $\eta$  для кристаллических слоев тимина и аденина [1], имеющих близкое к мономерному звену ПИ и ПХ строение. На вставке — структура объектов исследования.

**Таблица 4.** Светочувствительные свойства: величины оптической и адиабатической ширины энергетической щели  $E_G^{\text{opt}}$  и  $E_G^{\text{ad}}$ , светочувствительность  $S_{0,1}$  и параметры фотогенерации (квантовые выходы образования связанных пар  $\eta_0$  и фотогенерации свободных носителей заряда  $\eta$  и радиус термализации  $r_t$  вблизи границы собственной фотопроводимости) молекулярных кристаллов полиаценов  и родственных соединений [17]

Кристалл	$\Delta E_G^{\text{opt}}$ , эВ	$\Delta E_G^{\text{ad}}$ , эВ	$S_{0,1}$ (лк · с <sup>-1</sup> )	$\eta$	$r_t$ , нм	$\eta_0$
Нафталин ( $n = 2$ )	4.95	4.7	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-4}$	45	$3 \cdot 10^{-3}$
Антрацен ( $n = 3$ )	4.35	4.1	$\sim 1.0 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{-3}$ [1]	60	$\sim 10^{-3}$
Тетрацен (ТЦ) ( $n = 4$ )	3.45	3.13	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	75	$\sim 10^{-2}$
Пентацен ( $n = 5$ )	2.82	2.47	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.05	85	0
Рубрен	3.0	—	—	—	—	0.3 [17]
ТетратиоТЦ	2.2	—	—	—	—	—
ТетраселенТЦ	1.7	—	—	—	—	—
Терфенил	2.3	—	—	0.03	—	—

$\lambda = 135-180$  нм  $\eta$  снижается с ростом числа двойных связей, а в области  $180-220$  нм он возрастает за счет фотоактивного поглощения [1]. Величина светочувствительности сопряженных полимеров зависит от их надмолекулярной структуры, молекулярной массы  $M_M$  и растворителя. Ароматические растворители (толуол), способные взаимодействовать с мономерными звеньями и значительно труднее удаляющиеся из пленки, снижают  $\eta$ . Учитывая высказанные замечания, свойства полимеров со сравнимыми  $M_M$  сопоставлены в наиболее близких условиях нанесения (нейтральные не взаимодействующие с полимером растворители, одна и та же спектральная область измерения  $\eta$  и  $T = 300$  К). Результаты анализа светочувствительных свойств полимеров: величины энергий  $E_G^{\text{opt}}$  и  $E_G^{\text{ad}}$ , определенные по краю собственного поглощения и светочувствительности из соответствующих спектров  $\alpha(\lambda)$  и  $S_{0,1}(\lambda)$ , квантовые выходы фотогенерации  $\eta$  (для некоторых полимеров фотопроводимость  $i_{\text{ph}}$  [123,124]) и подвижности  $\mu$  носителей заряда, приведены в табл. 1. Из нее видно, что по мере увеличения  $\pi$ -сопряжения в основной цепи энергии  $E_G^{\text{opt}}$  и  $E_G^{\text{ad}}$  понижаются, а величины  $\eta$  и  $\mu$  возрастают. Известно [1], что энергия  $E_G^{\text{opt}}$  для сопряженных полимеров уменьшается с ростом числа  $\pi$ -электронов: наиболее сильно она уменьшается (с 7.8 до  $\sim 3.5$  эВ) для полиинов (ряд 1.1, см. табл. 1) и полиенов (ряд 1.2), а также (с 6.0 до 2.1 эВ) полиаценов (ряд 1.3) и слабее — для м- и п-фениленов (с  $\sim 6.0$  до 3.8 эВ) [1].

Аналогичная зависимость имеет место для молекулярных кристаллов полиаценов. Для них показано [17], что энергия, соответствующая краю оптического поглощения  $E_G^{\text{opt}}$  уменьшается в ряду нафталин-антрацен-тетрацен-пентацен с 4.8 до 2.5 эВ (табл. 4), а квантовый выход возрастает с  $\sim 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  соответственно.

Достаточно высокие  $\eta$  для не содержащих азот сопряженных полимеров (на уровне  $10^{-4}-10^{-3}$ ) достигнуты для полимеров с высокой степенью  $\pi$ -сопряжения в основной цепи (полидифенилбутадии и его блок-сопо-

лимер с производными фенилацетилена), а также взаимодействующих ароматических хромофоров в боковой цепи (поливинилантрацен), причем для последнего квантовый выход находится на уровне  $\eta$  его кристаллического аналога — кристаллов антрацена [1,17]. Для полимеров с различными типами сопряжения введение атома азота (замена антрацена на карбазол, нафталина на индол), групп  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{I}$  приводит к возрастанию  $S$  и расширению области чувствительности в длинноволновую часть спектра (рис. 5, а, кривые 2, 3, 8). Для азотсодержащих полишиффовых оснований максимальный  $\eta$  достигнут для соединений, полученных на основе п-фенилендиамина и бензила с избытком диамина, и составляет  $\eta = 10^{-4}$  [1].

При переходе от полифениленов различной структуры (ряд 1.3) к полифениленвиниленам (ПФВ) (ряд 1.4) и близким им по структуре политиофенам (ряд 2.4) видно усиление светочувствительных свойств: увеличивается фототок, квантовый выход фотогенерации (рис. 5, б, кривая 10) и подвижность носителей заряда. Введение различных боковых групп, содержащих кислород, в ПФВ (ряд 2.4) приводит к возрастанию  $\eta$  в 5 раз [120,121], в то время как фенильная группа увеличивает  $\eta$  не более чем в 2 раза (ряд 1.4). ПФВ характеризуются относительно высокими (для полимеров) подвижностями носителей (дырок) на уровне  $10^{-3}-10^{-5}$  см<sup>2</sup>/(В · с) [80,122]. Подвижность на уровне  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/(В · с) характерна для нового класса светочувствительных полимеров — полиамидинов (ПА) (рис. 5, кривая 11), содержащих в основной цепи амидиновые группы, способные к эффективному бицентровому связыванию с образованием циклических и линейных ансамблей, что приводит к формированию квазисопряженной системы и, следовательно, фотопроводимости. Для ПА фотопроводниковые свойства ( $\eta = (1.5-8.5) \cdot 10^{-2}$  [16]) обусловлены возможностью формирования таких супрамолекулярных структур (рис. 6), причем линейные (рис. 6, а) отвечают, по-видимому, за перенос носителей, а циклические

(рис. 6, *b*) — за возникновение слабого (до 3% на 1 мкм) поглощения в области 620 и 960 нм, а также за способность образовывать комплексы с близкими им по структуре акцепторными молекулами и фотогенерацию носителей заряда [16].

Для полисилиленов и полигермиленов (ряд 2.1 в табл. 1) величина подвижности определяется природой боковых заместителей: для ароматических групп  $\mu = 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , для алифатических —  $\mu = 2 \cdot 10^{-5} - 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , при этом энергия активации подвижности возрастает примерно в 2 раза при замене алифатических групп на ароматические [86]. Для политетрафенилбензидина энергия активации  $\Delta E$  равна 0.14–0.25 эВ, зависит от напряженности электрического поля  $\mathcal{E}$ , а при введении низкомолекулярных добавок, способствующих переносу дырок или электронов, она возрастает до 0.6 эВ и также зависит от поля  $\mathcal{E}$  [86]:

$$\Delta E = A - k(c_d, \varepsilon_{1/2})\mathcal{E}^{1/2},$$

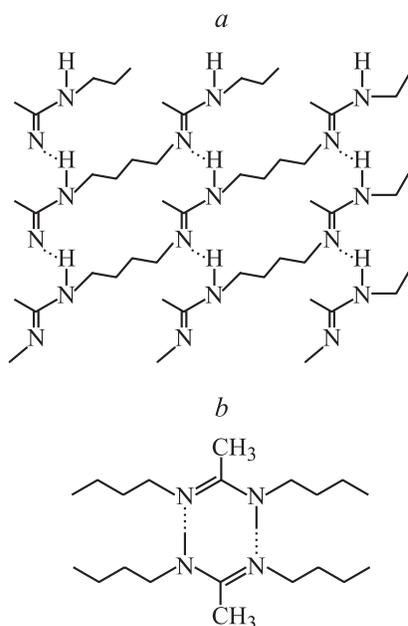
где  $k(c_d, \varepsilon_{1/2})$  — функция концентрации  $c_d$  и потенциала окисления  $\varepsilon_{1/2}$  введенных транспортных молекул,  $A$  — постоянная.

Из проанализированных данных по собственной фотопроводимости полимеров видно, что

1) по мере развития областей полисопряжения потенциал ионизации  $I_D$  уменьшается одновременно с увеличением сродства к электрону  $A_A$ , что приводит к уменьшению энергетической щели

$$\Delta E_G = I_G - A_A - 2P, \quad (10)$$

где  $P$  — энергия поляризации среды носителем заряда [1,17], а энергии оптической  $E_G^{\text{opt}} \approx \Delta E_G$  и адиабатической равны  $E_G^{\text{ad}} = E_G^{\text{opt}} - E_p$ , где  $E_p = \delta E$  (рис. 3, *b*) — энергия образования полярона,  $I_G$  и  $A_A$  — потенциал



**Рис. 6.** Линейная (*a*) и циклическая (*b*) супрамолекулярная структура полиамидинов, ответственная за возникновение фотопроводимости.

ионизации и энергия сродства к электрону молекул в газовой фазе;

2) уменьшение энергии  $E_G^{\text{ad}}$  сопровождается увеличением квантового выхода фотогенерации и подвижности носителей заряда.

### 3.1.2. Механизм фотогенерации носителей заряда.

Механизм фотогенерации носителей заряда в полимерных полупроводниках вблизи края собственного поглощения может быть описан моделью, предложенной для молекулярных кристаллов, характеризующихся, как и полимеры, слабым межмолекулярным взаимодействием. Для них показано [17], что в припороговой области спектральная зависимость квантового выхода имеет вид

$$\eta(\hbar\omega, T, \mathcal{E}) \propto A(\mathcal{E}, T)(\hbar\omega - E_G^{\text{ad}})^n, \quad n = 2/5, \quad (11)$$

где  $A(\mathcal{E}, T)$  — функция температуры  $T$  и напряженности электрического поля  $\mathcal{E}$ . Разность величин  $E_G^{\text{ad}}$  и  $E_G^{\text{opt}}$ , определяемых интервалами энергий между уровнями проводимости возбужденных релаксированных (так называемых СР-состояний (charge pair)) и нерелаксированных (СТ-состояний (charge transfer)), находится в диапазоне 0.1–0.25 эВ и равна энергии образования молекулярного полярона  $E_p$ , участвующего в процессе фотогенерации носителей заряда через СР-состояния (рис. 3, *c*). В молекулярных средах этот процесс многоступенчатый и описывается так называемой автоионизационной моделью собственной фотогенерации [17]. Согласно данной модели, образование СР-состояний, в результате термополевой диссоциации которых создаются свободные носители, происходит в несколько промежуточных стадий (рис. 3, *c*): 1) фотогенерация нейтрального экситонного состояния (образования СТ-состояний) (стадия (I)), 2) автоионизация экситонного состояния, в результате чего образуются положительный ион и квазисвободный электрон (стадия (II)), 3) термализация „горячего“ электрона вследствие неупругого рассеяния на колебаниях решетки, которое приводит к образованию термализованного СР-состояния (стадия (III)). На окончательной стадии это состояние в результате термической диссоциации (стадия (IV)) под действием кулоновского и внешнего полей по теории Онзагера [46] приводит к образованию свободных носителей заряда. Они становятся свободными на расстоянии кулоновского радиуса  $r_C \approx 15-20 \text{ нм}$  [1], определяемого равенством кулоновской и тепловой энергий.

При введении в полимер сильного акцептора — фуллерена в спектрах поглощения появляется новая длинноволновая полоса при  $\hbar\omega < E^{\text{opt}}$  полимера и увеличивается (при концентрации фуллерена 5–7 мол%) фотопроводимость в 3–500 раз в зависимости от структуры полимера [113,125–127]. Процесс фотогенерации в таких средах происходит в результате фотоиндуцированного переноса электрона между фотопроводящим полимером (мигрирующим внутри его цепи экситоном) и  $C_{60}$  с последующим образованием полярона, способного ли диссоциировать на свободные носители (фотогенерация), или релаксировать (люминесценция) [126], причем путем измерения кинетики поглощения в пленках

ПВК-С<sub>60</sub> показано, что состояние с переносом заряда (С<sub>7</sub><sup>+</sup>-С<sub>60</sub><sup>-</sup>)\* образуется за время 10<sup>-12</sup>–10<sup>-11</sup> с [127].

Если в полимере участки полисопряжения различаются Д-А свойствами, то при достаточно большой величине сопряжения создаются условия, благоприятные для образования Д-А комплексов, при этом в выражении (10) величина  $I_G$  будет характеризовать потенциал ионизации донорного фрагмента ( $I_G = I_D$ ), а  $A_A$  — сродство к электрону акцепторного. К таким полимерам относят полиимиды (ПИ) и родственные им соединения (ряд 2.5), а также полимерные Д-А комплексы, образованные ароматическими фрагментами полимеров с акцепторами или металлами. В случае формирования в полимере Д-А комплексов энергия Д-А взаимодействия, равная  $E_{DA} = 5 \cdot 10^{-2} - 1$  эВ [17], значительно превышает энергию межмолекулярного взаимодействия (менее 10<sup>-2</sup> эВ [17]). Поэтому поглощение света и следующие за ним фотофизические процессы (фотогенерация носителей заряда, люминесценция) будут определяться свойствами молекул, а тонкие пленки полимеров можно рассматривать как твердые растворы молекулярных комплексов.

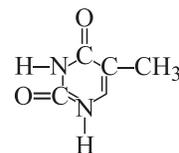
### 3.2. Полимерные донорно-акцепторные системы — полиимиды

Полиимиды по своей структуре, отличающейся тем, что их мономерное звено представляет собой ВКПЗ, являются промежуточным (по свойствам) классом между рассмотренными выше полимерами и молекулярными Д-А комплексами. Ароматические ПИ широко используются в электронной промышленности как пленкообразующие, химически и радиационно стойкие материалы с высокими термическими, оптическими и диэлектрическими свойствами [87]. Введение в структуру ПИ ароматических хромофорных групп позволило получить новые оптические (светочувствительные и нелинейно-оптические) свойства при сохранении высокой термостойкости. Возможность использования ПИ в качестве фотопроводящих полимеров обусловлена их молекулярной и надмолекулярной структурой, поскольку мономерное звено ПИ — это Д-А комплекс между донорным ариленовым (D) остатком диамина R<sub>D</sub> и акцепторными диимидными (A) R<sub>A</sub>-фрагментами этих звеньев. Но светочувствительность этих веществ зависит и от образования межцепочечных комплексов [89]. Светочувствительные свойства ПИ в зависимости от энергий  $A_A$  и  $I_D$  фрагментов A и D приведены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что  $\eta$  возрастает при уменьшении  $I_D$  для ПИ с одним и тем же акцепторным фрагментом (кривая A), причем наклон зависимости постоянен при варьировании акцепторного фрагмента (его энергии  $A_A$ , см. вставку, кривые D–F) и равен  $d(\lg \eta)/d(A_A - I_D) = 1.94$  (для зависимости  $\eta_0$  от величины  $A_A - I_D$  наклон равен 1.03). Увеличение  $A_A$  акцепторного фрагмента за счет изменения –X– в акцепторном фрагменте R<sub>A</sub> (при неизменном донорном фрагменте) приводит к возрастанию  $\eta$  (см. вставку к рис. 4, кривые D–F) в ряду R<sub>A</sub> I–II–III–IV–V–VI (см. разд. 2.2.2.3). Величина  $\eta_0$

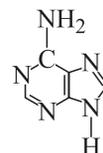
также возрастает с увеличением  $A_A$  и уменьшением  $I_D$  в рядах III(1)–III(8), II(6)–II(14) и VI(6)–VI(8), VI(16), т.е. зависимости  $\eta$  и  $\eta_0$  от  $A_A - I_D$  носят такой же характер, как и для других классов молекулярных Д-А комплексов [3,12]. Для замещенных бензимидазолов (БИ) 6а–6с (D) (см. разд. 2.2.1) при неизменном А-фрагменте (R<sub>A</sub>–ДФО) видно, что  $S$  и  $\eta$  возрастают в ряду –H, –CH<sub>3</sub>, –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> по мере усиления донорных свойств заместителей [92]; при R<sub>D</sub>-фенилзамещенном БИ (6с) светочувствительные свойства увеличиваются при усилении акцепторных свойств в ряду –O–, –CO–, –SO<sub>2</sub>, –C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>– акцепторов из рядов III–VI (см. вставку к рис.4, кривая 4). Максимальный  $\eta$  достигнут для резорцинового А-фрагмента. Очевидно, это обусловлено структурными факторами [92] и увеличением длины мономерного звена и связанного с ним возрастания радиуса  $r_i$ . С ростом  $\eta$  при уменьшении  $I_D$  коррелирует и снижение квантового выхода люминесценции — конкурирующего с фотогенерацией процесса (рис. 4, кривая III). Подвижность носителей заряда в ПИ с наиболее сильными D-свойствами (R<sub>D</sub>-ТФА и дифенилантрацен) составляет  $2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/(В · с) [128,129].

