

# Механизм фотогенерации носителей заряда в полиамидиновых супрамолекулярных структурах

© Е.Л. Александрова\*<sup>¶</sup>, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 29 апреля 2004 г. Принята к печати 11 мая 2004 г.)

Изучены особенности фотофизических свойств и механизм фотогенерации носителей заряда в супрамолекулярных полиамидиновых структурах, являющихся, как было показано ранее, перспективным классом материалов для создания светочувствительных и электролюминесцентных систем. На основе анализа спектральных, полевых, температурных и концентрационных закономерностей изменения светочувствительных и люминесцентных свойств показано, что процесс фотогенерации носителей заряда в исследованных системах описывается моделью Пула-Френкеля, учитывающей сильные взаимодействия и коллективные эффекты в супрамолекулярной системе, возникающие за счет формирования упорядоченной сетки водородных связей между функциональными группами полимера.

## 1. Введение

В последние десятилетия полимеры нашли широкое применение при создании оптических регистрирующих сред и полупроводниковых оптоэлектронных устройств. Традиционный подход к синтезу фотопроводящих полимерных систем связан с введением в полимерную матрицу фоточувствительных низкомолекулярных соединений (создание систем типа „гость–хозяин“), способных к донорно-акцепторному взаимодействию и образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) с мономерными звеньями полимера, или получением полимеров с ковалентно связанными с фотоактивными фрагментами в основной или боковой цепи. Первичные фотофизические процессы, протекающие в таких системах после поглощения фотона и последующего переноса заряда в комплексе, обычно ограничиваются мономерным звеном полимера, а полимерная структура сказывается на стадии переноса связанного в кулоновскую пару носителя, образовавшегося в результате поглощения фотона, и последующего транспорта свободных носителей заряда.

Однако недавно было высказано предположение [1], подтвержденное затем экспериментально для одного из класса таких полимеров — полиамидинов [2], что фоточувствительные полимерные системы могут быть получены в результате образования супрамолекулярных ансамблей фотоактивных компонентов, возникающих благодаря наличию системы упорядоченных водородных связей между фрагментами макромолекул. Образование супрамолекулярных ансамблей вносит изменение в свойства основных и возбужденных состояний индивидуальных частиц, причем кооперативный характер процесса приводит к появлению новых фотофизических свойств и к особенностям первичных фотофизических процессов, в частности появлению новых полос поглощения, отсутствующих в спектрах мономерных

аналогов, к специфике механизма фотогенерации носителей заряда и их транспорта и др. Образование сетчатых водородносвязанных систем с фрагментами, обладающими значительным  $\pi$ -сопряжением, очевидно, и обуславливает — за счет протекания в цепях составляющих их макромолекул достаточно эффективных процессов переноса заряда — высокие значения подвижности свободных носителей заряда (на уровне  $10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [3]) и эффективности люминесценции (на уровне полифениленвиниленов [4]), что делает эти материалы перспективными для оптоэлектроники.

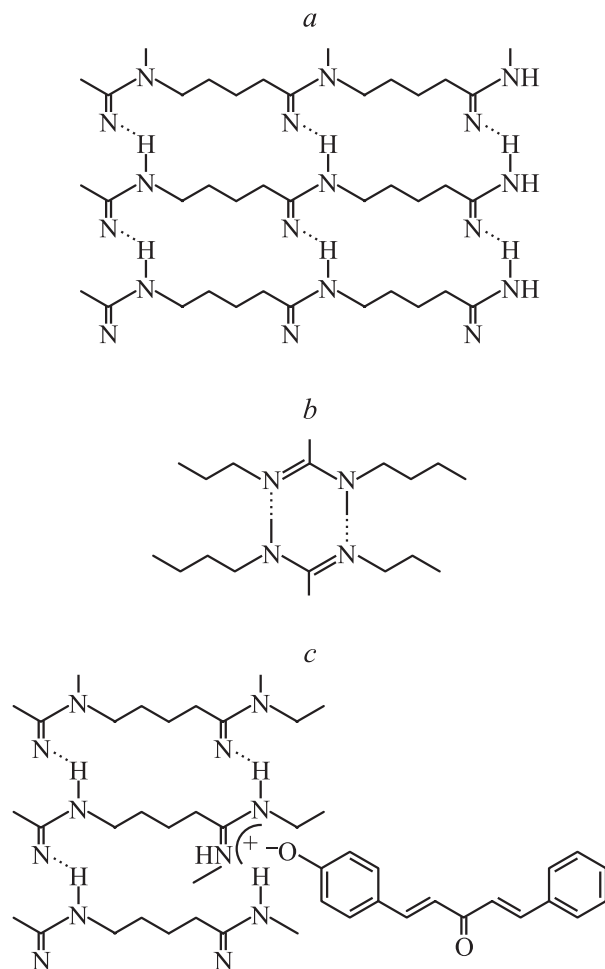
Возможность введения в полиамидиновую матрицу (за счет формирования комплексов) молекул хромофоров, обладающих высокими квантовыми выходами люминесценции и нелинейно-оптическими свойствами, позволяет расширять и варьировать диапазон их светочувствительности и эффективность фотофизических процессов, что представляет интерес для создания на их основе нелинейно-оптических материалов и регистрирующих сред, в частности для динамической голографии, а также электролюминесцентных устройств.

Цель данной работы заключалась в исследовании природы первичных фотофизических процессов, в частности механизма фотогенерации носителей заряда в полиамидиновых супрамолекулярных структурах, в том числе и с введенными молекулами хромофоров, и выявлении особенностей, обусловленных формированием супрамолекулярных ансамблей.

## 2. Объекты исследования

Известно, что полимеры, содержащие в основной цепи амидиновые группы, способные к эффективному бидентровому связыванию с образованием циклических и линейных супрамолекулярных ансамблей [5], например, таких, как показано на рис. 1, *a* и *b*, что приводит к возникновению квазисопряженной системы. Кроме

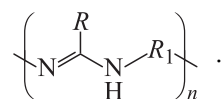
<sup>¶</sup> E-mail: 15lab@hq.macro.ru



**Рис. 1.** Супрамолекулярные структуры полиамидинов: *a* — линейная, *b* — циклическая, *c* — разрушение структуры в результате комплексообразования с молекулой хромофора.

того, высокая основность амидиновых групп позволяет получать как ионные комплексы указанных полимеров с низкомолекулярными соединениями — донорами или акцепторами электронов, так и с введенными низкомолекулярными соединениями, образующими комплексы за счет невалентного связывания. Это позволяет закономерно изменять фотофизические свойства молекулярных ансамблей за счет протекания в цепях составляющих их макромолекул процессов переноса заряда в результате образования сетчатых водородосвязанных систем с фрагментами, обладающими значительным  $\pi$ -сопряжением.

Исследование выполнено на серии полиамидинов общей формулы,



Указанные структуры различаются как строением основной цепи

$$\text{R}_1 = (-\text{CH}_2-)_x, \quad x = 6, 7, 8, 10, \quad (1)$$

или

$$\text{R}_1 = -\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-, \quad (II)$$

так и типом заместителей в амидиновом фрагменте

$$\text{R} = -\text{CH}_3 \quad (a)$$

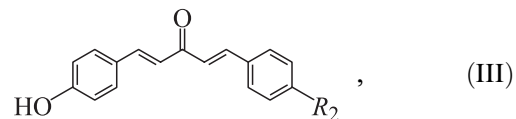
либо

$$\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5. \quad (b)$$

В дальнейшем для структур с основной цепью типа (I) и заместителями (a) или (b) вводятся обозначения Ia или Ib. Соответственно для структур с основной цепью (II) — обозначения IIa или IIb.

Синтез полимеров проводился по известному методу [6]. Выбор этих структур определяется, с одной стороны, возможностью рассмотрения связи основности и, соответственно, силы водородных связей как между амидиновыми группами, так и между амидиновыми группами и молекулами хромофора с фотофизическими свойствами комплексов. С другой стороны, систематическое увеличение числа  $\pi$ -сопряженных фрагментов, склонных к эффекту  $\pi$ -стекинга, приводящему к переносу электрона между нековалентно связанными элементами цепи, позволит установить влияние данного фактора на фотопроводимость системы в целом.

В качестве вводимых в полимерную матрицу хромофоров использовали соединения, обладающие развитой цепью  $\pi$ -сопряжения и способные к ионному связыванию с молекулами полиамидинов, общей формулы:



где  $\text{R}_2 = \text{H}, \text{F}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OH}, \text{NHCOCH}_3$ .