ПИ с D-фрагментами, содержащими фенильные или метильные группы (–CH<sub>3</sub>, –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), ряды II(12a)–II(12b) и I(12a)–V(12a), имеют высокую светочувствительность в видимой области спектра [93], как и их ТФА-содержащие аналоги [89,90], причем замена атома –C– на –Si– (переход от ряда 12 к ряду 13) приводит к снижению  $S_{0,1}$  на порядок и  $\eta$  более чем в 4 раза. Наличие в спектрах люминесценции ТФА-содержащих ПИ полосы при 660 нм, характерной для ионной формы ТФА<sup>+</sup> [96], и высокие значения  $S_{0,1}$  для ПИ, содержащих фенильные ядра в D-фрагменте, потенциалы ионизации которых для нейтральной формы более чем на 0.1 эВ превышают таковые для их ионизированной формы, также подтверждают формирование в ПИ межцепочечных Д-А комплексов и их эффективное участие в фотогенерации носителей заряда.

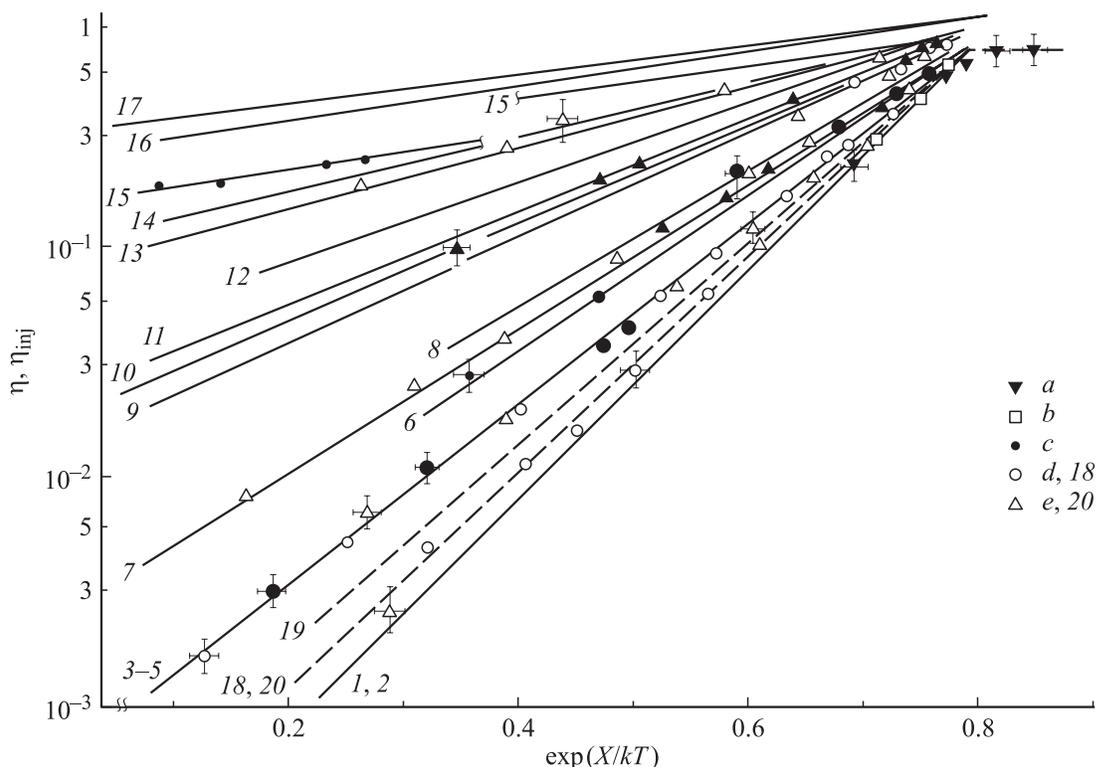
Близкие ПИ по структуре полихинозолонны (ПХ) также имеют высокие значения  $S$  и  $\eta$  в видимой области спектра [94], причем величины  $\eta \approx 0.1$  на 2–3 порядка превышают  $\eta$  для мономерных молекул кристаллов, имеющих в ароматической системе такое же число атомов азота (тимина и аденина) [130] (рис. 5, b, кривые I и II):



тимин ( $\Delta E_G = 4.8$  и  $E_G^{\text{opt}} = 3.8$  эВ),



аденин ( $\Delta E_G = 4.55$  и  $E_G^{\text{opt}} = 3.9$  эВ).



**Рис. 7.** Зависимости ( $T = 300\text{ K}$ ) квантовых выходов фотогенерации  $\eta$  (1–17) и эффективности инжекции  $\eta_{inj}$  (штриховые линии 18–20) от энергетического параметра  $X = (A_A - I_D) - (A_A - I_D)_{min}$  для рядов молекул комплексов (номера кривых соответствуют номерам рядов в разд. 2.2.5.5. и табл. 2): 1, 2 — порфиринов с хинонами (a) и фталоцианинами (b); 3–5 — поли-9-замещенных карбазолов (c — акцептор 2,4,7-тринитро-9-флуоренон) и виниловых ароматических полимеров (d — акцептор 2,4,7-тринитро-9-дицианометилфлуорен) с акцепторами флуоренового ряда (e — донор ПВК). Объекты исследований, представленных зависимостями 6–20, приведены в тексте в разд. 3.3.1.1. Ряды различаются расстоянием начального переноса электрона в комплексе ( $r_0$ ), возрастающим при переходе к более высокому номеру ряда. Величина  $(A_A - I_D)_{min}$  — разность энергетических параметров структуры для 1-го члена каждого ряда. Энергия фотонов  $\hbar\omega$  соответствует максимуму полосы поглощения, а напряженность поля  $\mathcal{E}$  — предельная для данного комплекса. Данные для кривых 3–7, 10, 12, 14–19 получены автором; для кривых 2, 8–10, 20 — автором и сопоставлены с литературными данными; 1, 11, 13 — литературные данные.

Другой класс сходных с ПИ по структуре полимеров (но в отличие от них не растворимых) — полимеллитимиды (ПМИ), полибензимидазолы (ПБИ) и полибензимидазолы (ПБО). В ПМИ, отличающихся от ПИ акцепторной группой с более высоким значением  $A_A = 1.9\text{ эВ}$  [92], происходит снижение энергий  $E^{opt}$  и активации темновой проводимости [5]. В ППМИ установлен дырочный характер фотопроводимости, для ПБО — электронный [5]. По значению проводимости исследованные полигетероарилены можно расположить в ряд: ПБО < П(N-фенил)БИ < ППМИ. В ППМИ установлен дырочный характер фотопроводимости, для ПБО — электронный [5]. По значению проводимости исследованные полигетероарилены можно расположить в ряд: ПБО < П(N-фенил)БИ < ППМИ [5]. Для ПБО наблюдается корреляция между эффективностью сопряжения и энергетическими параметрами: с уменьшением сопряжения повышаются энергии энергетических щелей и энергии возбужденных состояний [5]. Корреляция между энергией активации проводимости, степенью сопряжения и другими энергетическими величинами позволяет

предположить существование межмолекулярных комплексов, подтверждаемое как возникновением новых полос поглощения при введении D- или A-молекул [31,32], так и данными электронного парамагнитного резонанса [5]. При переходе от ПИ к близким им по структуре (с теми же D-фрагментами) полиамидоимидам (ПАИ)  $\eta$  и  $S$  уменьшаются почти на порядок. Исключение составляет ПАИ с  $R = -C_6H_4(COOH)$ , очевидно благодаря формированию Д-А комплекса  $NH^+$  с  $COOH^-$  с высоким дипольным моментом  $\mu_e$  и эффективностью образования связанных пар  $\eta_0 \propto \mu_e$ .

### 3.3. Молекулярные донорно-акцепторные комплексы

#### 3.3.1. Структурные закономерности фотоэффекта

**3.3.1.1. Закономерности изменения квантовых выходов при варьировании энергетического параметра структуры комплексов.** Зависимости квантовых выходов фотогенерации  $\eta$  и образования связанных пар  $\eta_0$  от параметра  $A_A - I_D$ , характеризующего энергетическую

структуру молекулярных комплексов, для исследованных гомологических рядов молекул Д-А комплексов приведены на рис. 7 и в табл. 2 (более подробно закономерности изменения  $\eta$  в различных структурах рассмотрены в работах [11,12]). Зависимости 6–19 на рис. 7 представляют данные для молекул комплексов: 6 — ПВК с красителями, 7 — карбазолилсодержащих полимеров с тройными комплексами красителей, 8 — замещенные полифениленвинилены, 9 — азоксипигменты, 10 — полиимиды (ПИ) с варьруемыми донорными и акцепторными фрагментами, 11 — перилены, 12 — ПИ с различными донорными фрагментами с фуллереном, 13 — скварены, 14 — азиды, 15 — комплексы поли-9-замещенных карбазолов с гетерилтрицианобутадиенами, 16 — азиды с фуллереном  $C_{70}$ , 17 — ПИ с донорным фрагментом ТФА с различными акцепторами-красителями, 19 — комплексы ПИ с различными донорными фрагментами с акцепторными элементами с незаполненной  $p$ -оболочкой и 20 — комплексы ароматических азотсодержащих молекул доноров с акцепторными элементами VI группы таблицы Менделеева с незаполненной  $p$ -оболочкой.

В табл. 3 даны интервалы для величины степени переноса заряда  $\delta$ , расстояния начального переноса электрона в комплексе  $r_0$  и определенные по ним дипольные моменты  $\mu_e = \delta r_0$  для молекул комплексов в возбужденном состоянии. Величины  $A_A$  и  $I_D$  взяты для изолированных молекул, а их разность  $A_A - I_D$  — относительно разности для первого члена каждого ряда  $(A_A - I_D)_{\min}$ . Энергия фотонов соответствует максимуму полосы поглощения, величина  $\eta$  соответствует напряженности поля  $\mathcal{E} = 8 \cdot 10^5$  В/см, а величина  $\eta_0$  при радиусах термализации  $r_t < 3$  нм, имеющих место для большинства рядов комплексов, а также величины  $\delta$  и  $\mu_e$  от поля  $\mathcal{E}$  не зависят [3,11,12]. Из рис. 7 и табл. 2,3 видно, что для каждого ряда величина  $\eta$  и параметры фотопроцессов  $\delta, \mu_e, \eta_0$  однозначно зависят от параметра энергетической структуры  $A_A - I_D$  молекул комплекса. Увеличение  $A_A - I_D$  в диапазоне  $\sim 1$  эВ приводит к возрастанию  $\eta$  до 3 порядков величины.

Рассмотрим структурные закономерности изменения  $\eta$  по мере возрастания  $r_0$  в комплексе (рис. 7 и табл. 3). Наименьшие значения  $r_0$  (по оценкам [9,12]) соответствуют диспергированным в матрице кристаллам фталоцианинов и комплексам порфиринов с хинонами (кривые 1,2). Величина  $\eta$  повышается с ростом  $(A_A - I_D) - (A_A - I_D)_{\min}$  независимо от того, достигается ли увеличение этого параметра за счет уменьшения потенциала ионизации  $I_D$  в ряду донорных фрагментов при неизменном акцепторе (символы  $a$  на рис. 7) или увеличения сродства к электрону  $A_A$  акцептора при постоянном доноре, т.е.  $I_D = \text{const}$  (символы  $b$  на рис. 7) [9,117–119].

### 1. Полимерные КПЗ

1а. Д-А комплексы карбазолилсодержащих полимеров и их ароматических аналогов с производными флуорена.

Зависимости  $\eta$  и  $\eta_{\text{inj}}$  от энергетического параметра  $A_A - I_D$  для комплексов карбазолилсодержащих полимеров их ароматических аналогов (ряды 2–4) приведены на рис. 7 (кривые 3–5) и в табл. 2 (ряды 2–4). Как и для ряда 2, квантовые выходы  $\eta$  и  $\eta_0$  растут при увеличении параметра  $(A_A - I_D) - (A_A - I_D)_{\min}$ , достигаемом как за счет увеличения  $A_A$  при  $I_D = \text{const}$  (точки  $c$  на рис. 7), так и за счет уменьшения  $I_D$  при  $A_A = \text{const}$  (точки  $d$  на рис. 7).

1б. Комплексы карбазолилсодержащих полимеров с красителями и комплексами красителей.

Зависимости  $\eta$  от параметра  $A_A - I_D$ , варьруемого за счет изменения энергии сродства к электрону лиганда  $A_A^L$  и атома А в молекуле красителя  $A_A^A$ , а также потенциала ионизации ее донорного фрагмента  $I_A^D$ , приведены для комплексов ПВК с красителями [105] и тройными комплексами красителей [107] на рис. 7 кривыми 6 и 7. Данные из работ [118,119] свидетельствуют о том, что  $\eta$  и  $\eta_0$  возрастают с ростом  $A_A$ , достигаемым, согласно (9), за счет увеличения  $A_A^L$  в ряду лигандов, за счет увеличения  $A_A^A$  атома А (при переходе от О к S и Se) молекулы красителя  $R(A)$  или за счет уменьшения  $I_A^D$  донорного фрагмента молекулы красителя  $R(A)$ . Наклон зависимостей увеличивается при переходе от молекул красителей (кривая 5) к более сложным молекулам тройных комплексов красителей (кривая 6).

2. Внутримолекулярные комплексы в полимерной матрице.

Квантовые выходы фотопроцессов во внутримолекулярных комплексах в полимерной матрице изучены для рядов азоксипигментов, периленов, скваренов и азидов (рис. 7, кривые 9, 11, 13 и 14). Величина  $\eta$ , так же как и для рядов 2–6, возрастает с увеличением параметра  $(A_A - I_D) - (A_A - I_D)_{\min}$  независимо от того, достигается ли увеличение этого параметра за счет увеличения  $A_A$  (при неизменном донорном фрагменте с  $I_D = \text{const}$ ) или за счет уменьшения  $I_D$  (при неизменном акцепторе с  $A_A = \text{const}$ ).

3. Комплексы ароматических полимеров с внутримолекулярными комплексами с переносом заряда (ВКПЗ).

Закономерности квантовых выходов в комплексах, образованных ароматическими полимерами с ВКПЗ, рассмотрены на примере комплексов карбазолилсодержащих полимеров (ПВК и полиэпоксипропилкарбазола (ПЭПК)) с гетерилтрицианобутадиенами [97], трицианвиниларилами [112] или производными флуорена, представляющими собой ВКПЗ ( $R$  — пиперидин) [102].

Для молекулярных комплексов, в которых один из компонентов представляет собой внутримолекулярный комплекс, поглощающий квант света, структурные закономерности квантовых выходов изучены в зависимости от параметра  $(A_A - I_A^D) - I_D$  в случае, если ВКПЗ — акцептор, и от параметра  $A_A - (A_D^A - I_D)$  в случае, если в комплексе он выступает в качестве донора. Комплексом первого типа являются комплексы карбазолилсодержащих полимеров (ПВК и ПЭПК) с ГЦБ. Для

них зависимости  $\eta$  и  $\eta_0$  от разности  $(A_A - I_D^D) - I_D$  при изменении  $I_D^A$  гетероцикла и постоянных  $A_A$  и  $I_D$  (рис. 7, кривая 15) свидетельствуют об их возрастании с увеличением энергетического параметра, достигаемым за счет уменьшения  $I_D^A$ . Однако зависимости имеют меньший наклон, чем для остальных рядов (кривые 1–14). Повышение  $\eta$  и  $\eta_0$  происходит до тех пор, пока потенциал ионизации донорного фрагмента молекулы акцептора  $I_D^D$  не уменьшится до потенциала ионизации молекулы донора  $I_D$  [97]. В случае комплексов, образованных молекулами доноров, являющимися ВКПЗ, например азидов с акцепторами — фуллеренами (ряд 16), зависимость  $\eta$  от  $A_A$  изменяется на обратную той, которая наблюдалась для молекул азидов, диспергированных в нейтральной матрице (ряд 14). Поскольку

$$\eta(A_A, A_D^A, I_D) \propto \exp(A_A - A_D^A - I_D),$$

$\eta$  будет уменьшаться с ростом энергии сродства к электрону  $A_D^A$  до тех пор, пока сродство к электрону акцепторного фрагмента молекулы донора  $A_D^A$  не возрастет до величины  $A_A$  для молекул акцептора.

**4. Полимерные внутримолекулярные комплексы — полиимиды, сенсibilизированные красителями и фуллеренами.**

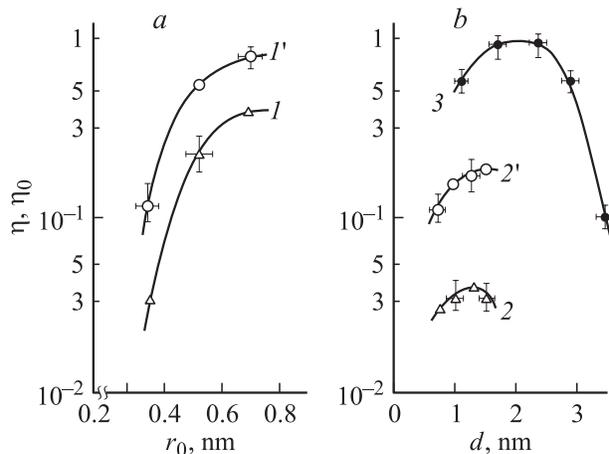
Для ПИ, сенсibilизированных акцепторами (рис. 7, кривая 12),  $\eta$  увеличивается с ростом энергии сродства к электрону  $A_G$  (обозначена индексом  $G$ , чтобы не путать с  $A_A$  — сродством к электрону акцепторного фрагмента ПИ) молекулы акцептора с наклоном  $d\eta/d(A_G - I_D)$ , в 7.5 раз меньшим, чем для ПИ (кривая 10), т.е. наблюдается такой же вид зависимости, как и для ряда карбазолилсодержащих полимеров с ГЦБ, в которой оба компонента представляют собой ВКПЗ (кривая 15).