Энергия взаимодействия данных соединений с полимерной матрицей зависит от строения заместителя  $\text{R}_2$  и может быть охарактеризована их  $\sigma$ -константами Гаммета. Последние характеризуют донорный ( $< 0$ ) или акцепторный ( $> 0$ ) характер функциональной группы. Выбор данных соединений, способных к ионному связыванию с полиамидами, определяется тем, что, по данным авторов [7], комплексы указанных соединений с полидекаметилен-ацетамидином обладают низким барьером Шоттки, что проявляется в их способности к проявлению нелинейно-оптических эффектов 2-го и 3-го порядка [4], причем эффективность генерации второй гармоники линейно возрастает с увеличением донорных свойств заместителя (уменьшением значений  $\sigma$ -констант).

В качестве низкомолекулярных соединений, способных к невалентному комплексообразованию с полиамидами, в качестве „гостя“ в системе „гость-хозяин“ использовали молекулы, обладающие сильными донорными или акцепторными свойствами. В качестве донорных были выбраны азотсодержащие молекулы индола,

карбазола и дифениламина, имеющие низкие потенциалы ионизации  $I_D$  (7.9, 7.4 и 7.1 эВ соответственно [8]) и их аналоги, не содержащие атом азота, играющий активную роль в комплексообразовании с ароматическими полимерами (фенантрен и антрацен с  $I_D$ , равными 7.8 и 7.3 эВ [8]), а в качестве акцептора — молекулы фуллерена ( $C_{60}:C_{70} = 87:13$ ). Концентрация введенных соединений составляла 1 мол%.

Комплексы полимеров были получены смешением растворов полиамидинов с растворами указанных соединений в этаноле. Из полученных растворов, методом полива на вращающейся подложке (стекло с ИТО покрытием, 3000 об/мин, 30 с), отливали пленки, которые подвергали сушке в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Толщина пленок составляла 1–5 мкм.

### 3. Методика измерений

Измерения светочувствительности  $S_{0,1}$  и квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  выполнены в электрофотографическом режиме в эквивалентном спектре со средней плотностью потока фотонов  $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  по методике [9,10] в области спектра 400–900 нм при напряженности электрического поля  $E = (0.2–1.0)E_0$ , где  $E_0$  — предельная напряженность поля для данного материала в диапазоне температур  $T = 300–420 \text{ К}$ , т. е. при температурах выше и ниже температур стеклования полимеров  $T_{gl}$ . Нагрев образцов осуществлялся пропусканием электрического тока через слой ИТО, нанесенный на подложку и необходимый при измерениях в электрофотографическом режиме. Температуру с точностью около 1% контролировали с использованием жидкокристаллических индикаторов.

Полное собирание фотогенерированных в слое полимера носителей заряда контролировалось методом „фотогенерационного клина“ [11], измерением полевых зависимостей квантового выхода  $\eta/\varepsilon = f(V/d)$  для слоев различной толщины  $d$  в диапазоне 1–5 мкм ( $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость). Погрешность измерений  $S_{0,1}$  и  $\eta$  составляла 10%.

Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Perkin–Elmer в области спектра 400–1200 нм. По ним, согласно [12], определяли величину „оптической“ энергетической щели  $\Delta E_G^{opt}$ , характеризующую энергию ширины запрещенной зоны.

Светочувствительность  $S_{0,1}$  определена по критерию спада поверхностного потенциала слоя на 10% от начальной величины ( $\Delta V/V = 0.1$ ) как величина, обратная экспозиции, необходимой для достижения критерияльного изменения поверхностного потенциала. Интегральная светочувствительность  $S_{0,1}$  определена по тому же критерию ( $\Delta V/V = 0.1$ ) при экспонировании слоев галогенной лампой КГМ-300 мощностью 300 Вт.

Величина диэлектрической проницаемости, необходимая для расчета, оценена исходя из наклонов полевых зависимостей квантового выхода  $\eta(E)$  и подвижности

носителей заряда  $\mu(E)$  в соответствии с моделью Пула–Френкеля ( $d\eta(E)/dE = (e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2}$  [9]), предельных потенциалов зарядки слоя и сопоставлением с данными по  $\varepsilon$ , полученными для алифатических и ароматических полимеров [13]. По наклонам температурной зависимости  $\eta(T)$  определяли энергию активации фотогенерации  $W_a$ , а по полевым зависимостям  $\eta(E)$ , в соответствии с моделью Онзагера, радиус термализации  $r_t \approx 1/W_a$  [10].

### 4. Результаты и их обсуждение

Исследование темновых характеристик полимеров при температурах ниже температуры стеклования показало практически полное отсутствие темновой проводимости у всех исследованных объектов (сопротивление порядка  $10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Однако после прогрева до температур выше  $T_{gl}$  сопротивление существенно снижалось (до  $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Из измерения спектров электронного поглощения пленок исследованных полимеров  $\alpha(\lambda)$  видно, что край собственного поглощения полимеров  $\hbar\omega$  соответствует области 350–420 нм, причем энергии  $\hbar\omega$  и  $\Delta E_G^{opt}$  коррелируют со степенью  $\pi$ -сопряжения в полимере, что проявляется в bathochromном сдвиге полосы поглощения и энергии оптической ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_G^{opt}$ ) в ряду Ia–Ib–IIa–IIb (см. таблицу). Кроме того, в спектрах  $\alpha(\lambda)$  за областью собственного поглощения наблюдаются малоинтенсивные длинноволновые полосы с максимумами при 505–510 и 635–640 нм для Ia и 490–525 и 750–850 нм — для IIb, отсутствующие в спектрах растворов полимера в этаноле. Появление этих полос можно приписать запрещенным переходам в квазисопряженной системе водородносвязанных амидиновых групп (рис. 1), существование которой в растворе протондонорного растворителя, в частности этанола, невозможно. Это предположение подтверждается расчетами электронных спектров тримера модельного соединения — N,N'-диметилацетамида — методом ZINDO/S при оптимизации геометрии методом *ab initio* STO-3G, свидетельствующими о существовании запрещенного перехода при 420 нм.

Как показал анализ спектров светочувствительности  $S_{0,1}(\lambda)$  [2], величина  $S_{0,1}$  монотонно уменьшается от  $2 \cdot 10^4$  до  $3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$  при увеличении  $\lambda$  от 400 до 950 нм, при этом интегральная светочувствительность составляет  $0.03–0.08 (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$  и не зависит от числа метиленовых звеньев  $x$  в основной цепи полимера I. При введении хромофора светочувствительность увеличивается в области поглощения хромофора (при 450–550 нм) за счет возрастания поглощения.

Спектр квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta(\lambda)$  характеризуется постоянным, слабо зависящим от  $\lambda$ , квантовым выходом в видимой области спектра (рис. 2) и его монотонным понижением в длинноволновой области: при  $\lambda > 750 \text{ нм}$  для Ia и Ib

Фотофизические характеристики исследованных полимеров и их комплексов

Полимер или комплекс	$\Delta E_G^{\text{opt}}$ , эВ	$T < T_{\text{gl}}$						$T > T_{\text{gl}}$	
		Поглощение $\hbar\omega_{\text{max}}$ , эВ	Люминесценция $\hbar\omega_{\text{max}}$ , эВ	$I/I_0$	$S_{0.1}/(S_{0.1})_0$	$\varepsilon$	$\eta$ , %	$\varepsilon$	$\eta$ , %
Ia	3.3	5.86	2.98	1.0	1.0	3.2–3.3	4.5	3.1–3.3	4.5
Ib	3.2	5.01	2.95	1.25	0.85	3.3–3.5	4.8	3.1–3.3	4.5
IIa	3.0	3.86	2.48	3.0	2.3	4.1–4.3	8.6	2.8–3.0	<0.1
IIb	2.7	4.10	2.48	0.75	4.0	4.2–4.5	9.4	2.8–3.0	$\leq 0.03$
Ia+III ( $R = \text{OH}$ )	2.71	2.54	2.45	3.5	0.75	3.5–4.0	3.4	–	–
Ia+III ( $R = \text{OCH}_3$ )	2.59	2.45	2.03	–	0.6	3.5–4.0	2.9	–	–