### 3.3.1.2. Закономерности изменения квантового выхода при варьировании параметров пространственной структуры.

**1. Зависимости  $\eta$  от расстояния начального переноса заряда  $r_0$ .**

Для рядов комплексов величина  $r_0$  оценена по структурным формулам молекул с учетом пространственного расположения их фрагментов [12]. Для комплексов карбазолилсодержащих полимеров с ГЦБ она оценена по величине радиуса эксиплекса  $r_{ex}$  ( $r_0 < r_{ex}$ ), образующегося между возбужденной молекулой акцептора (ГЦБ) и карбазолильным фрагментом полимера [18]. Эксиплекс имеет радиус  $r_{ex} = 0.6$  нм [97], равный расстоянию между копланарными плоскостями ароматических фрагментов (гетероциклом  $R_D$  и карбазолильным фрагментом). Для комплексов карбазолилсодержащих полимеров с тройными комплексами красителей  $r_0$  также оценен по величине  $r_{ex}$ , которая определена как расстояние между фрагментами молекулы комплекса красителя и карбазолильным фрагментом полимера, образующими эксиплекс. Радиус эксиплекса для молекул рассматриваемого класса  $r_{ex} = 0.8$  нм и  $r_0 < r_{ex} = 0.8$  нм [11].

Для исследования зависимости  $\eta$  и  $\eta_0$  от  $r_0$  выбрана последовательность комплексов, не соответствующую



**Рис. 8.** Зависимости квантового выхода фотогенерации  $\eta$  (1–3) и образования связанных пар  $\eta_0$  (1'–2') от пространственных параметров структуры молекул Д-А комплексов: *a* — расстояния начального переноса электрона  $r_0$  и *b* — от расстояния  $d_0$  между фрагментами, по которым происходит миграция связанного носителя заряда. Для гомологических рядов молекул: 1 — комплексы ПВК с молекулами акцепторов, имеющих близкие  $A_A$ ; 2, 2' — полимерные комплексы ТНФ; 3 — комплексы порфиринов с хинонами [9], имеющих различное число групп  $-CH_2-$  [3].

щая введеному принятому определению гомологического ряда. В нее входят комплексы на основе ПВК ( $I_D = \text{const}$ ) с акцепторами с одинаковыми значениями  $A_A$ , выбранными из рядов флуоренов, ГЦБ и красителей. Как видно из рис. 8, *a* (кривые 1 и 1'), значения  $\eta$  и  $\eta_0$  возрастают с ростом  $r_0$ , что свидетельствует об определяющем влиянии  $r_0$  на  $\eta$  и  $\eta_0$ .

**2. Зависимости  $\eta$  от расстояния между ароматическими фрагментами полимерной молекулы донора.**

Зависимости  $\eta$  и  $\eta_0$  от расстояния  $d$  между ароматическими фрагментами полимерной молекулы донора, по которым происходит миграция, определены для комплексов, образованных ТНФ и ТНДЦМФ с поли-9-замещенными карбазолами (доноры ряда 5) с варьруемым  $d$ , и приведены на рис. 8, *b*. Из него видно, что  $\eta$  и  $\eta_0$  возрастают с ростом  $d$ , а затем, после некоторого значения  $d = d_0$  величина  $\eta_0$  сохраняется постоянной (кривая 2'), а  $\eta$  начинает уменьшаться с увеличением  $d$  (кривая 2). Аналогичная зависимость наблюдается и для комплексов порфиринов с хинонами [9], для которых  $\eta$  также возрастает с ростом  $d$  до некоторого значения, а потом после  $d > d_0$  начинает резко снижаться (кривая 3).

Таким образом, для изученных гомологических рядов комплексов зависимости  $\eta$  и  $\eta_0$  от параметра

$$X = (A_A - I_D) - (A_A - I_D)_{\min}$$

линейны в координатах

$$\ln \eta = f(\exp X)$$

(рис. 7), причем известно, что наклон зависимостей

$$\ln \eta_0 = f(\exp X)$$

в 2 раза меньше [11,12] (на рис. 7 не показано). Зависимости описываются функциями вида [12]

$$\eta(A_A - I_D) = \exp\{-k^{(j)}[1 - \exp(X/kT)]\}, \quad (12)$$

$$\eta_0(A_A - I_D) = \exp\{-k_0^{(j)}[1 - \exp(X/kT)]\}, \quad (13)$$

где  $k^{(j)}$  и  $k_0^{(j)}$  — углы наклона прямых

$$\ln \eta = f(e^{X/kT}) \text{ и } \ln \eta_0 = f(e^{X/kT});$$

$j$  — номер гомологического ряда;  $\rho$  — константа; причем  $k^{(j)} = nk_0^{(j)}$ , где  $n = 2$ . Значения  $k^{(j)}$  и  $k_0^{(j)}$  коррелируют с величиной  $r_0$ . Из рис. 7 и табл. 3 видно, что наклон максимален для ряда, имеющего наименьшее  $r_0$ , и минимален для ряда с наибольшим  $r_0$ , а зависимость  $k_0^{(j)}$  от  $r_0$  описывается функцией вида [3,12]

$$k_0^{(j)} \left( \frac{r_0}{\rho} \right) \propto \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right). \quad (14)$$

По формуле (14), зная  $r_0$  хотя бы для одного ряда, можно определить  $r_0$  для любого из изученных рядов комплексов. Рассчитанные по формуле (14) величины  $r_0''$  (погрешность расчета 10%) сопоставлены в табл. 3 со значениями  $r_0'$ , оцененными по структурным формулам молекул с учетом пространственного расположения копланарных фрагментов, но без учета углов между ними (погрешность оценки 50%). Из табл. 3 видно, что рассчитанные значения  $r_0''$  попадают в диапазон значений  $r_0'$ , оцененных по структурным формулам, однако погрешность их определения снижена (с 50 до 10%). Для полимерного ряда ПИ величина  $r_0$ , оцененная по формуле (14), составляет  $r_0 = 0.45-0.52$  нм, т.е. является промежуточной между  $r_0$  для Д-А комплексов ПВК с производными флуорена (слабыми Д-А комплексами) и ПВК с ВКПЗ.

Установленные структурные закономерности изменения квантовых выходов описываются найденной в работах [11,12] (на основе миграционной модели фотогенерации [3]) зависимостью  $\eta$  от параметров структуры молекул комплекса  $A_A-I_D$ ,  $r_0$  и  $d$ , которая имеет вид

$$\ln[\eta(A_A - I_D, r_0, d)] = A - 2B_0 \times \exp\left[-\frac{\sum f(r)}{\rho d} (1 - e^{X/kT})\right], \quad (15)$$

где  $r = r_0 + nd$ ,  $n$  — число переносов по донорным молекулам, необходимое для достижения радиуса термализации  $r_t$ .

Выражение (15) при  $\eta > 0.4$  переходит в выражение

$$\eta(A_A, I_D, r_0, d) \approx \left[1 - \exp\left(-\frac{r_0 + nd}{\rho_0}\right)\right] \exp\left(-\frac{A_A - I_D - C}{kT}\right), \quad (16)$$

где  $C$ ,  $n$ ,  $\rho_0$  — константы, полученные в работе [3].

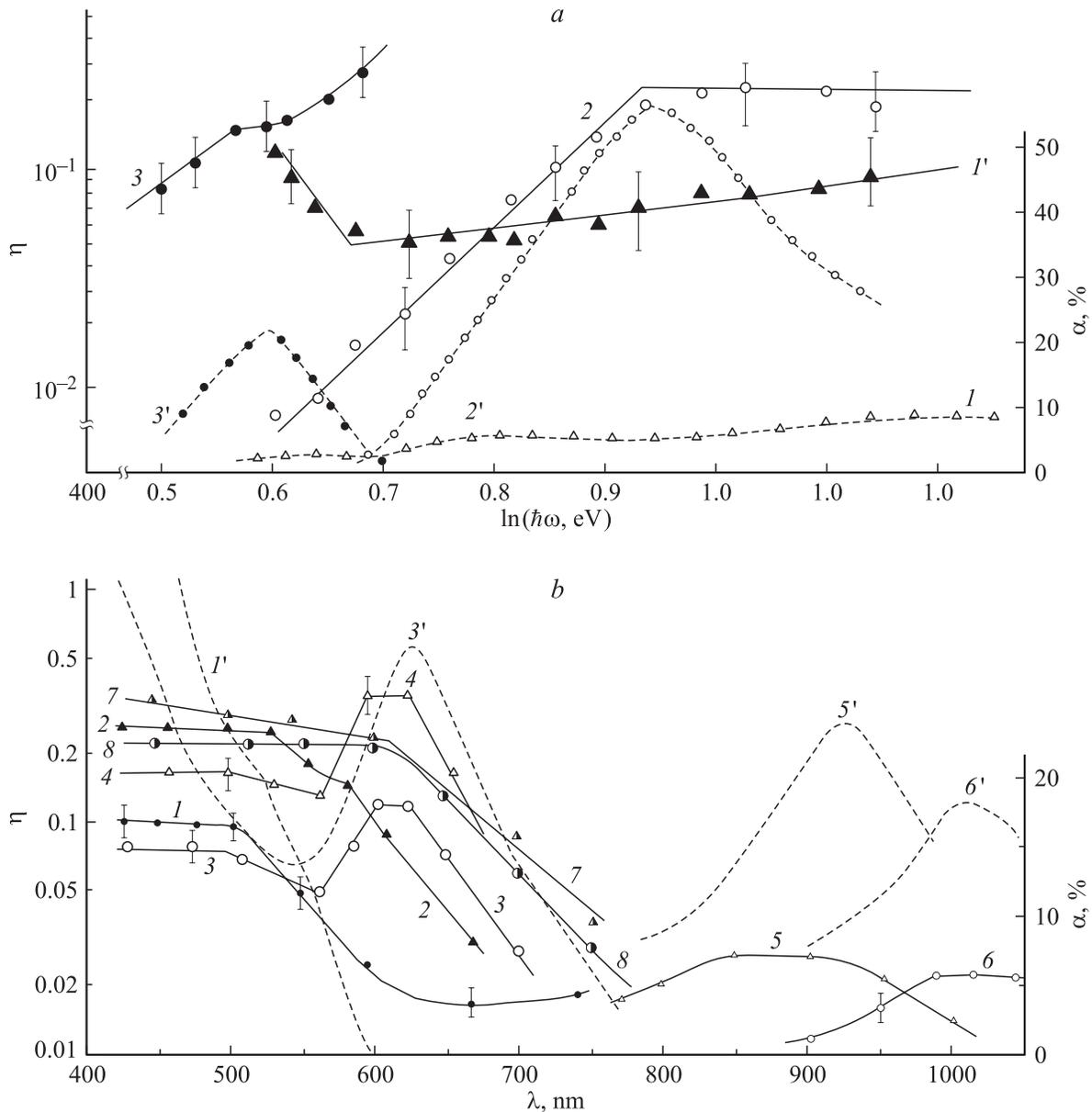
Рассмотрим физический смысл параметра  $A_A-I_D$  и природу зависимости от него квантовых выходов. Величина  $A_A-I_D$  представляет собой энергию, которую необходимо затратить для отрыва электрона от изолированной молекулы донора с переносом его в бесконечность и от последующего переноса из бесконечности на изолированную молекулу акцептора. Реально фотоперенос заряда осуществляется непосредственно между взаимодействующими молекулами донора и акцептора, и энергия переноса понижена за счет кулоновского и обменного (резонансного) взаимодействия между молекулами донора и акцептора, а также поляризации ими молекул окружающей среды [3,17] на величину  $\Delta = E_C + E_{\text{res}} + 2P$ , где  $E_C$  и  $E_{\text{res}}$  — энергии соответственно кулоновского и обменного (резонансного) [1] взаимодействий,  $P$  — энергия поляризации. Эта энергия постоянна в рядах. Действительно, кулоновское взаимодействие, определяемое распределением электронной плотности и размерами молекул, в рядах молекул, близких по структуре, практически постоянно, энергия поляризации для ароматических органических молекул также постоянна ( $\sim 1.5$  эВ [17,18]). Поэтому величина  $I_D-A_A-\Delta$  в гомологических рядах имеет смысл энергии переноса электрона в молекуле комплекса, а  $\Delta$  — энергии Д-А взаимодействия  $W_{DA}$  в ней, которые определяются по энергетическим параметрам изолированных молекул донора и акцептора.

**3.3.2. Спектральные закономерности изменения  $\eta$  в различных структурах молекулярных комплексов.** Вид спектров квантового выхода  $\eta(\hbar\omega)$  зависит от типа сенсibilизации (рис. 9). При структурно-химической сенсibilизации экспериментально установлено, что спектр  $\eta(\hbar\omega)$  зависит от структуры комплекса [3] и в общем случае не коррелирует со спектром поглощения. Может быть выделено несколько характерных участков зависимостей  $\eta$  от  $\hbar\omega$  (рис. 9, а):

- 1)  $\eta$  снижается с уменьшением  $\hbar\omega$ ,
- 2)  $\eta$  возрастает с уменьшением  $\hbar\omega$  (при малых  $\hbar\omega$  меньше некоторой величины  $\hbar\omega_0(A_A)$ , кривая 1),
- 3)  $\eta$  не зависит от  $\hbar\omega$  в полосе поглощения молекулы акцептора (кривая 2).

Экспериментально установленные спектральные закономерности изменения  $\eta$  в различных структурах молекулярных комплексов [7], так же как и структурные, могут быть объяснены на основе предложенного миграционного механизма фотогенерации [3]. Он объясняет вид и природу спектральных зависимостей  $\eta$  как при структурно-химической, так и при спектральной сенсibilизации, в частности ароматических полимеров с малыми  $I_D$ , используемых для создания регистрирующих сред.

**3.3.2.1. Структурно-химическая сенсibilизация полимеров акцепторами.** Согласно модели, спектр  $\eta(\hbar\omega)$  для различных структур (типов Д-А взаимодействия) может быть найден, исходя из знания спектров  $r_t(\hbar\omega)$  и  $\eta_0(\hbar\omega)$ . Показано, что вид спектра  $r_t(\hbar\omega)$  определяется



**Рис. 9.** Спектры квантового выхода  $\eta$  (сплошные линии) и поглощения  $\alpha$  (штриховые линии) ПВК (а), sensibilizированного: 1, 1' — производным флуорена (ТНДЦМ); 2, 2' — ГЦБ; 3, 3' — тройным комплексом красителя, а также ТФА-содержащего ПИ (b), sensibilizированного: 3, 4 — малахитовым зеленым; 5, 5' и 6, 6' — ИК красителями с максимумами поглощения при 830 и 950 нм соответственно, 7 — ТНДЦМФ, 8 — фуллереном. Кривые 1 и 2 на рис. b относятся к несensibilizированному ПИ, содержащему одну (1) и две (2) группы ТФА [89,90]. Концентрации sensibilizирователей: ТНДЦМФ — 3 мол%, красителей — 1%, фуллерена — менее 0.7%.

скоростью релаксации энергии фотовозбуждения  $\Delta E/dt$  и имеет вид

$$r_t(\hbar\omega) \propto \ln^m(\hbar\omega),$$

где  $m = 0$  при большой скорости колебательной релаксации  $k_V$  по сравнению со скоростью образования пар  $k_{CP}$ ;

$$m = 0.5 \text{ при } k_V < k_{CP} \text{ и } \Delta E/dt \propto r;$$

$$m = 1 \text{ при } k_V < k_{CP}, \Delta E/dt = \text{const.}$$

Вид спектра  $\eta(\hbar\omega)$  зависит от напряженности электрического поля  $\mathcal{E}$  и имеет вид [3]:

$$\eta(\hbar\omega) = \text{const} \text{ при } k_V > k_{CP}, \text{ когда } r_t(\hbar\omega) = \text{const}; \quad (17)$$

$$\eta(\hbar\omega) \propto \exp(-\hbar\omega) \text{ для } \mathcal{E} < 8 \cdot 10^5 \text{ В/см}$$

$$\text{и } \eta(\hbar\omega) \propto \hbar\omega^\beta \text{ для } \mathcal{E} > 8 \cdot 10^5 \text{ В/см при } k_V < k_{CP}.$$

Полученные зависимости совпадают с найденными экспериментально (рис. 9), кроме спектральной области,

соответствующей малым  $\hbar\omega$ , когда при  $\hbar\omega$ , меньших некоторого  $\hbar\omega_0$ , наблюдается не характерное для онзагеровской фотогенерации возрастание  $\eta$  с уменьшением  $\hbar\omega$  (рис. 9, *a*, кривая 1). Показано, что такой вид спектра обусловлен миграцией связанного носителя без потери энергии на электронно-фононное взаимодействие [3]. Такой характер миграции возможен, когда энергия носителя сравнима с энергией фононов  $\hbar\nu(A_A)$ , зависящей от параметров энергетической структуры молекул, и тогда [3]

$$\eta(\hbar\omega) \propto \frac{1}{1 - C[\hbar\omega - E_{CT}^{(i)}(v=0)]}, \quad (18)$$

где  $C$  — коэффициент.