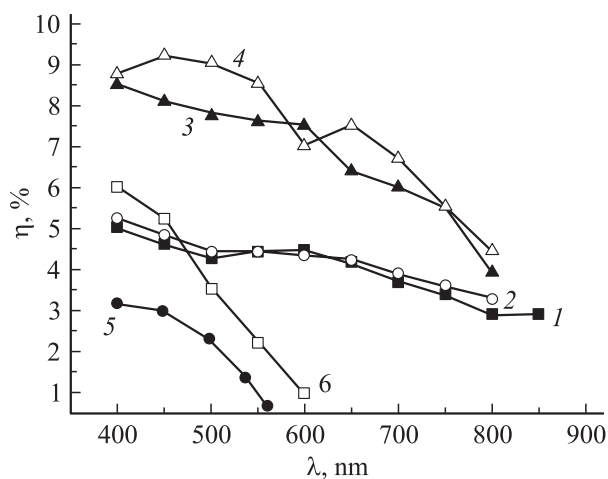
(кривые 1, 2) и при  $\lambda > 620$  нм для IIa и IIb (кривые 3, 4). При введении в Ia хромофоров величина  $\eta$  уменьшается в 2–2.5 раза (кривая 5). Для мономерного аналога — N,N'-дидецилацетамида, в отличие от рассмотренных выше спектров, нет области с постоянным квантовым выходом и  $\eta$  при  $\lambda = 400$  нм начинает уменьшаться (кривая 6). Для всех исследованных полимеров определенные величины энергий активации равны 0.1–0.2 эВ, что соответствует радиусам термализации (рассчитанным по модели Онзагера для  $\varepsilon = 3$ ) 2–3 нм. Однако справедливость модели Онзагера для исследуемых систем вызывает сомнения из-за сильного взаимодействия амидиновых групп и наличия коллективных эффектов, поскольку в модели Онзагера поглощающие центры — мономерные звенья (для большинства полимеров) — предполагаются невзаимодействующими и сохраняют свою индивидуальность (что проявляется, в частности, в незначительном отличии спектра полимера от спектра его мономерного аналога) [9,12,14]. Вероятнее всего, для полиамидинов справедлива модель Пула-Френкеля, описывающая процесс ухода связанного носителя от ку-

лоновского центра в результате преодоления им барьера, пониженного на 0.1–0.2 эВ за счет приложенного внешнего электрического поля. После того как на расстоянии порядка 15 нм носитель становится свободным, он начинает перемещаться по сетке чередующихся одинарных и двойных связей (аналогичной структуре полифениленвинилена), образованной возникшей супрамолекулярной структурой.

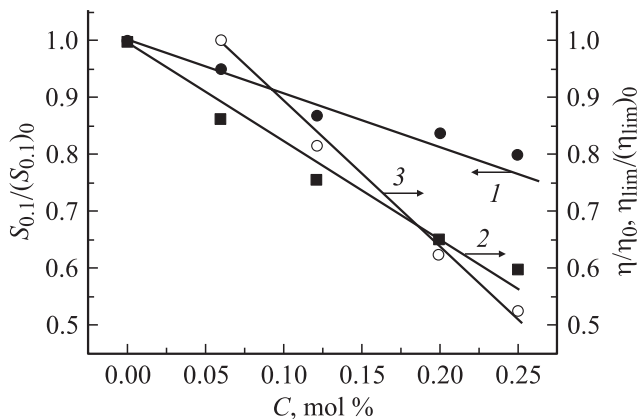
Как было показано ранее [1,2], светочувствительность и квантовый выход  $\eta$  закономерно увеличиваются в ряду Ia( $x = 10$ )–Ia( $x = 6$ )–IIb–IIa, в то время как положение и интенсивность полос люминесценции исследуемых объектов определяется не столько химическим строением мономерного звена полимера и длиной системы  $\pi$ -сопряжения [4], сколько кооперативным поглощением–испусканием ансамбля супрамолекулярных структур с системой  $\pi$ - $n$ -H-сопряжения, возникающих при упорядочении системы в результате формирования сетки водородных связей между функциональными группами, содержащими атомы азота.

Следует отметить существенную зависимость светочувствительности исследуемых полимеров от термической предыстории образцов. При температуре выше температуры стеклования диэлектрические свойства ( $\varepsilon$ ) и светочувствительность ( $S_{0.1}$ ) полимеров Ia и Ib практически не изменяются, в то время как в случае полимера IIb наблюдается относительное снижение  $\varepsilon$  почти в 2 раза и значительное  $\eta$  для полимера IIa (см. таблицу). Указанные особенности связаны, вероятно, с уменьшением основности полимеров в ряду Ia–IIb–IIa, что приводит к ослаблению межмолекулярных водородных связей и деградации супрамолекулярной структуры, отвечающей за возникновение фотопроводимости.