Обнаруженный антионзагеровский характер спектров вида (18) характерен для структурно-химической сенсibilизации (рис. 9, *a*, кривая 1) карбазолилсодержащих полимеров производными флуорена [3]. При структурно-химической сенсibilизации полимеров типа ПВК акцепторами, образующими комплексы с несколькими полосами переноса заряда, возможна независимость  $r_t$  и  $\eta$  от  $\hbar\omega$  в каждой из полос, однако ступенчатый вид спектральных зависимостей  $\eta(\hbar\omega)$  совпадает в пределах погрешности измерений с описанными выше и сделать заключение о справедливости того или иного характера зависимости не представляется возможным. При усилении акцепторных (или донорных) свойств одного из заместителей  $R_i$  в структурной формуле производных флуорена они из акцепторов, образующих с карбазолилсодержащими полимерами слабые КПЗ, сами становятся ВКПЗ и при поглощении фотона образуют с карбазолильными фрагментами эксиплексы. Это проявляется в изменении характера спектров поглощения и квантового выхода [102]:  $\eta$  не снижается с уменьшением  $\hbar\omega$ , как это характерно для фотогенерации в результате фотовозбуждения Д-А комплекса [3], а становится постоянным в полосе поглощения молекулы акцептора и снижается на длинноволновом крыле спектра, что характерно для эксиплексов.

**3.3.2.2. Сенсibilизация полимеров красителями и ВКПЗ.** Независимость  $\eta$  от  $\hbar\omega$  в полосе поглощения молекулы акцептора (рис. 9, *a*, кривая 2) характерна для эксиплексного механизма фотогенерации, имеющего место при сенсibilизации полимеров внутримолекулярными комплексами (ВКПЗ), в частности содержащими ГЦБ [97], которые образуют в возбужденном состоянии эксиплекс с карбазолильным фрагментом полимера. Эксиплекс имеет радиус  $r_{ex} = 0.6$  нм [97], равный расстоянию между компланарными плоскостями ароматических фрагментов (гетероциклом  $R_D$  и карбазолильным фрагментом). Наличие в возбужденном состоянии градиента сродства к электрону [3] между этими ароматическими фрагментами

$$\frac{\partial A_A}{\partial r} \propto \frac{I_A^D - I_D}{r_{ex}}$$

из-за различия  $I_A^D$  и  $I_D$  способствует разделению кулоновски связанных носителей заряда.

**3.3.2.3. Полиимиды и их металлоорганические комплексы.** При спектральной сенсibilизации полиимидов (ПИ) спектр светочувствительности  $S(\hbar\omega)$  повторяет спектр поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  и величина  $\eta$  достигает наибольшего значения в максимуме поглощения. Рассмотрим спектры на примере спектральной сенсibilизации красителями наиболее светочувствительного полимера — ТФА-содержащего ПИ (рис. 9, *b*) [88–91]. Для ПИ, содержащих одну группу ТФА, при сенсibilизации ксантеновыми (родамином 6G) и трифенилметановыми красителями, наиболее эффективным из которых оказался малахитовый зеленый (МЗ) (рис. 9, *b*, кривые 3, 4) величина  $\eta$  в области сенсibilизации красителями примерно равна  $\eta$  в области собственной чувствительности:  $\eta = 0.08–0.15$  [90]. Эффекты снижения  $\eta$  вне полосы поглощения (при энергиях фотонов  $\hbar\omega$ , больших и меньших по сравнению с энергией, соответствующей максимуму поглощения при  $\hbar\omega_0(\lambda_{max})$ ), а также снижение радиуса  $r_t$  при  $\hbar\omega > \hbar\omega_0$  описываются выражениями, найденными в работе [3]. Для ПИ с одной группой ТФА определенные при сенсibilизации различными красителями величины  $\eta$ ,  $\eta_0$  и  $r_t$  равны

$$\eta = 0.10 \pm 0.03, \quad \eta_0 = 0.26 \pm 0.08 \text{ и } r_t = (3.2 \pm 0.3) \text{ нм}$$

— при сенсibilизации родамином 6G (максимумом  $\eta(\lambda)$ , как и максимум  $\alpha(\lambda)$ , находится при  $\lambda_{max} = 530$  нм), вид спектра аналогичен приведенному на рис. 9, *b* кривыми 3 и 4;

$$\eta = 0.12 \pm 0.04, \quad \eta_0 = 0.36 \pm 0.12 \text{ и } r_t = (2.8 \pm 0.3) \text{ нм}$$

— при сенсibilизации МЗ ( $\lambda_{max} = 650$  нм);

$$\eta = 0.08 \pm 0.03, \quad \eta_0 = 0.3 \pm 0.1 \text{ и } r_t = (3.0 \pm 0.3) \text{ нм}$$

— при сенсibilизации красителем на основе соли пирилия ( $\lambda_{max} = 630$  нм). Для ПИ с двумя группами ТФА значения  $\eta$  и  $\eta_0$  возрастают по сравнению с ПИ, содержащим одну группу ТФА, в 2–3 раза (рис. 9, *b*, кривая 2 относительно 1), а  $r_t$  — до 1.5 раз [90,91].

Введение красителя для видимой области спектра, изменяющего область поглощения и спектральной чувствительности ПИ, в частности МЗ (рис. 9, *b*, кривые 3 и 4 относительно 1 и 2), независимо от его концентрации  $c_{dye}$ , не изменяет величину  $\eta_0$ , а приводит к возрастанию  $r_t$  на 0.5–1.0 нм и, следовательно, увеличению  $\eta$  на ~20% (кривые 3 и 4) по сравнению с соответствующим несенсibilизированным ПИ (кривые 1, 2) [90].

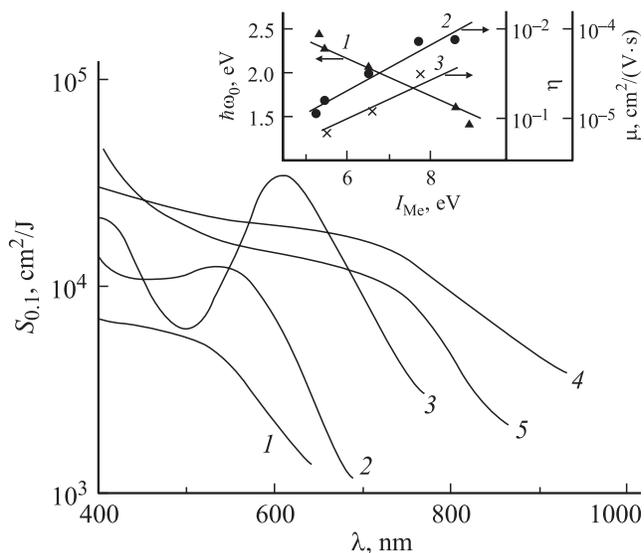
Анализ влияния структуры красителя на величины светочувствительности  $S$  и квантового выхода  $\eta$  [90] показал, что максимальные значения  $S$  и  $\eta$  при сенсibilизации ТФА-содержащего ПИ достигаются для красителей трифенилметанового класса, близких по своей пространственной структуре молекуле ТФА. Приведенные для сравнения данные для карбазолилсодержащих полимеров показывают, что для них наиболее эффективным является также близкий по структуре карбазолу ксантеновый краситель — родамин 6G.

ТФА-содержащие ПИ эффективно сенсбилизируются и в ИК области спектра. В качестве ИК сенсбилизаторов использовали тройные комплексы красителей, эффективно сенсбилизирующие карбазолилсодержащие полимеры, в частности ПВК [107], и этилентриалатные комплексы переходных металлов [106] впервые используемые в качестве сенсбилизаторов ароматических полимеров. При сенсбилизации ароматических полимеров, в частности ТФА-содержащих ПИ, этилентриалатными комплексами переходных металлов [106] полосы максимумов поглощения и светочувствительности смещаются в длинноволновую область при замене Ni на Pt или Pd, а также при переходе к одному или нескольким заместителям  $R$  в области цепи с более сильными донорными свойствами. Для  $R = -C_6H_5$  и  $-C_6H_4N(CH_3)_2$  по сравнению с  $R = -H$  и  $-CH_3$  максимумы сдвигаются с 1.51 и 1.44 эВ до 1.26 и 1.03 эВ (энергии максимумов соответствующих полос поглощения самих красителей 1.59, 1.48, 1.3 и 1.17 эВ).

Результаты по ИК сенсбилизации ТФА-содержащих ПИ приведены на рис. 9, *b* (кривые 5, 6). Для всех красителей в спектрах с  $\lambda_{max} = 780, 830, 950$  и  $1060$  нм — и для ПИ, и для ПВК, и ПЭПК — наблюдается смещение на 0.10–0.15 эВ в длинноволновую область относительно максимума поглощения самого красителя. Величина  $S_{0,1}$  для красителей в области ИК сенсбилизации составляет  $\sim 10^3$  см<sup>2</sup>/Дж,  $\eta \approx 0.01$  [106] и вид спектра соответствует описанному в работе [3]. Для ПИ с одной группой ТФА при сенсбилизации красителями с  $\lambda_{max} = 830$  и  $950$  нм параметры фотогенерации равны:  $\eta = 0.02$ ,  $\eta_0 = 0.05$ ,  $r_t = 2.0$  нм и  $\eta = 0.01$ ,  $\eta = 0.02$  и  $r_t = 1.8$  нм соответственно [91]. Величина  $S_{0,1}$  на длине волны  $\lambda = 1060$  нм составляет  $\sim 5 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/Дж, что на порядок величины превышает  $S$  при сенсбилизации наиболее эффективным сенсбилизатором флуоренового ряда [101]. При сенсбилизации красителями ПИ с двумя ТФА- группами в ИК области спектра (рис. 9, *b*, кривые 5, 6) значения  $\eta$  и  $\eta_0$  снижаются до 0.001–0.003 при неизменном  $r_t$ .

Эффективность ИК сенсбилизации (в области 780–1200 нм), определенная как отношение светочувствительностей в максимуме поглощения красителя и в области собственной чувствительности, составляет 1–3 по отношению к длинноволновой полосе 650–840 нм и 0.05–0.1 по отношению к коротковолновой области.

Для металлорганических комплексов бихинолил (БХ)-содержащих ПИ [114–116] величина светочувствительности  $S_{0,1}$  составляет  $3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/Дж (в области спектра 400–750 нм для комплекса  $Cu^{+2}$ -БХ и в более длинноволновой — для комплекса  $Cd^{+2}$ -БХ) (рис. 10), причем она резко снижается на 2 порядка величины при термической циклизации полимера (его нагреве до 250°C). Энергии максимумов полос поглощения  $\hbar\omega_0$ , связанного с переносом заряда в комплексе, а также квантовый выход  $\eta$  зависят от потенциала ионизации атома металла  $I_{Me}$ : значение  $\hbar\omega_0$  уменьшается с ростом  $I_{Me}$ , величина  $\eta$ , наоборот, увеличивается с 0.004 до 0.07



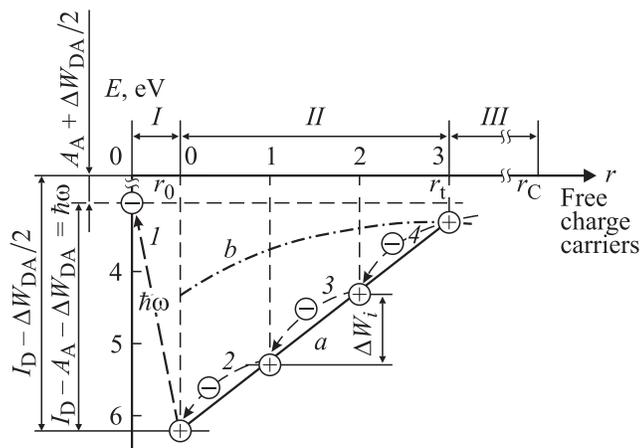
**Рис. 10.** Спектры светочувствительности ароматических ПИ, содержащих в боковой цепи металлорганические комплексы различных металлов: 1 —  $Tb^{+3}$ , 2 —  $Ru^{+3}$ , 3 —  $Cu^{+2}$ , 4 —  $Cd^{+2}$ , 5 —  $Pt^{+2}$  [114–116] с биридилловыми (1, 2) и бихинолиловыми (3–5) ароматическими фрагментами. На вставке — энергии максимума полосы поглощения комплекса  $\hbar\omega_0$  (1), квантового выхода  $\eta$  (2) и подвижности  $\mu$  (3) в зависимости от потенциала ионизации металла  $I_{Me}$ .

при увеличении  $I_{Me}$  в ряду Tb, Ru, Cu, Cd, Pt (см. вставку на рис. 10, кривые 1 и 2). Такой вид зависимости  $\eta$  от  $I_{Me}$  и корреляция с ней изменения подвижности носителей заряда с величиной  $I_{Me}$  (кривая 3), а также сильная зависимость  $\eta$  от структуры мономерного звена ПИ (изменяемой, в частности, при циклизации полимера) свидетельствуют о сложном взаимодействии атома металла с БХ-фрагментом и о том, что светочувствительность, по-видимому, обусловлена не только переносом заряда в комплексе, но и существенным влиянием на него других функциональных групп ПИ.

Экспериментально установленные структурные и спектральные закономерности фотоэффекта в молекулярных Д-А комплексах могут быть описаны в рамках предложенной ранее модели миграционного механизма онзагеровской фотогенерации [3], учитывающей рассмотренные выше особенности молекулярных сред, содержащих КПЗ.

### 3.4. Миграционный механизм онзагеровской фотогенерации носителей заряда в молекулярных комплексах

Согласно модели миграционного механизма [3], фотогенерация носителей заряда, как и в молекулярных кристаллах [17], происходит в две стадии I–II и III (рис. 11). На первой стадии I–II (структурочувствительной) в результате поглощения фотона (рис. 11, переход 1, стадия I) происходит перенос электрона внутри молекулы комплекса на расстояние  $r_{DA} \approx r_0$  с последующим



**Рис. 11.** Схема миграционного механизма онзагеровской фотогенерации носителей заряда в молекулярных комплексах с переносом заряда. Стадии фотогенерации: I — перенос заряда в Д-А комплексе, II — термализация, III — термополевая диссоциация. Цифры на оси  $r$  соответствуют числу ароматических фрагментов  $n = (r - r_0)/d$ , по которым происходит миграция.

переносом в результате эстафетной миграции дырки по ароматическим фрагментам полимера на расстояние  $r_t$  (переход 2), на котором образуются термализованные, кулоновски связанные электронно-дырочные пары (стадия II). Дальнейшее разделение образовавшихся пар во внешнем электрическом поле (переход 3) происходит согласно модели термополевой диссоциации (стадия III) Онзагера [46]. Пары образованы электронами, локализованными на молекуле акцептора, и дырками, локализованными на молекулах донора. Величины этих расстояний  $r_0 = 0.3\text{--}0.5$  нм и  $r_t = 2.5\text{--}3.5$  нм [1,3,18].

Перенос на  $r_0$  осуществляется под действием энергии поглощенного фотона, приводящей к возникновению градиента сродства к электрону  $\partial A_A/\partial r$  вдоль пути, по которому переносится связанный носитель [3], причем величина этого градиента определяется энергией Д-А взаимодействия  $W_{DA}$  (рис. 11). Поскольку  $r_t$  значительно превышает (для большинства молекул) размер молекулярных комплексов (0.2–0.5 нм [3,18]), возможность переноса определяется величиной  $d$ . Для полимерных молекул доноров (или акцепторов), например карбазолилсодержащих полимеров с производными флуорена, возможность переноса обусловлена наличием ароматических (в данном случае, карбазолильных) фрагментов, расположенных на расстоянии  $d$  друг от друга. Для мономерных комплексов, например порфиринов с хинонами, увеличение числа фрагментов  $-\text{CH}_2-$  удлиняет цепь, по которой переносится носитель. В случае мономерных компонентов молекулярных комплексов (скваренов, азопигментов и др.) для переноса на расстояние  $r_t$  необходимо наличие транспортных молекул. Поскольку на расстояниях  $r_t < 3.5$  нм электрическое поле практически не влияет на разделение связанных носителей [3], величина  $\eta_0$  не зависит от поля.

На второй стадии фотогенерации (онзагеровской), подробно рассмотренной выше, расстояние в связанных парах увеличивается от  $r_t$  до кулоновского радиуса  $r_c = 20$  нм [1], при котором носители заряда становятся свободными. Вероятность разделения носителей, особенно на начальной стадии, зависит от параметров структуры молекул комплексов и энергии Д-А взаимодействия.

Энергия Д-А взаимодействия  $W_{DA}$  определяется, согласно [28], из спектров фотоэмиссии и люминесценции по энергии  $i$ -го электронного перехода  $E_{DA}^{(i)}$ , которая равна

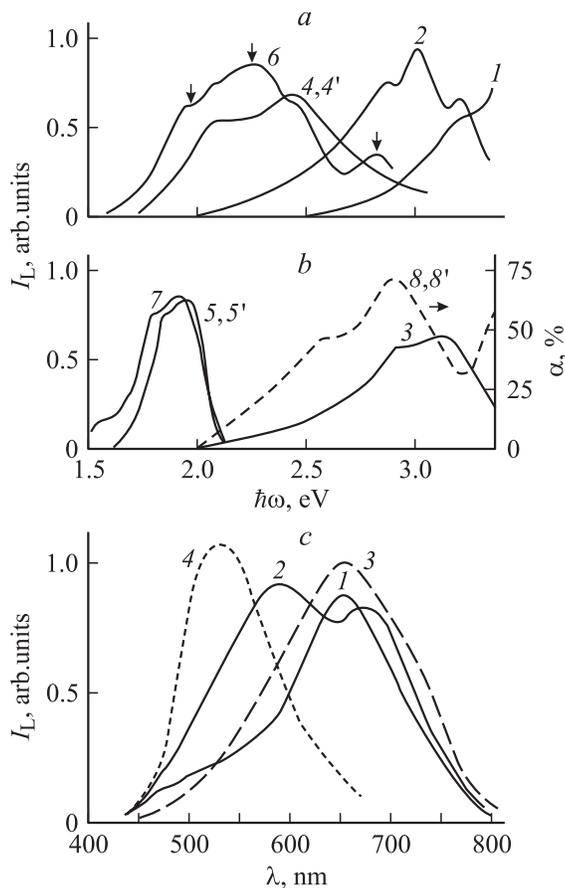
$$E_{DA}^{(i)} = E_E^{(i)} = I_D^{(i)} - A_A - P - \Delta W_{DA}^{(i)},$$

где  $\Delta W_{DA}^{(i)}$  — изменение энергии Д-А взаимодействия при переходе из основного состояния с энергией  $E_0^i$  в возбужденное с энергией  $E_E^{(i)}$ . Поскольку для исследуемых комплексов степень переноса заряда  $\delta \ll \delta_0$  и  $E_0^{(i)} \ll E_E^{(i)}$ , то  $\Delta W_{DA}^{(i)} = W_{DA}^{(i)}$  — энергии Д-А взаимодействия в возбужденном состоянии. Эта энергия равна

$$W_{DA}^{(i)} = I_D^{(i)} - A_A - P - E_{DA}^{(i)},$$

где  $I_D^i$  и  $A_A$  определяются из спектров фотоэмиссии, а  $E_{DA}^{(i)}$  — из спектров люминесценции по максимумам полос, появляющихся в спектрах комплексов и отсутствующих в спектрах их компонент (на рис. 12, *a* указаны стрелками).

Типичный вид спектров люминесценции молекул Д-А комплексов, из которых определены энергии  $E_{DA}^{(i)}$ , приведен на рис. 12. Спектры могут быть разделены на 2 группы в зависимости от характера их изменения при переходе от спектров компонент к спектрам комплексов. Первая группа относится к акцепторам, не содержащим пипиридин, вторая — к его содержащим (1,2,4-трифтор-3-пипиридин- и 1,2,4-трифтор-3-пипиридин-7-нитро-9-дицианометиленфлуорены). Для первой группы (рис. 12, *a*) в спектрах люминесценции молекул в матрице, содержащей молекулы доноров  $I_D = 7.4\text{--}7.6$  эВ, появляются в видимой области спектра новые полосы (кривая *b*) по сравнению со спектрами акцепторных и донорных молекул (кривые 2, 4). Эти полосы отсутствуют в спектрах люминесценции (кривая 4') молекул в матрице, содержащей молекулы ПММА с  $I_D = 10.2$  эВ (кривая 1). Для второй группы акцепторов (рис. 12, *b*) в спектрах люминесценции молекул в матрице, содержащей донорные молекулы с  $I_D = 7.4\text{--}7.6$  эВ, появляется слабая полоса люминесценции в длинноволновой части спектра (кривая 7), отсутствующая в спектрах донорных (кривая 2 на рис. 12, *a*) и акцепторных молекул (кривые 3, 5) и в спектрах люминесценции в матрице, содержащей молекулы с  $I_D = 10.2$  эВ (кривая 5'). Положение максимума возникающей длинноволновой полосы люминесценции зависит от сродства к электрону  $A_A$  молекулы акцептора [102]. Это свидетельствует об образовании эксиплекса, возникающего между молекулой акцептора и карбазолильным фрагментом молекулы донора. Образование эксиплекса подтверждается



**Рис. 12.** Спектры люминесценции Д-А комплексов и эксциплексов ПВК (с производными флуорена) и их компонент (a, b), а также c — ТФА-содержащего полиимида (ПИ). На рис. a, b — спектры при  $T = 77$  К и временном разрешении  $t_p = 10^{-8}$  с для: 1 — ПММА, 2 — ПВК, 3 — ПММА-ТФРipДЦМФ, 4 — ТФДЦМФ, 4' — ПММА-ТФДЦМФ, 5 — ТФРipДЦМФ, 6 — комплекса ПВК-ТНДЦМФ, 7 — эксциплекса ПВК-ТФРipДЦМФ. 8, 8' — спектры поглощения ТФРipДЦМФ и ПВК-ТФРipДЦМФ при  $T = 300$  К [96]. На рис. c (при  $T = 300$  К,  $t_p = 1$  с): 1 — несенсибилизированный ПИ; 2, 3 — сенсибилизированные: 2 — малахитовым зеленым красителем (МЗ), 3 — фуллереном и МЗ; 4 — ПИ, не содержащий группы ТФА.

характером спектров поглощения (кривые 8 и 8') и квантового выхода фотогенерации  $\eta$  [102].

Определенные по максимумам новых полос энергии электронных переходов  $E_{DA}^{(i)}$  соответствуют переносу заряда между карбазолильными донорными фрагментами и молекулой акцептора, а энергия Д-А взаимодействия  $W_{DA}^{(i)}$  при фотовозбуждении молекулярных КПЗ равна 0.6–1.2 эВ и зависит от дипольного момента их молекул в возбужденном состоянии  $\mu_e$ , а также от степени переноса заряда  $\delta$  и  $A_A$  (для молекул донора — от  $A_A - I_D$ ). Зависимость  $W_{DA}^{(i)}$  от  $\mu_e^i$  приведена на рис. 13 (кривая 1).  $W_{DA}^{(i)}$  при малых  $\mu_e$  (1–2 Д) линейно увеличивается с ростом  $\mu_e$ , при больших (2–13 Д) выходит на насыщение. Общий вид зависимости

описывается следующей формулой [102]:

$$W_{DA}^{(i)}(\mu_e) = W_{DA}^{\min} + W_{DA}^{\max} [1 - \exp(-\mu_e/\mu_0)], \quad (19)$$

где  $W_{DA}^{\min} = W_0 = 0.1$  эВ,  $W_{DA}^{\max} = 0.85$  эВ,  $\mu_0 = 0.9$  Д. Выражение (19) может быть представлено в виде ряда по степеням  $\mu_e/\mu_0$ :

$$W_{DA}^{(i)}(\mu_e) = W_{DA}^{\min} + W_{DA}^{\max} [\alpha(\mu_e/\mu_0) - \beta(\mu_e/\mu_0)^2 + \gamma(\mu_e/\mu_0)^3 + \dots], \quad (20)$$

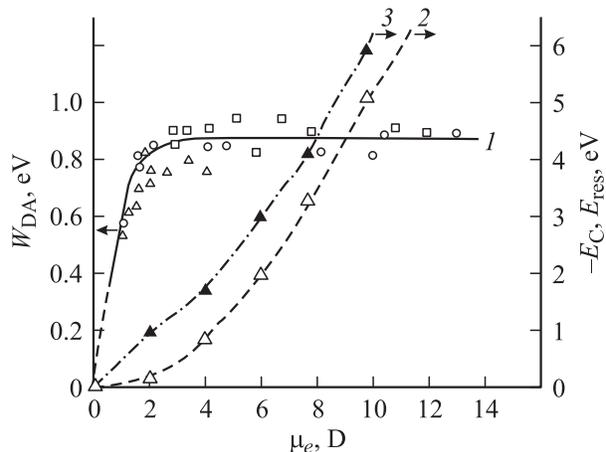
где  $\alpha, \beta, \gamma$  — константы. Поскольку энергия Д-А взаимодействия включает в себя разность энергий кулоновского и резонансного взаимодействий [17], возникающих при переносе заряда, второе слагаемое в формуле (20) соответствует кулоновской энергии  $E_C \propto \mu_e^2$  (рис. 13, кривая 2), а остальные — резонансной  $E_{res}$ . Из рис. 13 видно, что  $E_C$  увеличивается во всем диапазоне изменения  $\mu_e$  и достигает  $\sim 6$  эВ при  $\mu_e = 13$  Д. Зависимость  $E_{res}$ , полученная как  $W_{DA} - E_C$ , также приведена на рис. 13 (кривая 3). Как видно из рис. 13,  $E_{res}(\mu_e)$  линейна до  $\mu_e = 4$  Д, а при больших дипольных моментах наблюдается отклонение от линейной зависимости. Помимо параметров структуры энергия Д-А взаимодействия зависит от энергии фотона  $\hbar\omega$  и может быть представлена при малых значениях ( $A_A - I_D$ ), т.е. малых  $\delta$  и  $\mu_e$ , в виде [102]

$$W_{DA}(A_A, I_D, \hbar\omega) = W_{00} + C_1 \hbar\omega (A_A - I_D) / kT, \quad (21)$$

а при больших ( $A_A - I_D$ ) (больших  $\delta$  и  $\mu_e$ ) сомножители разделяются и зависимость (21) переходит в [102]

$$W_{DA}(A_A, I_D, \hbar\omega) = k_1 (A_A - I_D) + k_2 \hbar\omega, \quad (22)$$

полученную ранее [35]. В (21) и (22)  $C_1, k_1, k_2$  — коэффициенты. Из (21) для ион-радикальных солей (красителей) или из (22) для рассматриваемых в работе слабых



**Рис. 13.** Зависимости энергии Д-А взаимодействия в возбужденном состоянии  $W_{DA}$  (1) и входящих в нее энергий кулоновского  $E_C$  (2) и резонансного  $E_{res}$  (3) взаимодействий от дипольного момента молекулы комплекса в возбужденном состоянии на примере комплекса ПВК с производными флуорена (ряд VII) [102].

КПЗ могут быть получены — на основе миграционного механизма [3] — зависимости квантового выхода  $\eta$  от параметров структуры (выражение (15) и его частные случаи (11)–(13) и (16)), а также вид спектров  $\eta(\hbar\omega)$  в Д-А комплексах (выражение (17)), в том числе и вид  $\eta(\hbar\omega)$  при малых  $\hbar\omega$  (выражение (18)) и при экциплексном механизме фотогенерации, имеющем место при сенсibilизации карбазолилсодержащих полимеров красителями и ВКПЗ.

В полиимидах (ПИ), сенсibilизированных красителями, процесс фотогенерации также происходит через состояние экциплекса, образованного поглотившей свет молекулой красителя и ароматическим фрагментом ПИ. Поглощение света молекулой красителя сопровождается локализацией отрицательного заряда на его анионной части ( $\text{ClO}_4^-$ ) и положительного — на катионной (трифенилметановой производной). Вследствие различия потенциалов ионизации катиона красителя и ТФА он может образовать экциплекс с ТФА-фрагментом (с максимумом люминесценции при  $\lambda > 660$  нм, (рис. 12, *с*, кривая 1), диссоциация которого под действием электрического поля  $\mathcal{E}$  обуславливает фотогенерацию носителей заряда [89]. Действительно, при введении красителя МЗ максимум при 660 нм исчезает и появляются два максимума при 590 и 690 нм (рис. 12, *с*, кривая 2). Образование экциплекса подтверждается увеличением радиуса  $r_t$  при введении красителя (с 2.0 до 3.0–3.5 нм) или увеличении размеров донорного фрагмента (до 2.7–3.0 нм из-за введения второго ТФА-фрагмента в ТФА-содержащем ПИ с  $I_D = 6.7$  эВ). Предложенный механизм фотогенерации подтверждается также данными по измерению подвижности носителей заряда в несенсibilизированном и сенсibilизированном ПИ [129]. Дырочный характер проводимости при подвижности дырок  $\mu_h \approx 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [129] меняется при введении красителя смешанным (подвижности электронов  $\mu_e \approx 10^{-3}$ , дырок  $\mu_h \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [129]), что свидетельствует о том, что доля фрагментов ТФА, по которым осуществляется перенос дырок, образует комплексы с катионом красителя, а оставшиеся анионы  $\text{ClO}_4^-$  обеспечивают перенос электронов. Введение более сильного акцептора электронов — фуллерена — препятствует образованию экциплекса, люминесценция его исчезает (рис. 12, *с*, кривая 3) и носители обеспечивают высокое значение квантового выхода  $\eta$  [3].

При сенсibilизации ПИ фуллеренами установлено [113], что эффективная сенсibilизация ими ароматических донорных молекул обусловлена комплексообразованием между донорной молекулой и акцепторной молекулой фуллерена. Образование комплекса доказано появлением новой полосы в спектрах поглощения (для комплекса фуллерена с ТФА-содержащим ПИ при 1405 нм [113], с ПВК при 760 нм [127]), отсутствующей в спектрах компонент комплекса, и возможностью конформационных превращений в молекуле ТФА из нейтральной тетраэдрической формы в ионизированную плоскую [96], промежуточное состояние между которыми копланарно плоскостям молекулы  $\text{C}_{60}$ , что с учетом

размеров обеих молекул позволяет сделать вывод о возможности переноса заряда между ними. Заключение об эффективности сенсibilизации фуллеренами основано на том, что уже их введение в малых концентрациях (менее 1 молекулы на 1500 мономерных звеньев полимера) в среды, содержащие ароматические молекулы, позволяет повысить светочувствительность среды на 0.5–2.0 порядка величины и расширить область ее спектральной чувствительности в более длинноволновую область на 0.2–0.5 эВ в зависимости от потенциала ионизации ароматической молекулы комплекса и структуры молекулы фуллерена [109]. При переходе от молекулы  $\text{C}_{60}$  к молекуле  $\text{C}_{70}$  эффективность сенсibilизации ими ароматических полимеров возрастает в 2.5 раза, а максимум в спектре  $\eta(\hbar\omega)$  смещается в длинноволновую область на  $\sim 0.15$  эВ [109].

Тот экспериментальный факт, что введение фуллерена приводит к образованию комплексов с  $d = 1.0$ ,  $r_0 = 0.65$  нм,  $\eta_0 = 1.0$  и  $r_t = r_0$ ,  $\eta = 1.0$  [113], позволяет полагать, что носители становятся свободными после переноса на молекулу фуллерена, на поверхности которой заряд делокализован. Одно из объяснений этого состоит в возникновении для такой поверхности заряда изображения, снижающего энергию связи в кулоновски связанной паре. Рассмотренный механизм отличается от механизма сенсibilизации красителем, для которого сенсibilизация обусловлена увеличением числа поглощающих центров при неизменных  $\eta$  и  $\eta_0$ .

Рассмотренные особенности механизма фотогенерации в молекулярных средах, в частности в полимерах, сенсibilизированных акцепторами и красителями, обусловлены характерным только для таких сред процессом разделения фотоносителей, происходящим через состояние кулоновски связанных пар таких носителей заряда [1,7,130]. Эти пары предполагаются не взаимодействующими. При их взаимодействии, возникающем при определенных условиях, наблюдается еще одно, свойственное только для молекулярных сред, явление — концентрационная фотогенерация.

### 3.5. Концентрационная фотогенерация

Концентрационная фотогенерация, проявляющаяся в возрастании  $\eta$  до 10 и более раз по сравнению с его значением при низких плотностях фотовозбуждения [131], когда  $\eta$  не зависит от плотности поглощающих центров [1], наблюдается в условиях, когда радиусы кулоновски связанных пар, образовавшихся при поглощении фотона, становятся сравнимы с расстояниями между ними (т. е. между поглощающими центрами). Эти условия выполняются при высоких плотностях фотовозбуждения и низких температурах.

**3.5.1. Фотогенерация при высоких плотностях фотовозбуждения.** В молекулярных комплексах с переносом заряда (КПЗ), в частности в типичном полимерном комплексе ПВК-ТНФ [1], при коротких временах фотовозбуждения  $t = 10^{-8}$  с имеет место возрастание кван-

тогового выхода  $\eta$  при уменьшении времени возбуждения  $t_{\text{exc}}$ . Наличие данного эффекта было подтверждено в работе [131] и показано, что явление обусловлено повышением плотности фотовозбуждения  $F$  и имеет место для веществ, первичный акт фотовозбуждения в которых состоит в возникновении кулоновски связанной электронно-дырочной пары. В силу их нейтральности вероятность межпарной рекомбинации мала, а диполь-дипольное взаимодействие связанных пар при уменьшении расстояния  $d$  между ними приводит к снижению энергии кулоновского взаимодействия [132] и, соответственно, к возрастанию квантового выхода  $\eta$ , т.е. возникает так называемый эффект концентрационной фотогенерации. При среднем расстоянии  $d$  меньше некоторого расстояния  $r_C$ , на котором носители становятся свободными, увеличение (кулоновского радиуса)  $\eta$  может превышать 300% [1]. Однако эффект имеет место и в случае твердых растворов, когда  $d \gg r_C$ , в частности для ЭФ и ФТП сред [131–133], и отсутствует для тонких пленок неорганических полупроводников, в частности Se и CdSe [1].

Полученные экспериментально зависимости  $\eta$  от  $F$  представлены на рис. 14, *a*. Из него видно, что  $\eta$  при увеличении  $F$  сначала сохраняется неизменным, а по достижении некоторой плотности  $F_{\text{min}}$  для некоторых комплексов увеличивается. Величина  $F_{\text{min}}$  зависит от  $\eta$  при  $F < F_{\text{min}}$ . Таким образом, имеют место соотношения

$$\begin{aligned} \eta(F) &= \text{const} \quad \text{при} \quad F < F_{\text{min}}, \\ \eta(F) &= f(F) \quad \text{при} \quad F > F_{\text{min}}. \end{aligned} \quad (23)$$

При  $\eta(F < F_{\text{min}}) \lesssim 0.03$  (кривые 4, 5) большей величине  $\eta$  при  $F < F_{\text{min}}$  соответствует большая  $F_{\text{min}}$  и меньшая скорость возрастания  $d\eta/dF$ ; при  $\eta(F > F_{\text{min}}) \gtrsim 0.1$  квантовый выход  $\eta$  не зависит от  $F$  до  $3 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (кривые 1–3).