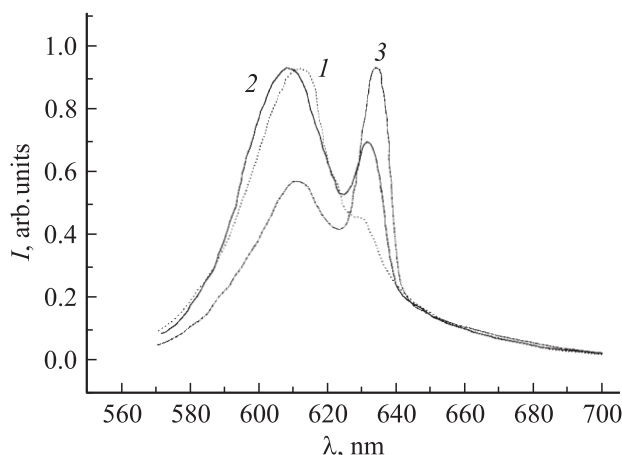
Как видно из данных, приведенных в таблице, величина квантового выхода  $\eta$ , так же, как и величина  $S_{0.1}$ , возрастает при переходе от алифатических полиацетамидинов к ароматическим бензамидинам, что можно было бы объяснить увеличением  $\pi$ -сопряжения. Однако при температурах выше температуры стеклования, в условиях разрушения супрамолекулярной структуры исследуемых объектов, величина  $\eta$  резко падает для об-



**Рис. 2.** Спектры квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  для полиамидинов различной структуры: 1 — Ia, 2 — Ib, 3 — IIa, 4 — IIb, 5 — Ia+III( $R = \text{OH}$ ), 6 — N,N'-дидецилацетамидин.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости светочувствительности  $S_{0.1}$  (1) и квантовых выходов фотогенерации  $\eta$  (2) и люминесценции  $\eta_{lum}$  (3) от концентрации III в комплексе Ia+III( $R = OCH_3$ ),  $I_0 = 9.445 \cdot 10^{22} \text{ c}^{-1}$ .



**Рис. 4.** Спектры люминесценции Ia + III( $R = OCH_3$ ) в зависимости от концентрации хромофора в комплексе, мол%: 1 — 1, 2 — 5, 3 — 10.

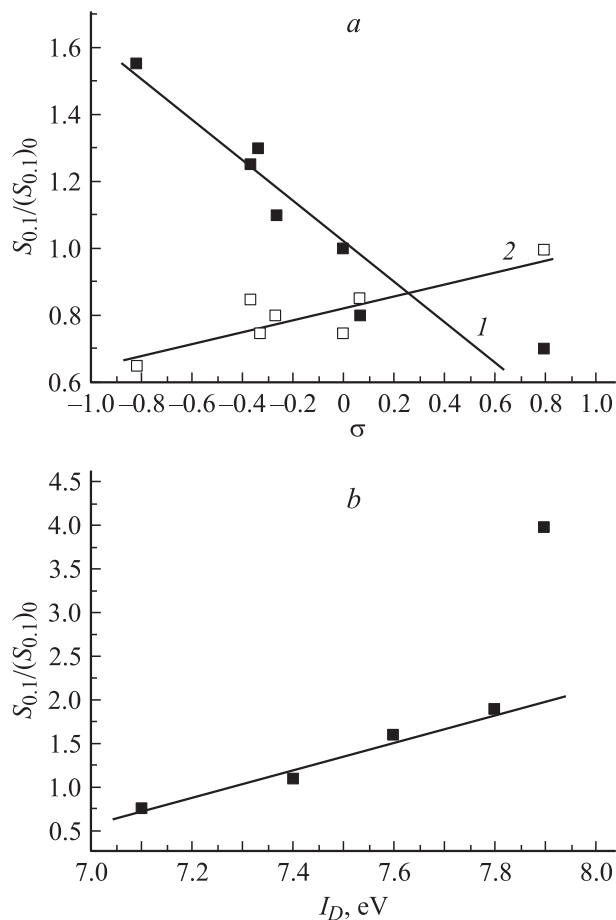
разцов полимеров, содержащих ароматические группы, оставаясь практически неизменной для алифатических полиамидинов. Этот факт указывает на то, что увеличение степени сопряжения вследствие введения ароматических групп не является доминирующим фактором, приводящим к возникновению светочувствительности. Можно предположить, что такое поведение связано с изменением системы водородных связей и преобразованием линейных структур (рис. 1, *a*), ответственных за перенос носителей заряда, в циклические (рис. 1, *b*), определяющие фоточувствительность системы.