Объяснение установленных зависимостей может быть дано при учете диполь-дипольного взаимодействия связанных пар при фотогенерации (рис. 14, *c*). Если энергия диполь-дипольного взаимодействия

$$W_{\text{d-d}}[d(F, t, r(t))] \propto r^4(t)/d^5(F, t)$$

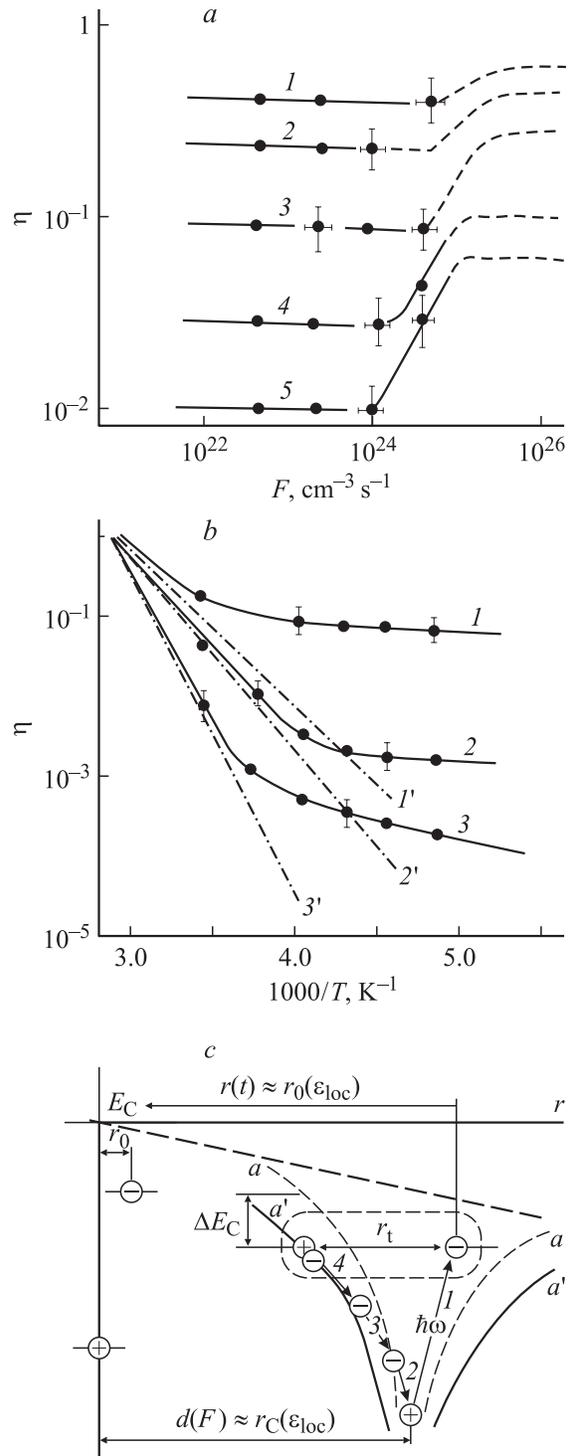
превышает кулоновскую  $W_{\text{d-d}} > E_C[r(t)]$ , то квантовый выход  $\eta$  должен возрастать, и, если это возрастание обусловлено увеличением  $F$ , возникает концентрационная фотогенерация. Условия возникновения концентрационной фотогенерации

$$d_{\text{max}}(F_{\text{min}}, t_0) = r_{\text{max}}(t_0) = r_0(\epsilon_{\text{loc}}), \quad t = t_0 \quad \text{при} \quad r = r_0 \quad (24)$$

подробно рассмотрены в работе [131], в которой выполнены расчеты зависимости  $\eta$  от расстояния между парами  $d$  (т.е. от плотности  $F$ ) и показано, что  $\eta(d) \propto \exp[k(r_t)/d^5]$ , а с учетом (24) получаем вид зависимости

$$\eta(F) \propto \exp[k(r_t)/F]^{5/3}, \quad (25)$$

где  $r_t$  — радиус термализации,  $k$  — коэффициент, зависящий от величины  $r_t$ . Из (25) видно, что возрастание



**Рис. 14.** Зависимости квантового выхода фотогенерации  $\eta(F)$  и  $\eta(T)$  при высоких плотностях фотовозбуждения  $F$  (*a*) и низких температурах  $T$  (*b*) для комплексов ПНК с красителем (1), ГЦБ (2), ТНДЦМФ (3), ТНФ (4) и ДНФ (5).  $I'$ – $3'$  — расчет по модели Онзагера без учета концентрационной фотогенерации. На рис. *c* приведена схема концентрационной фотогенерации с понижением кулоновского барьера ( $a \rightarrow a'$ ) за счет диполь-дипольного взаимодействия; переходы 1–4 — то же, что и на рис. 11.

тание  $F$  должно приводить к возрастанию  $\eta$ , зависящему от  $r_t$ . Однако проверка выполнимости условия (24), необходимого для возникновения концентрационной фотогенерации, показала, что оно не выполнимо (т.е. нет превышения энергии диполь-дипольного взаимодействия над кулоновской) в предположении, что все молекулы КПЗ находятся на одном расстоянии  $d$  друг от друга, т.е. эффект возрастания  $\eta$  с ростом  $F$  при высоких плотностях не может быть объяснен рассмотренным механизмом концентрационной фотогенерации. Для объяснения наблюдаемого эффекта была учтена дисперсия молекул КПЗ по расстояниям  $d$  между ними [131]. Очевидно, что в этом случае условие (24) должно выполняться только для части молекул с малыми  $d$ .

При наличии дисперсии молекул по расстояниям  $d$  между ними, молекулы, имеющие различные радиусы  $r$  и находящиеся на разных  $d$ , имеют различные значения  $\eta_i[d(F), r]$ . Суммарный квантовый выход равен [1]

$$\eta[d(F), r] = \sum_i \eta_i[d(F), r] A_i[d(F), r], \quad (26)$$

где  $A_i[d(F), r]$  — доля возбужденных молекул КПЗ радиуса  $r$ , находящихся на расстоянии  $d$  друг от друга. Расчет зависимости  $\eta$  от  $F$  для данного случая — так называемой дисперсионной концентрационной фотогенерации [131] — выполнен в предположениях, что расстояние между молекулами не одинаково, распределение невозбужденных молекул по  $d$  носит гауссовый характер [48], и выполняются условия (24). Поскольку для данных молекул КПЗ поглощение носит молекулярный характер [1,134], оно обуславливает независимость коэффициента поглощения от вида распределения возбужденных молекул, т.е. оно остается гауссовым, как и исходное распределение невозбужденных молекул. Найденный в таких предположениях вид функции  $A_i[d(F), r]$  [131] был подставлен в выражение (26) и с учетом зависимости кулоновского радиуса  $r_c$  от температуры  $T$  вида [1]

$$r_c(T) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (27)$$

определена зависимость  $\eta$  от  $F$  и  $T$ , обусловленная диполь-дипольным взаимодействием и приводящая к возрастанию  $\eta$  при  $F > F_{\min}$ ,

$$\eta_{d-d}(F, T) = \eta(F < F_{\min}) \exp[B(r_t, c, \sigma) F^{5/3} / kT], \quad (28)$$

где  $B(r_t, c, \sigma)$  — функция величин  $r_t$ , концентрации молекул комплексов  $c$  и их дисперсии  $\sigma$  по расстояниям. Из (28) видно, что возрастание  $\eta$  при концентрационной фотогенерации, обусловленной снижением энергии диполь-дипольного взаимодействия кулоновски связанных пар, должно наблюдаться и при низких температурах, приводя к более медленному снижению  $\eta$  при понижении  $T$  по сравнению с ожидаемым согласно модели Онзагера.

**3.5.2. Фотогенерация при низких температурах.** При низких температурах явление концентрационной фотогенерации [77] проявляется в снижении энергии термоактивации  $W_a$  квантового выхода  $\eta$  при уменьшении температуры ниже пороговой, в результате чего  $\eta$  превышает ожидаемый в 100 и более раз [131]. Экспериментальные температурные зависимости  $\eta(T)$  (рис. 14, б, кривые 1–3) отличаются от ожидаемых (кривые 1'–3') и состоят из трех участков: высокотемпературного участка ( $T > T_1$ ), где  $\eta(T) \propto \exp[-W_{a1}/kT]$  и низкотемпературного участка ( $T < T_2$ ), где  $\eta(T) \propto \exp[-W_{a2}/kT]$  с энергией активации  $W_{a2} < W_{a1}$ .

Для объяснения температурных зависимостей  $\eta$  привлечена модель концентрационной фотогенерации [131], возникающей при выполнении условия (24). При этом энергия диполь-дипольного взаимодействия становится сравнимой с кулоновской и тепловой энергией  $kT$ . Из условия  $kT = W_{d-d}(r, d)$  может быть найдена температура  $T_{d-d}$ , при которой может начинаться концентрационная фотогенерация,

$$T_{d-d} = e^2 r^4 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 d^6 k, \quad (29)$$

а для низкотемпературной области (при  $T < T_2$ ), где сильно влияние диполь-дипольного взаимодействия, имеет место зависимость

$$\eta_{d-d}(T < T_2) = \eta_{\text{theor}}(T > T_1) \exp[B(c, \sigma)/kT], \quad (30)$$

где

$$\eta_{\text{theor}}(T > T_1) = \exp[-W_a/kT]$$

— температурная зависимость теоретически ожидаемого квантового выхода (без учета диполь-дипольного взаимодействия). Видно, что снижение  $W_a$  в 5–10 раз приводит к увеличению  $\eta$  в 100 и более раз.

Эффект низкотемпературной концентрационной фотогенерации имеет те же характерные закономерности, что и эффект при высоких плотностях фотовозбуждения: квантовый выход возрастает относительно теоретически ожидаемого, рассчитанного без учета диполь-дипольного взаимодействия, и эффект проявляется только при наличии дисперсии пар по расстояниям между ними. Некоторое различие между ними обусловлено различными условиями их возникновения. При высоких плотностях  $F$  расстояние между парами  $d(F)$  приближается к радиусам пар  $r$  и при некоторой  $F$  выполняется условие (24). При низких  $T$  радиусы пар возрастают с понижением  $T$ , приближаются к величине  $d$  и условие (24) также выполняется. Условие (24) возникновения концентрационной фотогенерации не выполняется, очевидно, для молекулярных сред с низкой концентрацией КПЗ, в частности для ПИ ( $c \gg 30$  нм) [88]. Для них не наблюдается увеличение  $\eta$  при низких  $T$  [134], характерное для концентрационной фотогенерации [131].

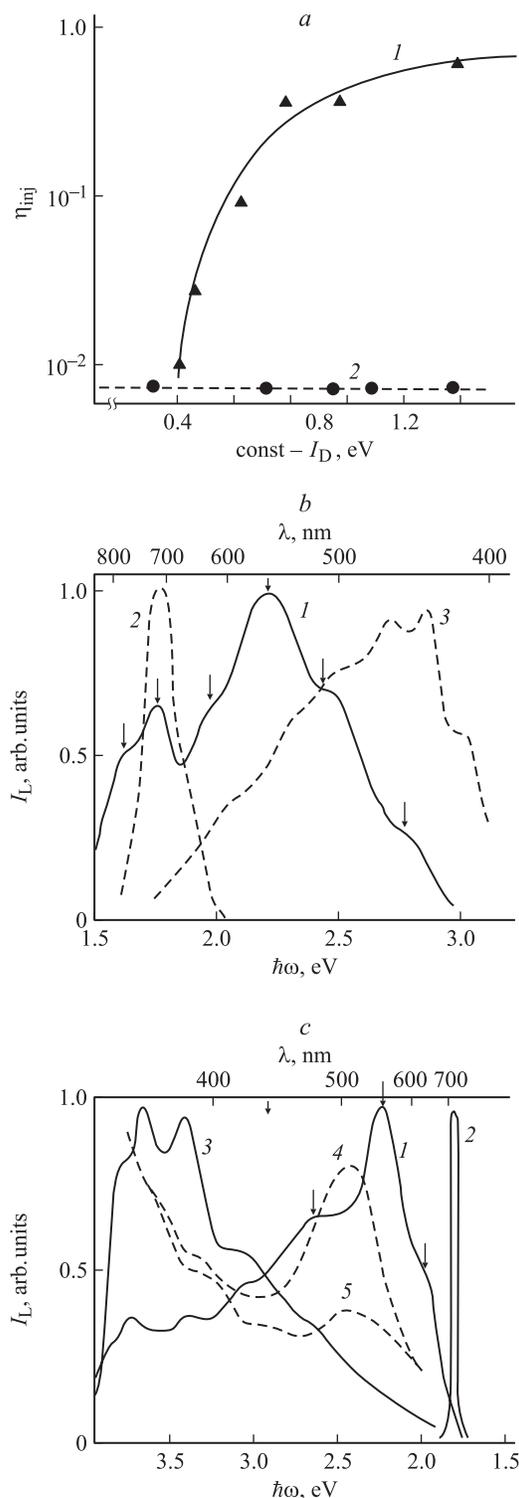
### 3.6. Молекулярные комплексы, формирующиеся на границе раздела фаз гетероструктуры (фотогенерационный слой)–(транспортный слой) и обуславливающие эффективную инжекцию $\eta_{inj}$

Ранее было показано [135], что для гетероструктур с варьируемыми либо донорными молекулами транспортного слоя, либо акцепторными молекулами фотогенерационного слоя высокие значения эффективности инжекции  $\eta_{inj}$  через границу раздела гетероструктуры (высокая прозрачность барьера, преодолеваемого инжектируемыми из фотогенерационного слоя носителями заряда) обусловлены формированием комплексов на границе раздела при ее освещении из области чувствительности фотогенерационного инжекционного слоя. Эти комплексы образованы ароматическими азотсодержащими донорными молекулами транспортного слоя и акцепторными соединениями, содержащими элементы с незаполненной  $p$ -оболочкой, находящиеся в фотогенерационном слое (Se, SeTe, CdSe). Была доказана определяющая роль атома азота при комплексообразовании. Доказательство основано, во-первых, на исследованиях, при которых вводились молекулы, блокирующие активность азота (при этом  $\eta_{inj}$ , равная до введения таких молекул  $\sim 0.6$ , понижалась до  $\ll 10^{-2}$ ), а затем вводились молекулы, восстанавливающие ее (при их введении  $\eta_{inj}$  восстанавливалась до прежнего значения); во-вторых, на сопоставлении эффективности инжекции  $\eta_{inj}$  для донорных молекул одинаковой пространственной структуры, но содержащих или не содержащих атом азота (рис. 15, *a*). Для азотсодержащих она может достигать 1.0, для не содержащих азот  $\eta_{inj} \ll 10^{-2}$  (рис. 15, *a*, кривая 2). Для азотсодержащих ароматических молекул (рис. 15, *a*, кривая 1)

$$\eta_{inj} \propto \exp\{1 - \exp[C - (I_D - A_A)]\}, \quad (31)$$

где  $C$  — константа [135]. При  $\eta_{inj} < 0.4$  выражение (31) переходит в полученное ранее [1], согласно которому эффективность инжекции линейно возрастает с ростом  $A_A - I_D$  (рис. 7, кривая 18). Отсюда видно, что для увеличения  $\eta_{inj}$  необходимо увеличивать  $A_A$  (например, вводить в слой Se молекулы Te, так как величина  $A_A$  для Te на  $\sim 0.2$  эВ больше, чем для Se) или использовать в качестве донорных молекул соединения с  $I_D < 7.0$  эВ [135].

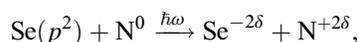
Образование комплексов в гетероструктурах (они содержат две фазы: нижняя из  $p$ -элемента — аморфного Se, верхняя — из ароматических молекул в нейтральной матрице) с высокой прозрачностью барьера на границе подтверждено не зависимым от фотоэлектрической спектроскопии методом люминесцентно-кинетической спектроскопии [96]. При фотовозбуждении границы гетероструктуры в спектрах люминесценции при  $t_p = 10^{-6}$  с (рис. 15, кривые 1–3) появляются люминесценция CdSe



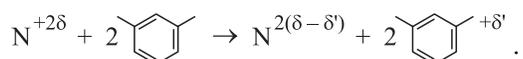
**Рис. 15.** *a* — зависимости эффективности инжекции  $\eta_{inj}$  от потенциала ионизации  $I_D$  введенных в транспортный слой ароматических донорных молекул, содержащих атом азота (1) и не содержащих его (2) [135]. *b, c* — спектры люминесценции ( $T = 77$  К,  $t_p = 10^{-8}$  с) комплексов, образующихся на границе гетероструктур CdSe с полимерными ПВК (b) и мономерными ТФА (c) молекулами, и их компонент: 1 — гетероструктура CdSe-ПВК, 2 — CdSe, 3 — ПВК на рис. b и ТФА на рис. c. Пунктиром приведены спектры гетероструктуры CdSe–винилантрацен (ВА) (4) и ВА, не содержащего атом азота (5) [96].

при  $\lambda = 720$  нм (кривая 2) и новые интенсивные полосы люминесценции при  $\lambda = 460, 510, 570, 630$  и  $750$  нм (на рис. 15, *b*, кривая 1, указаны стрелками), которые отсутствуют в спектрах CdSe и ПВК (кривые 2 и 3). Они, очевидно, обусловлены фотостимулированным взаимодействием, поскольку возникают только при освещении на границе гетероструктуры CdSe–ПВК и могут быть отнесены [96] к люминесценции Д-А комплекса карбазолильного фрагмента ПВК с атомом S или Se на поверхности. Положение максимумов люминесценции соответствует электронным переходам в комплексе между тремя верхними заполненными уровнями карбазола и нижним незаполненным уровнем S или Se (акцептора) с минимальной колебательной энергией [78].

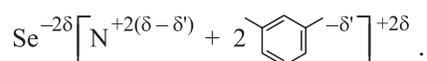
Предложен механизм образования комплексов [96] между ароматическими азотсодержащими молекулами и элементами с незаполненной *p*-орбиталью. Наличие атома азота (случай ПВК), имеющего неподеленную пару *n*-электронов, которую он легко отдает для образования Д-А комплекса, обуславливает то, что ароматическая молекула выступает в качестве донора *n*-типа, а *p*-элемент с незаполненной (вакантной) орбиталью является *v*-акцептором. Неподеленная пара *n*-электронов атома азота при фотовозбуждении переносится на свободную орбиталь *v*-акцептора [96]:



где  $\delta$  — степень переноса заряда. В результате фотопереноса сродство к электрону атома азота возрастает и на него перетягивается  $\pi$ -электронная плотность с ароматического кольца. В молекуле карбазола образуется внутримолекулярный комплекс *nл*-типа с переносом заряда между ароматическим кольцом ( $\pi$ -донором) и заряженным атомом азота  $\text{N}^{+2\delta}$ :



Вследствие перетягивания электронной плотности на  $\text{N}^{+2\delta}$  сродство к электрону ароматического кольца возрастает, обеспечивая эстафетное перемещение заряда по ароматическим фрагментам в соответствии с миграционным механизмом [3]. Это приводит к эффективному переносу генерированных светом с слое CdSe фотоносителей по транспортному слою, состоящему из ароматических молекул. Как следствие, на границе возникает сложный Д-А комплекс селена  $\text{Se}^{-2\delta}$  (или  $\text{S}^{-2\delta}$ ) с внутримолекулярным комплексом азотсодержащего ароматического соединения [96]



т. е. *nv-nл*-типа.

Определяющая роль атома азота донорных ароматических молекул при их комплексообразовании с элементами с незаполненной *p*-оболочкой на границе раздела фаз доказана: во-первых, сравнением спектров люминес-

ценции, возникающей на границе раздела фазы с элементами с незаполненной *p*-оболочкой и фазы с мономерными донорными ароматическими молекулами, как содержащими атом азота (рис. 15, *c*, кривая 1), так и не содержащими его (кривая 4), и, во-вторых, управлением комплексообразованием (обеспечивая его наличие или отсутствие) за счет введения молекул *o*-хлорбензойной кислоты, являющейся тушителем активности азота, и молекул индола, восстанавливающих эту активность путем комплексообразования с молекулами кислоты. Было показано, что новые полосы люминесценции появляются в гетероструктурах с высокой эффективностью инжекции (гетероструктуры Se с ТФА и N-винилкарбазолом характеризуются эффективностью инжекции до 70%, а гетероструктура с винилантраценом имеет  $\eta_{inj}$ , по крайней мере в 100 раз меньшую) и исчезают (как и инжекция фотогенерированных носителей через границу) при введении кислоты, но восстанавливаются при введении индола.

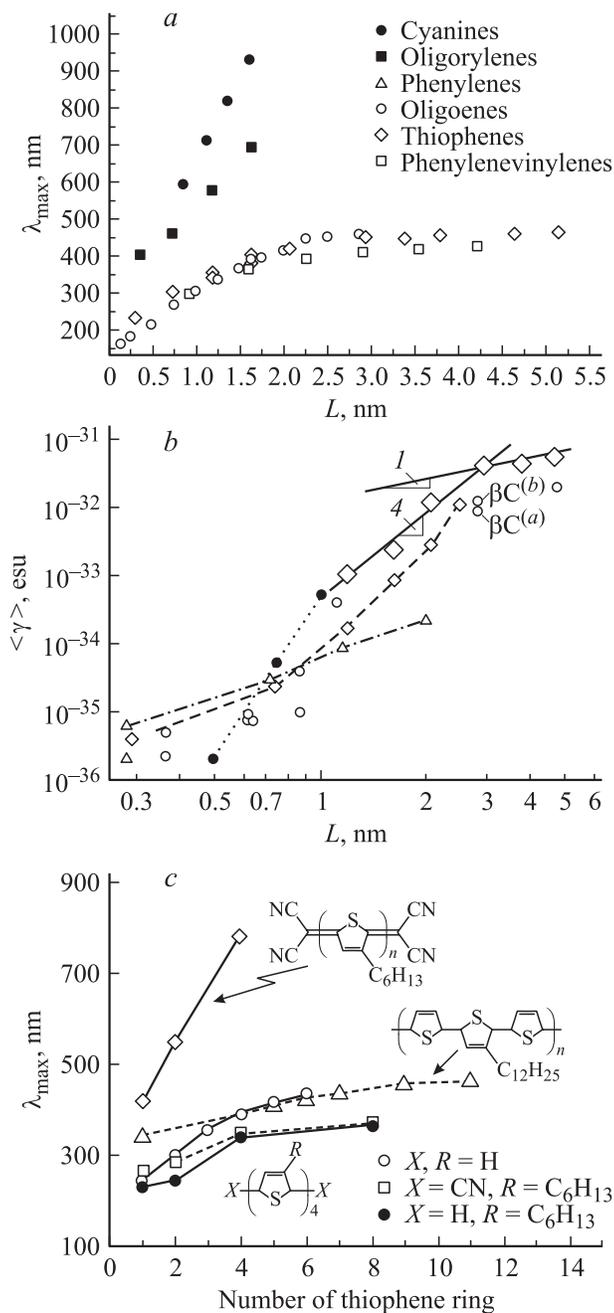
### 3.7. Требования к структурам молекулярных комплексов с высокими значениями $\eta$

На основе предложенного механизма фотогенерации могут быть определены требования к структурам молекул комплексов с высокими квантовыми выходами фотопроцессов. Для достижения высоких квантовых выходов начальных стадий ( $\delta, \eta_0$ ) молекула донора должна иметь низкие потенциалы ионизации (менее 7.4 эВ), а молекула акцептора — высокие энергии сродства к электрону (более 1.0 эВ). Для достижения высокого квантового выхода фотогенерации  $\eta$  необходимы помимо перечисленных еще следующие требования:

1) молекула донора с указанными потенциалами ионизации ароматических фрагментов (или акцепторов с указанным сродством к электрону) должна быть полимерной с числом фрагментов не менее 5, периодически расположенных с расстоянием между ними не менее 0.7 нм и не более 1.5 нм, а молекула акцептора (или донора) должна представлять собой внутримолекулярный комплекс, состоящий из акцепторного и донорного фрагментов, различающихся по энергиям сродства к электрону не менее чем на 1.0 эВ, или

2) молекулы донора и акцептора, образующие молекулярный комплекс, должны образовывать полимер с размером мономерного звена, ограниченным радиусом термализации (1.5–3.5 нм).

При спектральной сенсбилизации красителем к указанным требованиям добавляется сходство пространственных структур донорного фрагмента молекулы и катиона красителя. Установленные для более чем 15 рядов молекулярных комплексов структурные закономерности и основанные на них требования к структурам с высокими квантовыми выходами позволяют прогнозировать предельные квантовые выходы фотопроцессов и целенаправленно выбирать и синтезировать фоточувствительные компоненты молекулярных комплексов.



**Рис. 16.** Зависимости энергии самой длинноволновой полосы поглощения  $\lambda_{\max}$  (a) и гиперполяризуемости  $\gamma$  (b) от длины мономерного звена  $L$  для полисопряженных олигомеров различных классов. На рис. c приведена зависимость  $\lambda_{\max}$  от числа тиофеновых колец для олиготиофенов и их производных [140,141].

Таким образом, наличие в полимерной цепи, во-первых, достаточно протяженных участков сопряжения и, во-вторых, ароматических фрагментов с низкими значениями  $I_D$ , помимо увеличения  $\eta$  приводит, как известно, к смещению края поглощения в длинноволновую часть спектра. Это позволяет расширить область собственной светочувствительности полимеров не только на ультрафиолетовый, но и на видимый диапазон

длин волн (рис. 16, a). В указанных направлениях и проводился выбор мономеров и их ароматических фрагментов для синтеза светочувствительных полимеров. Наиболее перспективным оказался путь поиска структур, объединяющих оба этих направления [136–139]. Полученные на его основе в настоящее время светочувствительные полимеры имеют область собственного поглощения до 2.0–2.5 эВ (а не  $E_G = 4–7$  эВ, как было первоначально [1]), что решило проблему создания регистрирующих сред для видимой области спектра, а использование принципов сенсбилизации полимеров красителями и формирования ими Д-А комплексов обеспечило возможность управления величиной и спектром светочувствительности.

Помимо расширения существующих и создания новых классов светочувствительных полимеров знание механизмов фотогенерации носителей заряда и предшествующих ей первичных фотофизических процессов позволяет на основе установленных структурных закономерностей фотоэффекта выбирать перспективные молекулярные структуры для нелинейно-оптических сред [140–142], т.е. открывает новые возможности полимерных систем. Для таких сред, в которых поглощение света также сопровождается переносом электрона в пределах молекулы и формированием в ней высоких дипольных моментов  $\mu_e$  и гиперполяризуемости  $\gamma = f(\mu_e)$  [140], показано, что не только  $E_G$  и  $\lambda_{\max}$  зависят от длины сопряжения  $L$  мономерного звена (рис. 16, a) и числа двойных связей  $n$ :

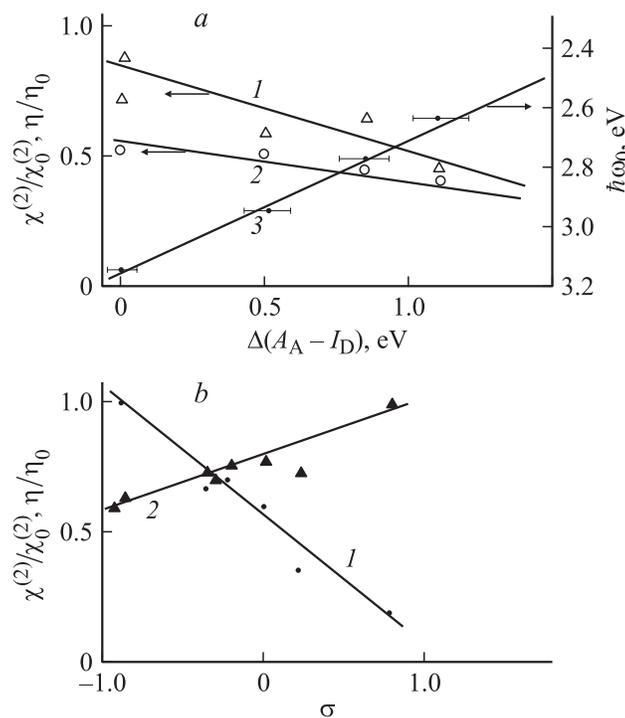
$$\lambda_{\max}(n) = A + \frac{B}{n},$$

где  $A$  и  $B$  — константы, но и величина  $\gamma$  (рис. 16, b), так что

$$\gamma \propto n^\beta, \quad \gamma \propto L^\beta,$$

где  $\beta = 3–5$  [140].

Для полиимидов (ПИ) и полиамидоимидов (ПАИ) с введенными в боковую цепь азокрасителями  $R$  (ряды (18a)–(18c)) при степенях замещения  $-H$  на  $-R$  (степенях этерификации)  $n = 20, 30, 40, 60$  и 80% величины  $S_{0,1}$  и  $\chi^{(2)} = f(\mu_e)$  возрастают по мере увеличения числа фрагментов красителя (величины  $n$ ) [141], однако квантовый выход  $\eta(n) = S_{0,1}(n)/\alpha(n)$  не зависит от  $n$ . При  $n = 20$  и 80% величины  $S_{0,1}$  и  $\chi^{(2)}$  коррелируют с энергиями максимумов поглощения красителя  $\hbar\omega_0 = f(A_A - I_D)$  [143,144] и, следовательно, с определяющими положение этих полос энергиями  $A_A$  и  $I_D$  (рис. 17, a). Такие корреляции отсутствуют в случае полиамидинов с введенными в них нелинейно-оптическими хромофорами ряда XX с различными заместителями  $R$ , имеющими константы  $\sigma$  от  $-0.83$  до  $0.79$ . Для них  $\chi^{(2)}$  пропорциональны величинам констант  $\sigma$  (рис. 17, b, кривая 1), возрастая до 6 раз при увеличении констант  $\sigma$  в указанном интервале [145], а величина квантового выхода  $\eta$ , определяемая супрамолекулярной структурой [16], разрушаемой при введении молекул хромофора [145], наоборот, уменьшается с ростом величины  $\sigma$  (рис. 17, b, кривая 2).



**Рис. 17.** Зависимости  $\chi^{(2)}/\chi_0^{(2)}$  (1),  $\eta/\eta_0$  (2) и энергии  $\hbar\omega_0$  (3) от изменений  $\Delta(A_A - I_D)$  и  $\sigma$  для полиамидоимидов и полиимидов с азоткрасителями различной структуры (a) и полиамидинов с нелинейно-оптическими хромофорами от  $\sigma$ -констант (b).

Касаясь практического применения светочувствительных полимеров, следует отметить, что светочувствительность серийных (к 1988 году) органических ФТП материалов составляла в видимой области спектра  $10^6 \text{ см}^2/\text{Дж}$ , что лишь на порядок величины уступало чувствительности наиболее чувствительных неорганических материалов на основе аморфного кремния, а некоторые лабораторные образцы на основе сенсibilизированных красителями полиимидных композиций позволяли получить материал, по светочувствительности сравнимый с кремнием.

#### 4. Заключение

Установленные структурные закономерности изменения квантовых выходов фотоэффекта в полимерных полупроводниках и их молекулярных комплексах, во-первых, показали, что существующие в настоящее время классы светочувствительных материалов различаются характером взаимодействия в средах:

ионного и ковалентного (энергия взаимодействия  $E > 1 \text{ эВ}$  [17]) — в молекулах красителей и полимеров; донорно-акцепторного ( $E = 0.05\text{--}1 \text{ эВ}$ ) — при формировании полимерами молекулярных комплексов с низкомолекулярными добавками;

водородного ( $E = 0.04\text{--}0.2 \text{ эВ}$ ) — при образовании супрамолекулярных структур.

Во-вторых, позволили определить требования к структурам молекул комплексов с высокими квантовыми выходами фотопроцессов: донорные фрагменты или молекулы должны иметь низкие потенциалы ионизации (менее 7.4 эВ), а акцепторные — высокие энергии сродства к электрону (более 1.0 эВ). Для достижения высокого квантового выхода фотогенерации необходимы помимо перечисленных еще следующие требования:

1) молекула донора с указанными потенциалами ионизации ароматических фрагментов (или акцептора с указанным сродством к электрону) должна быть полимерной с числом фрагментов не менее 5, причем периодически расположенных с расстоянием между ними не менее 0.7 нм и не более 1.5 нм, или

2) молекулы донора и акцептора, образующие молекулярный комплекс, должны образовывать полимер с размером мономерного звена, ограниченным радиусом термализации (1.5–3.5 нм).

Сформулированные требования позволяют прогнозировать предельные квантовые выходы фотопроцессов и целенаправленно выбирать и синтезировать фоточувствительные компоненты молекулярных комплексов.

Оценены предельные значения квантовых выходов фотопроцессов в молекулярных комплексах и светочувствительности регистрирующих сред на их основе. Показано, что при  $\eta = 1$  и коэффициенте пропускания  $T = 50\text{--}70\%$  предельная ЭФ чувствительность молекулярных сред составляет  $\sim 10^8 \text{ см}^2/\text{Дж}$ .

#### Список литературы

- [1] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [2] Ю.А. Черкасов. В сб.: *Фототермопластический процесс. Несеребряные фотографические процессы*, под ред. А.Л. Каргужанского (Л., Химия, 1984) с. 45.
- [3] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64** (5), 1047 (1988).
- [4] Ж. Симон, Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники* (М., Мир, 1988).
- [5] В.С. Мыльников. *Фотопроводимость полимеров* (Л., Наука, 1990) с. 158.
- [6] B. Wang, M.R. Wasilevski. *J. Amer. Chem. Soc.*, **119**, 12 (1997).
- [7] A.A. Farach, J.G. Veinot. *Pure Appl. Chem. A*, **37** (11), 1507 (2000).
- [8] K. Meerholz, V. Volodin, K. Kippelen. *Nature*, **371**, 497 (1994).
- [9] J. Bolton, T.A. Moore. *Nature*, **289**, 254 (1980); *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 7771 (1988).
- [10] А.С. Давыдов. *Солитоны в молекулярных системах* (Киев, Наук. думка, 1984).
- [11] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **84** (3), 455 (1998).
- [12] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **43** (2), 63 (1998).
- [13] Ю.А. Черкасов, Е.Л. Александрова, П.А. Буров и др. В кн.: *Свойства светочувствительных материалов для голографии* (Л., Наука, 1987) с. 18–35.