Подтверждением определяющей роли надмолекулярной организации системы является заметное снижение светочувствительных свойств полиамидинов при введении в них молекул хромофоров, в частности в системе Ia + III( $R = OH$ ) светочувствительность падает в 1.7 раза. В данном случае кислотность вводимой добавки является достаточной для протонирования ами-

диновых групп полимера, что приводит к разрушению системы водородных связей и, соответственно, квази-сопряжения в супрамолекулярной системе (рис. 1, *c*). На это же указывает тот факт, что при увеличении относительной концентрации хромофора в системе наблюдается монотонное снижение светочувствительности (рис. 3, кривая 1) и квантового выхода (кривая 2). С уменьшением светочувствительных свойств с ростом концентрации коррелирует уменьшение квантового выхода люминесценции  $\eta_{lum}$  в системе Ia + III( $R = OCH_3$ ) (рис. 3, кривая 3), причем по мере увеличения концентрации хромофора происходит перераспределение интенсивности свечения хромофора между коротко- и длинноволновой полосами (рис. 4). Это, по-видимому, обусловлено особенностями хромофоров класса дибензалиденалканонов, у которых длинноволновый максимум поглощения связан с  $\pi-\pi^*$ , а не с  $n-\pi$ -переходом, что, в частности, имеет место в хорошо изученных карбазолилсодержащих полимерах [14]. Для фотогенерации в полимерах, как известно [9,14], квантовый выход от концентрации поглощающих центров, в данном случае молекул хромофоров, не зависит. Обнаруженные концентрационные зависимости фотофизических процессов также свидетельствуют о том, что оба конкурирующих процесса — фотогенерации носителей заряда и испускания энергии фотовозбуждения — не связаны с мономерным звеном полиамидина, а определяются сформированной супрамолекулярной структурой ансамбля полимерных цепей.

Это же подтверждают и результаты исследования влияния донорно-акцепторных свойств заместителя  $R_2$  в хромофоре, характеризующиеся  $\sigma$ -константами Гаммета на величину светочувствительности (рис. 5, *a*). Видно, что  $S$  коррелирует с  $\sigma$ -константами заместителя в III. Следует отметить, что при освещении полиамидинов светом с длиной волны, соответствующей области поглощения, обусловленного собственным поглощением ионизированной формы хромофора (рис. 5, *a*, кривая 1), зависимость  $S(\sigma)$  коррелирует с зависимостью эффективности генерации 3-й гармоники от того же параметра [7], в то время как при  $\lambda = 600$  нм, соответствующей поглощению супрамолекулярных ансамблей, зависимость  $S(\sigma)$  носит антибатный характер (рис. 5, *a*, прямая 2). Установленные закономерности свидетельствуют в пользу того, что увеличение степени сопряжения в молекуле хромофора приводит к снижению эффективности процесса фотогенерации носителей заряда.

Введение в полимерную матрицу в качестве допанта молекулы фуллерена  $C_{60}$ , являющегося, как известно [8], эффективным акцептором и способного к невалентному комплексообразованию, приводит к значительному (в 5 раз) возрастанию темновой проводимости и уменьшению в 2 раза светочувствительности для полимеров Ia и IIa. Такое поведение исследованных систем свидетельствует о преимущественно акцепторном характере функциональных групп полиамидинов.



**Рис. 5.** Зависимости светочувствительности  $S_{0,1}$  при  $\lambda = 500$  (1) и  $600$  нм (2) от  $\sigma$ -констант заместителя в соединении III (a) и от потенциала ионизации  $I_D$  вводимого низкомолекулярного донора (b).

Использование в качестве низкомолекулярной добавки индола, как типичного представителя донорных молекул, склонных к невалентному комплексообразованию, приводит к увеличению светочувствительности системы Ia + индол в 5 раз (рис. 5, b). В то же время использование другого представителя этого класса низкомолекулярных доноров, но не содержащих атома азота, — антрацена — не приводит к изменению фотофизических свойств. Такое различие, очевидно, связано с различным характером взаимодействия молекул добавки с фрагментами полимерной матрицы. В случае использования в качестве добавки антрацена спектр поглощения композита является суперпозицией спектров полиамидина и антрацена, в то время как в случае индола в спектре композиции появляется новая полоса поглощения при 400–480 нм, а при введении молекул карбазола и дифениламина — широкая полоса до 600 нм. Появление таких полос, положение которых зависит от потенциала ионизации  $I_D$  молекулы донора, свидетельствует об образовании комплекса, в частности полимер–индол. Образованию комплекса, вероятно, способствует наличие в

молекуле индола NH-групп, способных к образованию водородных связей с функциональными группами полимера. Таким образом, введение низкомолекулярных примесей, способных к донорно-акцепторному взаимодействию с мономерными фрагментами полиамидинов, не играет определяющей роли в процессе фотогенерации, как это имеет место при сенсibilизации большинства ароматических полимеров [9,10,14], введение которых в такие системы приводит к возрастанию светочувствительности на несколько порядков величины при значительном смещении области чувствительности в длинноволновую часть спектра [10].

Полученные данные по закономерностям изменения фотофизических свойств полиамидинов и их сенсibilизации хромофорами показывают, что механизм фотогенерации в них отличается от имеющего место для большинства полимерных материалов, и подтверждают высказанное выше предположение о справедливости для супрамолекулярных систем модели Пула–Френкеля на стадии фотогенерации носителей заряда и последующего транспорта свободного носителя по сетке чередующихся одинарных и двойных связей, образованной возникшей супрамолекулярной структуры.

## 5. Заключение

Таким образом, можно заключить, что предложенный подход к созданию фоточувствительных полимерных систем, основанный на формировании супрамолекулярных систем, возникающих за счет упорядоченной системы водородных связей между функциональными группами полимерной цепи, является эффективным методом получения фотопроводящих сред с достаточно высокой светочувствительностью ( $\geq 10^4$  см<sup>2</sup>/Дж). В сочетании с достаточно высокими значениями подвижности носителей заряда и эффективности люминесценции при низких температурах стеклования, модулем упругости и высокой вязкостью расплава это позволяет предполагать перспективность подобных систем для разработки светочувствительных и транспортных слоев электрофотографических устройств и термопластических материалов для носителей информации.

## Список литературы

- [1] J.M. Lehn. *Supramolecular Chemistry* (N.Y.–Basel–Cambridge–Tokyo, 1998).
- [2] Е.Л. Александрова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев. ФТП, **37** (3), 282 (2003).
- [3] Е.Л. Александрова, Л.П. Казакова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев. *Тез. докл. II Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., ФТИ, Россия, 2002) с. 107.
- [4] Е.Л. Александрова, М.Е. Компан, А.В. Теньковцев, М.М. Дудкина. ФТП, **38** (9), 1110 (2004).
- [5] F. Böhme, C. Klinger, H. Komber, L. Hausser, D. Jehnichen. *J. Polym. Sci.*, **36**, 929 (1997).

- [6] A.V. Tenkovtsev, A.V. Yakimansky, M.M. Dudkina, V.A. Lukoshkin, H. Komber, L. Haussler, F. Boehme. *Macromolecules*, **34** (20), 7100 (2001).
- [7] А.В. Теньковцев, М.М. Дудкина, А.Е. Трофимов, В.А. Лукошкин, Ф. Boehme, L. Haussle. *ЖПХ*, **74** (7), 1147 (2001).
- [8] Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев. *Энергии разрыва химической связи. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (М., Наука, 1974).
- [9] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [10] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64** (5), 1047 (1988).
- [11] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематогр.*, **31** (1), 61 (1986).
- [12] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах* (Рига, Зинатне, 1988) с. 195.
- [13] А.Р. Елева, Л.Г. Жердева. *Тез. докл. III Всес. конф. по необычным фотографическим процессам* (Киев, КГУ, 1972) с. 47.
- [14] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных D–A комплексов* (М., Наука, 1984).

Редактор Т.А. Полянская

## **A mechanism of charge carriers photogeneration in polyamidine supramolecular structures**

*E.L. Aleksandrova\**, *M.M. Dudkina*, *A.V. Tenkovtsev*

Institute of High-Molecular Compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
194004 St. Petersburg, Russia

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

**Abstract** Physical properties and a mechanism of free charge carriers photogeneration in supramolecular polyamidine structures have been investigated keeping in mind the advantages of this promising class of materials for photosensitive and electroluminescent devices. An analysis spectral, field, temperature and concentration dependencies of photosensitive and luminescent properties has shown that the process of the charge carriers photogeneration in the systems under investigation correlate well with the Pool–Frenkel model. This model takes into account strong interaction and collective effects in a supramolecular system due to H-bonding and the network formation.