- [14] Е.А. Александрова, Ю.А. Черкасов. Журн. науч. и прикл. фотографии, **40** (3), 45 (1995).
- [15] J.M. Lehn. *Supramolecular Chemistry* (N.Y.-Токуо, 1998).
- [16] Е.Л. Александрова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев. ФТП, **37** (3), 282 (2003).
- [17] М.В. Курик, Э.А. Силиньш, В. Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах* (Рига, Зинатне, 1988).
- [18] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов* (М., Наука, 1984).
- [19] Е.Н. Гурьянова, И.П. Ромм, И.П. Гольдштейн. *Донорно-акцепторная связь* (М., Химия, 1973).
- [20] Л. Эндрус, Р. Кифер. *Молекулярные комплексы в органической химии* (М., Мир, 1967).
- [21] R. Forster. *Organic charge-transfer complexes* (London, Academic Press, 1969).
- [22] Дж. Балтроп, Дж. Койл. *Возбужденные состояния в органической химии* (М., Мир, 1978).
- [23] R.S. Milliken, W.B. Person. *Molecular complexes* (London, J. Wiley, 1967).
- [24] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [25] H. Bässler, G. Schonhern, M. Abkowitz. Phys. Rev. B, **26** (6), 3105 (1982).
- [26] V.I. Archipov, V.A. Kolesnikov, A.I. Rudenko. J. Phys. D: Appl. Phys., **17** (6), 1241 (1984).
- [27] H. Bässler, G. Schonhern. Phil. Mag., **44** (1), 47 (1981).
- [28] J. Hirsch. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **12**, 321 (1979).
- [29] D.W. Gill, J. Appl. Phys., **43** (12), 5033 (1972).
- [30] А.П. Тютнев. Химия высоких энергий, **30** (1), 5 (1996).
- [31] А.П. Тютнев, Д.Н. Садовничий, С.Г. Боев. Хим. физика, **13** (8-9), 54 (1994).
- [32] А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев. ВМС, **40** (6), 1062 (1998).
- [33] Y. Scher, E.W. Montroll. Phys. Rev. B, **12** (6), 2455 (1975).
- [34] M. Silver, H. Bässler. Phys. Rev. Lett., **48** (5), 352 (1982).
- [35] G. Briegleb. *Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe* (Berlin, Springer Verlag, 1961).
- [36] M. Borsenberger, H. Bässler, L. Pautmeier. J. Chem. Phys., **94** (8), 5447 (1991).
- [37] H. Bässler. Phys. Status Solidi B, **75** (1), 15 (1993).
- [38] P.J. Bounds, W. Siebrand. Chem. Phys. Lett., **75** (3), 414 (1980).
- [39] L. Sebastian, G. Weiser, B. Peter, H. Bässler. Chem Phys., **75**, 103 (1983).
- [40] P.J. Bounds, W. Siebrand, I. Eisenstin. Chem. Phys., **95**, 197 (1985).
- [41] А.В. Ванников, В.И. Сичкар, В.К. Матвеев. *Радиационные явления в полимерах. Электрические свойства* (М., Наука, 1982).
- [42] Е.А. Silinsh, A.J. Yurgis. Chem. Phys., **94** (12), 77 (1985).
- [43] В.А. Колесников, Э.А. Силиньш. Изв. АН Латв. ССР, **5**, 41 (1982).
- [44] K.M. Hong, J. Noolandy. J. Chem. Phys., **68** (1), 5163 (1978).
- [45] K.M. Hong, J. Noolandy, R. Street. Phys. Rev. B, **23** (6), 2967 (1981).
- [46] L. Onsager. Phys. Rev., **54**, 554 (1938).
- [47] P.M. Borsenberger, A.I. Ateya. J. Appl. Phys., **49** (7), 4035 (1978).
- [48] E.A. Silinsh, V.A. Kolesnikov, I.J. Muzikante. Phys. Status Solidi B, **113** (1), 379 (1982); Phys. Status Solidi B, **116** (1), 347 (1982).
- [49] Э.А. Силиньш, В.А. Колесников, И.Я. Музыканте. Изв. АН Латв. ССР, **5**, 14 (1981).
- [50] J. Noolandy, K.M. Hong. J. Chem. Phys., **70** (7), 3230 (1978).
- [51] A. Mozumder. J. Chem. Phys., **60** (11), 4300 (1974). J. Chem. Phys., **61** (3), 780 (1974).
- [52] M. Scher, S. Racovsky. J. Chem. Phys., **81** (4), 1994 (1984).
- [53] B. Ries. Phil. Mag. B, **48** (1), 87 (1983).
- [54] B. Ries, H. Bassler, M. Silver. Phil. Mag. B, **49** (1), 27 (1984).
- [55] J. Frenkel. Phys. Rev. B, **54**, 647 (1938).
- [56] В.И. Гайдялис. Лит. физ. сб., **20** (8), 47 (1980).
- [57] В.И. Гайдялис. Лит. физ. сб., **25** (1), 87 (1985).
- [58] Н.Г. Кушвинский, И.М. Мостовой, Н.Г. Находкин и др. В сб.: *Фундаментальные основы оптической памяти и среды* (Киев, Вища шк., 1984) с. 77.
- [59] В.М. Комко, Н.Г. Кушвинский, Н.Г. Находкин. Укр. физ. журн., **30** (3), 441 (1985).
- [60] P.M. Borsenberger, L.E. Contois, D.S. Hoesterey. Phys. Chem. Lett., **56** (3), 574 (1978).
- [61] Sh. Shhimokishara, M. Jokoyama. Дэнси сясин гакк. (яп.), **20** (1), 18 (1981).
- [62] Sh. Shimokishara, M. Jokoyama, M. Mikawa. Дэнси сясин гакк. (яп.), **21** (1), 25 (1982).
- [63] М. Jokoyama, М. Mikawa. Дэнси сясин гакк. (яп.), **22** (3), 169 (1983).
- [64] М. Jokoyama, М. Mikawa. Дэнси сясин гакк. (яп.), **19** (1), 3 (1980).
- [65] М. Jokoyama, J. Endo, М. Mikawa. Bull. Chem. Soc. Japan, **49** (6), 1539 (1976).
- [66] K. Okamoto, A. Itaya. Bull. Chem. Soc. Japan, **57** (6), 1626 (1984).
- [67] М. Jokoyama, М. Mikawa. Photogr. Sci. Eng., **26** (3), 143 (1982).
- [68] М. Jokoyama, J. Endo, М. Mikawa. J. Chem. Phys., **75** (6), 3006 (1981).
- [69] Е.И. Балабанов, Ю.И. Букин, Л.А. Мельничук и др. В кн.: *Фундаментальные основы оптической памяти и среды* (Киев, Вища шк., 1980) с. 97.
- [70] Б.М. Румянцев, Е.И. Балабанов, Е.Л. Франкевич. Успехи науч. фотографии, **22**, 161 (1984).
- [71] В.Я. Починок, В.П. Найденов, Е.Д. Короткая. В кн.: *Фундаментальные основы оптической памяти и среды* (Киев, Вища шк., 1983) с. 32.
- [72] P.J. Bounds, B. Peter, W. Siebrand. Chem. Phys., **61**, 303 (1981).
- [73] P.J. Bounds, W. Siebrand. Chem. Phys. Lett., **89** (1), 1 (1982).
- [74] Г.Н. Куров, В.И. Смирнов, В.А. Бабушкин и др. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, **32** (1), 64 (1987).
- [75] D. Kadurov, B. Romyantsev, E. Frankevich. Polym. Photochem., **2** (3), 243 (1982).
- [76] Е.Л. Франкевич. Хим. физика, **3** (7), 964 (1984).
- [77] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, **31** (1), 61 (1986).
- [78] Ю.А. Черкасов, Е.Л. Александрова, Ю.П. Пирятинский. Опт. и спектр., **60** (2), 436 (1986); Опт. и спектр., **67** (2), 351 (1989).

- [79] F. Garnier. In: *Photonics and Optoelectronics*, ed. by S.A. Jenekhe, K.J. Wynne (N.Y.–Tokyo, 1997) p. 420.
- [80] А.С. Саидов, А.Ю. Крюков, А.В. Ванников. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, **37** (5), 377 (1992).
- [81] U. Scherf, K. Muller. In: *Photonics and Optoelectronics*, ed. by S.A. Jenekhe, K.J. Wynne (N.Y.–Tokyo, 1997) p. 358.
- [82] K. Mecher, H. Horhold, K. Meerholz. Phys. Chem. Phys., **1**, 1749 (1999).
- [83] T. Wada, L. Wang, D. Fichou. In: *Photonics and Optoelectronics*, ed. by S.A. Jenekhe, K.J. Wynne (N.Y.–Tokyo, 1997) p. 149.
- [84] C. Li, R. Gervini, A. Holmes. In: *Photonics and Optoelectronics*, ed. by S.A. Jenekhe, K.J. Wynne (N.Y.–Tokyo, 1997) p. 322.
- [85] Ю.П. Гетманчук, И.Д. Лазникова. Журн. науч. и прикл. фотографии, **38** (1), 42 (1993).
- [86] М.А. Abkowich. Phil. Mag. B, **65** (4), 817 (1992).
- [87] *Полиимиды — класс термостойких полимеров*, под ред. М.М. Котона (Л., Наука, 1973) с. 28.
- [88] Б.В. Котов, Н.А. Василенко, Г.И. Рыбалко и др. Тез. докл. III Всес. конф. „Бессеребряные и необычные фотографические процессы“ (Вильнюс, 1980) с. 59.
- [89] Б.В. Котов, Н.А. Василенко, В.И. Берендяев и др. Высокмолекуляр. соединения А, **39** (4), 720 (1997); ДАН, **367** (1), 81 (1990).
- [90] Е.Л. Александрова. Оптич. журн., **67** (3), 43 (2000); Оптич. журн., **68** (10), 9 (2001); Оптич. журн., **70** (2), 50 (2003).
- [91] Е.Л. Александрова. Опт. и спектр., **93** (1), 17 (2003).
- [92] Е.Л. Александрова, Г.И. Носова, В.В. Кудрявцев и др. Оптич. журн., **69** (10), 10 (2002).
- [93] Е.Л. Александрова, Г.И. Носова, В.В. Кудрявцев и др. Тез. докл. Росс. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (СПб., 2002) с. 103.
- [94] Г.И. Носова, Е.Л. Александрова, В.В. Кудрявцев. Тез. докл. Росс. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (СПб., 2002) с. 106.
- [95] Л.В. Гуревич, В.Н. Кондратьев, Г.В. Карачевцев и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации (Л., Наука, 1974).
- [96] Ю.А. Черкасов, Е.Л. Александрова, Ю.П. Пирятинский. Опт. и спектр., **69** (5), 1046 (1990); Опт. и спектр., **71** (1), 111 (1991); Опт. и спектр., **73** (5), 931 (1992).
- [97] Ю.А. Черкасов, В.И. Смирнов, Е.Л. Александрова и др. В кн.: *Фундаментальные основы оптической памяти и среды* (Киев, Вища шк., 1987).
- [98] Е.В. Микубаева, Н.С. Коботаева, Е.Е. Сироткина. Журн. науч. и прикл. фотографии, **39** (6), 28 (1994).
- [99] Е.Е. Сироткина, И.А. Гайбель, В.И. Малкова. ЖОХ, **50** (7), 1589 (1980).
- [100] Ю.А. Черкасов, Е.Л. Александрова, Н.Б. Захарова. Оптич. журн., **67** (1), 32 (1999).
- [101] И.Ф. Переписчик, Д.Д. Мысык, Н.И. Соколов. Тез. докл. междунар. конф. „Электрография-91“ (М., Гамма, 1991).
- [102] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **87** (6), 943 (1999).
- [103] Н.А. Давиденко, А.А. Голуб, Н.Г. Кувшинский. Тез. докл. III Всес. конф. „Бессеребряные и необычные фотографические процессы“ (Вильнюс, 1980) с. 151.
- [104] В.Э. Кампар. Успехи химии, **51** (27), 185 (1982).
- [105] В.П. Найденов, Е.Д. Короткая, В.Я. Починок. В кн.: *Фундаментальные основы оптической памяти и среды* (Киев, Вища шк., 1980).
- [106] Е.Л. Александрова, Н.Б. Соколова, Н.А. Василенко. Оптич. журн., **68** (6), 61 (2000).
- [107] Е.Е. Сироткина, Н.С. Коботаева. Тез. докл. IV Всес. конф. „Бессеребряные и необычные фотографические процессы“ (Россия, Суздаль, 1984).
- [108] К.-Y. Law, I. Tarnowsky. J. Image Sci., **38** (2), 118 (1994).
- [109] Е.Л. Александрова. Оптич. журн., **68**, 12 (2000).
- [110] R.O. Loufty, A.M. Hor. J. Image Sci., **33** (5), 151 (1989).
- [111] P. Kazmaker, R. Burt, Di Paolo-Baranyi. J. Image Sci., **32** (1), 1 (1988).
- [112] Б.В. Котов, Г.И. Рыбалко, В.И. Гайдялис. Тез. докл. III Всес. конф. „Бессеребряные и необычные фотографические процессы“ (Вильнюс, 1980) с. 103.
- [113] Е.Л. Александрова, Н.В. Каманина, Ю.А. Черкасов и др. Оптич. журн., **65** (8), 87 (1998).
- [114] М.Я. Гойхман, Е.Л. Александрова, В.В. Кудрявцев. Оптич. журн., **68** (11), 15 (2001).
- [115] М.Я. Гойхман, Е.Л. Александрова, В.В. Кудрявцев. ВМС, **A45** (7), 1045 (2003).
- [116] М.Я. Гойхман, Е.Л. Александрова, В.В. Кудрявцев. ФТП, **37** (7), 84 (2003).
- [117] T. Enokida, M. Hirihashi. J. Image Sci., **35** (4), 235 (1991); J. Image Sci., **36** (2), 135 (1992).
- [118] З. Хирохаши, Т. Касаи. Дэнси сясин гакк (яп.), **25** (1), 24 (1986).
- [119] М. Хашимото. Дэнси сясин гакк. (яп.), **25** (3), 10 (1986).
- [120] В.Л. Кустов, С.Н. Мазуренко. Электронная промышленность, № 2, 31 (1997).
- [121] G. Kotowich. J. Phys. Lett., **69**, 2231 (1996).
- [122] E.A. Lebedev, T. Dittrich. Appl. Phys. Lett., **71** (18), 2686 (1999).
- [123] M. Estermatian, Z.D. Popovich, G. Xu. J. Phys. Chem., **100** (31), 3716 (1996).
- [124] K.S. Nagayan, K.V. Geetha. J. Phys. Chem., **105** (32), 7671 (2001).
- [125] S.C. Yu, X. Cong. Macromolecules, **31**, 5639 (1998).
- [126] K. Yoshino, X.N. Yin, T. Akishi. Mol. Cryst., **255**, 197 (1994).
- [127] A. Itaya, I. Suzuki. J. Phys. Chem. B, **101** (26), 5118 (1997).
- [128] А.В. Ванников, В.И. Берендяев, А.Р. Тамсеев. Журн. науч. и прикл. фотографии, **42** (2), 38 (1997).
- [129] Л.П. Казакова, Е.Л. Александрова. ФТП, **35** (6), 695 (2001).
- [130] R.C. Penwell, B.N. Ganguly. J. Polym. Sci. Macromol. Rev., **13**, 63 (1978).
- [131] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **68** (2), 359 (1990); Опт. и спектр., **68** (5), 1073 (1990).
- [132] M.R. Voon. Noon-Cryst. Sol., **2**, 177 (1972).
- [133] В. Гайдялис, Л. Еленскис, Ю. Каладе. Лит. физ. сб., **24** (4), 70 (1984); Лит. физ. сб., **29** (6), 96 (1989).
- [134] Е.Л. Александрова. ФТП, **36** (11), 1384 (2002).
- [135] Ю.А. Черкасов, Н.В. Дьяченко. Журн. науч. и прикл. фотографии, **36** (6), 435 (1991); Журн. науч. и прикл. фотографии, **37** (1), 1 (1992).
- [136] Y. Wang, A. Suna. J. Phys. Chem., **101** (29), 5627 (1997).
- [137] A. Rusekas, A. Undzenas. J. Phys. Chem. B, **102** (38), 7365 (1998).
- [138] Z.-K. Xu, B.-K. Zhu. Chem. Mat., **10** (5), 1350 (1998).

- [139] E.M. Giroto, W.A. Gazotti, M.-A. Paoly. *J. Phys. Chem. B*, **104** (26), 6124 (2000).
- [140] C. Bubeck. In: *Organic Materials for Photonics* (Amsterdam, 1996) p. 449.
- [141] А.В. Ванников, А.Д. Гришина, Р.В. Рихвальский. *Успехи химии*, **67** (6), 507 (1998).
- [142] L. Dai. *J. Macromol. Sci.*, **39C** (2), 273 (1993).
- [143] Л.И. Субботина, Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман и др. *ФТП*, **37** (7), 847 (2003).
- [144] Г.К. Лебедева, В.А. Лукошкин, В.В. Кудрявцев и др. *ФТТ*, **43** (4), 750 (2001).
- [145] А.В. Теньковцев, В.А. Лукошкин, М.М. Дудкина. *ЖПХ*, **74** (7), 1147 (2001).

*Редактор Т.А. Полянская*

## **Photosensitive polymer semiconductors**

*E.L.Aleksandrova*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia