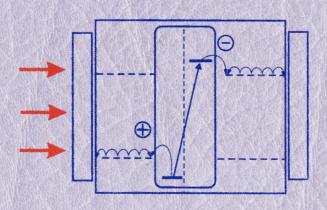
Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский

# РОТОНИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ



### ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений в создании новых функциональных материалов для использования в качестве активных сред для записи, хранения и отображения информации, управления оптическим излучением, фотоэлектрических преобразователей является синтез и исследование фотофизических свойств (фотоника) композиций органических материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Этот класс композитов в настоящее время определяется как аморфные молекулярные полупроводники (АМП) [1].

АМП в общем случае представляют собой истинный раствор молекул трех типов веществ в нейтральном пленкообразующем связующем, а именно: молекул с акцепторными свойствами, мо-лекул с донорными свойствами и молекул, ответственных за поглощения света и внутренний фотоэффект. Молекулы с донор-ными и акцепторными свойствами в твердом растворе образуют энергетические зоны транспорта дырок и электронов, а молекулы третьего вещества являются центрами фотогенерации носителей заряда. Для АМП характерно отсутствие трансляционной симметрии в распределении молекул. С точки зрения модели беспорядка и макромолекулярного строения они представляют собой твердый раствор [1-3].

Одним из важнейших моментов фотоники АМП является определение механизма фотогенерации. Он состоит из двух ста-дий. На первой стадии в результате поглощения кванта света центр фотогенерации переходит из основного состояния в возбужденное, из которого носители заряда переходят на моле-кулы, образующие зоны транспорта. При этом образуется кулоновски связанная электронно-дырочная пара (ЭДП). На второй стадии под влиянием внешнего электрического поля и температуры носители заряда в ЭДП расходятся посредством прыжков по молекулам соответствующих зон транспорта, создавая тем самым ток фотопроводимости.

Возбужденное состояние центра фотогенерации характеризуется незаполненными граничными орбиталями - наличием по одному электрону на верхней занятой молекулярной

орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Образование ЭДП происходит в результате межмолекулярных электронных переходов: электрон может перейти с НВМО возбужденного центра фотогенерации на НВМО молекулы акцептора, а на незаполненную ВЗМО центра фото-генерации может перейти электрон с валентной орбитали моле-кулы донора. Если молекулы донора имеют потенциал иониза-ции  $I_{d}$  (ему пропорциональна энергия ВЗМО), а молекулы акцеп-тора имеют энергию сродства к электрону А (ей пропорциональна энергия НВМО) [4], то молекулы центров фотогенерации подбирают таким образом, чтобы выполнялись условия  $|I_{gc}|>|I_{gd}|$ ,  $|A_{ec}|<|A_{ea}|$ , где  $I_{gc}$  и  $A_{ec}$  - соответственно потенциал ионизации и энергия сродства к электрону молекулы центра фотогенерации. При выполнении этих условий после поглощения кванта света в молекуле центра фотогенерации и межмолекулярных электронных переходов образуется ЭДП. Если ЭДП образовалась из электронейтральной или биполярной (внутриионной) молекулы центра фотогенерации, то она может состоять: 1) из катионра-дикала донора и анион-радикала центра фотогенерации, 2) из катион-радикала центра фотогенерации и анион-радикала акцептора, 3) из катион-радикала донора и анион-радикала акцептора.

Носителями с отрицательным электрическим зарядом являются неспаренные электроны на НВМО акцепторных молекул, образующих зону транспорта электронов. Под носителями с положительным электрическим зарядом понимается отсутствие одного из двух электронов на ВЗМО донорных молекул, образующих зону транспорта дырок. Следствием последнего определения является уточнение понятия "дырка". В случае АМП перенос дырки есть не что иное, как межмолекулярный переход электрона с полностью заполненной ВЗМО молекулы на молекулу с частично (наполовину) заполненной ВЗМО.

В АМП в качестве пленкообразующей основы обычно используются полимеры или олигомеры. Молекулы других веществ из состава АМП либо растворены в пленкообразующей основе, либо соединены химической связью со структурными единицами полимеров или олигомеров. Выбор этих веществ при создании

образцов АМП с наперед заданными свойствами представляет собой научно-техническую задачу, которую можно решить лишь путем проведения фундаментальных исследований электро-и фотофизических свойств. Особое место отводится выбору центров фотогенерации носителей заряда, так как поглощение света не всегда сопровождается образованием этих носителей. В этой связи представляется целесообразным и актуальным проведение систематических исследований особенностей фотопроводимости АМП с красителями различного электронного строения с целью определения основных фотополупроводниковых свойств и их зависимостей.

В настоящей монографии установлены и исследованы основные закономерности фотопроводимости АМП и их особенности в зависимости от электронного строения красителей. В основу исследования положены экспериментальные результаты и их анализ, полученные авторским коллективом с сотрудниками.

В первой главе рассмотрены основные факторы, влияющие на избирательность электронного поглощения молекул органических красителей как изолированных, так и в окружающей среде. Показана роль вибронных и межмолекулярных взаимо-действий во внутримолекулярных электронных процессах. Про-ведена классификация красителей в зависимости от особен-ностей их электронного строения, что облегчает выбор типа кра-сителя для центров фотогенерации в АМП. Хотя хромофор име-ет органическую природу, но различие электронного строения прослеживается в ряду таких красителей, как ионные, внутриионные, бетаиновые, нейтральные, мероцианиновые. Этот ряд продолжают металлокомплексы и комплексы с переносом заряда, в которых несмотря на отсутствие жесткой химической связи между частями хромофора электронное возбуждение и его релаксация проходят те же стадии, что и у красителей предыдущей группы. Основными процессами, ответственными за релаксацию возбужденных состояний красителей являются фотоизомеризация, внутренняя конверсия и интеркомбинационная конверсия, фотоперенос электрона. Именно они опре-деляют время жизни возбужденных состояний молекул красителей и, следовательно, оказывают влияние на вероятность межмолекулярных электронных переходов при фотогенерации носителей заряда. Проведен анализ каналов деградации возбужденных состояний красителей с учетом их агрегации и образования ионных пар.

Особенности фотогенерации ЭДП в АМП с красителями различного электронного строения рассмотрены во второй главе. Показано, что образование ЭДП происходит тогда, когда после поглощения кванта света в центре фотогенерации электронная плотность перераспределяется по структуре молекулы, а положительный и отрицательный заряды локализуются на разных ее частях. Если выполняется условие  $|I_{\rm gc}| > |I_{\rm gd}|$ , то валентный электрон с соседней молекулы, являющейся донором электронов, может перейти на положительно заряженную часть возбужденной молекулы центра фотогенерации. При выполнении условия  $|A_{\rm ec}| < |A_{\rm ea}|$  электрон с НВМО молекулы центра фотогенерации, локализованный в основном на отрицательно заряженной части возбужденной молекулы, может перейти на соседнюю молекулу, являющуюся акцептором электронов.

Аннигиляция ЭДП происходит путем электронных переходов в обратном направлении, в результате чего вновь образуется возбужденное состояние молекулы центра фотогенерации. Межмолекулярные электронные переходы осуществляются по туннельному механизму. Туннельный переход электрона между двумя молекулами, разделенными в пространстве энергетическим барьером, происходит под барьером без изменения энергии и не подвержен влиянию температуры. Последнее объясняет отсутствие зависимости от температуры среднего расстояния между электроном и дыркой в фотогенерированной ЭДП. Однако это расстояние может зависеть от энергии квантов света возбуждения центров фотогенерации. Эта зависимость проявляется в большей степени для случая фотогенерации электронов по сравнению с фотогенерацией дырок. Это связано с тем, что диссипация избытка энергии электронного возбуждения молекулы центра фотогенерации происходит одновременно с межмолекулярными электронными переходами. При этом электрон, перемещающийся в пространстве по НВМО в направлении от центра фотогенерации, находится на более

"горячих" молекулах, если сравнивать с молекулами, по которым движется валентный электрон в направлении к центру фотогенерации. Избыток тепловой энергии способствует продолжению движения электрона в направлении от центра фотогенерации вплоть до наступления теплового равновесия. Поскольку диссипация энергии электронного возбуждения молекул центров фотогенерации подвержена влиянию их структурной жесткости, то этот фактор также принимается во внимание при исследовании механизма фотогенерации ЭДП.

В практических приложениях АМП весьма часто используются высокие электрические поля, напряженность которых близка к внутримолекулярному полю. Так, для информационных сред напряженность электрического поля E составляет (1÷20)·107 В/м. В этой связи очевидна необходимость изучения влияния полей такой величины на распределение электронной плотности внутри больших органических молекул и вероятности внутримолекулярных и межмолекулярных электронных переходов. Такие исследования проведены на примере красителей различного электронного строения. Обнаружено влияние электрического поля на спектры электронного поглощения, которое оказалось разным для красителей различного строения, но одинаковым для однотипных красителей. Закономерности изменения спектров поглощения описаны с учетом электронного строения молекул. Влияние электрического поля обнаружено для случая использования молекул антрацена, которые характеризуются нулевым дипольным моментом. Высказано предположение о том, что во внешнем электрическом поле происходит перераспределение электронной плотности в молекуле относительно положительно заряженных ядер в направлении, противоположном направлению силовых линий внешнего электрического поля. Электронная плотность даже в электрически нейтральной молекуле смещается к границе раздела с другой молекулой, а именно - к потенциальному барьеру между молекулами. Последнее обстоятельство необходимо учитывать в рассмотрении механизмов межмолекулярных электронных переходов при образовании ЭДП и транспорте носителей заряда.

В третей главе рассмотрены особенности релаксации ЭДП.

После образования ЭДП носители заряда, входящие в ее состав, могут либо вновь возвратиться в центр фотогенерации, либо разойтись во внешнем электрическом поле и участвовать в токе фотопроводимости. Время жизни ЭДП определяется соотношением вероятностей рекомбинации и разделения носителей заряда. Поэтому представляется важным исследование влияющих на него факторов. Так как рекомбинация носителей заряда в ЭДП происходит посредством туннельных электронных переходов, то ее вероятность зависит от того, насколько близки энергии электрона в молекулах на момент перехода между ними. Одним из слагаемых полной энергии носителей заряда, находящихся на малых расстояниях в ЭДП, является энергия обменного взаимодействия. Для двух молекул с неспаренными электронами эта энергия зависит от взаимной ориентации спинов электронов. Поэтому время жизни ЭДП зависит от факторов, влияющих на изменение спинового состояния носителей зарядов в ЭДП. Оказалось, что эффективным влиянием на скорость спиновой конверсии носителей заряда в ЭДП обладают и высокоспиновые частицы, к которым можно отнести и триплетные экситоны. Это позволило предложить оригинальную методику для исследования спинового состояния ЭДП. С ее помощью удалось показать, как изменяется эффективность фотогенерации носителей заряда из молекул красителей в зависимости от их электронного строения. В частности, исследо-ваны причины изменения эффективности фотогенерации носителей заряда в АМП с ионными красителями, содержащими неокрашенные противоионы с различными магнитными момен-тами. Также изучено и описано влияние электронной структуры молекул центров фотогенерации/рекомбинации носителей заряда на эффективность рекомбинационной люминес-ценции в АМП. Ее интенсивность можно рассматривать как добавку к флуоресценции красителей. Показано, что одной из причин возникновения задержанной во времени люминесценции даже при комнатной температуре может быть захват фотогенерированных носителей заряда на энергетические ловушки конформационного типа. Такие ловушки в большей степени про-являются в полимерах или олигомерах, где повороты в пространстве отдельных структурных звеньев сопряжены с затратами или освобождением дополнительной (по сравнению с тепловой) энергии.

В четвертой главе обсуждаются особенности фотопроводимости при увеличении концентрации красителей. На примере ионного и внутриионного красителей показано превалирование электростатических взаимодействий в склонности к образованию агрегатов и ассоциатов. Обнаружен эффект роста фотопроводимости с увеличением агрегации центров фотогенерации. Для моделирования агрегации использованы химически сшитые димеры красителей. Предполагается, что эффекты усиления фотопроводимости связаны с расщеплением энергетических уровней отдельных, но взаимодействующих между собой молекул. Следствием этого есть уменьшение препятствий для межмолекулярных электронных переходов. Поэтому можно считать, что основным препятствием для транспорта носителей являются границы агрегатов, а не отдельных молекул.

В пятой главе рассмотрены примеры фотопроводящих сред на основе пленок молекулярных композиций с органическими красителями различного электронного строения и концентрации: голографические регистрирующие среды, фотопроводящие среды для ближней ИК области, электролюминесцирующие среды.

В заключении сформулированы основные критерии выбора веществ, пригодных для использования в качестве центров фотогенерации или для создания энергетических зон транспорта носителей заряда в полупроводниковых молекулярных композициях. Прогнозируются возможности создания таких веществ.

# 1. ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК ЦЕНТРЫ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Органические красители характеризуются узкими и интенсивными полосами электронного поглощения и люминесценции, а варьирование спектрально-люминесцентных характеристик достигается изменением электронного строения молекул [5]. При этом возможно изменение энергий ВЗМО и НВМО молекул красителей, что важно для выполнения условий фотогенерации или рекомбинации носителей заряда в АМП. В настоящее время класс органических красителей чрезвычайно широк. Они могут иметь близкие спектрально-люминесцентные характеристики при существенно различающемся электронном строении молекул. Это несколько затрудняет правильный выбор красителей, используемых в качестве центров фотогенерации при создании информационных сред на основе АМП.

Типичные органические красители представляют собой сопряженные системы простых и двойных химических связей, которые заключены между ионизированными атомами или группами атомов. Систему таких связей называют хромофором, что в переводе с греческого означает «несущей цвет». Действительно, при ее большой протяженности (длине) химические соединения приобретают окраску даже в отсутствии концевых ионизированных групп. Ярким примером этого служат природные красители каротиноиды, обуславливающие окраску плодов и ягод. Так, всюду-транс Ликопин 1.1, благодаря одиннадцати  $\pi$ -сопряженным связям, имеет красный цвет.

Ионизированными группами являются атомы, обладающие значительным положительным или отрицательным зарядом. Такие группы называются ауксохромными, то есть усиливающими цвет. Наиболее часто в их роли выступают аммонийная и оксидная группы. Показательно, что как положительно заряжен-

ная первая, так и отрицательно заряженная последняя при введении в одни и те же положения того же самого бесцветного ксантенового хромофора, обеспечивают интенсивную окраску широко распространенных ксантеновых красителей 1.2 (Родамин В) и 1.3 (Уранин) [6], как видно из рис.1.1.

$$(E)_{2}\stackrel{\downarrow}{\mathsf{N}} \longrightarrow 0 \qquad \qquad (E)_{2}\stackrel{\downarrow}{\mathsf{N}} \longrightarrow 0 \qquad \qquad (E)_{2}\stackrel{\downarrow}{\mathsf{N}$$

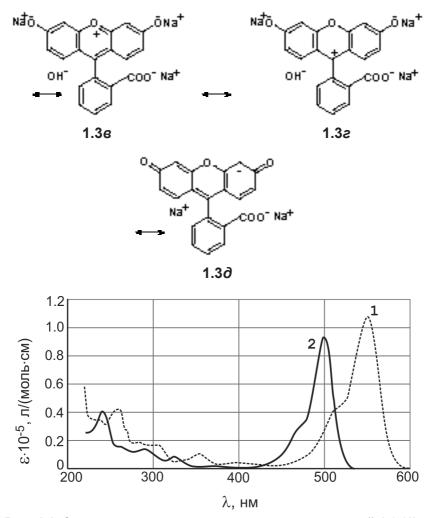


Рис. 1.1. Электронные спектры поглощения красителей 1.2 (1) и 1.3 (2) в этаноле.

Наглядная интерпретация закономерностей в изменении фотофизических и фотохимических свойств органических красителей во многих случаях может быть дана на языке граничных структур, используемых в теории резонанса Л.Полинга [7]. Дело в том, что в хромофорах красителей электроны не локализованы на каких-либо конкретных атомах, а распределены (дело-

кализованы) по всем атомам, принимающим участие в сопряжении. Поэтому с помощью одной классической структурной формулы описать объективно строение молекулы красителя нельзя. Например, изображение молекул Родамина В и Уранина только в виде структур соответственно 1.2а и 1.3а показывает, что положительный заряд у первого локализован на диэтиламиногруппе, а отрицательный заряд у последнего - на оксидной, находящихся в левой части молекул этих красителей. Для изображения делокализации заряда в хромофорах красителей в теории резонанса пользуются набором граничных (резонансных) структур типа 1.2а-1.2д и 1.3а-1.3д. Каждая из них отображает гипотетический крайний (граничный) случай возможного сосредоточения заряда на том или ином атоме хромофора. Ни одна из этих структур в отдельности не существует. Они лишь наглядно иллюстрируют смещение электронной плотности (заряда) между ядрами атомов. Иногда говорят, что граничные структуры находятся в резонансе между собой. Реальное строение молекулы является усредненным (гибридным) между возможными граничными структурами. Обычно рассматривают не все структуры, а только те, которые энергетически наиболее выгодны и, следовательно, дают максимальный вклад в суммарное электронное строение молекулы.

Ауксохромные группы вызывают разделение заряда в хромофоре, смещая его от себя как к другим гетероатомам (граничные структуры 1.26 и 1.36), если такие имеются в молекуле, так и к углеродным атомам (структуры 1.22, 1.20 и 1.32, 1.30). Поэтому электронное строение красителей не отображается правильно какой-либо одной из возможных граничных структур 1.2a - 1.20, 1.3a - 1.30, а является промежуточным (мезомерным) между ними. Вклад этих структур в общее распределение заряда в хромофоре неравноценен. Так, в случае Родамина В и Уранина главными из них являются эквивалентные структуры 1.2a, 1.26 и 1.3a, 1.36 соответственно. Структуры с зарядом на центральном атоме кислорода 1.2e и 1.3e и особенно на углеродных ато-мах хромофора типа 1.2e, 1.2d и 1.3e, 1.3d менее выгодны из-за больших энергетических затрат на ионизацию этих атомов, вследствие их отличия по электроотрицательности от атомов

ауксохромных групп. Из граничных структур 1.2а - 1.2∂ и 1.3а -1.3д видно, что на атомах хромофора имеет место альтернация (чередование) разноименных зарядов как в случае положительно заряженных (Родамин В), так и для отрицательно заряженных (Уранин) ионов красителей. Отличие заключается лишь в абсолютных величинах этих зарядов. При поглощении светового излучения его электрический вектор вызывает смещение электронной плотности в молекуле от некого равновесного распределения, индуцируя мгновенный дипольный момент. Иными словами, световая энергия затрачивается на разделение зарядов в хромофоре. Поскольку ауксохромные группы в значительной мере также выполняют эту функцию, то они существенно уменьшают энергию возбуждения молекулы красителя по сравнению с аналогичной молекулой, в которой такие группы отсутствуют, что и обуславливает углубление окраски при их введении в хромофор.

Следует отметить, что под понятием краситель в современном представлении подразумевают не только окрашенное вещество, т.е. поглощающее свет в видимой для человеческого глаза области 400-750 нм, но и вещества с интенсивным поглощением в ближнем ИК диапазоне. Многие задачи сегодняшнего дня, связанные с преобразованием световой энергии, решаются с помощью органических красителей этого практически важного диапазона [5, 8, 9].

# 1.1. Избирательность спектрального поглощения и факторы, ее определяющие.

За окраску большинства органических красителей главным образом отвечает длинноволновая полоса поглощения. Она, как правило, четко отделена от полос других электронных переходов и значительно превышает их по интенсивности (рис.1.1). Поэтому органические красители обладают высокой спектральной избирательностью (селективностью) поглощения. Оно может быть количественно охарактеризовано формой полос, в первую очередь - ее шириной [10]. Длинноволновые полосы электронного поглощения многих органических красителей имеют уни-

версальную форму, для которой характерен пологий подъем на коротковолновом крае и резкий спад на длинноволновом [5, 10, 11]. Обычно со стороны высоких частот на кривой проявляется максимум (перегиб) значительно менее интенсивный, чем основной максимум (рис.1.1). Он отстоит от основного на рассто-янии 1250-1350 см<sup>-1</sup> [5, 11]. Форма электронных полос органических красителей главным образом определяется электронно-колебательными (вибронными) и межмолекулярными взаимодействиями.

### 1.1.1. Вибронные взаимодействия.

Универсальность спектрального контура длинноволновых полос электронных спектров органических красителей в отсутствие сильных сольватационных эффектов связана с вибронными взаимодействиями, в которых доминирующую роль играет валентное колебание атомов хромофора (изменение длин его связей) в возбужденном состоянии [5]. На первый взгляд кажется удивительным, что форма вибронных полос красителей, которые относятся к числу сложных молекул, может быть удовлетворительно описана не многими, как это часто делается для названых молекул [11], а одним или несколькими нормальными колебаниями. Это связано с тем, что длинноволновые полосы органических красителей обусловлены переходом электрона, делокализованного по системе сопряженных  $\pi$ -связей красителя. Поэтому при возбуждении такого электрона изменяется прочность связей только сопряженных цепочек, что проявляется главным образом в изменении их длин. Следовательно, полоса расщепляется колебаниями этой цепочки. Из всех возможных валентных колебаний цепи (без учета валентных колебаний С-Н связей, так как их вклад в  $\pi$ - $\pi$ \* электронный переход пренебрежимо мал) активным, происходящим с изменением дипольного момента и вызывающим расщепление полосы чисто электронного перехода, является лишь одно синфазное полносимметричное колебание углеродных атомов цепи сопряжения в возбужденном состоянии молекулы [5].

Согласно теории вибронных взаимодействий энергии

электронных уровней молекул, между которыми происходит переход, сильно зависят от расстояний  $r_{xy}$  между ядрами атомов X и У. В равновесной конфигурации (состояние покоя) потенциальная энергия системы минимальна в точке, соответствующей равновесному расстоянию  $r_{\rm e}$  между ядрами X и У (рис.1.1.1,а). Отклонение от этого расстояния как в одну, так и другую сторону приводит к возрастанию энергии.

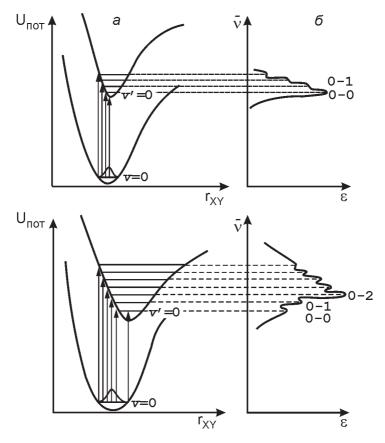


Рис.1.1.1. (а) - Зависимость потенциальной энергии U<sub>пот</sub> молекулы XУ от межъядерного расстояния r<sub>ху</sub> в основном и возбужденном состояниях. (б) - Распределение интенсивностей в электронном спектре поглощения согласно принципу Франка-Кондона (е - экстинкция, n - волновое число).

При сближении ядер X и У рост энергии вызван усилением кулоновского отталкивания, а при удалении - увеличением растяжения связи. Из решения уравнения Шредингера для колебательной системы в гармоническом приближении следует, что разрешенными являются только те величины энергии, которые соответствуют целочисленным значениям колебательного квантового числа v (v = 0,1,2,3...). На кривой потенциальной энергии (потенциальной кривой) эти значения изображены горизонтальными линиями (рис.1.1.1,а). Расстояние между ними соответствует частоте валентного колебания ядер. Тенденции зависимостей потенциальной энергии от межъядерных расстояний в возбужденном состоянии аналогичны таковым в основном состоянии. Равновесные расстояния и форма потенциальной кривой отличаются, если происходит изменение электронного строения молекулы при возбуждении.

Электронный переход осуществляется согласно принципу Франка-Кондона, т.е. электронные переходы происходят за такое короткое время, что положения ядер в процессе перехода не успевают измениться. Отсюда следует, что вибронный переход происходит «вертикально» при неизменных  $r_{_{xv}}$ , как показано на рис.1.1.1. Наиболее вероятны такие переходы, которые начинаются и заканчиваются в областях максимальной плотности вероятности нахождения ядер, описываемой в квантовой механике квадратом волновой функции. Для нулевого колебательного уровня v=0 максимум волновой функции и, следовательно, максимальная вероятность нахождения ядра приходятся на половину расстояния между крайними положениями ядер. Поэтому вертикальная линия исходит из середины горизонтальной прямой, что как раз соответствует минимуму потенциальной кривой по оси абсцисс. Для других колебательных уровней максимум волновой функции приходится на точки вблизи потенциальной кривой. Это так называемые точки возврата. Вероятность нахождения ядер в них повышена, поскольку в этих точках они останавливаются прежде, чем изменить направление и начать двигаться в обратную сторону. Поэтому переход между уровнями не является чисто электронным из-за возможности переходов с нулевого уровня основного состояния на серию

последовательно расположенных колебательных уровней v=0,1,2,3... возбужденного электронного состояния.

В результате возникает колебательная прогрессия в электронной полосе, в которой расстояние между членами прогрессии одинаково и равно частоте полносимметричного колебания хромофора. Длина (число членов) прогрессии определяет ширину и форму вибронных полос молекул [5]. Эта длина зависит от степени изменения межъядерных равновесных расстояний, вызываемых электронным возбуждением. Поскольку электрон при возбуждении переходит на разрыхляющую (антисвязывающую) орбиталь, то связи в Ѕ₁состоянии ослабляются, вследствие чего минимум его потенциальной кривой соответствует большему межъядерному расстоянию, чем минимум  $S_{\scriptscriptstyle 0}$  состояния. Поэтому минимум возбужденного состояния сдвинут на диаграмме вправо по сравнению с минимумом основного состояния (рис.1.1.1,а). Если при возбуждении изменение этих расстояний в молекуле мало или отсутствует, то длина колебательной прогрессии уменьшается, и интенсивность концентрируется в чисто электронном переходе 0-0 (рис.1.1.1,б).

С увеличением изменения ядерной конфигурации вероятность этого перехода уменьшается согласно принципу Франка-Кондона, в то время как вероятность переходов на высшие колебательные подуровни, а, следовательно, длина колебательной прогрессии возрастают (рис.1.1.1,6). В первом случае формируется узкая, асимметричная электронная полоса с пологим подъемом и колебательной структурой с частотой 1250-1350 см<sup>-1</sup> на коротковолновом крае и резким спадом на длинноволновом. Такое распределение интенсивностей обуславливает универсальность формы полос многих органических красителей [5, 10, 11]. В последнем случае полоса поглощения значительно уширя-ется и симметризуется.

Учитывая то, что основной вклад в вибронные взаимодействия в молекулах красителей дают изменения длин связей, которые пропорциональны порядкам связей, степень изменения вибронных взаимодействий в красителях можно оценить по величине разности порядков в возбужденном  $P^*$  и основном  $P^0$  состояниях. Для таких оценок используется величина  $(\delta)$  квадра-

тичных изменений порядков связей при возбуждении [12]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{m} (P^* - P^0)^2}_{i}, \qquad (1.1.1)$$

где і - номер связи, m - число связей. Эта величина позволяет по меньшей мере предсказать тенденции изменения вибронных взаимодействий и вызванных ими изменений спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств многочисленных красителей в зависимости от их химического строения [5,12,13].

Распределение интенсивностей в спектре люминесценции также определяется принципом Франка-Кондона. Следует только иметь ввиду, что излучение, независимо от того, на какой колебательный уровень возбуждается молекула красителя, происходит всегда с нулевого колебательного уровня S, состояния в соответствии с законом С.И.Вавилова о независимости спектра люминесценции от длины волны возбуждения [11]. Это связано с тем, что избыточная энергия возбуждения в ре-зультате внутримолекулярной колебательной релаксации быстро преобразуется в тепло. При этом возбужденная молекула красителя переходит на термически равновесный низший колебательный уровень возбужденного состояния. Следствием излучения с этого уровня является закон зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции, а также смещение последних в длинноволновую область по сравнению с первыми, т.е. возникновение стоксова сдвига [11].

В растворах колебательная структура электронных спектров красителей сильно сглаживается за счет межмолекулярных взаимодействий со средой. Поэтому во многих случаях четко проявляется лишь один колебательный максимум, который является характерным признаком универсальности кривой электронных спектров поглощения красителей [5,11].

# 1.1.2. Межмолекулярные взаимодействия с растворителем.

Фотофизические и фотохимические свойства красителей зависят не только от их химического строения, но и от природы

среды, в том числе полимерной матрицы. Изменение положения полосы поглощения или цвета раствора красителя под действием растворителя называется сольватохромией, а изменение положения полосы флуоресценции или цвета излучения - сольватофлуорохромией. Если при увеличении полярности растворителя имеет место гипсохромный сдвиг полосы, то сольватохромию (сольватофлуорохромию) называют отрицательной, а если этот сдвиг батохромный - положительной. По знаку и вели-чине сольватохромного сдвига можно судить о том, какое из состояний (основное или возбужденное) в большей степени изменяет положение энергетических уровней под действием растворителя.

Взаимодействие красителей со средой определяется неспецифическими и специфическими взаимодействиями [14, 15]. Первые всегда имеют место, вследствие чего их называют также универсальными. Они характеризуются такими макроскопическими параметрами среды, как показатель преломления  $n_{_{\! d}}$  и диэлектрическая проницаемость. Показатель преломления характеризует поляризуемость, а диэлектрическая проница 4 мость - полярность растворителя. Согласно уравнению Лоренц-Лорентца, поляризуемость пропорциональна величине  $n_{_{d}}$  и характеризует способность молекулы образовывать мгновенные осциллирующие диполи [14]. Взаимодействия между этими диполями называются дисперсионными. За счет этих взаимодействий органические красители весьма чувствительны к изменению величины  $n_{_{d}}$  растворителя, т.к. они обладают легко поляризуемой сопряженной системой  $\pi$ -связей. Диэлектрическая проницаемость для описания полярных межмолекулярных взаимодействий в растворах заряженных красителей оказывается мало пригодной [15]. Дело в том, что в поле распределенного заряда красителя молекулы растворителя в первой сольватной оболочке определенным образом ориентируются под действием этого поля. Поэтому они испытывают действие существенно неоднородных электрических полей. В таких случаях статическая диэлектрическая проницаемость утрачивает свое значение. Для описания взаимодействия ориентированных молекул растворителя в зарядовом поле красителя используют параметры специфической сольватации: нуклеофильность и электрофильность [15]. Они соответственно характеризуют специфические электростатические взаимодействия распределенного положительного и отрицательного заряда в молекуле красителя с полярными группами растворителя [15]. Эти взаимодействия тем сильнее, чем больше неравномерность в распределении заряда в хромофоре красителя и чем больше величины нуклеофильности и электрофильности [16].

В работе [15] сформулировано правило влияния природы растворителя на характеристики полос поглощения ионных органических красителей, согласно которому максимально углубить окраску, сузить полосы и повысить их пиковую интенсивность можно путем использования растворителей, имеющих как можно больший показатель преломления и как можно меньшую нуклеофильность или электофильность. Наоборот, наибольшее уширение полос и уменьшение их экстинкций достигается в растворителях с максимальными нуклеофильностью или электрофильностью и минимальными  $n_{\rm d}$ .

Установлено, что нуклеофильность или электрофильность растворителя оказывает значительно большее влияние на форму полос, особенно на их ширину, чем на ее положение. Положение полос более чувствительно к изменению показателя преломления среды [15].

Влияние природы растворителя на положение электронных полос определяется тем, какое из состояний стабилизируется им больше - основное или возбужденное [14]. Если взаимодействия со средой оказываются сильнее в основном состоянии, то его энергетический уровень понижается в большей степени, чем уровень возбужденного состояния. Это приводит к увеличению энергетического зазора между состояниями  $S_0$  и  $S_1$  и, следовательно, к гипсохромному (коротковолновому) сдвигу полосы. В случае большего понижения уровня возбужденного состояния этот зазор, наоборот, уменьшается, что вызывает батохромный (длинноволновый) сдвиг.

Влияние растворителя на форму электронных полос красителей может быть связано с двумя основными механизмами, а именно с однородным и неоднородным уширением [16]. Соглас-

но первому механизму нуклеофильная или электрофильная сольватация изменяет распределение зарядов в хромофоре, что вызывает изменение степени вибронных взаимодействий. В соответствии со вторым механизмом такая сольватация приводит к образованию специфически сольватированных форм красителя, каждая из которых обладает собственным поглощением. Перекрывание полос поглощения этих форм изменяет вид контура кривой.

При возбуждении красителя изменяется поляризуемость связей и распределение заряда в хромофоре. Согласно принципу Франка-Кондона поглощение света происходит при геометрии основного состояния. Поэтому сольватная оболочка в процессе поглощения не успевает перестроиться в соответствии с новым электронным распределением. Если время жизни возбужденного состояния оказывается недостаточным для перестройки этой оболочки, то те сольваты, которые были образованы за счет специфических электростатических взаимодействий, распадаются [17]. Поскольку эти взаимодействия в первую очередь влияют на форму полос, то в флуоресценции она менее чувствительна к изменению нуклеофильности или электрофильности среды, чем в спектре поглощения [17]. Однако, если даже оболочки специфических сольватов успеют перестроиться, то влияние среды на контур полос флуоресценции ослабляется по другой причине. Дело в том, что, в отличие от поглощения, в излучении участвуют не все сольваты, а только те, которые обладают наиболее низкой энергией возбужденного состояния. Это вызвано возможностью миграции энергии от «синих» сольватов к «красным», вследствие чего излучают только последние [17]. Дисперсионные взаимодействия в возбужденном состоянии должны усиливаться, т.к. в нем связи легче поляризуются. Поэтому сольватофлуорохромия красителей в большей степени характеризуется изменением положения полос, тогда как сольватохромия - изменением еще и формы полос.

# 1.2. Особенности электронного строения и классификация красителей.

Согласно теории триад [18] органические соединения с сопряженными связями по особенностям электронного строения делятся на три основные группы идеальных состояний, к которым они могут приближаться в предельных случаях: ароматическое, полиеновое и полиметиновое. Идеальное ароматическое состояние характеризуется выравненностью всех  $\pi$ -связей, а полные порядки связей приближаются к полуторным. Атомы имеют одинаковую  $\pi$ -электронную плотность, равную 1 (л-заряды также одинаковы и равны 0). Идеальное ароматическое состояние отличается высокой энергией резо-нанса (сопряжения) и стабильностью. При электронном перехо-де из основного  $S_0$  в первое возбужденное синглетное  $S_4$  состояние  $\pi$ -заряды не изменяются. Поэтому ароматические соединения практически нечувствительны к изменению полярности среды. При возбуждении происходит лишь изменение длин связей (укорочение одних и удлинение других), приводящее к их альтернации. Следствием этого является усиление вибронных взаимодействий, обуславливающие уширение полос поглощения и их ярко выраженную колебательную структуру [19]. Ее проявлению благоприятствует отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий с растворителем. Для электронного возбуждения систем с нулевыми л-зарядами в хромофоре требуется значительная энергия. Поэтому многие ароматические углеводороды и гетероциклические соединения поглощают свет в УФ области, вследствие чего являются неокрашенными соединениями [19].

Идеальное полиеновое состояние характеризуется так же, как и ароматическое, выравненностью  $\pi$ -электронных плотностей и зарядов на атомах хромофора [18]. Аналогично последнему их значения соответственно равны 1 и 0 как в  $S_0$ , так и в  $S_1$  состояниях. Поэтому, подобно ароматике, спектры полиенов мало чувствительны к изменению полярности среды. Однако, в отличие от ароматических соединений, у полиенов имеет место сильная альтернация порядков двойных и простых связей в цепи

сопряжения в основном состоянии. Поэтому они характеризуются низкой энергией резонанса и поглощают свет в более коротковолновой области, чем ароматические соединения с тем же числом сопряженных  $\pi$ -связей. Например, максимумы поглощения ликопина (1.1) и пентацена (1.4), имеющие по одиннадцать таких связей, соответственно равны 487 нм (бензол) и 585 нм (трихлорбензол).

Электронный  $S_0$ - $S_1$  переход у полиенов сопровождается максимальным изменением  $\pi$ -порядков связей: двойные приближаются к простым, а простые - к двойным. Поэтому в  $S_1$  состоянии они в значительной степени выравниваются по сравнению с основным. Величины  $\delta$  (формула 1.1.1) у полиенов выше, чем у ароматических соединений с таким же числом  $\pi$ -связей. Это вызвано тем, что у них порядки связей при возбуждении могут изменяться в пределах от двойных к простым и наоборот, а у ароматических соединений - только от полуторных к двойным или простым. Поэтому у полиенов более широкие полосы, а, следовательно, более тусклые цвета, чем у ароматических соединений. Полосы поглощения их также весьма структурированы, поскольку колебательная структура полос полиенов, как и ароматики, не размывается существенно межмолекулярными взаимодействиями с растворителем [20].

Для идеального полиметинового состояния, как и для ароматического, характерна выравненность связей в хромофоре и приближение их порядков к полуторному [18]. Это обеспечивает значительную делокализацию  $\pi$ -связей как у одних, так и у других. Однако у идеального полиметинового состояния сохра-няется также выравненность связей в возбужденном состоянии. Они становятся лишь длиннее. Предел их изменения при возбуждении значительно меньше. Следовательно, вибронные взаимодействия слабее, чем в идеальном ароматическим и, тем более,

в полиеновом состояниях. Поэтому идеальное полиметиновое состояние характеризуется наиболее узкими и интенсивными полосами поглощения, что определяет их высокую избирательность спектрального поглощения и яркость окраски.

В отличие от идеального ароматического и полиенового в аналогичном полиметиновом состоянии сильно выражена альтернация  $\pi$ -электронной плотности и, соответственно, положительных и отрицательных зарядов на атомах полиметинового хромофора. Это обстоятельство значительно повышает поляризуемость связей в нем по сравнению с двумя первыми идеальными состояниями. Альтернация зарядов обусловливает максимальное изменение  $\pi$ -электронной плотности при электронном  $S_0$ - $S_1$  переходе. Причем на атомах полиметинового хромофора происходит даже изменение знака заряда при возбуждении - на атомах, несущих положительные заряды в основном состоянии, возникают отрицательные заряды в возбужденном и наоборот. Поэтому органические вещества в идеальном полиметиновом состоянии поглощают значительно меньшие по энергии световые кванты, чем в идеальном ароматическом или полиеновом состояниях с близким по строению хромофором [18]. Наличие системы альтернирующихся зарядов в полимети-нах обусловливает, в отличие от ароматики и полиенов, их высокую чувствительность к межмолекулярным взаимодействиям со средой. Этот факт, а также ослабленные вибронные взаимодействия в значительной степени сглаживают колебательную структуру в электронных спектрах красителей. Поэтому в их спектрах, как правило, проявляется лишь один колебательный максимум на коротковолновом краю полосы в отличие от ароматических углеводородов и полиенов [5].

Типичные органические красители по электронному строению приближаются к идеальному полиметиновому состоянию. Однако, в зависимости от структурных изменений в их молекулах, они могут отклоняться от него как в сторону ароматического, так и полиенового идеального состояния.

В настоящее время существует огромное количество разнообразных синтетических органических красителей. Обычно их систематизируют по химическим или техническим признакам.

В первом случае в основе их классификации лежит общность хромофорной системы. По этому признаку выделяют полиметиновые (цианиновые), арилметановые, индигоидные, фталоцианиновые и другие. Полиметины являются наиболее удобными, наглядными и простыми объектами для изучения корреляций между строением и свойствами. К тому же они обладают наибольшим диапазоном изменения фотофизических и фотохимических свойств среди известных органических красителей [5, 13]. Цианиновые красители представляют собой сопря-женные полиметиновые цепи (с нечетным числом метиновых групп), на концах которых находятся гетероциклические группы или гетероатомы [21].

Техническая классификация основывается на способе или области применения красителей.

Поскольку нас в первую очередь будет интересовать вопрос о поведении красителей в процессах фотогенерации, рекомбинации и транспорта зарядов, то мы попытаемся систематизировать их по общности заряда хромофора. С этой точки зрения органические красители можно разделить на две большие группы: ионные и внутриионные.

### 1.2.1. Ионные красители.

Ионные красители представляют собой органические соли. В зависимости от того, какой тип иона окрашен, они делятся на катионные (окрашенный катион), анионные (окрашенный анион) и катион-анионные (окрашены катион и анион). Примером таких красителей являются соответственно соединения 1.2, 1.3 и 1.5.

1.5

Ионные красители являются заряженными соединениями. Если они существуют в моноионной форме, то катионный хромофор имеет заряд +1 (краситель 1.2), а анионный -1 (краситель 1.3) как в основном, так и возбужденном состояниях. Однако, следует иметь ввиду, что заряды на отдельных атомах окрашенного иона сильно изменяются при электронном возбуждении, сохраняя постоянство его суммарного заряда в обеих состояниях. Молекула же ионного красителя является электро-нейтральной, т.к. она представляет собой органическую соль, обязательным структурным элементом которой является противоион (см. структуры 1.2, 1.3 и 1.4).

Электронное строение ионных красителей характеризуется заполненностью всех связывающих молекулярных обриталей (рис.1.2.1). На каждой находится по два электрона. У анионных красителей на одну ВЗМО больше и она имеет более высокую энергию, чем у катионных красителей того же структурного типа. Соответственно НВМО у них также поднята по сравнению с аналогичной орбиталью катионных красителей. Отсюда следует, что у катионных красителей потенциал ионизации выше, а сродство к электрону меньше, чем у соответствующих анионных кра-сителей. При оптическом  $S_0$ - $S_1$  переходе электрон с ВЗМО переходит на НВМО у обоих типов ионных красителей. Наличие неспаренных электронов в образовавшемся S<sub>1</sub> состоянии делает его более реакционно способным, чем S₀ состояние. Поэтому в возбужденном состоянии эти красители способны участвовать в реакциях с переносом электрона. Отдача электрона, происходящая с ВЗМО, приводит к образованию дикатион радикала и нейтрального радикала соответственно у катионных и анионных красителей. Прием электрона у обоих типов ионов осуществляется на НВМО. При этом катион превращается в нейтральный радикал, а анион - в дианион радикал.

Из схемы энергетических уровней (рис.1.2.1) видно, что у всех типов радикалов в спектре поглощения могут наблюдаться две полосы. Одна должна соответствовать переходу между ВЗМО и НВМО, а другая - переходу между двумя соседними ВЗМО либо НВМО. Поскольку энергетический зазор между соседними орбиталями как в первой, так и во второй парах меньше, чем

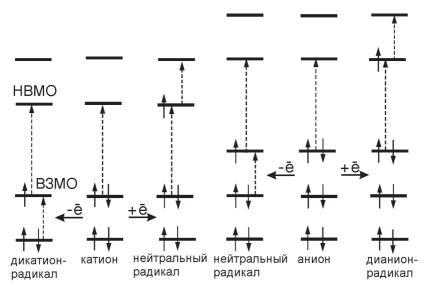


Рис. 1.2.1. Электронные переходы в ионах и ион-радикалах красителей.

между ВЗМО и НВМО, то в спектрах всех упомянутых выше ради-калов следует ожидать также появления новых полос поглоще-ния, батохромно сдвинутых по сравнению с полосой S<sub>c</sub>-S<sub>4</sub> пере-хода. Однако ситуация часто бывает сложнее из-за возможности взаимодействия между электронными переходами, приводящи-ми к расщеплению уровня возбужденного состояния на подуров-ни с более и менее высокой энергией. Поэтому в спектрах радикалов красителей могут проявляться не только длинновол-новые электронные переходы, но и коротковолновые [22]. К сожалению, в связи с короткими временами жизни радикалов органических красителей зарегистрировать их спектры не всегда удается. В общем виде ионные красители можно описать структурами типа 1.6а - 1.6г и 1.7а - 1.7г представляющими собой полиметиновый хромофор, на концах которого находятся донорные (основные) группы D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> в случае катионных красителей (структуры 1.6а - 1.6г) или акцепторные (кислотные) А, А в случае анионных красителей (структуры 1.7а - 1.7*a*). Если  $D_1 = D_2$  или  $A_1 = A_2$ , то такие красители называются симметричными, в противном случае - несимметричными.

Изменение электронной асимметрии красителей существенно отражается на их фотофизических и фотохи-мических свойствах. Это прежде всего проявляется в изменении области спектрального поглощения. Оказывается, что максимум полосы поглощения несимметричного красителя  $\lambda_{\rm ns}$  не совпа-дает со средним арифметическим максимумов  $\lambda_{\rm 1s}$  и  $\lambda_{\rm 2s}$  соответ-ствующих симметричных красителей. Обычно он сдвинут в коротковолновую область спектра по сравнению с их среднеарифметическим значением. Например, максимум полосы поглощения раствора несимметричного катиона пиридо-пирилокарбоцианина 1.8 ( $\lambda_{\rm max}$ =518 нм) в хлористом метилене гипсохромно сдвинут по отношению к среднему арифмети-ческому (603 нм) аналогичных максимумов соответствующих симметричных катионов пиридокарбоцианина 1.9 ( $\lambda_{\rm max}$ =610 нм) и пирилокарбоцианина 1.10 ( $\lambda_{\rm max}$ =596 нм) на 85 нм (2720 см-1) в том же растворителе [23].

Величина Д, называемая девиацией, определяется следующим образом:

Она является мерой электронной асимметрии красителя [21]. Девиация тем больше, чем сильнее отличаются по донорности (акцепторности) концевые группы красителя ( $D_4$  и  $D_2$  или  $A_4$  и  $A_2$ ). По ее величине можно судить об относительной донорности или акцепторности этих групп. Ядра пиридиния значительно более донорны и легче отдают в систему сопряжения неподеленную пару электронов гетероатома, чем ядра пирилия [23]. В результате на пиридиниевом остатке в основном состоянии локализуется значительный положительный заряд. Иными словами, в этом состоянии доминирует граничная структура 1.8а, в которой подобно полиенам возникает альтернация двойных и простых связей от ядра к ядру. В результате, в отличие от соответствующих симметричных красителей с эквивалентными граничными структурами 1.9а, 1.9б и 1.10а, 1.10б уменьшается степень сопряжения (энергия резонанса), что приводит к повышению энергии возбуждения, а, следовательно, к гипсохромным сдвигам полос поглощения по сравнению с симметричными красителями.

Концевые группы симметричных красителей, не нарушая электронную симметрию окрашенного иона, также существенно влияют на его цвет. С одной стороны это связано с возможностью участия гетероостатка или его фрагментов в общей системе сопряжения, а с другой стороны - с донорными (акцепторными) свойствами концевой группы. Если названные свойства этих групп близки к некоторым средним значениям, то красители находятся в идеальном полиметиновом состоянии. Отклонение от средних значений как в одну, так и другую сторону усиливает

локализацию заряда то в одних, то в других частях молекулы (нарушает равномерность в его распределении). Так, гетероатом группы D, поставляя неподеленную пару в цепь сопряжения, увеличивает электронную плотность в четных положениях полиметинового хромофора (первым считается углеродный атом соседний с гетероатомом) и уменьшает ее в гетероостатке. Чем выше донорность D, тем сильнее выражено такое распределение зарядов (увеличение вклада структур типа 1.6г). Поскольку основной (первый) электронный переход обусловлен главным образом изменением электронной плотности на атомах полиметинового хромофора, то ее рост на них при увеличении донорности D сопровождается углублением окраски. Наоборот, уменьшение последней снижает электронную плотность в полиметиновой цепи (структура 1.6в) и усиливает ее локализацию на концевых группах. Поэтому  $S_0$ - $S_1$  переход у красителей со слабо-донорными группами при прочих равных условиях требует больших затрат энергии на перемещение электронной плотности, вследствие чего находится в более коротковолновой области, чем у красителей с сильнодонорными группами.

Отклонение донорности D от среднего значения вследствие нарушения равномерности в распределении заряда в хромофоре приводит в случае катионных красителей к усилению нуклеофильной сольватпции их положительно заряженных центров молекулами растворителя. Описанные выше тенденции в распределении заряда в зависимости от донорности концевых групп усиливаются при удлинении полиметиновой цепи [16].

Увеличение донорной способности D сопровождается также повышением энергии B3MO и HBMO. Это приводит соответственно к уменьшению потенциала ионизации и росту сродства к электрону. Обратные тенденции наблюдаются при понижении донорности D [22].

Наиболее существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства красителей оказывает длина полиметиновой цепи. Ее увеличение (рост n) на одну виниленовую группу у симметричных красителей батохромно смещает их полосы поглощения и флуоресценции примерно на 100 нм, как видно на примере цианинов 1.11-1.18 (табл.1.2.1).

Таблица 1.2.1. Спектрально-люминесцентные свойства катионных красителей 1.11-1.21 в этаноле [16, 24-26]:  $\lambda^a_{\text{max}}$ , и  $\lambda^f_{\text{max}}$  - максимумы полос поглощения и флуоресценции,  $\Lambda^a$  и  $\Lambda^f$  - девиации этих полос,  $\epsilon$  - экстинкция, SS - стоксов сдвиг,  $\phi$  - квантовый выход флуоресценции.

TENE		HM HM	HM.	л.Мол	HM HM	HM HM	CM-1	Ψ. %
1.11 1.12 1.13 1.14 1.15 1.16 1.17 1.18 1.19	123451231	9 0 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		13.4 21.3 23.2 20.8 11.1 12.9 13.9 10.4 7.67	569 667 775 883 983 556 659 766 553	9.0	749 632 574 440 368 1245 1059 834 1680	* <mark>- న్</mark> ష్ణ్యం - న్యాత్రిక్ష్ణ్యం - న్యాత్రిక్ష్ణ్యం
1.20	2 3	300 300 010	20,0 46,0 1 10,0	7.01 5.52	657 763	8.0 6.0 7.5	2020 3254	2 22

Батохромный сдвиг сопровождается повышением энергии ВЗМО и понижением энергии НВМО. Дело в том, что увеличении длины цепи сопряжения на каждую виниленовую группу добавляет по одной связывающей и разрыхляющей  $\pi$ -орбитали с бо-

лее высокими энергиями, чем соответствующие предыдущие. Энергетический зазор между ВЗМО и НВМО уменьшается. Дополнительное его уменьшение происходит из-за отталкивания между подобными орбиталями, приводящего к повышению энергии ВЗМО и понижению энергии НВМО. Отсюда следует, что удлинение полиметиновой цепи приводит к значительному снижению потенциала ионизации и сродства к электрону.

У несимметричных красителей с ростом n также происходит батохромный сдвиг полос поглощения и флуоресценции, как это видно на примере цианинов 1.19-1.21 - «химических гибридов» симметричных красителей 1.11-1.13 и 1.16-1.18 (табл.1.2.1). Однако величина этого сдвига в спектрах поглощения закономерно убывает по мере увеличения разности донорностей концевых групп, т.е. увеличения электронной асимметрии. Это связано с усилением альтернации порядков связей в основном состоянии при увеличении электронной асимметрии, что проявляется в падении интенсивности и уширении полос поглощения несимметричных красителей по сравнению с соответствующими симметричными красителями (табл.1.2.1). Иными словами, у них, как и у полиенов, уменьшается энергия делокализации за счет появления потенциального барьера в местах связей с пониженным порядком, который оптический электрон должен преодолевать при возбуждении. Это и приводит к повышению энергии электронного перехода и уменьшению величины батохромного сдвига при удлинении полиметиновой цепи у несимметричных красителей по сравнению с симметричными. Однако в спектрах флуоресценции величины виниленовых сдвигов даже у сильно электрононесимметричных красителей близки к 100 нм. Это обусловлено значительным выравниванием порядков связей в первом возбужденном состоянии. Оказывается, что типичный несимметричный краситель в S, состоянии приближается к симметричному. Результатом этого является близость виниленового сдвига и формы полос флуоресценции несимметричных цианинов к аналогичным характеристикам соответствующих симметричных красителей (рис.1.2.2 и 1.2.3). Значительное же отличие электронного строения основного и возбужденного состояний несимметричных полиметинов обуславливает большие величины их стоксовых сдвигов (табл.1.2.1).

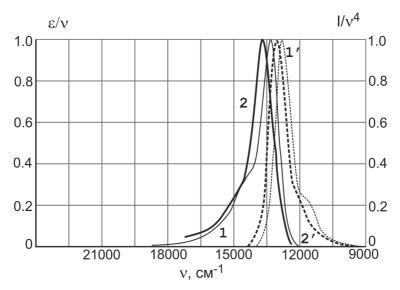


Рис.1.2.2. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') симметричных красителей 1.13 (1, 1') и 1.18 (2, 2') в этаноле.

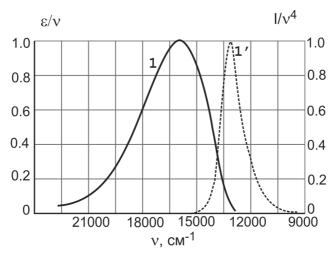


Рис. 1.2.3. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (1') несимметричного красителя 1.21 в этаноле.

Расположение энергетических уровней в молекулах красителей зависит не только от строения хромофоров, но и от их способности взаимодействовать между собой, если в молекуле существуют соответствующие условия. При этом не обязательно, чтобы хромофоры были сопряжены между собой, т.к. их наведенные мгновенные диполи могут взаимодействовать через пространство по резонансному механизму [27-29]. Степень такого взаимодействия зависит прежде всего от электронной симметрии хромофора, расстояния и угла между диполями [27, 28].

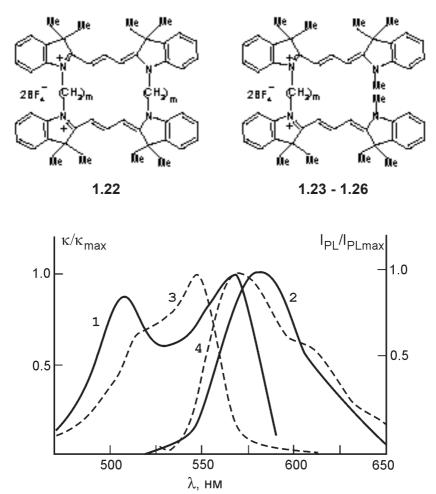


Рис. 1.2.4. Спектры поглощения (1,3) и флуоресценции (2,4) красителей с одним 1.11 (1,2) и двумя 1.23 (3,4) хромофорами в изопропаноле.

На примере бисцианинов 1.22-1.26 видно, что взаимодействия между двумя несопряженными эквивалентными хромофорами приводят к появлению в их спектрах поглощения коротко- и длинноволновых полос (рис.1.2.4), если сравнивать с полосой соответствующего красителя с одним хромофором 1.11 [30]. Это связано с тем, что резонансные взаимодействия вызывают рас-щепление уровня  $S_1$  на уровни с более высокой  $S_1^{\ h}$  и более низкой  $S_1^{\ h}$  энергиями (рис. 1.2.5).

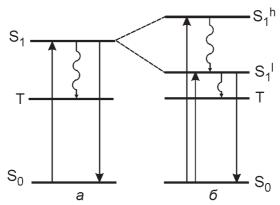


Рис. 1.2.5. Схема электронных переходов в красителях с одним (а) и двумя (б) хромофорами.

Таблица 1.2.2. Спектрально-люминесцентные характеристики бисцианинов 1.22-1.26 в изопропаноле [30].

тель	111	HMI >'	HM	NAMOIB	NAMONE .	HM HM	Ψ. %	
1.22	2	501	500	ом) 36.7	(#M)	704	0.5	-51
1.23	2	504	567	14.1	11.4	580	3	15
1.24 1.25	4 6	512 513	547 547	13.7 16.7	11.3 16.7	574 572	3.2 4.5	12 11
1.26 1.11	10	516	549 548	16.7	23.5 13.3	570 570	49 53	7 6
			~ 1~		10.0	~	~~	-

Электронные переходы  $S_0$ - $S_1^h$  и  $S_0$ - $S_1^l$  обуславливают появление в спектрах поглощения бискрасителей соответственно коротко- и длинноволновых полос поглощения по сравнению с краси-

телем с одним хромофором. В случае предельных углов между хромофорами в спектре поглощения проявляется только одна полоса: при параллельном расположения (угол между ними 0°) - коротковолновая, а при линейном (угол 180°) - длинноволновая. Это вызвано тем, что в первом случае запрещен  $S_0$ - $S_1$  переход, а во втором запрещен  $S_0$ - $S_1$  переход. В интервале углов между значениями 0° и 180° проявляется две полосы. При остром угле интенсивность коротковолновой полосы выше длинноволновой, а при тупом угле имеет место обратная картина [27, 28].

Степень взаимодействия хромофоров ослабляется в ряду 1.22-1.26, что проявляется в уменьшении расстояния между коротко- и длинноволновыми максимумами. Это вызвано увеличением расстояния между ними в связи с удлинением изолирующего полиметиленового мостика m. Максимальное их взаимодействие у красителя 1.22 обусловлено минимальными углом (близким к 0°) и расстоянием между хромофорами, которые связаны короткой диметиленовой цепочкой [30].

В спектрах флуоресценции бискрасителей, независимо от угла и расстояния между хромофорами, при возбуждении как в коротко-, так и длинноволновой полосе поглощения наблюдается только одна полоса излучения в отличие от их спектров поглощения (табл.1.2.2, рис.1.2.4). Наличие только длинноволнового свечения является следствием безизлучательного перехода между уровнями  $S_1^h$  и  $S_1^l$ . Значения максимумов флуоресценции лежат в более длинноволновой области по сравнению с максимумом флуоресценции красителя с одним хромофором (табл.1.2.2). Их батохромный сдвиг растет по мере усиления взаимодействия хромофоров в ряду 1.26-1.22 (табл.1.2.2). Чем оно сильнее, тем больше величина расщепления уровня  $S_1$ -, т.е. расстояние между  $S_1^h$  и  $S_1^l$ , а, следовательно, меньше зазор между  $S_1^{l-}$  и  $S_0$ -уровнями. Поэтому в ряду бисцианинов 1.26-1.22 имеет место батохромный сдвиг.

### 1.2.2. Внутриионные красители.

Внутриионные красители представляют собой соединения, в которых органический катион и анион соединены между собой

системой сопряженных связей. Поэтому положительные и отрицательные заряды обеих ионов распределены по атомам хромофора. Суммарный положительный заряд у внутриионных красителей равен +1, а суммарный отрицательный -1. Наличие полных разноименных зарядов и возможность их локализации в разных частях молекул обуславливает возникновение у них постоянного дипольного момента, тогда как у ионных красителей можно говорить лишь о диполях отдельных связей, т.к. их молекулы являются монополями. В целом внутриионная молекула электронейтральна. Поэтому внутриионные красители существуют без противоиона и относятся к числу несолеобразных соединений.

Внутрионные красители так же, как ионные имеют двукратно заполненную ВЗМО. Однако поскольку в них сочетаются катионные и анионные фрагменты в одной молекуле, то они, в отличие от ионных красителей, могут сравнительно легко как принимать электрон, так и отдавать его в реакциях с переносом электрона. При этом внутриионные соединения образуют анионикатионрадикалы соответственно.

При электронном возбуждении внутриионных красителей вследствие перераспределения электронной плотности дипольный момент в зависимости от их строения может как резко увеличиваться, так и уменьшаться вплоть до нуля. По этому признаку внутриионные красители можно условно разделить на две группы - бетаиновые (цвиттер-ионные) и нейтральные.

# 1.2.2.1. Бетаиновые красители.

Бетаиновыми красителями называются органические соединения, которые имеют биполярное строение как в основном, так и в возбужденном состоянии. Бетаины, как и ионные красители, бывают симметричные и несимметричные. К первому типу соединений относятся практически важные красители на основе квадратной кислоты, называемые скварилиевыми (сквараинами) [8, 31]. Как и для симметричных ионных красителей, их электронное строение, наглядно может быть описано набором граничных структур типа 1.27a - 1.27e.

Как отмечалось выше, структуры с зарядами на гетероатомах более предпочтительны, чем на атомах углерода. Поэтому вклад этих структур должен увеличиться в возбужденном состоянии. Поскольку дипольный момент структур 1.27 $\epsilon$ , 1.27 $\epsilon$  меньше, чем у структур 1.27 $\epsilon$ , 1.27 $\epsilon$ , то для сквараинов следует ожидать отрицательной сольватохромии. Действительно, у них имеет место слабая сольватохромия с таким знаком [31]. Малая ее величина свидетельствует о небольшом изменении дипольного момента при возбуждении. Это можно объяснить тем, что симметрия в

распределении заряда при переходе в состояние  $S_1$  не нарушается вследствие перераспределения заряда между эквивалентными граничными структурами 1.27a, 1.27e и 1.27f, 1.27e соответственно. По этой же причине изменение порядков связей при возбуждении у сквараинов небольшое, вследствие чего у них более вероятны переходы, частоты которых близки к области чисто электронного перехода. Поэтому они имеют узкие и интенсивные полосы поглощения. По этой причине, а также из-за высокой термо- и фотостабильности они используются в качестве регистрирующих сред в производстве лазерных дисков [8].

Борфторидные комплексы пиррометеновых красителей, как видно на примере пиррометена 1.28 (РМ 546) [32], подобно сквараинам описываются двумя доминирующими эквивалентными граничными структурами с разноименными зарядами на гетероатомах. Поэтому они также обладают узкими интенсивными полосами и слабой отрицательной сольватохромией. В отличие от сквараинов пиррометены имеют полностью жесткое строение, вследствие чего обладают высокой флуоресцентной способностью. Поэтому пиррометены в настоящее время широко используются в качестве активных лазерных сред [32].

Ярким примером несимметричных бетаинов являются известные индикаторы полярности растворителей Димрота-Райхардта на основе N-феноксипиридиния типа 1.29 [14].

У этих соединений происходит сильное уменьшение дипольного момента при возбуждении. Это обусловлено тем, что в основном состоянии они имеют более выгодную бензоидную структуру 1.29а, в которой положительные и отрицательные заряды находятся на большом расстоянии друг от друга. При электронном возбуждении бетаин 1.29 переходит в менее выгодную хиноидную структуру 1.29б. В ней расстояние между разноименными зарядами существенно сокращается, что приводит к резкому уменьшению дипольного момента. Переход к хиноидной структуре сопровождается также максимальным изменением порядков связей - от простых к двойным и наоборот. Это приводит к увеличению вероятности вибронных переходов на высшие колебательные подуровни возбужденного состояния, следствием чего является большая ширина и низкая интенсивность полос поглощения производных N-феноксипиридиния. Уменьшение дипольного момента существенно отражается на изменении степени сольватации основного и возбужденного состояния красителя. Полярные молекулы растворителя сильнее взаимодействуют с тем состоянием, дипольный момент которого больше. Поэтому при повышении полярности среды у бетаинов сильнее понижается энергия основного состояния, чем возбужденного, что приводит к повышению окраски или гипсохромному сдвигу полосы поглощения. Производные N-феноксипиридиния принадлежат к числу наиболее сольватохромных органических красителей [14].

#### 1.2.2.2. Нейтральные красители.

К нейтральным внутриионным красителям относятся соединения, у которых, в отличие от бетаиновых красителей, одно из состояний (основное или возбужденное) может быть представлено нейтральной граничной структурой, а альтернативное - биполярной. Примером таких красителей могут служить мероцианины [33], широко используемые в различных светочувствительных материалах [34, 35], а также некоторые металлокомплексы с органическими лигандами и комплексы с переносом заряда.

#### 1.2.2.2.1. Мероцианины.

В общем виде электронное строение мероцианинов может быть описано тремя доминирующими граничными структурами 1.30а - 1.30в, у которых на одном конце хромофора находится донорная группа D, а на другом - акцепторная группа A [36]. В случае слабых донорно-акцепторных свойств этих групп мероцианиновый краситель в основном состоянии приближается к нейтральной структуре 1.30а идеального полиенового состояния. По мере нарастания этих свойств за счет увеличения либо донорности D, либо акцепторности A, либо того и другого на первом фрагменте увеличивается положительный заряд, а на последнем - отрицательный в результате перемещения электронной плотности по системе сопряженных связей от D к A. Это сопровождается повышением порядков у простых связей и их понижением у двойных в структуре 1.30а. При определенном подборе D и A наступает такой момент, когда все связи становятся полуторными. Причем выравненность связей достигается при наличие в хромофоре альтернирующихся положительных и отрицательных зарядов. Следовательно, структура 1.306 соответствует идеальному полиметиновому состоянию. Достижение такой структуры должно сопровождаться максимальным углублением окраски и сужением полосы поглощения. При дальнейшем увеличении донорно - акцепторных свойств фрагментов D и А локализация зарядов на них усиливается, а связи изменяют свой порядок на противоположный (структура 1.30в) по сравнению со структурой 1.30а. Вновь достигается структура полиена, но только с зарядами на концевых группах. Однако ее суммарный заряд, как и структур 1.30а и 1.30б, равен нулю. Благодаря возможности плавного изменения их электронного строения от структуры 1.30a к структуре 1.30s путем подбора D и A мероцианины называют донорно-акцепторными полиенами [36].

Поскольку при возбуждении у мероцианинов дипольный момент может как увеличиваться, так и уменьшаться, то различают две группы этих соединений: мероцианиновые красители с положительной и отрицательной сольватохромией.

Мероцианины, основное и возбужденное состояния которых описываются соответственно нейтральной и биполярной граничными структурами, обладают положительной сольватохромией. Примером такого красителя может служить мероцианин 1.31 [33]. У этих соединений при возбуждении увеличивается дипольный момент за счет разделения зарядов (структура 1.316). Поэтому в полярной среде энергетический уровень возбужденного состояния понижается сильнее, чем основного.

Положительной сольватохромией обладает большинство мероцианинов [37]. Это связано с тем, что реализация биполярной структуры требует дополнительных затрат энергии на разделение зарядов. Эту энергию поставляют кванты возбуждающего света, вследствие чего такая структура легче реализуется в возбужденном состоянии. Однако биполярное строение мероцианинов можно стабилизировать и в основном состоянии путем оптимизации электронного строения молекулы. Так, у мероцианина 1.32 [38] оно выгодно по следующим причинам. Во-первых, бензотиазольный остаток обладает большей донорностью, а оксифенильный - кислотностью, чем 3Н - индолинилиденовый и роданиновый в красителе 1.31. Это способствует локализации положительного заряда в тиазольном цикле и отрицательного в оксифенильном. Во-вторых, в структуре 1.32а тиазольное ядро более ароматично (устойчиво), чем тиазолиновое в структуре 1.32б. В-третьих, бензоидная структура орто оксифенила (1.32а) предпочтительнее хиноидной (1.32б).

Действительно, мероцианин 1.32 обладает отрицательной сольватохромией, что свидетельствует о доминирующей роли биполярной структуры в основном состоянии и неполярной в возбужденном. Вкладом этих структур можно закономерно управлять путем изменения химического строения мероцианинов вплоть до изменения знака сольватохромии. Для этого, например, необходимо понизить донорность бензотиазольного ядра (уменьшить на нем положительный заряд) и акцепторность оксифенильного остатка (уменьшить отрицательный заряд). Действительно, инверсия граничных структур 1.32а и 1.326 достигается введением в пара-положения акцепторной нитрогруппы к атому азота первого остатка и донорной этоксигруппы к атому кислорода последнего (мероцианин 1.33) [38]. Результатом этого является положительная сольватохромия красителя 1.33. Если эти группы поменять местами в мероцианине 1.33, то образовавшийся краситель 1.34 обладает опять отрица-тельной сольватохромией. Причем ее величина возрастает по сравнению с аналогичной величиной незамещенного красителя 1.32 [38]. Это является результатом повышения донорности и ацепторности соответственно бензотиазольного и оксифениль-ного остатков мероцианина 1.32.

При определенном подборе D и A, а также природы растворителя может быть достигнуто электронное строение мероциа-

нинов, соответствующее идеальному полиметиновому состоянию (структура 1.30б). В этом случае возникает необычная ситуация, при которой как уменьшение полярности растворителя, так и ее увеличение приводит только к гипсохромным сдвигам полос поглощения [14]. Это вызвано тем, что в обоих случаях происходит понижение энергии основного состояния вследствие отклонения от идеального полиметинового состояния, в первом случае - в сторону незаряженного полиена (структура 1.30а), а во втором - в сторону заряженного полиена (структура 1.30а).

# 1.2.2.2.2. Металлокомплексы и комплексы с переносом заряда.

К нейтральному внутриионному типу соединений относятся и некоторые комплексы переходных металлов с органическими лигандами. У них возможен перенос заряда либо от металла к лиганду, т.е.  $\mathrm{d}\text{-}\pi^*$  переход, либо наоборот, т.е.  $\pi\text{-}\mathrm{d}$  переход. Тетратиолатный никелевый комплекс 1.35 является примером таких соединений и применяется в качестве тушителя синглетного кислорода для стабилизации светочувствительных материалов [39]. Малая положительная сольватохромия свидетельствует о доминировании в основном состоянии неполярной структуры 1.35a.

Комплексы переходных металлов с органическими лигандами часто рассматривают как частный случай более общей группы

донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Широко распространенным типом этих соединений являются  $\pi$ -комплексы на основе органических молекул, одна из которых (D) выступает в роли донора  $\pi$ -электронов, а другая (A) - акцептора. При смешивании соединений D и A между ними в основном состоянии существует слабая связь, обусловленная прежде всего всегда имеющими место универсальными взаимодействиями. В индивидуальном состоянии у молекул как D, так и A осуществляются электронные переходы между их ВЗМО и НВМО. В образовавшемся комплексе D...A при поглощение све-та появляется также возможность для перехода электрона с ВЗМО донора на НВМО акцептора (рис.1.2.6). Это приводит к образованию новой полосы поглощения, называемой полосой переноса заряда, и ионизации комплекса - на доноре возникает положительный заряд, а на акцепторе отрицательный (см.1.2.2).

$$D+A \to (D...A) \xrightarrow{h\nu} (D...A)^* \to D^{+}...A^{-}.$$
 (1.2.2)

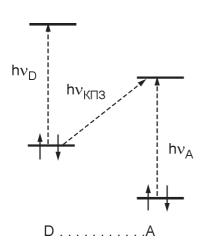


Рис. 1.2.6. Схема электронных переходов  $h_{V_D}$ ,  $h_{V_{A_i}} h_{V_{DA}}$  при образовании комплексов с переносом заряда в доноре (D), акцепторе (A) и КПЗ (D...A) соответственно.

Первому соответствует катион-радикал, а последнему - анион-радикал. Вероятность такого переноса тем больше, чем меньше потенциал ионизации (выше B3MO) у D и больше сродство к электрону (ниже НВМО) у А. У типичных  $\pi$ -донорно-акцепторных КПЗ разность энергий между ВЗМО донора и НВМО акцептора меньше, чем между ВЗМО и НВМО в индивидуальных доноре и акцепторе (рис.1.2.6). Поэтому полосы поглощения таких КПЗ обычно находятся в более длинноволновой области по сравнению с полосами D и A. Поскольку их основное

состояние описывается нейтральной граничной структурой, а возбужденное биполярной (схема (1.2.2)), то электронный переход сопровождается существенным изменением межъядерных равновесных расстояний. Следствием этого является усиление вибронных взаимодействий, приводящее к значительному уширению полос и падению их интенсивности.

Ионизация возбужденного состояния КПЗ примерно на порядок усиливает связь между донорным и акцепторным фрагментом за счет электростатических сил притяжения. Это приводит к смещению минимума потенциальной кривой возбужденного состояния в сторону меньших расстояний и увеличению крутизны по сравнению с основным состоянием (рис.1.2.7). У рассмотренных выше типов красителей связи, наоборот, ослабляются при возбуждении, как отмечалось ранее. Поэтому у них минимум потенциальной кривой в возбужденном состоянии смещался в сторону увеличения межъядерных расстояний.

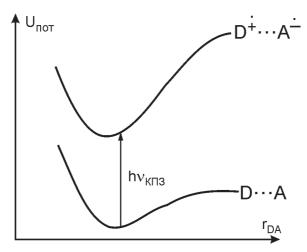


Рис.1.2.7. Потенциальные кривые основного и возбужденного состояния комплексов с переносом заряда.

Известны случаи, когда между молекулами D и A в основном состоянии не возникает даже слабая связь. Однако при возбуждении либо D, либо A возможно образование комплексов типа D\*...A или D...A\*. В таких комплексах подобно КПЗ возможен перенос электрона с образованием ионизированных состояний

соответственно D<sup>+</sup>...A<sup>-</sup> и D<sup>-</sup>...A<sup>+</sup>. Комплексы возбужденной молекулы с невозбужденной называются эксиплексами (возбужденными комплексами). Если такие комплексы образуются между одинаковыми молекулами, то для них употребляется термин эксимер (возбужденный димер). Для образования упомянутых возбужденных комплексов необходимо выполнение следующего условия: потенциал ионизации и сродство к электрону у донора должно быть меньше, чем у акцептора. Кроме того, молекула, поглотившая свет, должна обладать достаточным временем жизни возбужденного состояния для взаимодействия с невозбужденной молекулой. Время может понадобиться на разворот молекул для ориентации их взаимо-действующих реакционных центров друг против друга.

Поскольку в основном состоянии эксиплекса (эксимера) молекулы D и A не взаимодействуют между собой, то на потенциальной кривой этого состояния, в отличие от возбужденного, отсутствует минимум (рис. 1.2.8). Поэтому эксиплексы (эксимеры) не имеют спектров поглощения, в отличие от изолированных молекул D, A и КПЗ на их основе.

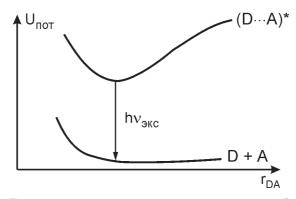


Рис.1.2.8. Потенциальные кривые основного и возбужденного состояния эксиплексов (эксимеров).

Полоса люминесценции эксимеров (эксиплексов) появляется в значительно более длинноволновой области, чем полосы D и A. Она обусловлена переходом электрона с НВМО акцептора на ВЗМО донора. Этому процессу предшествует безызлучательный переход между НВМО донора и акцептора при усло-

вии, что возбуждалась молекула D. Полоса люминесценции имеет характерную сплошную, широкую, бесструктурную форму, поскольку излучательный переход осуществляется на кривую отталкивания.

Итак, характерным признаком образования эксиплексов (эксимеров) является отсутствие поглощения и наличие описанной выше специфической люминесценции. Наоборот, КПЗ могут быть идентифицированы по возникновению новой длинноволновой полосы поглощения, отсутствующей у изолированных молекул D и A, и по отсутствию соответствующей ей полосы люминесценции.

Эксимеры (эксиплексы) сравнительно легко образуют ароматические углеводороды, так как они без внешнего воздействия не проявляют ни донорных, ни акцепторных свойств. Поэтому в основном состоянии между ними не возникает слабая связь, приводящая к образованию КПЗ. При поглощении световой энергии часть молекул переходит в возбужденное состояние, что приводит к перераспределению электронной плотности. На одних концах молекулы возникает частичный отрицательный заряд, а на других - положительный, т.е. формируется мгновенный электрический дипольный момент. Возбужденные молекулы индуцируют мгновенные диполи в невозбужденных молекулах. Кулоновские силы притяжения между разноименными зарядами диполей возбужденных и невозбужденных молекул приводят к образованию эксиплексов (эксимеров).

Красители, склонные к образованию комплексов в основном состоянии, могут быть модифицированы так, что станут способными образовывать эксимеры (эксиплексы). Такой эффект достигается, например, при введении заместителей, изменяющих свое пространственное расположение при возбуждении. Эту роль могут выполнять фенильные группы в красителях. В основном состоянии вследствие стерических препятствий со стороны соседних атомов водорода они часто выведены из плоскости хромофора [5]. Например, у красителей 1.2 и 1.3 - на 90°, а у 1.16-1.18 - на 40°. Однако в возбужденном состоянии может произойти такое перераспределение порядков связей, которое существенно уменьшит эти препятствия и позволит фе-

нильным группам войти в плоскость красителя. Таким образом ликвидируются препятствия для образования эксимеров (эксиплексов).

Если в комплексообразовании участвуют соединения, одно из которых в основном состоянии обладает частично выражен-ными донорными свойствами, а другое акцепторными, и они не имеют стерических препятствий для достаточного сближения, чтобы провзаимодействовать между собой в названом состоя-нии, то такие соединения предрасположены к образованию КПЗ. В роли  $\pi$ -доноров наиболее часто выступают ароматические соединения с донорными заместителями (алкиламино-, алкоксигруппа и др.) и гетероциклические соединения. У них из-за участия неподеленных электронных пар заместителей (гетероатомов) в сопряжении возникает частичный отрицательный заряд. К числу таких соединений относятся карбазол, эпоксипропилкарбазол 1.36 (ЭПК) и производные алкоксизамещенных антрацена. Эти соединения являются главными структурными фрагментами фотопроводящих поли-меров (олигомеров) на основе поли-Nвинилкарбазола 1.37 (ПВК), поли-N-эпоксипропилкарбазола 1.38 (ПЭПК) [40] и антраценилглицидилового эфира 1.39 (ОАГЭ) [41] соответственно, которым в настоящей монографии будет уделено главное внимание. Для выявления особенностей фотоника красителей в этих полимерах рассматривается также в нефотопроводящих полимерах: полистироле 1.40 (ПС), полиэтилене 1.41 (ПЭ), поливиниловом спирте 1.42 (ПВС), поливинилэтилале 1.43 (ПВЭ), поливинилбутирале 1.44 (ПВБ).

1.36 (ЭПК)

Величина n в этих формулах может принимать значение от единиц (олигомеры) до сотен тысяч (полимеры).

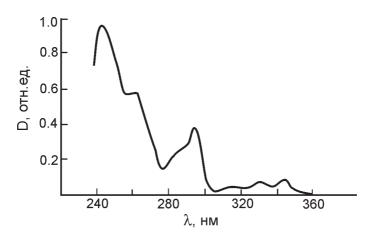


Рис.1.2.9. Спектр карбазолилсодержащих полимеров [44].

Спектр электронного поглощения карбазолил- и антраценилсодержащих полимеров находится в УФ области спектра (рис.1.2.9). Поэтому пленки на их основе без специально введенных добавок прозрачны в видимой области спектра.

Типичными  $\pi$ -акцепторами являются органические соединения,  $\pi$ -связи которых сопряжены с сильными акцепторными груп-пами (циангруппа, нитрогруппа), например, тетрацианэтилен и полинитроароматические соединения. Введение таких групп создает в этих молекулах частичный положительный заряд, величина которого возрастает по мере увеличения их количества. По этой причине весьма эффективными акцепторами для КПЗ являются 2,4,7-тринитро-9-флуоренон 1.45 (ТНФ) и 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренон 1.46 (ТеНФ).

В отличие от нейтральных незамещенных ароматических соединений при смешивании типичных  $\pi$ -доноров и  $\pi$ -акцепторов уже в основном состоянии возникают условия для образования слабой связи между ними за счет электростатических взаимодействий между частично выраженными отрицательными и положительными зарядами D и A.

К числу существенных недостатков межмолекулярных КПЗ относятся: низкий коэффициент экстинкции; зависимость спектров поглощения от концентрации и условий приготовления КПЗ; практически нулевой квантовый выход флуоресценции [1]. Частично решить эту проблему удается путем синтеза соединений с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ), в которых фрагменты D и A ковалентно связаны изолирующими мостиковыми группами [45]. Поскольку эти фрагменты не сопряжены между собой, то так же, как в межмолекулярных КПЗ, они взаимодействуют только через пространство при сближении на ма-

лые расстояния, вызывая появление полосы переноса заряда. Известно также много соединений, у которых фрагменты D и A несут не частичные, а полные положительные и отрицательные заряды на гетероатомах, не сопряженных между собой. К числу таких соединений принадлежит, например, краситель 1.47 [33].

1.47

Он, являясь изомером мероцианину 1.32, не относится к этому типу соединений. Дело в том, что оксигруппа у мероцианина 1.32 находится в орто-положении, сопряженном с положительно заряженным атомом азота, а у красителя 1.47 - в мета-положении, не сопряженном с ним. Поэтому возбужденное состояние последнего не может быть описано неполярной граничной структурой. У соединений типа 1.47 также возможен фотоперенос электрона. В отличие от КПЗ и ВПЗ он должен привести к образованию не ион-радикалов, а бирадикала подобно скварилиевым красителям. Однако, в отличие от сквараинов, например 1.27, у соединения 1.47 перенос электрона должен осуществляться не по системе сопряженных связей, а через пространство. Химическая связь между донорными и акцепторными частями в ВПЗ обеспечивает независимость их фотофизических свойств от концентрации и условий приготовления, однако не устраняет остальные недостатки. Ковалентное связывание фрагментов D и A системой сопряженных связей позволяет увеличить коэффициент экстинции по сравнению с КПЗ и ВПЗ, образованными из аналогичных фрагментов. Примером таких соединений могут служить соединения 1.48 (СВПЗ1) и 1.49 (СВПЗ2), которые используются в качестве центров фотогенерации носителей заряда в голографических регистрирующих средах на основе пленок АМП [1].

Поскольку донорные и акцепторные фрагменты у СВПЗ1 и СВПЗ2 подобно мероцианинам находятся в одном хромофоре и сопряжены между собой, то их электронное строение аналогично мероцианинам может быть описано нейтральной и биполярной граничными структурами. Однако, в отличие от аналогичной структуры у мероцианинов, вклад биполярной структуры незначителен. Это обусловлено тем, что отрицатель-ный заряд в граничных структурах СВПЗ1 и СВПЗ2 может нахо-диться только на атомах углерода, как, например, в структурах 1.486 и 1.496, а у мероцианинов он, как и положительный заряд, локализуется преимущественно на гетероатоме.

Существенное различие электронного строения основного (структуры 1.39а и 1.40а) и возбужденного (структуры 1.48б и 1.49б) состояний у СВПЗ1 и СВПЗ2 так же, как у КПЗ и СВПЗ, обусловливает значительное уширение полос поглощения по причине усиления вибронных взаимодействий. Как и в случае

КПЗ, большая ширина полос не позволяет селективно возбуждать соединения такого типа в узком спектральном интервале из-за захвата побочных световых потоков, приводящих к засветке регистрирующего материала и соответственному падению его чувствительности на длине волны записывающего светового луча. Использование молекул типа 1.48 и 1.49 в качестве центров рекомбинационной люминесценции также не эффек-тивно из-за низкого квантового выхода люминесценции.

# 1.3. Дезактивация возбужденных состояний красителей.

Какие же времена жизни возбужденного состояния имеют типичные органические красители? Для ответа на этот вопрос необходимо проанализировать основные каналы дезактивации этих состояний. Они могут дезактивироваться как излучательным, так и безызлучательным путем [5, 11, 41]. Излучательный механизм реализуется за счет флуоресценции и фосфоресценции, а безызлучательный — путем фотофизических и фотохимических процессов. Фотофизические безызлучательные процессы происходят в результате перекрывания и взаимо-действия потенциальных поверхностей состояний 1 и 2 возбужденной мо-лекулы (рис.1.3.1). Это могут быть поверхности синглетных и триплетных состояний молекулы либо ее фотоизомеров, либо сольватов, образовавшихся в возбужденном состоянии.

Допустим, что возбужденная молекула в состоянии 1 начинает терять поглощенную световую энергию в процессе внутримолекулярной колебательной релаксации с превращением ее в тепловую энергию. Это вызывает быстрый безызлучательный переход (волнистые стрелки на рис.1.3.1) с высших колебательных подуровней на низшие, например, на подуровень п. В случае перекрывания поверхностей состояний 1 и 2 п-й колебательный подуровень (или электронный уровень) состояния 1 может обладать такой же энергией, как m-й подуровень (уровень) состояния 2 (рис.1.3.1). В таком случае возможен изоэнергетический переход через эти подуровни от состояния 1 к состоянию 2. Поскольку в этих переходах полная энергия системы не

изменяется, то они являются безызлучательными. Далее аналогичным путем с подуровня m состояния 2 энергия деградирует на один из нижних колебательных подуровней состояния 2 и затем на изоэнергетический колебательный подуровень состо-яния  $S_0$ , с которого в процессе колебательной релаксации безызлучательно возвращается на исходный подуровень с v=0.

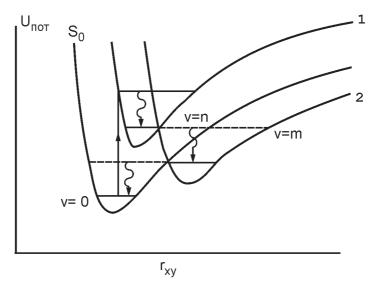


Рис.1.3.1. Перекрывание потенциальных кривых возбужденных состояний 1 и 2 молекулы XУ.

Безызлучательный процесс, обусловленный изоэнергетическим переходом между состояниями одинаковой мультиплетности (S-S, T-T), называется внутренней конверсией. Аналогичный процесс между состояниями разной мультиплетности (S-T) носит название интеркомбинационной конверсии. Чем сильнее перекрывание поверхностей состояний 1 и 2, т.е. чем больше фактор Франка-Кондона, характеризующий перекрывание колебательных функций, тем вероятнее оба типа конверсии. В свою очередь, перекрывание поверхностей должно возрастать при уменьшении энергетического зазора между электронными состояниями, между которыми происходит переход (золотое правило Ферми), при усилении вибронных взаимодействий, а также при образовании фотоизомеров и специфически сольватированных

форм красителей [5, 11, 46].

К фотохимическим процессам дезактивации возбужденных состояний относятся различные фотохимические реакции в этом состоянии, приводящие к образованию новых соединений.

#### 1.3.1.Фотоизомеризация.

Сравнение катионов красителей 1.50 и 1.51 одного структурного типа обнаруживает резкое различие величин квантового выхода флуоресценции в одинаковых условиях. Величина ф соединения 1.50 с полностью жесткой планарной структурой достигает 80 % в метаноле, тогда как у красителя 1.51 с незакрепленным хромофором и планарным строением в том же растворителе она составляет всего лишь 8 % [47].

Такое различие связано со следующими причинами. В основном состоянии у этих красителей порядки связей в полиметиновой цепи близки к полуторным. Поэтому повороты вокруг таких связей затруднены, и красители находятся в одной пространственно наиболее выгодной плоской всюду-транс конформации. Однако при электронном возбуждении порядки связей в цепи существенно уменьшаются и приближаются к простым. Это в значительной степени облегчает повороты вокруг таких связей и обуславливает фотоизомеризацию. Фотоизомеризация краси-

телей в возбужденном состоянии является мощным безызлучательным каналом дезактивации этого состояния, что и наблюдается у соединения 1.50 с открытой полиметиновой цепью. Жесткая фиксация ее звеньев с помощью мостиковых каркасных групп исключает фотоизомеризационные процессы вокруг связей цепи, что и приводит к существенному росту величины  $\phi$  у цианина 1.51.

Такие же причины обуславливают резкий рост квантового выхода флуоресценции полностью структурно жесткого пиррометена 1.28 (φ=99 %) по сравнению с его незациклизованным бордифторидной группой аналогом (φ=0.043 %) [32].

По аналогичной причине время жизни состояния  $S_1$  структурно жестких красителей (не только полиметинов, но и красителей других химических классов, например, ксантеновых 1.2 и 1.3 и трифенилметановых) достигает нескольких наносекунд, а у соответствующих красителей с незакрепленной полностью структурой оно на 1-3 порядка меньше [48-51].

Необходимо отметить, если молекула красителя не имеет достаточной структурной жесткости, то никакая оптимизация ее химического строения не обеспечит флуоресцентной способности, близкой к 100% [51]. Действительно, неполное закрепление полиметинового хромофора мостиковыми группами, даже если оно касается большей части его звеньев, оказывается, как правило, малоэффективным. Это видно из сравнения значений φ тиатетракарбоцианинов 1.452 (φ=0.3 %) и 1.53 (φ=0.36 %) в диметилсульфоксиде. Следует, однако, обратить внимание на то, что жесткость структуры является необходимым условием для достижения высоких значений  $\phi$  и  $\tau$ , но не достаточным. Например, амидопирилиевый краситель 1.54 и карбопирониновый 1.55 имеют полностью жесткую планарную структуру. Однако квантовый выход флуоресценции первого ( $\phi$ =19 %, этанол) почти в 5 раз меньше аналогичной величины последнего  $(\phi=87 \%, \text{ этанол})$  [51]. Величины  $\tau$  группы амидопирилиевых красителей почти в 2 раза меньше, чем у карбопирониновых красителей [51].

Сущность механизма дезактивации возбужденного состояния фотоизомерами заключается в том, что их образование значительно увеличивает степень перекрывания колебательных функций возбужденного и основного состояний (фактор Франка-Кондона), чем способствует внутренней конверсии за счет переноса энергии возбуждения от конформеров с более высокой энергией (состояние 1 на рис. 1.3.1) к конформерам с более низкой энергией (состояние 2 на рис.1.3.1). Поэтому фотоизомеризационный канал дезактивации возбужденного состояния еще называют внутренней конверсией с изменением геометрии, поскольку это изменение происходит при переходе от одного конформера к другому.

# 1.3.2. Внутренняя конверсия.

Увеличение вероятности внутренней конверсии достигается также при усилении вибронных взаимодействий. Этот эффект

весьма наглядно можно продемонстрировать на примере двух изомерных красителей хино-4- и хино-2-карбоцианинов 1.56 и 1.57.

Переход от одного красителя к другому сопровождается усилением вибронных взаимодействий. Это проявляется в значительном уширении полос, падении интенсивности и усилении колебательной структуры полосы поглощения. У хино-2-карбоцианина 1.57 при электронном возбуждении аномально ведет себя  $C_3C_4$  связь. Ее порядок, как следует из результатов квантовохимических расчетов, резко уменьшается в возбужденном состоянии по сравнению с основным [52]. Это изменение значительно превышает изменение порядков других связей, вследствие чего вносит существенный вклад (примерно третью часть) в вибронные взаимодействия молекулы. Частота валентного колебания связи  $C_3C_4$  практически такая же, как и аналогичного колебания основного хромофора, поскольку они обусловлены атомами одного сорта, что приводит к совпадению их вибронных прогрессий. С одной стороны, это повышает интенсивность вибронных переходов, в результате чего имеет место нетрадиционный случай - на коротковолновом краю проявляется не один, как у большинства органических красителей (в том числе его 4 изомера 1.56), а три колебательных максимума (рис.1.3.2). С другой стороны, увеличивается степень перекрытия колебательных функций потенциальных поверхностей 1 и 2. Это следует из того, что близость энергии минимумов названных поверхностей обеспечивает взаимодействие между собой большего число их колебательных подуровней. Это приводит к увеличению вероятности внутренней конверсии и соответствующее уменьшение величин  $\phi$  и  $\tau$  при переходе от хино-4-карбоцианина 1.56  $(\phi=2\%, \tau=37 \text{ пс})$  к его 2-изомеру 1.57  $(\phi=0.01\%, \tau=9 \text{ пс})$  [13].

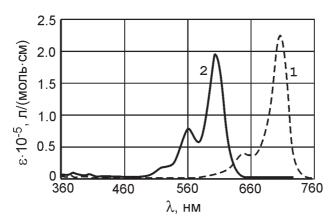


Рис. 1.3.2. Электронные спектры поглощения красителей 1.56 (1) и 1.57 (2) в хлористом метилене.

Усилением вибронных взаимодействий, а, следовательно, внутренней конверсии можно объяснить существенное ослабление флуоресцентной способности и сокращение времени жизни возбужденного состояния, обнаруженные в авторами [51] у семейства красителей типа 1.54 по сравнению с красителями типа 1.55. Оно происходит из-за того, что переход от симметричных красителей к несимметричным, как отмечалось в разделе 1.2, сопровождается возникновением альтернации порядков связей. На это указывает значительное уширение полос, падение их интенсивности и рост стоксовых сдвигов у красителя 1.54 по сравнению с 1.55 [51].

Внутренняя конверсия является первичным актом дезактивации бискрасителей при их возбуждении в коротковолновой полосе поглощения. Она активируется в результате перекрывания колебательных подуровней состояний  $S_1^h$  и  $S_1^l$  (это иллюстрируют состояния 1 и 2 на рис.1.3.1), образование которых объяснено на примере бисцианинов 1.22-1.26. Поэтому излучение происходит с нулевого колебательного уровня состояния  $S_1^l$ , и в спектре флуоресценции бисцианинов проявляется только длинноволновая полоса.

Внутреннюю конверсию можно рассматривать и как один из механизмов тушения люминесценции КПЗ, поскольку она должна возрастать за счет усиления вибронных взаимодействий

при образовании КПЗ.

Согласно золотому правилу Ферми внутренняя конверсия усиливается при уменьшении энергетического интервала между  $S_0$  и  $S_1$  состояниями [5]. Критической величиной этого интервала, начиная с которой названая конверсия играет существенную роль в дезактивации возбужденного состояния красителей, является величина 700-750 нм. Действительно, у красителей, максимумы поглощения которых лежат в этой и более длинноволновой области, квантовый выход флуоресценции небольшой [5] (табл.1.2.1) независимо от строения концевых групп и длины полиметиновой цепи. В области 1000 нм квантовый выход меньше 1 %. Времена жизни состояния  $S_1$  полиметиновых красителей в этой области лежат в пикосекундном диапазоне. Поэтому полиметины успешно применяют в пассивных затворах твердотельных лазеров для генерации сверхкоротких световых импульсов [53, 54].

## 1.3.3. Интеркомбинационная конверсия.

Интеркомбинационная конверсия является запрещенным по спину процессом. Поэтому она играет существенную роль тогда, когда появляются условия для частичного или полного снятия запрета. Так, у полиметиновых красителей, не содержащих тяжелых атомов, она малоэффективна. Это связано с тем, что конкурирующие процессы внутренней конверсии и фотоизомеризации протекают с гораздо большими скоростями, чем S-T конверсия. Однако при введении в молекулы красителей тяжелых атомов усиливается спин-орбитальное взаимодействие, увеличивающее вероятность заселения триплетного состояния. Например, последовательное замещение атома фтора в мезо-положении полиметиновой цепи тиакарбоцианина 1.58 атомами хлора (1.59), брома (1.60) и йода (1.61) с возрастающим зарядом ядра повышает вероятность интеркомбинационной конверсии. Значения квантового выхода S-T конверсии в этом ряду галогенов соответственно равны 3, 12, 14 и 100 % [55]. Показательно, что у йодзамещенного красителя 1.61 она является единственным безызлучательным каналом дезактивации возбужденного состояния.

1.58, F; 1.59, CI; 1.60, Br; 1.61, I.

Красители 1.58-1.61 иллюстрируют роль внутреннего тяжелого атома в безызлучательных процессах. Однако анало-гичное влияние на интеркомбинационную конверсию может оказывать и внешний тяжелый атом, например, при изменении природы среды. Так, замена хлорбензола на йодбензол увеличи-вает вероятность выхода в триплет красителя 1.62 [56]. Это приводит к появлению новой длинноволновой полосы поглоще-ния с  $\lambda^a_{\text{max}}$ =620 нм, обусловленной триплет - триплетным перехо-дом (полоса  $S_0$ - $S_1$  перехода имеет  $\lambda^a_{\text{max}}$ =560 нм) и уменьшением величины  $\tau$  флуоресцентного состояния с 623 пс до 120 пс [56].

**1.62**, An = PF<sub>6</sub>; **1.63**, An = I; **1.64**, An = 
$$H-C_4H_9B(Ph)_3$$
;

Увеличение вероятности интеркомбинационной конверсии возможно и в случае отсутствия тяжелых атомов, если молекула имеет строение, при котором осциллирующие  $\pi$ -электроны от одной концевой группы к другой образуют петлю [57] Это объясняется усилением спин-орбитальной связи вследствие взаимодействия орбитального магнитного момента, возникающего при петлеобразной осцилляции  $\pi$ -зарядов, со спином электрона. Это правило можно наглядно проиллюстрировать на примере Уранина (1.3). В щелочном растворе его электронное строение преимущественно описывается, как уже упоминалось, эквивалентными анионными граничными структурами 1.3 $\alpha$ , 1.3 $\alpha$ . В кислом растворе он существует в виде катиона, широко известного под названием Флуоресцеин 1.65.

Помимо основных граничных структур 1.65а, 1.65б, существенный вклад вносит структура 1.65в, поскольку она также имеет оксониевое строение. В ней в пирилиевом кольце возникает петля  $\pi$ -электронов, расположенная в центре основного хромофора между двумя концевыми гидроксильными группами. Она оказывает возмущающее влияние на длинноволновый электронный переход, поляризованный вдоль длинной оси молекулы. Это приводит к усилению интеркомбинационной конверсии у Флуоресцеина по сравнению с Уранином, вследствие чего первый имеет меньший квантовый выход флуоресценции, чем последний. Обратим внимание, что структура с центральным оксониевым атомом возможна и для анионной формы Флуоресцеина (Уранина) - структура 1.3в. Однако ее вклад из-за различного зарядового состояния крайних и центрального кислородных атомов пренебрежимо мал. Поэтому, хотя в структуре 1.3 $\epsilon$  петля  $\pi$ -электронов присутствует в основном хромофоре, она практически не влияет на квантовый выход в триплет. Вклад подобной структуры существенно меньше и у Родамина В (1.2) по сравнению с акридиновым оранжевым 1.66. Это следует из того, что положительный заряд у Родамина В

локализован на более электроотрицательном атоме кислорода (структура 1.2в) по сравнению с атомом азота концевых групп, а у акридинового оранжевого - на практически таком же по электроотрицательности атоме азота (структура 1.57в), как у этих групп. Поэтому петлеобразная структура 1.2в имеет меньший вес, чем аналогичная структура 1.66в, а, следовательно, слабее усиливает интеркомбинационную конверсию у соединения 1.2, чем 1.66.

Вероятность этой конверсии возрастает также у бискрасителей по сравнению с соответствующими соединениями с одним хромофором (табл.1.2.2), поскольку зазор между  $S_1$ - и Т-уровнями в первом случае меньше, чем у во втором (рис.1.2.5). Поэтому усиление взаимодействия хромофоров вызывает зако-номерное тушение флуоресценции (табл.1.2.2) [30, 58, 59]. Уменьшение энергии синглет-триплетного расщепления в бискрасителях обусловлено понижением энергии  $S_1^{-1}$  подуровня за счет расщепления  $S_1^{-1}$  уровня при практически неизменном положении Т-уровня как в бискрасителях, так и соответствующих монокрасителях. (рис.1.2.5) [30].

## 1.3.4. Агрегация красителей.

Бискрасители с эквивалентными несопряженными хромофорами 1.22-1.26 являются примером ковалентно связанных димеров. В растворах при высоких концентрациях красители способны образовывать ассоциаты за счет Ван-дер-Ваальсовых и кулоновских сил притяжения [5,60,61]. От химически связанных димеров (бискрасителей) они отличаются отсутствием химических связей между мономерными молекулами и возможностью образовывать не только димеры, но и более сложные агрегаты с большим числом ассоциированных молекул. С ростом их числа в агрегате увеличивается энергетический зазор между состояни-ями S, h и S, за счет раздвижения этих уровней [60]. Это, в частности, должно приводить к усилению интеркомбинационной конверсии по сравнению с димерами. Еще одной отличительной особенностью агрегатов является то, что для них более вероятны образования с предельными углами между хромофорами, в первую очередь - ассоциаты с параллельным расположением хромофоров. Для большинства же существующих бискрасителей характерны промежуточные углы между хромофорами. Если у красителя не нарушено планарное строение и он не содержит объемистых заместителей, то краситель стремится образовать ассоциаты сэндвичевого строения с параллельным расположением хромофоров, называемые Н-агрегатами. Это обусловлено тем, что при такой ориентации достигается максимальная стабилизация ассоциатов за счет дисперсионных и специфических электростатических сил притяжения между мономерами [62]. Их образование так же, как и образование соответствующих бисцианинов, сопровождается появлением интенсивной коротковолновой полосы поглощения, гипсохромно сдвинутой относительно полосы мономера, и тушением его люминесценции. Н-агрегаты не люминесцируют вследствие запрета длинноволнового перехода. Поэтому их образование как в жидких растворах, так и в полимерных матрицах способно потушить флуоресценцию мономерных молекул даже типичных люминофоров. Отсутствие излучательного канала резко повышает выход агрегированных молекул в триплет. Это легко проследить на примере их аналога -макроциклического бисцианина 1.22 (табл.1.2.2).

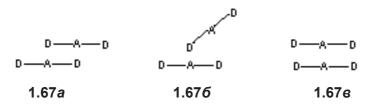
Введение в молекулы красителей объемистых заместителей или существенное нарушении их планарности препятствуют образованию Н-агрегатов. В этом случае красители могут образовывать менее стабильные ассоциаты типа «голова-хвост» с углом между хромофорами, близким к 180° [62]. У таких ассоциатов появляется только длинноволновая полоса поглощения в отличие от полосы мономерного красителя. Поскольку этот переход разрешен, то ей соответствует зеркально симметричная полоса люминесценции. Причем образование такого агрегата может привести к разгоранию люминесценции, даже если мономер таковой не обладал. Наличие столь мощного излучательного канала снижает вероятность интеркомбинационной конверсии по сравнению с Н-агрегатами.

Еще более редким случаем агрегатов с разрешенным длинноволновым электронным переходом являются уникальные обра-зования - Ј-агрегаты [63, 64]. Это чрезвычайно высокоупорядоченные образования, в состав которых может входить более миллиона молекул. Их можно рассматривать как самоорганизованные структуры. Отличительными особенностями Ј-агрегатов являются резонансное совпадение спектров поглощения и люминесценции, а также рекордно узкие (порядка 100 см $^{-1}$ ) и интенсивные (экстинкция порядка  $5\,10^{-6}$  л/(моль см)) полосы поглощения. Благодаря этим особенностям они применяются в качестве преобразователей световой энергии в различных областях науки и техники. Ј-агрегаты - это уникальный пример сложных молекулярных образований с чрезвычайно слабо выраженными вибронными взаимодействиями. Дело в том, что энергия возбуждения распределяется между миллионом молекул агрегата. Поэтому изменение равновесных межъядерных расстояний в одной отдельной молекуле незначительно, а интен-сивность поглощения концентрируется преимущественно в области чисто электронного перехода, что и обуславливает рекордную узость и интенсивность соответствующей ему полосы и отсутствие стоксового сдвига.

Еще одним удивительным свойством Ј-агрегатов является

их способность эффективно транспортировать энергию экситонных возбуждений вдоль цепи агрегата. В работе [65] обнаружено, что подобно примесным центрам в кристаллах захват таких возбуждений молекулами ловушек может происходить также в неупорядоченных средах - жидких растворах и полимерах. Поэтому Ј-агрегаты, имея слабую собственную люминесценцию, способны существенно усиливать ее в молекулах ловушек.

Специфические возможности для образования ассоциатов, в том числе Ј-агрегатов, имеются у скварилиевых красителей [66]. У сквараинов выстроены в линию положительно заряженные донорные фрагменты на концах молекулы и отрицательно заряженный акцепторный фрагмент в ее центре. Это создает возможности для сильного межмолекулярного электростатического притяжения разноименных зарядов, приводящего к образованию димеров и более сложных агрегатов даже в очень разбавленных растворах [66]. При ориентации молекул сква-раина, как в структуре 1.67а, взаимодействие между ними должно быть максимальным, поскольку противоположно заряженные фрагменты D и A разных молекул расположены друг против друга в двух местах. В этой структуре реализуется угол между двумя хромофорами, близкий к 180°. Действительно, в спектре поглощения красителя в пленках Лэнгмюра-Блоджетта появляется новая длинноволновая узкая полоса, которую относят к Ј-агрегатам [66]. Их образованию, вероятно, способствует строго направленная ориентация молекул, характерная для такого типа агрегатов. Структура 1.676 должна быть менее выгодной вследствие того, что взаимодействие фрагментов мономеров D и A осуществляется только с одной стороны. При остром угле между хромофорами проявляются две полосы поглощения, но интенсивность длинноволновой гораздо выше. В структуре 1.67 в одноименно заряженные фрагменты расположены друг против друга. Кулоновские силы отталкивания дестабилизируют такой агрегат. Однако при параллельном расположении хромофоров максимальны дисперсионные взаимодействия между ними. Поэтому имеется вероятность существования и таких агрегатов. Действительно, в пленках Лэнгмюра-Блоджетта в зависимости от условий их приготовления наблюдались полосы поглощения, характерные для трех типов структур [66].



С образованием агрегатов сквараинов связывают их способность эффективно преобразовывать излучение неодимового лазера с  $\lambda$ =1064 нм во вторую гармонику с  $\lambda$ =532 нм. Причем это явление наблюдалась только при образовании ассоциатов структуры 1.67 $\alpha$  и 1.67 $\alpha$ , в которых возможен перенос заряда от A к D. На этом основании авторы [66] предполагают, что его перенос может играть определяющую роль в генерации второй гармоники скварилиевыми красителями. При реализации такого механизма следует ожидать образования катион-радикала у молекулы сквараина, отдавшей электрон, и анион радикала у молекулы, принявшей электрон. Однако доказательства их образования в этой работе отсутствуют. Следует отметить, что в случае внутримолекулярного фотопереноса электрона в сквараинах должен образовываться бирадикал.

## 1.3.5. Ионные пары.

Особенности фотофизических свойств органических красителей мы рассмотрели с точки зрения электронного строения хромофора. Однако у ионных красителей имеется еще противочон, который у катионных и анионных красителей не окрашен. Его ролью до недавнего времени пренебрегали, иногда даже опуская при написании химических формул, т.к. считалось, что он не участвует в фотопроцессах. К изменению природы противоиона прибегали преимущественно тогда, кода требовалось изменить растворимость или температуру плавления (разложения) красителя. Однако, как обнаружено в работе [67], не учитывать роль противоиона в фотофизических и фотохимических

процессах правомочно только в полярных средах, т.е. там, где красители полностью диссоциированы на свободные или сольватированные ионы. В противоположность этому в малополярных средах, к которым относятся и полимерные матрицы ввиду их низких значений диэлектрической проницаемости, природа противоиона может оказывать существенное влияние как на спектральные свойства [67], так и на дезактивацию возбужденного состояния красителей [68]. Например, перхлорат индотрикарбоцианин 1.13 в малополярном бензоле имеет необычную для органических красителей форму полосы поглощения - длинноволновый максимум значительно интенсивнее коротковолнового [69] (рис.1.3.3). У йодида этого красителя интенсивности меняются местами, а форма существенно отклоняется от классической универсальной формы полос, кото-рая имеет место в полярном этаноле (рис.1.3.3) [67]. В нем соле-образные красители диссоциированы, вследствие чего спектры поглощения не зависят от природы противоиона. В раство-рителях с низкой диэлектрической проницаемостью они сущест-вуют в виде ионных пар. В случае контактных ионных пар противоион, даже если он не окрашен, способен влиять на процессы поглощения и излучения света хромофорного иона.

Исследования фотоники ионных пар красителей [67-74] развернулись широким фронтом, начиная с момента выхода в свет работы [67]. Авторами [68] обнаружена зависимость положения полос флуоресценции, величин  $\phi$  и  $\tau$  полиметиновых красителей от природы противоиона. Показано также, что варьированием его природы можно изменять время жизни возбужденного состояния красителя в несколько раз. Таким путем удалось превратить пентакарбоцианин с большим  $\tau$  в быстро релаксирующий краситель для пассивной синхронизации мод неодимовых лазеров [68].

Влияние противоиона существенно усиливается при ассоциации ионных пар за счет электростатических сил притяжения раз-ноименных зарядов Ct<sup>+</sup>An<sup>-</sup>...Ct<sup>+</sup>An<sup>-</sup> (Ct<sup>+</sup> - катион, An<sup>-</sup> - анион). Благодаря им в малополярных растворах ассоциация солеобразных красителей происходит гораздо легче при концентрациях, на несколько порядков меньших, чем в полярных [62].

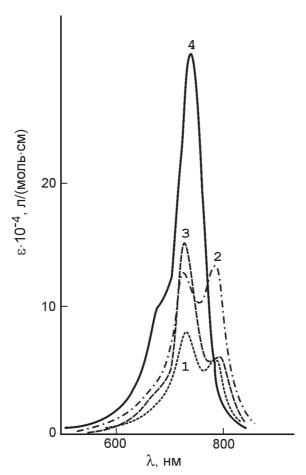


Рис.1.3.3. Электронные спектры поглощения красителя 1.13 с хлорид (1.4), йодид (2.4) и перхлорат (3.4) анионом в бензоле с добавкой 1% ацетонитрила (1 -3) и этаноле (4).

Влияние противоиона существенно усиливается при ассоциации ионных пар за счет электростатических сил притяжения разноименных зарядов по схеме Ct<sup>+</sup>An<sup>-</sup>...Ct<sup>+</sup>An<sup>-</sup> (Ct<sup>+</sup> - катион, An<sup>-</sup> - анион). Благодаря этим силам в малополярных растворах ассоциация солеобразных красителей осуществляется гораздо легче при концентрациях на несколько порядков меньших, чем в полярных [62].

Механизм влияния противоиона на фотофизические свойства

красителей заключается в следующем. В момент возбуждения в случае, например, катионных красителей анион локализуется у одного из гетероостатков, т.е. там, где сосредоточен максимальный положительный заряд. Это приводит к нарушению электронной симметрии хромофора, сопровождающемуся подобно несимметричным красителям усилением альтернации порядков простых и двойных связей в нем [70]. Это обстоятельство открывает одновременно два канала дезактивации возбуж-денного состояния - фотоизомеризацию и вибронные взаимо-действия. Первый канал проявляется в росте констант скорости фотоизомеризации [71, 72], а второй - в уширении полос поглощения [73]. Константы скорости фотоизомеризации и вибронные взаимодействия возрастают при увеличении нуклео-фильности аниона. Противоион влияет тем сильнее, чем длин-нее полиметиновая цепь и чем больше донорность концевых групп отклоняется от средней [71, 72].

Еще более существенное влияние на дезактивацию возбужденного состояния оказывают противоионы в катион-анионных красителях [73]. Это вызвано тем, что в них как катион, так и анион являются хромофорами, а значит обладают системой легко поляризуемых связей и чередующихся положительных и отрицательных зарядов. Поэтому взаимодействие между такими противоионами в ионной паре сильнее нарушает электронную симметрию ионных хромофоров, чем при взаимодействии окрашенного и неокрашенного противоионов. В результате этого у катион-анионных красителей достигается дополнительное сокращение  $\tau$  [73].

В тех случаях, когда противоин контактной ионной пары образован тяжелым атомом, он способен дезактивировать возбужденное состояние не только путем усиления фотоизомеризации и вибронных взаимодействий, но и путем усиления интеркомбинационной конверсии. Так, у красителя 1.62 с гексафторфосфатным анионом при пикосекундном флеш-фотолизе в бензоле присутствует только полоса поглощения  $S_0$ - $S_1$  перехода. Однако при замене этого аниона йодид анионом (краситель 1.63), помимо небольшого батохромного сдвига этой полосы, так же, как и при замене хлорбензола йодбензолом, в длинно-

волновой области спектра появляется полоса триплет-триплетного поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$ =620 нм [56]. Точно такое же поглощение может быть достигнуто у красителя 1.62 с гексафторфосфатным анионом при сенсибилизированном заселении его триплетов с помощью 9-ацетилантрацена [56]. Эти результаты указывают на то, что йодид анион в контактной ионной паре красителя, выступая в роли внешнего тяжелого атома, увеличивает вероятность выхода красителя в триплет.

## 1.3.6. Фотоперенос электрона.

Еще одним мощным каналом дезактивации электронновозбужденных состояний, общим как для ионных, так и для внутриионных красителей, является фотоиндуцированный пере-нос электрона [69, 74-76]. В малополярных средах он осуществ-ляется в ионных парах ионных красителей. В случае катионных красителей происходит перенос электрона с аниона на катион либо при прямом, либо при сенсибилизированном возбуждении в зависимости от природы противоиона [69, 74, 75]. Дополни-тельный интерес к этим исследованиям возник после обнару-женного авторами [74] эффекта фотоинициирования видимым светом реакций полимеризации ионными парами цианинов. С этой целью в качестве противоионов красителей были исполь-зованы алкиларилборатные анионы, как у цианина 1.64, облада-ющие низким окислительным потенциалам [74]. При фото-возбуждении катион переходит в S<sub>1</sub> состояние (Ct<sup>+</sup>)<sup>1</sup>:

$$Ct^{+}An^{-} + h\nu \rightarrow (Ct^{+})^{1}An^{-}$$
 (3.1)

Наличие неспаренных электронов, как отмечалось ранее, делает его гораздо более способным к реакции, чем в состоянии  $S_{\scriptscriptstyle 0}$ . Это обуславливает перенос электрона от аниона к катиону с образованием радикальной пары по следующей схеме:

$$(Ct^+)^1An^- \rightarrow Ct^-An$$
 (1.3.2)

Поскольку исчезают электростатические силы притяжения, то далее происходит распад пары на нейтральные радикалы:

$$Ct \cdot An^- \rightarrow (Ct^+) + An$$
 (1.3.3)

Отличительной особенностью образования алкиларилборатных радикалов является их дальнейший быстрый распад по такой схеме:

$$[C_4H_9B(Ph)_3] \rightarrow C_4H_9 + B(Ph)_3$$
 (1.3.4)

Это исключает обратный перенос электрона в радикальных парах (схема (1.3.2)). По этой причине, а также из-за низких окислительно-восстановительных потенциалов алкилборатных анионов выход свободных радикалов при фотооблучении ионных пар красителей довольно высокий. В результате такие пары являют-ся эффективными инициаторами фотополимеризации, например, метилметакрилата под действием видимого света [74].

Вероятность фотопереноса электрона в ионных парах возрастает при снижении восстановительного и окислительного потенциалов соответственно катиона и аниона, при уменьшении рас-стояния между ними, при понижении диэлектрической проницаемости растворителя и его сольватирующей способности [76].

Например, при удлинении полиметиновой цепи катиона циа-нина в ряду 1.11-1.13 его восстановительный потенциал умень-шается [22]. Вероятность образования ионной пары увели-чивается. Она становится более тесной вследствие усиления электростатических взаимодействий за счет большей локали-зации положительного заряда катиона с ростом п [77]. Поэтому у индотрикарбоцианинов 1.13 с различными анионами фотопе-ренос электрона должен быть облегчен по сравнению с анало-гичными карбоцианинами 1.11. Действительно, в первом случае он наблюдается в бензоле при прямом возбуждении в полосе поглощения катиона даже в случае таких анионов, как йодид и хлорид [69].

Фотоперенос электрона существенно облегчается и при использовании органических анионов с сопряженными связями. Так, в катион-анионных красителях он происходит даже у моно- и триметинцианинов при прямом фотовозбуждении [78].

Кроме описанного выше механизма фотопереноса электрона в красителях (схемы (1.3.1)-(1.3.4)), при прямом фотовозбуж-

дении возможны также пути его переноса при сенсибилизированном возбуждении. Сущность сенсибилизации состоит в заселению триплетных состояний окрашенного иона путем Т-Т переноса электронной энергии с молекулы донора, например, антрацена ANT на этот ион [69, 75]. При облучении светом, соответствующим полосе поглощения ANT, он переходит сначала в синглетное состояние, а затем безызлучательно путем интеркомбинационной конверсии релаксирует в триплетное состояние:

$$ANT + hv \rightarrow (ANT)^{1} \rightarrow (ANT)^{3}$$
 (1.3.5)

Заселение Т-состояния красителя осуществляется по следующей схеме:

$$(ANT)^3 + Ct^+An^- \rightarrow ANT + (Ct^+)^3An^-$$
 (1.3.6)

Образование радикалов может осуществляться за счет внутримолекулярного переноса электрона от аниона к катиону:

$$(Ct^+)^3An^- \rightarrow Ct\cdot An^- \rightarrow Ct^- + An^-$$
 (1.3.7)

Кроме того, это может произойти и в результате диффузионных встреч ионных пар [75]:

$$(Ct^{+})^{3}An^{-} + (Ct^{+})^{3}An^{-} \rightarrow Ct^{-} + (Ct^{2+})(An^{-})_{2}$$
 (1.3.8)

Схема (1.3.7) реализуется в случае анионов с низким окислительным потенциалом, а (1.3.8) - с высоким. При фотосенсибилизированном возбуждении выход радикалов обычно выше, чем при прямом [75]. Например, в первом случае удается получить радикалы для красителей 1.11 и 1.62, содержащих трудно окисляемые анионы [69]. Большая вероятность переноса электрона в Т-состоянии по сравнению с состоянием  $S_1$  связана с меньшей ролью конкурирующих процессов [69]: в отличие от синглетной радикальной пары, в триплетной паре обратный перенос электрона с образованием исходной ионной пары  $Ct^+An^-$  запрещен по спину; интеркомбинационная конверсия  $T \rightarrow S_0$  происхомеризационные процессы в T-состоянии гораздо менее вероят-

ны по сравнению с состоянием  $S_1$ . Кроме того, времена жизни триплетных состояний на несколько порядков превышают аналогичные времена синглетных, что увеличивает вероятность более медленных процессов переноса электрона. К тому же в Т-состоянии радикалы могут образовываться соответственно механизмам (1.3.7) и (1.3.8).

Возможность фотопереноса электрона необходимо учитывать при создании окрашенных полимерных материалов. Для полиметиновых красителей этот вопрос особенно актуален, т.к. основной конкурирующий с ним канал дезактивации их электронно-возбужденных состояний - фотоизомеризация в полимерных матрицах - в значительной степени выключен. Это повышает вероятность переноса электрона через состояние S<sub>1</sub> (схемы (1.3.2)-(1.3.4)). Отсутствие конкурирующего фотоизомеризационного канала создает благоприятные условия для конверсии S, -> Т. В условиях пониженной диффузии кислорода в полимере (часто его вообще специально откачивают) триплетные состояния дезактивируются слабо. В результате в полимерных матрицах повышается вероятность образования свободных радикалов также по механизмам (1.3.7) и (1.3.8). Поэтому индополикарбоцианины 1.11-1.13 в зависимости от длины полиметиновой цепи проявляют инициирующее или интибирующее влияние на ход радикальной полимеризации метилметакрилата как в присутствии, так и в отсутствие радикальных инициаторов [79]. Фотоперенос электрона может вызывать нежелательные фотохимические реакции, приводящие к деструкции функциональных материалов на основе красителей. Один из способов стабилизации таких материалов заключается в использовании в качестве противо-ионов в красителях неокисляющихся анионов типа  $PF_6^-$  и  $C(C_6F_5)_4^-$  [69, 75].

Однако следует отметить, что фотоперенос электрона в ионных парах, в которых катион и анион связаны химической связью, может реализовываться и в полярных средах. Такой эффект имеет место, например, у красителя 1.68 (Родамин 101) в полярном полиуретане [80]. Это связано со способностью карбоксила диссоциировать на ионы.

Возбужденный катион  $Ct^+$  родамина в состоянии  $S_1$  способен захватить электрон у образовавшегося карбоксилат аниона. С одной стороны, реализации такого механизма у Родамина 101 благоприятствует то, что этот анион обладает сравнительно низким окислительным потенциалом, а с другой стороны, будучи связанным с катионом химической связью, он находится в постоянном контакте с ним. Поэтому перенос электрона, приводящий к образованию радикальной пары  $Ct^-COO^-$ , может происходить и в полярных средах. У его структурного аналога красителя 1.69, не содержащего такой группы, подобный эффект отсутствует, вследствие чего он обладает значительно большей фотостой-костью при облучении в длинноволновой полосе, чем краситель 1.68 [80].

Карбоксильная, сложноэфирная, карбонильная группы и их аналоги являются фотохимически активными группами сами по себе. Это обусловлено тем, что под действием УФ кванта света у них возбуждается  $n-\pi^*$  переход. При этом электрон неподеленной р-пары атома кислорода карбонильной группы переходит на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь этой группы, которая образована атомными орбиталями как атома углерода, так и кислорода. В результате карбонильная группа приобретает бирадикальный характер, как показано на схеме (1.3.9)

$$RO$$
  $RO$   $C = 0 + RO$   $(1.3.9)$ 

где R=H, Alk, Ar и т.д. Такой бирадикал может образовывать свободные радикалы как за счет внутримолекулярных, так и за счет межмолекулярных перегруппировок. Пример внутримолекулярных перегруппировок представлен схемой (1.3.9). Оба эти процесса инициируют свободно радикальные реакции с участием молекул красителей.

Активация состояний может происходить не только при их прямом возбуждении, но и за счет безызлучательного переноса энергии от других состояний, если энергия  $n\pi^*$  состояний ниже. Такая ситуация реализуется у стрептомероцианинов [81]. Энергия возбуждения  $\pi$ - $\pi^*$  перехода поступает на лежащее ниже  $n\pi^*$  состояние, излучательный переход с которого запрещен по симметрии и/или вследствие перекрытия. Это обстоятельство является одной из основных причин низкой флуоресцентной способности ряда мероцианинов [81].

У кетоцианиновых красителей, являющихся разновидностью мероцианинов, наблюдался межмолекулярный фотоперенос электрона [82].

Так, для кетоцианина 1.70 доказано образование катионрадикала 1.71 с выходом около 4% и высказано предположение об одновременном образовании с гораздо меньшим выходом анион радикала 1.72. Показано, что их образование проходит через триплетное состояние, выход в которое у кетоцианинов довольно высок (30-50%.) [82]. Молекула кетоцианина, находящегося в Т-состоянии, взаимодействует с невозбужденной молекулой в состоянии  $S_0$  с образованием катион-радикала  $R^+$  и анион-радикала  $R^-$  по схеме:

$$T + S_0 \rightarrow R^{+} + R^{-}$$
 (1.3.10)

Фотоперенос электрона, обуславливающий появление полосы поглощения КПЗ, по-видимому, является одной из причин отсутствия заметной люминесценции у КПЗ.

Таким образом, органические красители обладают уникальным ассортиментом фотофизических и фотохимических свойств. В зависимости от условий они могут быть как акцеп-торами, так и донорами электронов; область их фотоактивности распространяется на весь видимый и ближний ИК диапазоны; они способны обеспечить высокую селективность поглощения света и, наоборот, широкую спектральную область захвата световых квантов; в фотопроцессах могут участвовать как синглетные, так и триплетные состояния, что позволяет дости-гать как коротких, так и длительных времен жизни возбужденных состояний. Этими свойствами можно целенаправленно управ-лять путем изменения химического строения красителей и природы среды.

#### 2. ФОТОГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПАР

Ключевым моментом в эффекте фотопроводимости является образование под действием света (фотогенерация) свободных, двигающихся во внешнем электрическом поле и не взаимодействующих между собой, носителей электрического заряда. При громадном разнообразии органических соединений, способных поглощать видимый свет, выбор центров фотогенерации носителей заряда в АМП представляется отдельной задачей, т.к. не всегда интенсивное поглощение света сопровождается эффективной фотогенерацией. Последняя определяется вероятностью электронных переходов между возбужденным центром фотогенерации и молекулами, по которым происходит транспорт. Поэтому в настоящей главе мы рассмотрим общие закономерности фотогенерации носителей заряда из центров фотогенерации в АМП и их связь с электронной структурой этих центров.

### 2.1. Модель аморфного молекулярного полупроводника.

Образцы используемых на практике сред на основе АМП, как правило, содержат твердую подложку из диэлектрического материала (рис.2.1.1), на которую нанесены следующие пленки: электропроводящий контакт 1 с работой выхода  $E_{\rm F2}$ . АМП, электропроводящий контакт 2 с работой выхода  $E_{\rm F2}$ . Иногда, на-пример, в средах для электрографии и голографии [1, 83] контакт 2 может отсутствовать, а его роль для создания внешнего электрического поля в АМП толщиной L выполняет электрический заряд ионов, осажденных на поверхность пленки АМП с помощью коронного газового разряда.

На рис.2.1.1 схематически представлена диаграмма электронных уровней зон транспорта электронов, дырок и центров фотогенерации. На рисунке 1 - зона транспорта электронов, образованная НВМО молекул с акцепторными свойствами, которые находятся на расстоянии  $R_n = N_a^{-1/3}$  друг от друга ( $N_a$  - концентрация акцепторных молекул в АМП), 2 - зона транспорта

дырок, образованная ВЗМО молекул с донорными свойствами, которые находятся на расстоянии  $R_p = N_d^{-1/3}$  друг от ( $N_d$  - концентрация донорных молекул в АМП), 3 - центры фотогенерации и/ или рекомбинации.

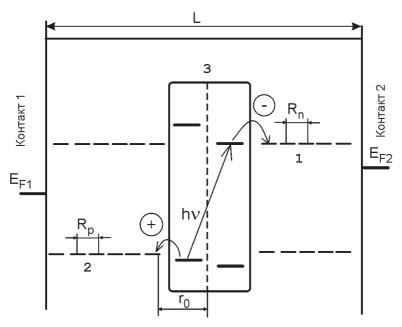


Рис.2.1.1. Диаграмма энергетических уровней в образце с пленкой АМП и электрическими контактами.

Основные экспериментальные результаты были получены при исследованиях пленок АМП с пленкообразующей основой ПВК, ПЭПК, ОАГЭ с донорными фрагментами, которые образуют зоны транспорта дырок. В качестве пленкообразующей основы использовались также полимерные пленки нейтрального связующего (полистирол, поливинилбутираль и т.п.) с добавками молекул мономера ЭПК (см. раздел 1.2). Спектр электронного поглощения карбазолил- и антраценил-содержащих полимеров находится в УФ области спектра (рис.1.2.9), а пленки без специально введенных добавок прозрачны в видимой области. Карбазольные и антрацениловые ядра обладают достаточно низким значением потенциала ионизации и их ВЗМО в АМП образуют

зоны транспорта дырок. Молекулы с акцепторными свойствами, например ТНФ, ТеНФ (см. раздел 1.2), обладают достаточно большой энергией сродства к электрону и их НВМО образуют зоны транспорта электронов.

Носители с отрицательным электрическим зарядом представляют собой неспаренные электроны на НВМО акцепторных молекул, образующих зону транспорта электронов. Носители с положительным электрическим зарядом (дырки) - это положительно заряженные вакансии на ВЗМО донорных молекул, образующих зону транспорта дырок. Движение дырок есть движение положительно заряженных вакансий ВЗМО.

Электронные уровни молекул, образующих зону транспорта, не расщеплены и остаются локальными. Предполагается, что плотность вероятности неспаренного электрона на соответствующей молекулярной орбитали в молекуле пропорциональна модулю квадрата волновой функции, экспоненциально спадающей с расстоянием. Электронные переходы между молекулами осуществляются по туннельному механизму. Вероятность этих переходов зависит от расстояния между молекулами из соответствующих зон транспорта как  $R_n^{2}$  ехр(- $2R_n/\alpha_n$ ) для электронов и  $R_p^{2}$  ехр(- $2R_p/\alpha_p$ ) для дырок. Радиусы локализации волновых функций электронов ( $\alpha_n$ ) на акцепторных молекулах и дырок ( $\alpha_p$ ) на донорных молекулах могут отличаться.

Поскольку волновые функции неспаренных электронов на соседних молекулах не перекрываются или перекрываются незначительно, то электроны на соседних молекулах остаются локализованными. Поэтому перенос носителей заряда в зоне транспорта осуществляется в результате туннельных переходов электронов между локальными электронными уровнями молекул. Для большинства АМП [1-3, 83-88] (за некоторыми исключениями, например [89]) характерна следующая эмпирически установленная [85] зависимость подвижности электронов  $(\mu_n)$  и дырок  $(\mu_p)$  в соответствующих зонах транспорта от напряженности внешнего электрического поля (E) и температуры (T):

$$\mu_n \sim R_n^{2} \exp(-2R_n/\alpha_n) \exp(-(W_{0n} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B),$$
 (2.1.1)

$$\mu_{o} \sim R_{o}^{2} \exp(-2R_{o}/?_{p}) \exp(-(W_{oo} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_{o})/k_{B}),$$
 (2.1.2)

где  $W_{0n}$  и  $W_{0p}$  - энергии активации подвижности электронов и дырок при E=0,  $\beta$  - коэффициент, численно совпадающий с постоянной Пула-Френкеля [2],  $k_{\rm B}$  - постоянная Больцмана,  $T_0$  - температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших T экспериментальные графики зависимостей  $lg(\mu_{\rm n})$  и  $lg(\mu_{\rm n})$  от 1/T, измеренные для разных E.

Аналитические зависимости подвижности носителей заряда (2.1.1) и (2.1.2) внешне весьма подобны соответствующим зависимостям для модели, в которой рассматривается разделение двух частиц с противоположными электрическими зарядами (модель Пула-Френкеля). В этой модели уменьшение энергетического барьера для разделения двух зарядов, помещенных во внешнее электрическое поле, происходит из-за возможного приобретения подвижным носителем заряда дополнительной энергии от внешнего поля. Т.к. первый из сомножителей в (2.1.1) и (2.1.2) подобен выражению для вероятности туннельного перехода электрона между локализованными состояниями, а второй - выражению для вероятности преодоления носителем заряда потенциального барьера, создаваемого противоположно заряженным центром при его движении во внешнем электрическом поле, то транспорт носителей заряда в зонах транспорта можно представить таким, который включает диффузию внутри молекул и туннелирование между этими молекулами.

Возбужденное состояние центра фотогенерации характеризуется незаполненными граничными орбиталями, а именно наличием по одному электрону на ВЗМО и НВМО. Образование связанной ЭДП происходит в результате межмолекулярных электронных переходов: электрон может перейти с НВМО возбужденного центра фотогенерации на НВМО молекулы акцептора, а на незаполненную ВЗМО центра фотогенерации может перей-ти электрон с валентной орбитали молекулы донора.

При поглощении кванта света центром фотогенерации электрон и дырка оказываются уже разделенными внутри этого центра и могут его покинуть, переходя в соответствующую зону транспорта и образуя кулоновски-связанную (геминальную) ЭДП с начальным расстоянием г<sub>о</sub> между зарядами в ней (рис.2.1.1).

Квантовый выход образования ЭДП ( $\Phi_0$ ) определяется следующими факторами: внутримолекулярной и межмолекулярной интерконверсией молекулы центра фотогенерации; соотношением энергий ВЗМО и НВМО этого центра с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей молекул, образующих зоны транспорта электронов и дырок; стерическими факторами и расстоянием от центра до молекул зоны транспорта; спиновой конверсией в ЭДП. ЭДП в результате диффузии входящих в ее состав зарядов может либо диссоциировать с образованием свободных носителей заряда, либо аннигилировать в результате рекомбинации зарядов.

Можно считать установленным [1], что в тонких пленках АМП (L=0.3-4 мкм) на основе ПВК, ПЭПК с концентрацией акцептора флуоренового ряда (ТНФ, ТЕНФ) от 1 до 7 мас.% при напряженности внешнего электрического поля 3·10<sup>7</sup><E<1·10<sup>8</sup> В/м дрейф неравновесных носителей тока осуществляется без заметного захвата на глубокие уровни прилипания. Накопленный локализованный объемный заряд существенно не влияет на измерение квазистационарных вольт-амперных характеристик, квантового выхода фотогенерации, подвижности носителей и кинетики тока при объемной фотогенерации. Квазистационарные вольтамперные характеристики фототока (j<sub>PH</sub>) могут быть представлены аналитическим выражением:

$$j_{PH} \sim I_0 E^m L$$
, (2.1.3)

где  $I_0$  - интенсивность возбуждающего света. Причем полевая зависимость  $j_{PH}(E)$  определяется полевой зависимостью квантового выхода фотогенерации носителей тока  $\eta$ . Значения показателей степени m в (2.1.3) и зависимости  $\eta \sim E^m$  совпадают с точностью 4%. Линейность зависимостей  $j_{PH}$  от  $I_0$  и L, а также совпадение показателей степени зависимостей  $j_{PH}$  и  $\eta$  от E позволяют считать, что в рассматриваемых образцах АМП устанавливается режим тока насыщения:

$$j_{PH} = qGL = q\eta I_0 \kappa L/h\nu$$
, (2.1.4)

где G – стационарное значение эффективности фотогенерации носителей,  $\kappa$  - коэффициент поглощения пленки. Это дало воз-

можность из измерений величины плотности  $j_{\text{PH}}$  квазистационарного фототока установить зависимость  $\eta$  от E, T и концентрации молекул, образующих энергетические зоны транспорта дырок и электронов.

Квантовый выход η фотогенерации свободных носителей заряда может быть представлен эмпирически установленной и теоретически обоснованной зависимостью [1]:

$$\eta \sim \Phi_0 R_n R_p \exp(-R_n/\alpha_n - R_p/\alpha_p) \exp(-(W_{0PH} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B),$$
 (2.1.5)

где  $W_{_{\mathrm{DPH}}}$  - энергия активации фотогенерации свободных носителей заряда при E=0,  $T_0$  - температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших Т экспериментальные графики зависимостей  $lg(\eta)$  от 1/T, измеренные для разных E. Здесь же отметим, что в рамках модели двухстадийного процесса фотогенерации носителей через образование ЭДП и ее диссоциацию величину  $W_{_{\mathsf{NPH}}}$  можно отождествить с энергией кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в ЭДП. Это позволяет изучать особенности первой стадии фотогенерации носителей заряда из разных центров фотогенерации, т.к. при постоянных E, T, R  $_{\!_{\scriptscriptstyle D}}$  и R  $_{\!_{\scriptscriptstyle D}}$  величина  $\eta$  согласно (2.1.5) определяется значениями  $\Phi_0$  и  $\hat{W}_{\text{орн}}$ . Зависимость (2.1.5) наблюдается в пленках АМП, в которых центрами фотогенерации являются межмолекулярные КПЗ, молекулы СВПЗ или красителей. В последнем случае зона транспорта электронов может быть создана электронными состояниями, концентрация которых равна концентрации молекул СВПЗ или красителей [1]. Следовательно, из измерений  $j_{_{\rm PH}}$  в образцах с малыми L,  $\kappa$  и при одинаковых E, T, R, R, при замене типов молекул, выполняющих роль центров фотогенерации, можно с достаточно высокой степенью достоверности получить информацию об особенностях этих центров.

Неравновесные носители заряда в объеме пленки АМП, двигаясь в направлении электрических контактов, могут быть захвачены на локальные энергетические состояния - ловушки. При этом время жизни неравновесных носителей заряда увеличивается. Ловушки создаются следующим образом: для дырок - молекулами с меньшим значением потенциала ионизации, чем

потенциал ионизации молекул из зоны транспорта дырок; для электронов - молекулами с большим значением энергии сродства к электрону, чем энергия сродства к электрону молекул из зоны транспорта электронов, а также молекулами с большим дипольным моментом или локализованным электрическим зарядом. Кроме того, неравновесные носители заряда, образовавшиеся в разных центрах фотогенерации или инжектированные из электрических контактов, могут сойтись вблизи центра фотогенерации/рекомбинации, образовав тем самым контактную ЭДП, и рекомбинировать друг с другом в этом центре.

Указанные общие закономерности фотогенерации и транспорта носителей заряда проявляются в АМП с различными типа-ми красителей, являющимися центрами поглощения света и фотогенерации. Эффективность фотогенерации носителей заряда существенно зависит от электронного строения красителей. Особенно это проявляется при сравнении АМП с красителями различной ионности.

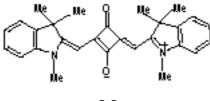
# 2.2. Фотопроводимость пленок аморфных молекулярных полупроводников, содержащих красители различной ионности.

Зависимости эффективности фотогенерации носителей заряда от электронной структуры молекул центров фотогенерации в АМП рассмотрим на примере контрастных по ионному строе-нию органических красителей: катионные 1.11-1.13, анионный 2.1, мероцианиновые 2.2-2.7 и скварилиевый 2.8 красители [90, 91].

**2.2**, n=1; **2.3**, n=2; **2.4**, n=3

2.6

2.7



2.8

Красители 1.11-1.13, 2.1, 2.2-2.5 и 2.8 являются производными одного и того же гетероцикла 1,3,3-триметил-3H-индолина, через который происходит обмен электрона между карбазольным фрагментом ПЭПК и центром фотогенерации/рекомбинации в элементарных актах фотогенерации и рекомбинации дырки в пленках АМП. Соединения 1.11-1.13, 2.1 и 2.8 описываются заряженными граничными структурами как в основном, так и в возбужденном состояниях, а именно - соединения 1.11-1.13 и 2.1 существуют соответственно в монокатионной и моноанионной формах, а соединение 2.8 - в форме биполярного иона. Эти красители при увеличении полярности растворителя испытывают гипсохромный сдвиг (отрицательная сольватохромия), что свидетельствует о более сильном взаимодействии заряженных центров хромофора с молекулами растворителя в основном состоянии по сравнению с возбужденным.

Сравнение спектров поглощения мероцианинов 2.2-2.7 в растворах малополярного хлористого метилена и сильно полярных этанола и диметилформамида (DMFA) показало [61], что соединения 2.4 и 2.5 обладают положительной сольватохромией, а соединения 2.6 и 2.7 — отрицательной (табл.2.7.2). Показательно, что изменение знака сольватохромии имеет место среди красителей одного структурного типа и, следовательно, главным образом определяется изменением электронного строения мероцианинов. Это связано с тем, что остаток бензимидазолия обладает большей донорностью, а остаток барбитуровой кислоты — большей акцепторностью, чем остатки индолия и малонодинитрила соответственно. Поэтому мероцианины 2.6 и 2.7 характеризуются большей электронной асимметрией по сравнению с соответствующими им соединениями 2.4 и 2.5. Это приводит к увеличению разделения зарядов на концевых группах, т.е. к

увеличению вклада биполярной граничной структуры и, следовательно, дипольного момента молекулы у 2.6 и 2.7 по сравне-нию с 2.4 и 2.5 в основном состоянии. Вследствие этого у красителей 2.6 и 2.7 проявляется отрицательная сольвато-хромия. Она максимальна у наиболее несимметричного мероцианина 2.7 (табл.2.7.2).

Положительная сольватохромия соединений 2.4 и 2.5 свидетельствует о том, что их основное состояние приближается к нейтральной структуре, а возбужденное – к биполярной. Вследствие этого энергия возбужденного состояния в полярной среде понижается в большей степени, чем энергия основного состояния. Для мероцианинов 2.6 и 2.7, обладающих отрицательной сольватохромией, имеет место обратная картина.

Известны примеры эффективного использования мероцианинов с положительной сольватохромией в качестве сенсибилизаторов голографических регистрирующих сред [90]. Красители с отрицательной сольватохромией применяются в фоторефрактивных средах [92, 93].

Таблица 2.2.1. Характеристики длинноволновых полос электронного поглощения растворов мероцианинов 2.4 -2.7.

COCHERCIE	1 BOTTOPHITOTO	AT FIN	Mostaria il ara
2.4	<del>CH(Cl)</del>	<del>- 800</del>	0.00
	l Beóh′ l	610	9.37
	DMFA	622	10.66
2.5	CH,CI,	<del>653</del>	12.60
2.0	BOH,	865 865	14.36
	DMFA	662	14.93
2.8	<del>CH(Cl(</del>	830	21.00
	₽ÒH	628	16.94
	DMFA	630	15.44
2.7	CH,CI, B:ÒH	<del>856</del> 577	16.02 5.75
	DMFA.	643	9.47

Исследования проведены на образцах, которые изготовлены либо в виде структур со свободной поверхностью пленки АМП, либо в виде сэндвич-структур пленки АМП с электрическими кон-тактами AI и  $SnO_{2\cdot 10\cdot 20\cdot 3}$ . Пленки АМП приготавливали путем по-

лива растворов ПЭПК с красителем в дихлорэтане на стеклянные подложки с электропроводящим слоем  $SnO_{2:ln2O3\, \text{и}\, \text{их}\, \text{высу-шивания}\, \text{в}}$  течении 4-х часов в термошкафу при температуре +80°С. Использовали пленки АМП, содержащие ПЭПК с добав-ками N мас.% красителя. Концентрацию N красителя изменяли в пределах от  $1\cdot 10^{-1}$  до 5 мас.%. Толщина пленок АМП L=0.5  $\div$  4 мкм. При приготовлении образцов сэндвич-структуры алюми-ниевые контакты на поверхность пленок АМП наносили методом термического напыления в вакуумной камере.

В видимой области спектра поглощение пленок исследованных АМП определяется электронным поглощением красителей, которое увеличивается по мере возрастания N. Для всех типов красителей наблюдается по одной полосе поглощения и фотолюминесценции, которые обусловлены длинноволновым  $\pi-\pi^*$  переходом, зависящим от структуры молекул [5].

В образцах сэндвич-структуры AI-ПЭПК+Nмас.%(2.1)-SnO $_2$  фототок близок к уровню шумов экспериментальной установки. В образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(1.11-1.13, 2.2-2.8)-SnO $_2$  фототок увеличивается с ростом Е и N. Величина  $j_{\rm PH}$  уменьшается при удлинении полиметиновой цепи в ряду красителей 1.11-1.13. Графики зависимости плотности фототока  $j_{\rm PH}$  от напряженности электрического поля Е линейны в координатах  $lgj_{\rm PH}$  от  $E^{1/2}$ . Тангенсы угла наклона графиков этих зависимостей для всех исследуемых образцов одинаковы. Это позволяет предположить, что в исследуемых пленках АМП зависимость  $j_{\rm PH}$ (E) можно представить следующим аналитическим выражением:

$$j_{PH}(E) \sim \exp(-(W_{0PH}^{-} \beta E^{1/2})(T^{-1} - T_{0}^{-1}))/k_{B}$$
 (2.2.1)

С его помощью описывают процесс фотогенерации носителей заряда в ПЭПК из центров фотогенерации [1]. Оно подобно зависимости (2.1.5). Рассчитанное значение коэффициента  $\beta$  из графиков зависимости  $j_{PH}(E)$  в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  составляют (4.3 $\pm$ 0.3)·10<sup>-5</sup> эВ·(В/м)·1/2, что близко к теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля.

 $_{\text{Линейность графиков зависимостей}}$  Igj $_{\text{PH}}$  от  $E^{1/2}$ , близость значения коэффициента  $\beta$  в соотношении (2.2.1) теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля, возможность использо-

$$Cz+(D-D^+...An^-) \xrightarrow{h\nu} Cz+(D^+-D...An^-)^* \rightarrow Cz^{-+}+(D-D...An^-), (2.2.2)$$

$$Cz+(A-A^{-}...Ct^{+}) \xrightarrow{h\nu} Cz+(A^{-}A...Ct^{+})^{*} \rightarrow Cz^{+}+(A^{-}A^{2}...Ct^{+}), (2.2.3)$$

$$Cz+(D-A)\xrightarrow{h\nu}Cz+(D^+-A^-)^* \rightarrow Cz^++(D-A^-), \qquad (2.2.4)$$

$$Cz+(D^+-A^-) \xrightarrow{h\nu} Cz+(D-A)^* \to Cz^+ + (D-A)^-,$$
 (2.2.5)

$$Cz+(D-A-A^{-}-D^{+}) \xrightarrow{h\nu} Cz+(D^{+}-A^{-}A-D)^{*} \rightarrow Cz^{+}+(D-A^{-}A-D). (2.2.6)$$

Образование Cz<sup>+</sup> происходит при переходе валентного электрона из карбазольного фрагмента ПЭПК на фрагмент D красителя. В зависимости от ионного характера последнего может обра-зовываться нейтральный радикал для катионного, дианион радикал для анионного и анион радикал для мероцианиновых с положительной и отрицательной сольваьохромией и скварилиевого красителей, что соответственно отображено на схемах (2.2.2)-(2.2.6). В общем виде для всех типов красителей обозначим их радикальную форму через R.

На второй стадии фотогенерации дырка либо рекомбинирует с электроном в этой же молекуле красителя, в которой она родилась (геминальная рекомбинация по схеме (2.2.7)), либо удаляется от электрона посредством переходов между соседними Сz (диссоциация ЭДП по схеме (2.2.8)):

$$Cz+...+Cz+Cz^{+}+R\cdot \rightarrow Cz+...+Cz+Cz+R^* \rightarrow Cz+...+Cz+Cz+R+h\nu,$$
(2.2.7)

$$Cz+...+Cz+Cz^{+}+R \rightarrow Cz+...+Cz^{+}+Cz+R \rightarrow Cz^{+}+...+Cz+Cz+R$$
(2.2.8)

В результате диссоциации ЭДП по схеме (2.2.8) ослабляется электростатическое взаимодействие дырки с электроном, локализованным в R. При рекомбинации зарядов по схеме (2.2.7) валентный электрон с красителя, находящегося в форме R, переходит на  $Cz^+$ , образуя возбужденную форму красителя  $R^*$ . После релаксации возбужденного состояния с выделением энергии  $hv_{\Gamma}$  эта молекула красителя вновь может поглотить квант света и участвовать в фотогенерации ЭДП. Поэтому для достижения высокой фотопроводимости карбазолилсодержащих полимеров в области поглощения введенных в них органических красителей требуются незначительные (каталитические) количества красителей.

Полученные в работах [90, 91] результаты исследований фотопроводимости пленок ПЭПК с красителями различной ионности позволили установить, что фотопроводимость уменьшается и даже исчезает полностью при удлинении полиметиновой цепи (увеличение n у соединений 1.11-1.13) и при замене катионных, мероцианиновых и скварилиевых красителей на анионные. Для анализа полученной зависимости фотопроводимости АМП от длины полиметиновой цепи и ионности молекул красителей воспользуемся проведенными нами расчетами энергий ВЗМО и НВМО молекул соединений 1.11-1.13, 2.1 и 2.2 по сравнению с соответствующими энергиями карбазольных фрагментов в полимерной цепи ПЭПК. На рис.2.2.1 представлены результаты этих расчетов, полученные методами РМЗ и АМ1.

Уменьшение энергии ВЗМО, которой пропорциональна величина потенциала ионизации в ряду красителей 1.11-1.13, приводит к уменьшению разности потенциалов ионизации молекулы красителя и карбазольного фрагмента ПЭПК. Это является причиной того, что при фотогенерации дырки из возбужденной молекулы красителя уменьшается разность энергий потенциалов ионизации центра фотогенерации и карбазольных фрагмен-

тов ПЭПК, образующих зону транспорта для дырок, и уменьшается вероятность образования ЭДП [1]. Если для 2.2 эта разность еще сохраняется положительной, то для анионного красителя 2.1 она уже становится отрицательной. В последнем случае для перехода валентного электрона из Сz на возбужденную молекулу анионного красителя необходимо преодолеть потенциальный барьер, что затруднительно из-за дефицита энергии. Принятие электрона красителем 2.1 затруднено также из-за электростатического отталкивания одноименных зарядов. Поэтому фотогенерации ЭДП в случае анионного красителя не происходит, т.е. схема (2.2.3) не реализуется.

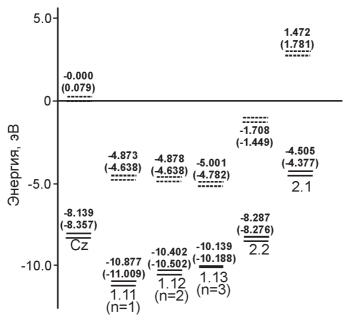


Рис.2.2.1. Энергии ВЗМО (сплошные горизонтальные линии) и НВМО (штриховые горизонтальные линии) молекул ЭПК, 1.11 - 1.13, 2.1 и 2.2. Указаны результаты расчета методом РМЗ, а в скобках - методом АМ1.

Однако оказалось, что эффективность фотогенерации ЭДП зависит еще от одного фактора, а именно от степени локализации электронной плотность на фрагментах возбужденной молекулы центра фотогенерации. Влияние этого фактора проде-

монстрируем на примере АМП на основе ПЭПК с мероцианинами 2.4-2.7.

Как видно из табл.2.2.1, в образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+1мас.%(2.4-2.7) величина  $j_{\rm PH}$  при постоянных Е, L и I закономерно уменьшается в ряду мероцианинов 2.4-2.7 в той же последовательности, в какой уменьшается величина положительной сольватохромии (красители 2.4 и 2.5) и нарастает отрицательная сольватохромия (красители 2.6 и 2.7). Максимальная разница фототока наблюдается [61] для образцов с пленками ПЭПК+1мас.%(2.4) и ПЭПК+1мас.%(2.7) (рис.2.2.2), имеющих наибольшие значения противоположных по знаку сольватохромных сдвигов.

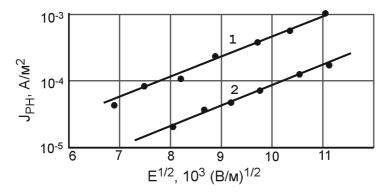


Рис.2.2.2. Зависимости  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  в образцах AI-ПЭПК+1мас.%(2.4)-SnO $_2$  (кривая 1), AI-ПЭПК+1мас.%(2.7)-SnO $_2$ (2), I=10 BT/м $^2$ .

Полученные результаты свидетельствуют о сильном влиянии природы мероцианиновых красителей на процессы внутримолекулярного и межмолекулярного переноса электрона. Рассмотренный выше подход для интерпретации закономерностей изменения спектров поглощения под действием растворителя применим также для объяснения уменьшения фотопроводимости пленок ПЭПК при последовательной замене в них центров фотогенерации 2.4 на 2.5-2.7. При поглощении кванта света с энергией hv в молекуле красителя происходит перераспределение электронной плотности. Усиливается способность мероцианина к реакциям и захвату электрона с молекулы ПЭПК с обра-

зованием ЭДП. Процесс фотогенерации ЭДП для пленок ПЭПК с 2.4-2.7 описывается соответственно схемами (2.2.4) и (2.2.5). ЭДП образуется в результате перехода электрона с ВЗМО Сz на вакантную ВЗМО возбужденного мероцианина с положитель-ной (D+A-)\* или отрицательной (D-A)\* сольватохромией. Для красителей 2.4-2.7 значения энергий ВЗМО мало отличаются друг от друга, что видно из табл.2.2.2, в которой приведены резуль-таты расчетов методом АМ1 энергий ВЗМО и НВМО. Это означа-ет, что уменьшение  $j_{\rm PH}$  при переходе от образцов с 2.4 к образцам с 2.7 не связано с изменением потенциального барьера для электронного перехода между ВЗМО Сz и красителя [1].

Таблица 2.2.2. Энергии ВЗМО и НВМО мероцианинов 2.4-2.7, рассчитанные методом АМ1.

<del>ipowii-sio</del>	OTEPIEN DOMO.	oneprin nervier
	9В	9В
	8.800	4 407
±	0230	1.742
2.5	-8.111	-1.585
2.6	-7.946	-1.348
2.7	-7.921	-1 419

В то же время, в реакциях (2.2.4) и (2.2.5) видна существенная разница между красителями на стадии образования  $Cz^+$ . В реакции (2.2.4)  $Cz^+$  образуется в результате перехода электрона от Cz на положительно заряженную донорную часть  $(D^+-A)^+$ . В реакции (2.2.5) он образуется при переходе электрона от Cz на практически нейтральную донорную часть  $(D-A)^+$ . Поэтому, можно предположить, что за счет электростатического притяжения электрона от Cz к положительно заряженному фрагменту  $D^+$  мероцианина c положительной сольватохромией вероятность образования  $Cz^+$  в реакции (2.2.4) больше, чем в реакции (2.2.5) c участием мероцианина c отрицательной сольватохромией. Поскольку  $cz^+$  соответствует дырочному типу носителя заряда, а в пленках c ПЭПК эти носители подвижны и создают ток фотопроводимости [1], то при увеличении вероятности образования c фотопроводимость возрастает.

На основании полученных результатов можно предположить, что при фотогенерации носителей заряда важным условием,

которое предъявляется к молекулам, являющимся центрам фотогенерации, должно быть перераспределение электронной плотности в возбужденной светом молекуле и ее локализация на части этой молекулы. Это предположение косвенно подтверждается сравнением квантового выхода фотогенерации ЭДП в пленках ПВК, ПЭПК с разными центрами фотогенерации. Наибольший квантовый выход фотогенерации ЭДП наблюдается в пленках с добавками органических акцепторов, например, ТНФ, где центрами фотогенерации являются межмолекулярные КПЗ [1]. В пленках ПВК, ПЭПК с КПЗ при поглощении кванта света из области поглощения КПЗ происходит полный перенос заряда электрона с Сz на молекулу акцептора. При этом реализуется ситуация, когда в возбужденном центре фотогенерации его донорная часть полностью электрически заряжена. При использовании в качестве центров фотогенерации молекул СВПЗ или красителей вместо КПЗ квантовый выход фотогенерации ЭДП уменьшается [4], поскольку донорная часть возбужденного центра фотогенерации характеризуется меньшим положительным зарядом, чем для КПЗ. Следовательно, при выборе эффективных центров фотогенерации следует учитывать то обстоятельство, что положительная сольватохромия способствует увеличению квантового выхода фотогенерации ЭДП.

Таким образом, важнейшими условиями для фотогенерации ЭДП в пленках ПЭПК с красителями является положительное значение разности потенциалов ионизации молекул красителя и карбазольных фрагментов ПЭПК, а также локализация положительного заряда на одной из частей возбужденной молекулы центра фотогенерации. Однако в [1] было указано на возможность образования ЭДП в результате релаксации возбужденных состояний эксиплексов, для которых соотношение энергий ВЗМО центров фотогенерации и молекул, образующих зону транспорта носителей, в принципе может быть произвольным. Эксиплексный механизм фотогенерации носителей заряда, который характеризуется квадратичной люкс-амперной зависимостью [1], в АМП встречается не столь часто, т.к. далеко не всегда молекула обладает необходимыми предпосылками для образования эксиплексов, как отмечалось в главе 1. Некоторые особенности этого механизма рассмотрим в следующем разделе.

### 2.3. Особенности эксиплексного механизма фотогенерации электронно-дырочных пар.

В АМП механизм фотогенерации носителей заряда всегда включает стадию образования ЭДП. Предшественником ЭДП является состояние, в котором есть возбужденный центр фотогенерации. При этом появляется возможность образования эксиплексных состояний (см. раздел 1.3.5) между молекулами возбужденных центров фотогенерации и молекулами, образую-щими зону транспорта. Эксиплексы можно считать метаста-бильными центрами фотогенерации носителей заряда. В качест-ве примера такой возможности рассмотрим результаты исследо-ваний [94] особенностей фотогенерации зарядов в пленках ПЭПК, содержащих незначительные добавки катионного красителя 2.9 (Родамин 6G).

В [95] установлено, что в пленках ПЭПК+(0.1-1)мас. %R6G для  $\lambda$ >400 нм зависимости эффективности фотогенерации носителей заряда от интесивности света линейны, а основной механизм фотогенерации состоит в образовании связанной ЭДП и ее диссоциации в электрическом поле на свободные носители тока. При этом реализуется также и дополнительный механизм фотогенерации через образование эксиплекса, где центром фотогенерации является эксиплекс между возбужденной молекулой R6G и карбазольным фрагментом ПЭПК. Образование ЭДП в дополнительном механизме фотогенерации происходит после поглощения эксиплексом кванта света и ухода дырки из состояния возбужденного эксиплекса. Дополнительный механизм фотогенерации является двухквантовым [1] и проявляется

на длинноволновом краю полосы поглощения R6G вблизи  $\lambda$ =590 нм. Авторами [96, 97] показано, что в эксиплексном механизме фотогенерации вероятность образования носителей заряда существенно зависит от спинового состояния образующихся эксиплексов. Это позволяет предположить возможность фотогенерации ЭДП различной мультиплетности. Эксиплексное состояние детектировали по спектру поглощения эксиплекса и по наведенной фотопроводимости пленок ПЭПК+R6G в области  $\lambda > 590$  нм. Обнаружено, что при комнатной температуре оно сохраняется более одной секунды после прекращения облучения пленок светом из области поглощения R6G. Такое время жизни более, чем на 6 порядков превосходит соответствующие оценки [98] по затуханию флуоресценции R6G в 2,5-бис-(рдиэтиламинофенил)-1,3,4-оксадиазоле, где также предполагается образование эксиплексов и свободных носителей заряда в результате диссоциации ЭДП. Громадное расхождение во времени жизни указывает на существование особенностей эксиплексного механизма фотогенерации носителей заряда в пленках ПЭПК+R6G.

Исследования [94] проводились на образцах со свободной поверхностью пленок ПЭПК+(0.1-1)мас. %R6G и в образцах сэндвич-структуры Al-ПЭПК+(0.1-1)мас.%R6G-SnO<sub>2</sub>. Первый тип образцов использовался для измерений коэффициента поглощения к пленок на длине волны света λ,=633 нм и амплитуды (F) сигнала ЭПР в зависимости от времени облучения  $(t_1)$  и интен-сивности света ( $I_1$ ) на длине волны  $\lambda_1$ =540 нм вблизи максимума поглощения R6G, а также от времени ( $t_2$ ) после конца облучения. Величина к и ее изменения в течении промежутков времени  $t_1$  и  $t_2$  определялась из сравнения интенсивности ( $I_2$ ) света с  $\lambda_3$ , прошедшего через пленки АМП различной толщины. Спектры ЭПР измерялись с помощью радиоспектрометра трехсанти-метрового диапазона РЭ-1306. Параметры сигналов ЭПР контролировались по положению максимума поглощения  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила. В образцах сэндвич-структуры были измерены величины плотности фототока ј от  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $l_4$ ,  $l_2$ , E. Результаты экспериментов были предсталены в следующем виде. Концентрация (N<sub>2</sub>) носителей заряда, фото-

генерированных из эксиплексов и вышедших на собирающие контакты, определялась следующим образом. Вначале образец облучался светом с  $\lambda_1$  и регистрировался квазистационарный фототок  $j_{\rm sst}$ . Затем свет с  $\lambda_{\gamma}$  выключался. В течении времени  $t_{\gamma}$ образец облучался светом с  $\lambda_1$  и регистрировался квазистационарный фототок  $j_{se}$ . Далее свет с  $\lambda_{t}$  выключался и по прошествии отрезка времени t, образец вновь облучался светом с λ,. При этом фототок вначале возрастал до максимального значения  ${\bf j}_{2{\rm max}}$ , а затем начинал уменьшаться и становился равным  ${\bf j}_{2{\rm st}}$ . По осцилограмме этого фототока  $\mathbf{j}_{\mathrm{e}}(t)$  рассчитывалось значение  $\mathbf{N}_{\mathrm{e}}$ вычитанием значения  $j_{2st}$  и интегрированием разнцы фототоков по времени. По зависимостям  $j_2(t)$ - $j_{2st}$  определялось значение характерного времени  $(\tau_{1/2})$ , которое соответствует времени изменения фототока от  $j_{2max}^2$  до  $(j_{2max}^2 - j_{2st}^2)/2$ . Таким способом определялись зависимости  $N_e(t_1)$ ,  $N_e(t_2)$ ,  $N_e(l_1)$ ,  $N_e(l_2)$ ,  $\tau_{1/2}(E)$ ,  $\tau_{1/2}(I_1), \tau_{1/2}(I_2).$ 



Рис.2.3.1. Спектр фотосигнала ЭПР в пленках ПЭПК+R6G.

На рис.2.3.1 представлен спектр сигнала ЭПР, который появляется в пленках ПЭПК+(0.1-1)мас.%R6G при их облучении светом с  $\lambda_{_{1}}$ . На рис.2.3.2 кривой 1 представлен график зависимости амплитуды фотосигнала ЭПР с g-фактором g=2.0023 $\pm$ 0.0002 и шири-

ной между точками максимального наклона кривой поглощения  $H_{11}$ =9.6±0.3 Э от  $t_1$ . Эти значения g и  $H_{11}$  близки к тем, которые были измерены авторами [99] при исследовании процессов образования и релаксации ЭДП в пленках ПЭПК с добавками СВПЗ. Полученные в [94] спектры ЭПР имеют параметры, близкие к сигналам катион-радикалов карбазола, которые образуются во время облучения исследуемых образцов светом с  $\lambda_1$ .

На рис.2.3.2 представлены также графики зависимости  $F(t_2)$  в координатах  $In(F/F_{max})$  от  $t_2$  (кривая 2) и в координатах  $F/F_{max}$  от  $In(t_2)$  (кривая 3), где  $F_{max}$  соответствует максимальному значению F при длительном облучении образца светом с  $\lambda$ . Величина F

линейно зависит от  $I_1$ , не зависит от  $I_2$  и величины внешнего магнитного поля в промежутке времени до момента регистрации сигнала ЭПР. Здесь же отметим, что не обнаружен фотосигнал ЭПР с g=4 (значение g-фактора для парамагнитных частиц со значением спинового числа  $m_s$ =±1). Кроме того, не обнаружен фотосигнал ЭПР в специально приготовленных образцах, в которых ПЭПК был заменен полистиролом.

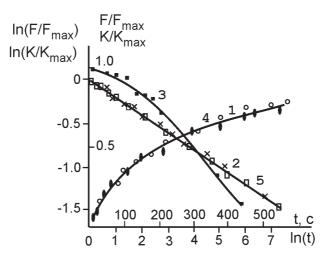


Рис.2.3.2. Графики зависимостей F/F $_{\rm max}$  от  ${\bf t_1}$  (кривая 1), In(F/F $_{\rm max}$ ) от  ${\bf t_2}$  (кривая 2), F/F $_{\rm max}$  от Int $_{\bf t_2}$  (кривая 3),  ${\bf \kappa}/{\bf \kappa}_{\rm max}$  от  ${\bf t_1}$ (кривая 4), In( ${\bf \kappa}/{\bf \kappa}_{\rm max}$ ) от  ${\bf t_2}$  (кривая 5).

На рис.2.3.2 кривой 4 представлен график зависимости  $\kappa/\kappa_{\text{max}}$  от  $\ln(t_{_1})$ , а кривой 5 — график зависимости  $\ln(\kappa/\kappa_{\text{max}})$  от  $t_{_2}$ . Отметим, что величина  $\kappa/\kappa_{\text{max}}$  линейно зависит от  $I_{_1}$  и не зависит от  $I_{_2}$ .

Анализируя кривые 2 и 5 на рис.2.3.2, нетрудно убедиться, что графики этих зависимостей линейны в выбранных координатах. По тангенсу угла наклона этих прямых определена постоянная времени ( $\tau_{\rm e}$ ) релаксации F и  $\kappa$ , которая составляет 380±20 с. Такое же значение  $\tau_{\rm e}$  получено из расчетов по тангенсу угла наклона прямых 1 и 4 на том же рисунке. На основании этого, а также из линейности графиков зависимостей F/F<sub>max</sub> от  $\ln(t_2)$  и  $\kappa/\kappa_{\rm max}$  от  $\ln(t_1)$  можно заключить, что фотосигнал ЭПР и изменение поглощения пленок в области поглощения эксиплек-

сов обусловлены появлением одних и тех же метастабильных состояний. Изменение концентрации  $n_e$  этих состояний может быть описано простым уравнением  $dn_e/dt=P-n_e/\tau_e$ , где P- эффективность фотогенерации состояний, линейно зависящая от  $I_a$ .

Предварительное облучение светом с  $\lambda$ , приводит к увеличению фототока при последующем облучении образца светом с  $\lambda_{,.}$  Особенностью этого увеличения фототока является то, что величины  $N_e$  и  $\tau_{1/2}$  не зависят от того, было ли приложено электрическое напряжение к образцу до начала облучения светом с  $\lambda$ , или после конца этого облучения. Это означает, что, если облучение светом с  $\lambda_1$  является причиной появления  $n_2$  и дополнительных носителей заряда, то эти заряды освобождаются и дают вклад в ток фотопроводимости только под действием света с  $\lambda_{\mbox{\tiny 3}}$ . Концентрация этих дополнительных носителей заряда линейно зависит от  $I_1$  и  $I_2$ . Однако величина  $\tau_{1/2}$  не зависит от  $I_4$ , но обратно пропорциональна I<sub>2</sub>. Последнее видно на рис.2.3.3, где представлены графики зависимости  $\lg(\tau_{1/2})$  от  $\lg(l_2)$  для различных значений Е. С увеличением Е значения  $\tau_{1/2}$  уменьшаются, но графики представленных зависимостей остаются линейными с тангенсом угла наклона прямых, равным -1.

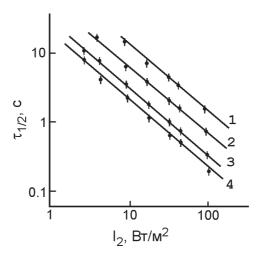


Рис.2.3.3. Графики зависимостей  $\lg(\tau_{1/2})$  от  $\lg(l_2)$  для E=3.4·10<sup>7</sup> В/м (кривая 1), 6.8·10<sup>7</sup> В/м (кривая 2), 8.6·10<sup>7</sup> В/м (кривая 3), 1.1·10<sup>8</sup> В/м (кривая 4).

Наблюдаемые эффекты увеличения фотопроводимости в пленках ПЭПК+R6G на длине волны света  $\lambda_2$  после предварительного их облучения светом с  $\lambda_1$  могут быть вызваны по крайней мере тремя следующими причинами.

- 1). При облучении пленок АМП светом с  $\lambda_1$  происходит генерация носителей заряда, которые затем попадают на глубокие ловушки. При последующем облучении этих пленок светом с  $\lambda_2$  происходит освобождение зарядов из ловушек и они дают вклад в фотопроводимость.
- 2). При облучении пленок АМП светом с  $\lambda_1$  происходит фотогенерация ЭДП, в которых рекомбинация носителей заряда по каким-либо причинам затруднена. Так, например, было установлено [99, 100], что аннигиляция ЭДП в пленках ПЭПК с СВПЗ затруднена из-за наличия барьера к рекомбинации и триплетного спинового состояния ЭДП. При этом подвижные дырки могут удаляться от центров рекомбинации и попадать в глубокие ловушки, что является причиной увеличения времени жизни носителей заряда. Поэтому можно предположить, что облучение пленок светом с  $\lambda_2$  приводит к освобождению дырок из ловушек.
- 3). При облучении пленок АМП светом с  $\lambda_1$  образуются синглетные и триплетные эксиплексы. Время жизни синглетных эксиплексов в нулевом электрическом поле равно времени флуоресценции и значительно меньше 1 с, как следует из результатов работы [98]. Время жизни триплетных эксиплексов значительно больше 1 с и в нашем случае равно  $\tau_{\epsilon}$ . При облучении пленок светом с  $\lambda_2$  происходит возбуждение триплетных эксиплексов и из них образуются ЭДП. Если Е=0, то такие ЭДП не диссоциируют и преобразуются в исходные нерелаксированные состояния триплетных эксиплексов [101]. Если E>0, то ЭДП диссоциируют и появляются дополнительные носители заряда, которые дают вклад в фотопроводимость.

Первая из перечисленных причин в рассматриваемом случае сомнительна. Заполнение ловушек носителями заряда должно зависеть от E, а с увеличением E во время облучения пленок АМП светом с  $\lambda_{_1}$  концентрация захваченных зарядов должна уменьшаться. Однако величина  $N_{_{\rm e}}$  не зависит от E во время облучения пленок светом с  $\lambda_{_1}$ .

Вторая из перечисленных причин также маловероятна для наблюдаемых эффектов. В этом случае концентрация ЭДП также должна уменьшаться с ростом E во время облучения пленок светом с  $\lambda_1$ . Кроме того, постоянная времени жизни таких ЭДП должна зависеть от  $t_2$  [99] и изменяться в результате диффу-зии подвижных дырок вблизи центров рекомбинации. Это обстоятельство, согласно [102, 103], должно было бы проявиться в неэкспоненциальном характере зависимостей  $F(t_2)$  и  $\kappa(t_2)$ . Однако графики зависимостей нелинейны в координатах F от  $\ln(t_2)$  (кривая 3 на рис.2.3.2) и линейны в координатах  $\ln(F)$  от  $\ln(t_2)$  от  $\ln(t_$ 

Предположение об образовании долгоживущих лабильных комплексов основано на том, что  $\tau_e$  одинаково для  $N_e$  и для парамагнитных частиц с полуцелым спином, а также на том, что  $N_e$  не зависит от времени облучения пленок светом с  $\lambda_1$ . Поскольку за время  $t_1$  в пленке образуется ограниченная концентрация  $n_e$  лабильных комплексов, то следует ожидать, что с ростом эффективности фотогенерации ЭДП из этих комплексов и с ростом скорости диссоциации ЭДП величина  $n_e$  должна быстро уменьшаться. Эти тенденции подтверждены экспериментально. Из рис.2.3.2 видно, что с ростом  $I_2$  и Е величина  $\tau_{1/2}$  уменьшается. Следовательно, можно считать, что в пленках ПЭПК с R6G фотогенерация ЭДП происходит как из фозбужденных молекул красителя, так и из триплетных эксиплексных состояний. И в первом, и во втором случаях формируются ЭДП, из которых затем образуются подвижные носители заряда.

Возникает вопрос: почему среди катионных красителей 1.11-1.13 и 2.9 эксиплексный механизм фотогенерации носителей заряда проявляется только у красителя R6G? Он поглощает свет в спектральной области, близкой к области поглощения краси-теля 1.11. Потенциал восстановления R6G на 0.1 В ниже, а потенциал окисления на 0.1 В выше, чем у красителя 1.11 [104]. Следовательно R6G в возбужденном состоянии является более сильным окислителем, чем 1.11. Поэтому вероятность переноса

электрона от ПЭПК к красителю, а, следовательно, вероятность образования катион-радикала Сz+ и нейтрального радикала в паре ПЭПК и R6G выше, чем в паре ПЭПК и 1.11. При этом время жизни возбужденного состояния R6G на порядок больше аналогичной величины красителя 1.11. Вот почему у первой молекулы больше шансов подготовиться к образованию эксиплекса, например, развернуть или приблизить свой реакционный центр к аналогичному центру другой комплексообразующей молекулы. Кроме того, у красителя 1.11 имеется объемная изопропилиденовая группа, которая создает практически одинаковые стерические препятствия для сближения молекул как в основном, так и в возбужденном состояниях. У R6G фенилкарбоэтоксильная группа вследствие стерических препятствий в основном состоянии развернута относительно плоскости хромофора красителя на 90° [105]. Наличие такого объемного заместителя затрудняет ассоциацию молекул R6G в  $S_{\scriptscriptstyle 0}$  состоянии. Однако, как следует из результатов квантовохимических расчетов, в возбужденном состоянии С-С связь между фенилкарбоэтоксильной группой и плоскостью основной молекулы удлиняется, что несколько уменьшает торсионный угол между ними. Из-за этого названная группа в состоянии  $S_1$  должна в меньшей степени препятствовать сближению молекул, в частности – образованию эксиплексов.

Однако обнаруженные особенности фотопроводимости АМП с R6G оказались не общими для ионных красителей, о чем речь будет идти в следующих разделах. Как следует из соотношения (2.1.3), вероятность диссоциации ЭДП на свободные носители заряда тем больше, чем больше начальное расстояние между зарядами в ЭДП. Поэтому далее мы остановимся на особенностях образования ЭДП и рассмотрим факторы, влияющие на начальное расстояние между носителями заряда в ЭДП.

## 2.4. Механизм фотогенерации и аннигиляции электронно-дырочных пар.

Как отмечалось в предыдущем разделе, при образовании ЭДП из эксиплексных состояний пространственное распреде-

ление носителей зарядов в ЭДП или распределение концентрации ЭДП по расстоянию между электроном и дыркой может быть описано  $\delta$ -функцией. Это означает, что во всех ЭДП расстояния между их зарядами одинаково. В эксиплесном меха-низме сразу после образования ЭДП и далее в течение времени без приложения внешнего электрического поля при комнатных температурах это распределение не изменяется. Однако следует отметить, что распределение заряда в ЭДП, которое при комнатной температуре в течение длительного времени после образования ЭДП можно описать  $\delta$ -функцией, является исключением. Оно обнаружено только в случае АМП с красителем R6G. В большинстве случаев в АМП наблюдается уширение пространственного распределения зарядов в ЭДП по расстоянию между ними с течением времени после их фотогенерации [1]. В [1, 99, 100] на примере пленок ПЭПК с СВПЗ было показано, что время жизни ЭДП может быть достаточно большим. За это время подвижная дырка может не только диффундировать вокруг центра фотогенерации, в котором остался электрон, но и удалиться от этого центра. В модельных представлениях о кинетике релаксации пространственных распределений зарядов в ЭДП [1, 99] предполагается, что движение дырок вокруг и в направлении от центра фотогенерации/рекомбинации осуществляется в результате их диффузии внутри карбазольных ядер и туннелирования между ними в силовом поле неподвижного электрона. Это предположение имеет экспериментальное подтверждение [106, 107].

В [101] исследованы особенности фотопроводимости и фотолюминесценции пленок ПЭПК с (1-2)мас.% СВПЗ1 (соединение 1.48). Исследования проводились в температурном диапазоне Т=77  $\div$  340 К. Напряженность внешнего электрического поля Е изменялась в пределах (1  $\div$  25)·10<sup>8</sup> В/м. В образцах сэндвичструктуры АІ-ПЭПК+(1-2)мас.%СВПЗ1-SnO $_2$  измерены зависимости объемного фототока  $j_{PH}$  и интенсивности фотолюминесценции  $I_{PL}$  от Е и Т при облучении образцов со стороны прозрачного электрода SnO $_2$  монохроматическим светом с  $\lambda$ =633 нм из области поглощения СВПЗ1. Интенсивность света фотолюминесценции регистрировалась на длине волны, близкой к максимуму спектра люминесценции ( $\lambda$ =745 нм). Квантовый выход  $\eta$ 

фотогенерации носителей заряда определялся по величине  $\mathbf{j}_{\text{PH}}$ , а относительное изменение  $\delta \mathbf{I}_{\text{PL}}$  интенсивности фотолюминесценции в электрическом поле - из измерений  $\mathbf{I}_{\text{PL}}$  до приложения электрического поля и после его включения поля.

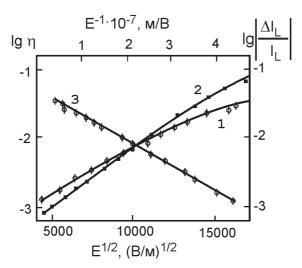


Рис.2.4.1. Графики зависимости  $\lg(|\delta I_{p_L}|)$  от  $E^{1/2}$  (кривая 1),  $\lg \eta$  от  $E^{1/2}$  (кривая 2),  $\lg(|\delta I_{p_L}|)$  от  $E^{-1}$  (кривая 3) для образца AI-ПЭПК+2мас.%СВП31-SnO $_2$  при температуре T=293 K.

На рис.2.4.1 представлены графики зависимостей  $\eta$  и  $\delta I_{PL}$  от E. Видно, что они существенно отличаются друг от друга. Графики зависимости  $\eta$  от E могут быть аппроксимированы прямыми линиями в координатах  $Ig(|\delta I_{PL}|)$  от  $E^{-1}$ . Кроме того, сущест-венные отличия обнаружены и для аналогичных зависимостей, но измеренных при различных температурах. Графики зависимости  $\eta$  от T линейны в координатах Аррениуса. Тангенс угла наклона этих зависимостей для  $E<1\cdot10^8$  B/м уменьшается с ростом E. Их участки, экстраполированные в область больших T, пересекаются вблизи температуры  $T_0$ =490±15 K. Это позволяет установить значения энергии активации  $W_{PH}$  фотогенерации для разных E (рис.2.4.2) и аналитически описать зависимости  $\eta$  от E и E выражением, подобным (2.1.3), в котором E0 в зависит от E1. Из графика зависимости E1 в может быть определено

значение энергии активации фотогенерации в нулевом поле  $W_{\text{орн}}$ , которое равно  $W_{\text{орн}}$ =0.56±0.02 эВ. Кроме того, из рис.2.4.2 видно, что для E>1·10<sup>8</sup> В/м энергия активации фотогенерации не равна нулю, не зависит от E и близка к 0.1 эВ.

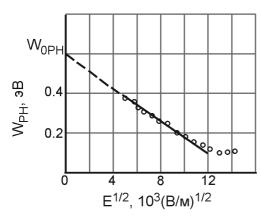


Рис.2.4.2. График зависимости  $W_{\rm PH}$  от  $E^{1/2}$  для образца AI-ПЭПК+2мас.%СВП31-SnO $_2$ .

На рис.2.4.3 представлены графики зависимости  $\delta I_{\scriptscriptstyle DI}$  от T, измеренные в том же образце для разных Е. Видно, что в температурном диапазоне 77<Т<230 К величина  $\delta I_{_{\mathrm{Pl}}}$  не зависит от T, а в диапазоне 240<T<340 К эта зависимость носит активационный характер. Энергия активации относительной величины тушения фотолюминесценции не зависит от Е и составляет  $W_{al} = 0.086$ ±0.005 aB.

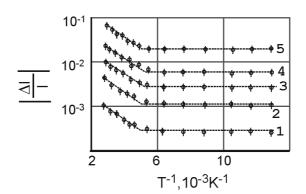


Рис.2.4.3. Графики зависимости  $Ig(|\delta I_{PL}|)$  от Т для  $E=5\cdot10^7$  В/м (кривая 1),  $8\cdot10^7$  В/м (кривая 2),  $1\cdot10^8$  В/м (кривая 3),  $1.1\cdot10^8$  В/м (кривая 5) в образце  $AI-\Pi \ni \Pi K+2$ мас.%СВП31-SnO<sub>2</sub>.

Из сравнения графиков зависимостей  $\eta$  и  $\delta I_{PL}$  от E (1 и 2 на рис.2.4.1) можно сделать вывод о том, что хоть тушение фотолюминесценции в электрическом поле и связано с фотогенерацией свободных носителей заряда, величина  $\delta I_{PL}$  не соответствует доле диссоциирующих ЭДП. Если считать, что при E=0 фотолюминесценция определяется рекомбинацией носителей заряда в фотогенерированных ЭДП, то ее тушение при E>0 связано с разделением носителей заряда в этих ЭДП в электрическом поле и отсутствием их вклада в  $I_{PL}$ . Тогда должно было бы выполняться следующее равенство [108]:

$$\eta = |\delta|_{Pl} \qquad (2.4.1)$$

Также должны были бы совпадать зависимости  $\eta$  и  $\delta I_{\text{PL}}$  от E и Т. Однако экспериментально это не подтверждается (рис.2.4.1-2.4.3). С другой стороны, в работе [106] установлено, что вблизи комнатных температур мало отличаются друг от друга энергия активации тушения фотолюминесценции и энергия активации фотопроводимости для E>1108 B/м. Это же значение имеет энергия активации дрейфовой подвижности дырок в карбазолилсодержащих АМП для E>1108 B/м, которое определено авторами [109]. Поэтому можно предположить, что тушение фотолюминесценции в электрическом поле отражает процесс межмолекулярных переходов дырок, но не на стадии рекомбинации, а на стадии образования ЭДП. Кроме того, отсутствие зависимости  $\delta I_{pl}$  от T в температурном диапазоне 77<T<230 К и линейность графиков зависимости  $lg(|\delta l_{p_l}|)$  от  $E^{-1}$  свидетельствуют [103] о туннельном характере этих переходов. Их вероятность возрастает с ростом напряженности внешнего электрического поля.

После поглощения кванта света молекулой СВПЗ в ней происходит перераспределение электронной плотности от донорной части на акцепторную [45]. В результате, как описано в главе 1, образуется биполярное ион-радикальное состояние D<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>. Валентный электрон из соседнего карбазольного ядра ПЭПК может перейти на донорную часть возбужденной молекулы СВПЗ. При этом образуется ЭДП:

$$Cz + D^+ - A^- \rightarrow Cz^+ + D - A^-$$
. (2.4.2)

Межмолекулярный электронный переход происходит по туннельному механизму. Вероятность туннелирования электрона мало зависит от температуры в диапазоне 77<T<330 К. При Т>240 К сказываются колебания карбазольных ядер и туннелирование может осуществляться с преодолением энергетического барьера, пропорционального энергии колебаний. Во внешнем электрическом поле вероятность туннельных переходов возрастает. Если при возбуждении светом молекула СВПЗ перешла в синглетное возбужденное состояние, из которого происходит ее излучательная релаксация в основное состояние, то с ростом Е увеличивается вероятность образования ЭДП, а концентрация синглетно возбужденных молекул СВПЗ уменьшается. Главный вывод из анализа полученных результатов следующий: фотогенерация ЭДП происходит по туннельному механизму и, следовательно, начальное расстояние между зарядами в ЭДП определяется главным образом положением электронных уровней молекул, между которыми происходит межмолекулярный электронный переход.

Этот вывод проверен и подтвержден в работе [107], где исследованы особенности образования и релаксации ЭДП в температурном диапазоне 4.2<T<300 К. Авторами [107] исследованы кинетики затухания рекомбинационной люминесценции и фотоиндуцированного сигнала ЭПР при временах наблюдения t>1 с после облучения светом из области погло-щения СВПЗ в пленках ПЭПК, содержащих СВПЗ2 (соединение 1.49).

Рекомбинация носителей зарядов в ЭДП исследовалась с помощью измерения кинетик затухания интенсивности (I<sub>RL</sub>) изотермической рекомбинационной люминесценции в пленках ПВК [110-113], которые в широком временном диапазоне описываются степенным законом

$$I_{RI} \sim t^{-m}$$
, (2.4.3)

где показатель степени m близок к единице. Кроме того, в [111] было сделано предположение о том, что изотермическая рекомбинационная люминесценция в рассматриваемых АМП

может иметь "задержанный" характер по сравнению с быстрой составляющей люминесценции, что обусловлено геминальной рекомбинацией носителей заряда.

Для измерений интенсивности изотермической рекомбинационной люминесценции І<sub>ві</sub> образцы пленок ПЭПК+СВП32 помещались в гелиевый криостат, в котором температура могла изменяться в интервале 4.2-300 К. Эти образцы облучались светом ксеноновой лампы через светофильтр с полосой пропускания в области λ>500 нм, что соответствует области поглощения СВПЗ2. Длительность возбуждения составляла 10 с. Регистрация  $I_{\text{RL}}$  производилась с помощью ФЭУ, работающего в режиме счета фотонов и расположенного в непосредственной близости от окна криостата. В этих экспериментах интенсивность  $I_{_{\mathrm{Pl}}}$  при временах наблюдения t>1c была значительно меньше интенсивности фотолюминесценции  $I_{_{\mathrm{Pl}}}$  . Относительный квантовый выход люминесценции не изменялся в температурном диапазоне Т=4.2 ÷ 160 K, однако сильно уменьшался при более высоких температурах. Подобное поведение было характерно и для квантового выхода изотермической рекомбинационной люминесценции.

В этих экспериментах установлено, что кинетику затухания изотермической рекомбинационной люминесценции при временах наблюдения t>1 с можно описать выражением (2.4.3) с пока-зателем степени m<1, который оказался немонотонно завися-щим от температуры (рис.2.4.4), что не соответствует результа-там ранних работ [111, 112]. Во всем исследуемом интервале температур значение m не зависело от интенсивности возбуж-дающего света.

Исходя из зависимости показателя степени m в (2.4.3) от температуры, можно выделить три характерных интервала температур.

1). При 4.2<T<50 К кинетика затухания  $I_{RL}$  описывается зависимостью (2.4.3), где m=1 (рис.2.4.4). Значение m не зависит от времени облучения  $t_0$ . На рис.2.4.4 представлены кинетики зату-хания интенсивности изотермической рекомбинационной люми-несценции в двойном логарифмическом масштабе для T=5 К (кривая 1) и T=50 К (кривая 2) при  $t_0$ =10 с. Легко видеть, что эти зависимости практически совпадают. Кроме того, в этом темпе-

ратурном диапазоне графики кинетики затухания люминесценции также не зависели от Т. Для любых температур резкое охлаждение образца до T=4.2~K во время регистрации  $I_{RL}$  практически не изменяло ее величину.

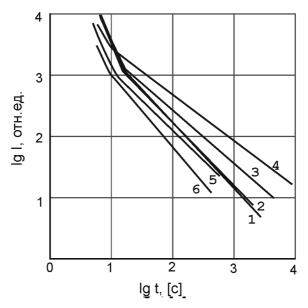


Рис.2.4.4. Кинетики затухания интегральной интенсивности изотермической рекомбинационной люминесценции  $I_{RL}$  в зависимости от времени после окончания облучения пленок ПЭПК+СВПЗ2, измеренные при возбуждении светом с  $\lambda$ >500 нм в течении времени импульса возбуждения  $t_0$ =10 с при температурах: T=5 K (кривая 1), 50 K (кривая 2), 100 K (кривая 3), 180 K (кривая 4), 220 K (кривая 5), 270 K (кривая 6).

- 2). В интервале температур 50<T<180 К кинетика затухания  $I_{RL}$  также соответствует зависимости (2.4.3), но значение m уменьшается c ростом температуры. Из рис.2.4.4 видно, что c увеличением T интенсивность изотермической рекомбинационной люминесценции в области больших времен наблюдения относительно возрастает, но величины  $I_{RL}$  на начальных стадиях кинетики затухания практически совпадают.
- 3). В температурном интервале 180<Т<300 К кинетики затухания  $I_{\rm RL}$  также описываются зависимостью (2.4.3), однако, в от-

личие от диапазона (2), значение m после минимума при T=180 K возрастает с ростом температуры до  $m=1\pm0.05$  при T>270 K.

Обобщенная зависимость m от T для всего исследуемого температурного диапазона представлена кривой 1 на рис.2.4.5. Характерно, что при T>180 К интегральная изотермическая рекомбинационная люминесценция довольно сильно уменьшается с ростом температуры. Как видно из рис.2.4.5, при T>180 К начальные стадии кинетики затухания I<sub>RL</sub> уже не совпадают. Это отличие усиливается при дальнейшем росте температуры.

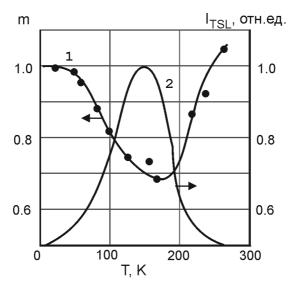


Рис.2.4.5. Температурные зависимости m (кривая 1) и I<sub>TSL</sub> (2) в пленках ПЭПК+0.1мас.%СВПЗ2. Возбуждение термостимулированной люминесценции производилось при T=4.2 К и было аналогично возбуждению изотермической рекомбинационной люминесценции.

На рис.2.4.6 представлены зависимости амплитуды F фотоиндуцированного сигнала ЭПР в пленках ПЭПК+СВП32 при ком-натной температуре от времени облучения  $t_0$  (кривая 1), а также кинетика его затухания со временем t после окончания облуче-ния (кривая 2). Спектр ЭПР подобен представленному на рис.2.3.1 и имеет ширину линии поглощения между точками максимального наклона  $9.1\pm0.2$  Э, а g—фактор равен  $2.0024\pm0.0002$ .

Параметры и форма спектра ЭПР не изменяются при длительном облучении образцов. Изменяется лишь его амплитуда. Фотоиндуцированный сигнал ЭПР не наблюдался в пленках ПЭПК без добавок или в пленках полистирола с добавкой СВПЗ при их облучении видимым светом.

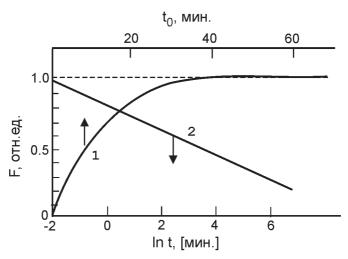


Рис.2.4.6. Кинетики возрастания фотоиндуцированного сигнала ЭПР со временем t₀ после облучения пленок ПЭПК+СВП32 светом с λ>500 нм (кривая 1) и кинетика его релаксации после прекращения облучения (кривая 2) при Т=293 К.

Полученные результаты позволяют считать, что в пленках ПЭПК с СВПЗ образуются ЭДП после поглощения света в молекулах СВПЗ. В рассматриваемых АМП фотогенерированные ЭДП имеют время жизни, значительно большее, чем в пленках АМП, где центрами фотогенерации являются межмолекулярные КПЗ [1, 100, 106]. При расстояниях между носителями заряда в ЭДП, больших радиуса спиновой корреляции  $r_c$ , обменное взаимодействие между радикалами становится ничтожно малым. Согласно результатам работы [106], в исследуемых АМП  $r_c \ge 13$  Е. Именно такие пары зарядов (соответственно катионрадикалы карбазола и анион-радикалы СВПЗ), могут быть зарегистрированы по появлению сигналов ЭПР, соответствующих

этим радикалам. Из рис.2.4.6 видно, что сигнал ЭПР, обусловленный носителями зарядов в ЭДП и пропорциональный их концентрации n, при облучении светом постепенно достигает уровня насыщения, а после выключения света его релаксация может быть описана зависимостью вида F(t)-Int. Ранее аналогичные зависимости были получены для кинетик нарастания и релаксации концентрации ЭДП при исследовании задержанной релаксации токов проводимости в пленках АМП с блокирующими контактами. Заметим также, что существует хорошая корреляция между результатами исследований сигналов ЭПР и изотермической рекомбинационной люминесценции при комнатной температуре. Действительно, если после выключения света n-Int, то должна выполняться зависимость  $I_{RL}$ -dn/dt-1/t, что и наблюдалось экспериментально (рис.2.4.4).

Как показано в [100, 106], основная причина столь значительного увеличения времени жизни ЭДП состоит в наличии потенциального барьера для обратного перехода дырок в центр рекомбинации, т.е. от карбазольного ядра ПЭПК на донорную часть молекулы СВПЗ. Шанс "выжить" в течение длительного времени имеют только те пары носителей зарядов, которые смогли удалиться друг от друга [110]. При временах t>1 с мы имеем дело как раз с такими ЭДП, поскольку к этому времени уже аннигилировали те из них, в которых носители не разде-лились. Таким образом, при температурах, для которых размо-рожена подвижность дырок, в части ЭДП увеличивается расстояние между зарядами.

Обратимся к рис.2.4.4. Поскольку кинетика затухания I<sub>RL</sub> в температурном диапазоне 4.2<T<50 К не изменяется при скачкообразном охлаждении образца и соответствует зависимости (2.4.3), то можно говорить о чисто туннельном характере рекомбинации носителей заряда и так называемой туннельной люминесценции [103]. При исследовании туннельной и термостимулированной люминесценции пленок ПВК [114] и ПЭПК [110] без добавок показано, что для этих температур термостимулированные процессы крайне затруднены, а рекомбинация происходит по туннельному механизму. Обнаружено также, что значения частотного фактора, измеренные по термолюминесценции

[115], сильно занижены. Исходя из того, что кинетики  $I_{RL}(t)$  при T=4.2 К и T=50 К практически совпадают, можно сделать вывод о том, что при этих температурах за время облучения  $t_0$  образуется одинаковая концентрация ЭДП с одинаковыми расстояниями между зарядами в них. Дополнительным свидетельством независимости первоначального разделения зарядов в ЭДП  $r_0$  от температуры может служить отсутствие зависимости площа-ди под кривой зависимости термолюминесценции от темпера-туры ( $T_{irr}$ ), при которой производилось возбуждение [116]. Последнее наблюдалось в пленках ПЭПК с СВПЗ, в которых интенсивность термолюминесценции не изменяется от  $T_{irr}$ =4.2 К вплоть до  $T_{irr}$ =80 К, когда уже начинает разгораться полоса термовысвечивания.

Рассмотрим кинетики  $I_{p_1}(t)$  во втором интервале температур (50<Т<180 К), которые также описываются выражением (2.4.3). Они совпадают на начальном этапе до t=15 c, что указывает на отсутствие зависимости от температуры первоначального формирования ЭДП аналогично первому интервалу температур. Заметим, что для АМП на основе пленок ПЭПК с СВП32 начальное разделение между зарядами в ЭДП  $r_0$ =12 E [1]. Вместе с тем, при больших временах наблюдения после окончания облучения интенсивность  $I_{p_1}$  становится относительно больше с ростом температуры, а кинетики затухания – более пологими. Показатель степени m в (2.4.3) уменьшается с возрастанием температуры (рис.2.4.5). Такое температурное поведение зависимости  $I_{RL}(t)$  существенно отличается от аналогичных зависимостей в АМП на основе пленок ПВК, где наблюдается монотонное возрастание m с ростом температуры от T=20 K до T=300 K [110, 111], но согласуется с предположением о наличии в пленках ПЭПК большей концентрации преддимерных ловушек (см. раздел 3.5).

Анализируя полученные результаты, можно предположить [107], что поведение изотермической рекомбинационной люминесценции в АМП на основе пленок ПЭПК с СВПЗ2 в промежуточном интервале температур обусловлено размораживанием диффузионного движения дырок. Однако температура еще недостаточна для активационного преодоления барьера реком-

бинации W<sub>г</sub>, составляющего для данного АМП около 0.4 эВ [106]. Этот вывод подтверждается наличием полосы термолюминесценции в пленках ПЭПК с СВПЗ2 в этой области температур (рис. 2.4.5, кривая 2), что свидетельствует о размораживание подвижности дырок. Если предположить, что вследствие диффузии дырки удаляются от центра рекомбинации, то становится возможным накопление большого числа ЭДП (по сравнению с первоначальным распределением) с большими расстояниями г между зарядами в них. Другими словами, увеличение концентрации ЭДП, время жизни которых превышает время жизни этих пар при низких температурах, можно объяснить увеличением расстояния г из-за диффузии подвижного заряда от центра рекомбинации.

Для третьего интервала температур (T>180 K) кинетика затухания  $I_{RL}$  также описывается зависимостью (2.4.3), но значение m возрастает с ростом T. Это характерно и АМП на основе пленок ПВК [110, 111]. При этих температурах уже происходит активаци-онное преодоление барьера рекомбинации  $W_{\Gamma}$ . Два фактора могут увеличивать скорость затухания изотермической рекомби-национной люминесценции с ростом температуры [117]: увели-чение вероятностей термоактивационной рекомбинации и диссоциации ЭДП.

Как видно из рис.2.4.4, общая интенсивность изотермической рекомбинационной люминесценции уменьшается при Т>180 К, что коррелирует с температурной зависимостью квантового выхода обычной фотолюминесценции пленок ПЭПК с СВПЗ2. Однако это связано не с изменением условий образования ЭДП, а с уменьшением вероятности внутримолекулярных излучательных переходов из-за тушения люминесценции. Интересно отметить, что после облучения пленок ПЭПК с СВПЗ2 светом при достаточно высокой температуре (Т>250 К) наблюдается обратимое уменьшение интегральной интенсивности изотермической рекомбинационной люминесценции при низких температурах. Восстановление до первоначальной величины полностью происходит через сутки, в течении которых образец пленки выдерживается в темноте при комнатной температуре.

Возможность перераспределения концентрации п ЭДП в

сторону относительного увеличения числа пар с большими расстояниями г между зарядами может быть проиллюстрирована с помощью достаточно упрощенной расчетной модели.

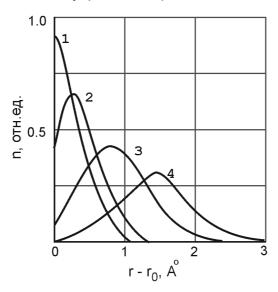


Рис.2.4.7. Распределение концентрации ЭДП по расстояниям между зарядами для T=240 К и разных моментов времени после конца облучения пленок ПЭПК с СВП32: 0.05 с (кривая 1), 2 с (2), 10 с (3), 15 с (4). Расстояние г между зарядами в ЭДП отсчитывалось от его начальной величины r₀=12 Е.

На рис.2.4.7 приведены зависимости n от разницы расстояний r-r $_0$  для  $t_0$ =10 с и T=240 K, рассчитанные [107] при следующих предположениях:

- 1) фотогенерация ЭДП происходит с эффективностью Р;
- 2) расстояние между зарядами в ЭДП увеличивается от значения  $r_i$  до  $r_{i+1}$ = $r_i$ + $(D_i\Delta t)^{1/2}$  за малый отрезок времени  $\Delta t$  в результате диффузии дырки на расстояние  $r_i$  от центра рекомбинации; этот процесс может быть описан выражением для константы скорости вероятности

$$\Phi_1 = \frac{1}{5} v_D \exp \left[ -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_i + r_{i+1}} \right) \right]$$
 (2.4.4)

где  $v_D$  – частотный фактор перехода дырки между соседними карбазольными группами;

3) аннигиляция ЭДП происходит при туннельном переходе дырки с расстояния г<sub>i</sub> в центр рекомбинации, что описывается следующим образом:

$$\Phi_{ai} = v_{a0} \exp(-W_f/k_B T) \exp(-2r_f/\alpha), \qquad (2.4.5)$$

где  ${\rm v_{a0}}$  – частотный фактор туннельного перехода дырки, который не зависит от температуры и считается независящим от  ${\rm r_i}$ .

Изменение полной концентрации  $\Delta n$  ЭДП за время  $\Delta t \rightarrow 0$  мож-но представить в виде суммы изменений концентрации пар заря-дов  $n_i$  с расстояниями между зарядами  $r_i$ :

$$\Delta \mathbf{n}_{i} = \sum_{i=1}^{\infty} \left( \Phi_{i-1} \mathbf{n}_{i-1} - \Phi_{i} \mathbf{n}_{i} - \Phi_{ai} \mathbf{n}_{i} \right) \Delta t$$
 (2.4.6)

где  $\mathbf{r}_{_{\mathbf{i}=1}} = \mathbf{r}_{_{\mathbf{0}}}, \ \Phi_{_{\mathbf{i}-1}} \mathbf{n}(\mathbf{r}_{_{\mathbf{0}}}) = \mathbf{P}$  для  $\mathbf{0} \leq t \leq t_{_{\mathbf{0}}}$  и  $\mathbf{P} = \mathbf{0}$  для  $\mathbf{t} > \mathbf{t}_{_{\mathbf{0}}}.$  Граничное условие:

$$n_i = 0, t = 0.$$
 (2.4.7)

В рассматриваемом случае интегральную интенсивность изо-термической рекомбинационной люминесценции можно пред-ставить в виде

$$I_{RL}(t) = \sum_{i} \Phi_{ai} n(r_{i}, t)$$
 (2.4.8)

Для расчетов зависимостей n(r,t) на рис.2.4.7 и I $_{RL}$ (t) использованы следующие численные значения параметров:  $\alpha$ =1 E,  $r_0$ =12 E,  $v_{a0}$ =3·10 $^8$  с $^{-1}$ , W $_r$ =0.4 эВ [95, 101].  $D_i$ = $D_0$ exp(- $q^2$ / $4\pi\epsilon_0$ ε $r_i$ k $_B$ T), где параметр  $D_0$  определялся из соотношения Эйнштейна с использованием величины подвижности дырок по карбазольным ядрам вне кулоновской ямы, создаваемой электроном [1].

Результаты расчетов зависимостей n(r,t) на рис.2.4.7 наглядно демонстрируют возможность процесса перераспределения концентрации ЭДП в сторону увеличения доли пар с большими расстояниями между зарядами. С учетом полученных значений n(r,t)

зависимости IgI<sub>RL</sub> от Igt оказались линейными. Они могут быть описаны соотношением (2.4.3) с показателем степени m<1. Это является дополнительным подтверждением адекватности предложенного механизма образования и аннигиляции ЭДП в АМП.

## 2.5. Фотогенерация дырок и электронов.

Одним из путей повышения фотопроводимости АМП является увеличение эффективности фотогенерации ЭДП с максимально большим начальным расстоянием между зарядами. Это может быть реализовано при целенаправленном подборе типа молекул центров фотогенерации и молекул, образующих соответствующие зоны транспорта. Варьировать свойства молекул центра фотогенерации можно путем выбором различных органических красителей [5] (Глава 1). Однако до настоящего времени в литературе недостаточно полно освещен вопрос о зависимости этих параметров от того, какой из носителей заряда (дырка или электрон) первым покидает центр фотогенерации при образовании ЭДП. Этот вопрос может оказаться существенным, т.к. выход электрона из возбужденного центра фотогенерации осуществляется при межмолекулярном переходе электрона с НВМО этого центра на НВМО молекулы акцептора, а выход дырки – при межмолекулярном переходе электрона с ВЗМО молекулы донора на ВЗМО центра фотогенерации. Поэтому представляется важным установить зависимость энергии активации фотогенерации свободных носителей заряда и начального расстояния между зарядами в ЭДП для случая фотогенерации либо дырок, либо электронов, а также уточнить модели фотогенерации дырок и электронов в АМП с красителями различного электронного строения.

Рассмотрим результаты исследований АМП [118] с ПС (1.40) в качестве пленкообразующей основы, содержащими: нейтральный мероцианиновый краситель 2.3 или полиметиновый катионный краситель 1.11 и донор электронов ЭПК (1.36); краситель 2.3 или полиметиновый анионный краситель 2.1 и акцептор электронов 1.37 ТеНФ. Значения длин волн света, соответствующие максимуму оптического поглощения  $\lambda^{a}_{max}$  и фотолю-

минесценции  $\lambda^L_{\text{max}}$  красителей в пленках приведены в разделе 2.7 (табл.2.7.2).

Пленки ПС без специально введенных добавок прозрачны и не имеют собственной фотопроводимости в видимом и ближнем ИК диапазонах, обладают хорошими пленкообразующими свойствами и удобны для исследования межмолекулярных взаимодействий при введении в них органических добавок. Выбор 2.3, 1.11 и 2.1 для исследований определяется тем, что в видимой области света форма спектров и максимумы электронного поглощения этих красителей в пленках ПС близки и определяются только одним электронным переходом. Мероцианиновый краси-тель 2.3 обладает положительной сольватохромией. Это означа-ет, что в основном состоянии преобладает нейтральная структу-ра, а в возбужденном – биполярная. Благодаря такому строению возбужденного состояния в АМП он может выступать в роли центра фотогенерации как дырок, так и электронов [99, 119]. Катионный 1.11 и анионный 2.1 красители являются центрами фотогенерации дырок и электронов соответственно. С одной стороны, это определяется тем, что окрашенные ионные орга-нические структуры 1.11 и 2.1 имеют противоположные электри-ческие заряды. Кроме того, потенциал ионизации анионного красителя ниже, т.к. его энергия ВЗМО выше (Глава 1). АМП, содержащие карбазольные группы, обладают дырочной проводимостью. Пленки на основе ПВК или ПЭПК широко используются в голографических и электрографических регистрирующих средах [1]. Поэтому полимерные пленки с добавками мономера ЭПК являются удобным объектом для исследований процессов межмолекулярного переноса дырок. Акцепторы электронов на основе флуоренонов используются в АМП для создания электронной проводимости. Поэтому полимерные пленки с ТеНФ хороши для исследований процессов межмолекулярного переноса электронов [1].

В [118] измерены спектры оптического поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости пленок ПС+ $N_d$ мас.%ЭПК+ $N_1$ мас.%(2.3,1.11,2.1), ПС+ $N_a$ мас.%ТеНФ+ $N_2$ мас.%(2.3,1.11,2.1) в области длин волн света  $\lambda$ =400-1000 нм. Концентрация донора  $N_a$ , акцептора  $N_a$  и красителей  $N_1$ ,  $N_2$  изменялась от нуля до 30,

20 и 1 мас.% соответственно по отношению к массе полиме-ра. Для определения зависимости энергии активации фотогенерации и начального расстояния между носителями зарядами в ЭДП от типа подвижных носителей, которые первыми покидают центр фотогенерации при образовании ЭДП, в авторами [118] были определены энергия активации фотогенерации дырок ( $W_{PHo}$ ) в пленках ПС+ $N_{d}$ мас.%ЭПК+ $N_{d}$ мас.%(2.3,1.11) с монополярной дырочной проводимостью и энергия активации фотогенерации электронов ( $W_{\text{PHe}}$ ) в пленках ПС+ $N_{\text{a}}$ мас.%ТеНФ+ N<sub>2</sub>мас.%(2.3,2.1) с монополярной электронной проводимостью. Исследованы этих величин от Е и длины волны света возбужде-ния фотогенерации носителей заряда. Соответствие величины  $W_{_{PH_D}}$  пленках ПС+ $N_{_{d}}$ мас.%ЭПК+ $N_{_{1}}$ мас.%(2.3,1.11) энергии активации фотогенерации дырок также следует из того, что концентрация молекул, образующих зону транспорта дырок, максимальна по сравнению с концентрацией других молекул, входящих в состав этих АМП. Это означает (см. [1], раздел 2.1), что при образовании ЭДП дырка первой покидает молекулу центра фотогенерации и переходит в зону транспорта дырок, а при диссоциации ЭДП именно дырка двигается в направлении от квазинеподвижного электрона. В пленках же ПС+ N<sub>2</sub>мас.%ТеНФ+N<sub>2</sub>мас.%(2.3,2.1) концентрация молекул, образующих зону транспорта электронов, превышает концентрацию других молекул, входящих в состав АМП. Поэтому при образовании ЭДП электрон первым покидает молекулу центра фотогенерации, попадает в зону транспорта электронов и затем удаляется от квазинеподвижной дырки. Поэтому в последнем случае величина W<sub>РНе</sub> соответствует энергии активации фотогенерации электронов.

В пленках ПС+ $N_d$ мас.%ЭПК+ $N_1$ мас.%(2.3,1.11,2.1) и ПС+ $N_a$ мас.%ТеНФ+ $N_2$ мас.%(2.3,1.11,2.1) наблюдаются полосы оптического поглощения, обусловленные электронным поглощением красителей. Нормированные спектры коэффициента поглощения и интенсивности фотолюминесценции красителей в этих пленках симметричны и мало изменяются при изменении концентрации примесей в ПС. Этот факт свидетельствует о том, что эффекты агрегации красителей и образования межмолеку-

лярных комплексов с переносом заряда между ЭПК и 2.3, 1.11, 2.1, а также между ТеНФ и 2.3, 1.11, 2.1 в исследуемых пленках не существенны.

В образцах сэндвич-структуры с пленками ПС+ $N_a$ мас.%ЭПК и ПС+ $N_a$ мас.%ТеНФ в исследуемом диапазоне E, T и  $\lambda$  фототок не наблюдается.

В образцах сэндвич-структуры с пленками ПС+ N<sub>д</sub>мас.%ЭПК+  $N_1$ мас.%(2.1) и ПС+ $N_2$ мас.%ТеНФ+ $N_2$ мас.%(1.11) фотопроводимость в видимой области света не обнаружена. В образцах сэндвич-структуры с пленками ПС+N₁мас.%ЭПК+ N₁мас.%(2.3),  $\Pi C + N_a Mac.\% Э \Pi K + N_a Mac.\% (1.11)$  и  $\Pi C + N_a Mac.\% T e H \Phi +$  $N_{2}$ мас.%(2.3),  $\Pi$ C+ $N_{2}$ мас.%TeH $\Phi$ + $N_{2}$ мас.%(2.1) обнаружена их фотопроводимость в области поглощения красителей. После начала облучения светом этих образцов с приложенным электрическим напряжением величина электрического тока, проходящего через АМП, увеличивается и через 40-60 с достигает своего квазистационарного значения јрн, которое в процессе дальнейшего облучения образца мало изменяется. После выключения света величина тока уменьшается. Кинетики нарастания и релаксации фототока симметричны. При постоянных Е величина јен линейно увеличивается с ростом I. При постоянных E и I величина  $j_{_{\mathrm{PH}}}$  увеличивается с ростом  $N_{_{\mathrm{d}}}$  и/или  $N_{_{\mathrm{a}}}$ . Графики зависимости  $j_{PH}$  от E и  $j_{PH$  от T могут быть аппроксимированы прямыми линиями в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  и  $lgj_{PH}$  от 1/T соответственно и аналитически описаны выражением, подобным (2.2.1). Значения энергии активации  $W_{_{PH_{D}}}$  и  $W_{_{PH_{D}}}$  фототока, рассчитанные из тангенсов углов наклона графиков зависимостей Igj<sub>рн</sub> от 1/T, уменьшаются с ростом Е. Графики зависимостей  $W_{PHp}(E)$  и  $W_{PHp}(E)$  линейны в координатах  $W_{PHp}$  и  $W_{PHp}$  от  $E^{1/2}$ , причем значение тангенса угла наклона составляет  $(4.8\pm0.3)\,10^{-5}$  эВ  $(B/м)^{-1/2}$  и близко к постоянной Пула-Френкеля [1]. Экстраполированные в область Е=0 участки этих графиков пересекаются с осью ординат, что позволяет определить значения соответствующих энергий активации фотогенерации дырок  $(W_{\text{орно}})$  и электронов  $(W_{\text{орно}})$  в нулевом поле, а также рассчитать расстояния между зарядами в ЭДП перед началом их диссоциации.

C уменьшением  $\lambda$  при постоянном поле E величина  $W_{\mbox{\tiny PH}_{\mbox{\tiny D}}}$  изме-

няется слабо, а величина  $W_{\text{PHe}}$  уменьшается. Оказалось, что с уменьшением  $\lambda$  энергия активации фотогенерации дырок и начальное расстояние  $r_{\text{Op}}$  между зарядами в ЭДП для пленок ПС+N<sub>a</sub>мас.%ЭПК+N<sub>1</sub>мас.%(2.3) и ПС+N<sub>a</sub>мас.%ЭПК+N<sub>1</sub>мас.%(1.11) мало изменяются, а для пленок ПС+N<sub>a</sub>мас.%ТеНФ+N<sub>2</sub>мас.%(2.3) и ПС+N<sub>a</sub>мас.%ТеНФ+ N<sub>2</sub>мас.%(2.1) энергия активации фотогенерации электронов уменьшается и начальное расстояние  $r_{\text{Oe}}$  между зарядами в ЭДП увеличивается. Важнейшим результатом здесь есть и то, что  $W_{\text{PHp}}$  и  $W_{\text{PHe}}$  существенно увеличиваются при замене нейтрального красителя 2.3 на ионные 1.11 и 2.1. Это видно из табл.2.5.1, в которой представлены результаты измерений  $W_{\text{OPHp}}$  и  $W_{\text{OPhe}}$ , а также расчетов  $r_{\text{Op}}$  и  $r_{\text{Oe}}$  для трех значений энергии U=hv-hv<sub>0-0</sub>, представляющей собой разницу энергий квантов света возбуждения и 0-0-перехода. Величина  $hv_{\text{O-0}}$  рассчитывалась из значения  $\lambda$  в точке пересечения нормированных графиков зависимости коэффициента поглощения и интенсивности фотолюминесценции пленок АМП.

Таблица 2.5.1. Экспериментальные и расчетные значения энергии активации фотогенерации носителей заряда и расстояния между зарядами в ЭДП.

I VI GAKA ZWITI	0,30	оо <sub>рен</sub> , эр (жопери-	pacover no	OUDPH OD DRICHET HO
		мент)	формуле	ф ормуле
		Ť	(2.5.1))	(2.5.13))
I <del>I ПС+30мас % ЭПК I</del>	-	<del>- 0.21 - 0.05 -</del>	<del>22.7 + 0.2  </del>	U.ZI <u>L U D</u> U
<b>₩a</b> ic.%(2.3)	0.49	0.21 $\pm$ 0.05		-n ⊼8 † n'n≥
	0.66	0.21 ‡ 0.05	22.7 ‡ 0.2	-D.490 ± D.09
<del>ПС+28мас<b>Т</b>ЫНФ </del>	0	<del>0.26 <u>T</u> 0.05</del>	<del>  10.1 T 0.2  </del>	U.20 L U D J
+1мас.%(2.3)	0.49	0.22‡0.05	21.8 🕇 0.2	-D 23 + D.LD
DC. 20 8(2.0)(	0.68	0.15 7 0.05	$\begin{bmatrix} 33.1 & \pm 0.2 \\ 4.0 & \pm 0.4 \end{bmatrix}$	-ท.สม <u>+ี</u> ท.นอ
<del>  ПС+38мас.% 3 ПК  </del>	Ľ	<del>0.97 ‡ 0.05</del>	<del>  48                                   </del>	כעע באופ.ע
mbc.%(1.11)	0.49	0.97‡0.05	48‡0.1	บ.48‡ับมว
	0.66	0.97∓0.05	48∓0.1	0.31 <del> </del> 0.00
HU: 20mas : WT cl + 4	0	1.05 <del>T</del> 0.05	40 I O.1	T.BOT DOO
māc.%(2.1)	0.49	0.72 ‡ 0.05	66‡0.1	טעט‡סכ.ט
	0.66	$0.54 \pm 0.05$	89 <u>±</u> 0.1	υ.39 <u>±</u> υμο

 $_{\text{Линейность графиков зависимостей}}$   $Igj_{\text{PH}}$  от  $E^{1/2}$ , близость коэффициента  $\beta$  в (2.2.1) теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля, возможность использования выражения (2.2.1) для описания зависимостей  $j_{\text{PH}}$  от E в исследованных пленках АМП с 2.3, 1.11 и 2.1 позволяют для этих пленок использовать ранее разработанные модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в пленках АМП [1]. Согласно этим модельным представлениям фотогенерация зарядов из центров фотогенерации, которыми являются молекулы красителей, протекает в две стадии. На первой стадии фотогенерации после поглощения молекулой красителя кванта света образуется связанная пара зарядов. Сразу же следует отметить, что в рамках модели двухстадийного процесса фотогенерации носителей через обра-зование ЭДП и ее диссоциацию, величину  $W_{\text{OPH}}$  можно отождес-твить с энергией кулоновского взаимодействия между электро-ном и дыркой в ЭДП:

$$W_{0PH} = q^2/4\pi\epsilon_0 \epsilon r_0.$$
 (2.5.1)

На второй стадии фотогенерации под влиянием внешнего электрического поля и температуры эта пара диссоциирует на свободные носители заряда. Однако при переходе от нейтральных красителей к ионным экспериментально наблюдаются большие различия в энергиях активации фотогенерации свободных носителей заряда. С ростом энергии квантов света возбуждения фотогенерации величина  $W_{\text{PHp}}$  мало изменяется, а  $W_{\text{PHe}}$  уменьшается.  $W_{\text{PHp}}$  и  $W_{\text{PHe}}$  меньше для случая нейтрального красителя 2.3, чем для ионных 1.11 и 2.1. Это обстоятельство указывает на необходимость рассмотрения особенностей фотогенерации носителей заряда с учетом химического строения молекул красителей, являющихся центрами фотогенерации.

Упрощенно формы невозбужденных молекул исследуемых красителей можно представить как (D-A) - для 2.3, (D-D $^+$ ...An $^-$ ) - для 1.11 (A-A $^-$ ...Ct $^+$ ) - для 2.1. В таком представлении процесс образования ЭДП в пленках ПС+N $_{\rm d}$ мас.%ЭПК+N $_{\rm l}$ мас.%(2.3), ПС+N $_{\rm d}$ мас.%ЭПК+N $_{\rm l}$ мас.%(2.11), ПС+N $_{\rm l}$ мас.%TеНФ+N $_{\rm l}$ мас.%(2.3), ПС+N $_{\rm l}$ мас.%ТеНФ+N $_{\rm l}$ мас.%(2.1) отображается следующими схемами:

$$\Im\Pi K^{+} (D^{-}A) \xrightarrow{h\nu} \Im\Pi K^{+} (D^{+}A^{-})^{*} \rightarrow \Im\Pi K^{+} + (D^{-}A^{-}), (2.5.2)$$

$$∂ΠK+(D-D^+...An^-) \xrightarrow{h\nu} ∂ΠK+(D^+-D...An^-)^* →$$
 $→∂ΠK^++(D^-D...An^-),$ 
(2.5.3)

$$TeH\Phi+ (D-A) \xrightarrow{h\nu} TeH\Phi+ (D^+-A^-)^* \rightarrow TeH\Phi^{-}+ (D^+-A^-), \quad (2.5.4)$$

TeHΦ+ (A-A-... Ct<sup>+</sup>) 
$$\xrightarrow{h\nu}$$
 TeHΦ+(A-A... Ct<sup>+</sup>)\*  $\rightarrow$  TeHΦ-+(A-A... Ct<sup>+</sup>). (2.5.5)

Здесь учтено то обстоятельство, что после поглощения кванта света происходит перераспределение электронной плотности внутри молекул красителя с образованием их возбужденных состояний (D\*-A\*)\*, (D\*-D...An\*)\*, (A\*-A...Ct\*)\* для 2.3, 1.11, 2.1 соответственно. Перенос электрона с ВЗМО карбазольного ядра на ВЗМО красителя приводит к образованию носителей заряда. В образцах с пленками ПС+N<sub>d</sub>мас.%ЭПК+N<sub>1</sub>мас.%(2.3) и ПС+ N<sub>d</sub>мас.%ЭПК+ N<sub>1</sub>мас.%(1.11) из возбужденного состояния молекулы красителя образуется катион-радикал ЭПК (ЭПК\*), и анион-радикалы 2.3 (D-A\*) или 1.11 (D-D...An\*). Аналогично в образцах с пленками ПС+N<sub>a</sub>мас.%TеНФ+N<sub>2</sub>мас.%(2.3) и ПС+ N<sub>a</sub>мас.%TеНФ+N<sub>2</sub>мас.%(2.3) и ПС+ N<sub>a</sub>мас.%TеНФ+N<sub>2</sub>мас.%(2.1) образуется анион-радикал ТеНФ (ТеНФ\*) и катион-радикалы 2.3 (D\*-A\*) или 2.1 (A-A...Ct\*).

Из схем (2.5.2)-(2.5.5) следует основное отличие нейтральных красителей от ионных для процесса фотогенерации носителей заряда. Оно состоит в том, что в схемах (2.5.2) и (2.5.4) образуются электрически заряженные пары органических радикалов центра фотогенерации и молекул, входящих в соответствующую зону транспорта, а в реакциях (2.5.3) и (2.5.5) - электрически заряженные пары радикалов неокрашенного противоиона и молекул, входящих в соответствующую зону транспорта. Так как на второй стадии фотогенерации при диссоциации пар зарядов подвижные носители заряда удаляются от противоположно заряженных центров, очевидно, что в АМП с ионными красителями, в отличие от АМП с нейтральными красителями, энергия активации фотогенерации W<sub>орн</sub> определяется энергией кулоновского взаимодействия подвижного носителя заряда с электри-

чески заряженным неокрашенным противоионом. В этом случае величина  ${\rm r_0}$  в (2.5.1) соответствует расстоянию от фотогенерированного носителя до этого противоиона.

Сделанное нами предположение о различии свойств нейтральных и ионных красителей, выступающих в роли центров фотогенерации, позволяет объяснить увеличение  $W_{\text{орн}}$  и уменьшение  $r_{\text{0}}$  при замене красителя 2.3 на 1.11 и 2.1 (табл.2.5.1). Это объяснение заключается в следующем.

В пленках ПС+ $N_d$ мас.%ЭПК+ $N_1$ мас.%(2.3) и ПС+ $N_a$ мас.%ТеНФ+ $N_2$ мас.%(2.3) пространственное распределение молекул доноров, акцепторов и красителей изотропно, специально введенных примесных ионов нет. Поэтому при фотогенерации носителей заряда из молекул соединения 2.3 направление радиус-вектора между зарядами в ЭДП можно считать изотропным и равновероятным для каждой отдельно взятой молекулы центра фотогенерации.

В пленках ПС+ $N_d$ мас.%ЭПК+ $N_1$ мас.%(1.11) и ПС+ $N_a$ мас.%ТеНФ+ $N_2$ мас.%(2.1) пространственное распределение примесных молекул также изотропно, но в них присутствуют неокрашенные ионы, концентрация которых равна концентрации центров фотогенерации. Молекулы ионных красителей в пленках ПС могут быть как в виде сольвато-разделенных, так и в виде контактных зарядовых пар. Это означает, что в процессе образо-вания ЭДП при выходе носителя заряда из (D+-D...An-)\* на молекулы ЭПК или из (A-A...Ct+)\* на молекулы ТеНФ преимущественным направлением будет то, в котором локализован ближайший противоион An- или Ct+.

Сделанное выше предположение подтверждается результатами численного моделирования зависимости плотности вероятности (f) нахождения фотогенерированного электрона от расстояния г относительно положительного заряда (+q), оставшегося в центре фотогенерации. На рис.2.5.1 кривой 1 представлен расчетный график зависимости f от г, полученный для случая, когда заряд электрона (-q) в начальный момент времени (t=0) находился вблизи противоположного заряда в центре фотогенерации (r=0), с течением времени до образования ЭДП перешел на другие молекулы, образующие зону транспорта

электронов и расположенные на расстоянии  $R_n$  друг от друга. В этом случае координату точечного заряда +q можно отождествить с координатой центра тяжести распределения электрических зарядов ядер молекулы центра фотогенерации. Эта координата  $r_{+n}$  близка к r=0.

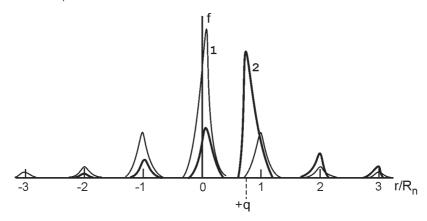


Рис.2.5.1. Графики зависимости f от r в АМП с нейтральными красителями (кривая 1) и с ионными красителями (кривая 2), выступающими в качестве центров фотогенерации.

При расчетах для простоты использовали одномерное уравнение диффузии электрона в силовом поле [120]

$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left( \exp\left(-\frac{u(r)}{k_B T}\right) \frac{\partial}{\partial r} \left( f \exp\left(\frac{u(r)}{k_B T}\right) \right) \right)$$
(2.5.6)

где f(r,t) - функция распределения электронов, не выходящих от центра фотогенерации за пределы радиуса Онзагера  $(R_{_{\rm O}} = q^2/4\pi\epsilon_{_{\rm 0}}\epsilon k_{_{\rm B}}T)$  [2] и удовлетворяющая условию нормировки:

$$\int_{-R_o}^{R_o} f(r,t)dr = 1$$
 (2.5.7)

D – эффективный коэффициент диффузии электрона, определяемый его взаимодействием с электронно-ядерной системой внутри молекул и прыжками между молекулами; и – периоди-

ческий потенциал, сформированный положительным электрическим зарядом +q и локализованными состояниями для электрона на молекулах зоны транспорта:

$$u(r) = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left(|r - r_{+q}|\right)} - u_0 \cdot \sin(2\pi r/R_n)$$
 (2.5.8)

Численные значения параметров выбирались, исходя из того, что для пленок исследуемых АМП  $\epsilon$ =3,  $R_n$ =(20-30) E ? близко к среднему расстоянию между молекулами ТеНФ или ЭПК в исследуемых АМП, D=10-5 м²/с и определяется временем образования ЭДП с расстоянием между носителями заряда  $r_0$ ,  $u_0$ =0.1 эВ и оценивается как энергия активации прыжков носителей заряда при их транспорте между молекулами соответствующей зоны транспорта. Эта энергия была экспериментально определена авторами [109] из измерений подвижности неравновесных носителей заряда в сильных электрических полях.

Использовались следующие граничные и начальные условия:

$$D\exp\left(-\frac{u(r)}{k_BT}\right)\frac{\partial}{\partial r}\left(f\exp\left(\frac{u(r)}{k_BT}\right)\right|_{|r|=R_0}=0$$
 (2.5.9)

$$f\big|_{t=0} = \delta(r) \tag{2.5.10}$$

Из рис.2.5.1 (кривая 1) видно, что из-за сильного кулоновского взаимодействия электрон, если даже и покидает цент фотогенерации, то не уходит от него на большие расстояния, а локализуется преимущественно на молекулах зоны транспорта, входящих в ближнюю сферу. В этом случае расстояние  $r_0$  между носителями заряда в ЭДП мало отличается от  $R_n$ . Это согласуется с расчетами  $r_0$  по формуле (2.5.1) и  $R_n$  в АМП на основе пленок ПС+30мас.%ЭПК+1мас.%(2.3), ПС+20мас.%ТеНФ+1мас.%(2.3) (табл.2.5.1). Кроме того, дополнительно были проведены эксперименты по определению  $W_{\rm OPH}$  в образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+1мас.%(2.3). В этих АМП центрами фотогенерации также являются молекулы мероцианинового красителя, а зона транспорта дырок сформирована карбазольными ядрами,

среднее расстояние между которыми составляет 6-7 A [2]. Оказалось, что для этих АМП фотопроводимость во много раз больше, чем у ПС+30мас.%ЭПК+1мас.%(2.3), но величина  $W_{\rm 0PH}$  увеличивается и равна 0.41±0.05 эВ. Как следует из соотношения (2.5.1), этот факт можно связать с уменьшением  $r_{\rm o}$ .

На рис.2.5.1 кривой 2 представлен расчетный график зависимости f от r, полученный для случая, когда заряд электрона (-q) в начальный момент времени (t=0) находится в центре фотогенерации (r=0), а точечный заряд + дудален от центра фотогене-рации и отождествлен с неокрашеным катионом Ct<sup>+</sup> ионного красителя. Представленная зависимость получена для примера  $r_{+} = 0.75 R_{n}$ . Рост значений функции f(r) вблизи r=R и их уменьше-ние для r<0 объясняет то, что в процессе фотогенерации из молекул ионного красителя носители заряда локализуются преи-мущественно в направлении и вблизи неокрашенного противо-иона. При этом величина г определяется расстоянием между локализованным носителем и противоионом молекулы красите-ля. Для случая, соответствующего кривой 2 на рис.2.5.1, это расстояние равно 0.25 R<sub>о</sub>. Полученный результат вполне соответ-ствует тому, что при переходе от нейтральных красителей к ионным величина W<sub>орн</sub> возрастает (табл.2.5.1). Однако следует отметить, что такое увеличение  $W_{_{\mathsf{NPH}}}$  может иметь и еще одну причину. Дело в том, что неокрашенные противоионы ионных красителей в отличие от ионов мероцианина имеют сильно лока-лизованные электрические заряды. Поэтому на малых расстоя-ниях энергия кулоновского взаимодействия между носителем заряда и неокрашенным противоионом больше [121].

Далее для объяснения слабой зависимости энергии актива-ции фотогенерации дырок  $W_{\text{PHp}}$  от длины волны света возбуж-дения фотогенерации и экспериментально наблюдаемого уменьшения энергии активации фотогенерации электронов  $W_{\text{PHe}}$  с ростом hv проведем анализ возможных механизмов обра-зования ЭДП.

В описанных выше экспериментах использованы красители 2.3, 1.11, 2.1, имеющие только по одному электронному переходу в видимой области света. В исследуемом диапазоне температур для отдельной молекулы красителя этот переход можно интер-

претировать как внутримолекулярный переход электрона с нижнего колебательного состояния ВЗМО на і-й дискретный колебательный уровень НВМО. Для пояснения взаимозависимости между процессами диссипации энергии возбуждения и фотогенерации носителей заряда в общем случае воспользуемся схемой на рис.2.5.2, дополнительно введя следующие обозначения:  $h_{V_i}$  и  $P_i$  – соответственно энергия кванта света и эффективность фотовозбуждения молекулы красителя из основного синглетного состояния S<sub>0</sub> в возбужденное нерелаксированное синглетное состояние  $S_i^{"}, N_i$  - концентрация молекул красителя в нерелаксированном состоянии  $S_i$ ;  $hv_1 = hv_{0-0} - 9$  энергия кванта света, соответствующего 0-0-перехода;  $U = hv_i - hv_1$ – разница энергий квантов света возбуждения и 0-0-перехода; kU - константа скорости внутренней конверсии возбужденной молекулы красителя из состояния Si в S1; kV - константа скорос-ти рассеивания энергии U в окружающую среду; kSU и kS - соответственно константы скоростей безызлучательного и излучательного переходов S1-S0; ni - концентрация ЭДП, в которых носитель заряда на молекуле из соответствующей зоны транспорта образован в результате межмолекулярного электронного перехода из состояния Si или имеет ту же потенциальную энергию, что и электрон в этом состоянии, и находится на расстоянии r0i от центра фотогенерации; ki, k-i - соответственно константы скорости образования ЭДП из состояния Si и рекомбинации ЭДП через это состояние; kDi - константа скорости диффузии носителей заряда в соответствующей зоне транспорта в направлении от центра фотогенерации.

Для большинства органических красителей и родственных им соединений релаксация возбужденных состояний в основное происходит при переходе  $S_1$ - $S_0$ . Поэтому можно считать, что диссипация энергии U возбужденной молекулы красителя происходит посредством переноса энергии тепловых колебаний от этой молекулы красителя к соседним молекулам [122] после процесса внутримолекулярной релаксации или за счет увеличения кинетической энергии носителя заряда при межмолекулярном электронном переходе в процессе образования ЭДП [123]. Последний случай рассмотрен в [123] для объяснения зависимости  $W_{\text{орне}}$  и

 $r_{0e}$  от  $h\nu_i$  в органических кристаллах. В работе [123] предполагается, что фотогенерация электрона происходит из высших возбужденных состояний молекул. При этом в процессе образования свободных носителей заряда электрон удаляется от центра фотогенерации посредством движения в зоне проводимости кристалла и отдает избыток кинетической энергии в результате электрон-фононного взаимодействия с кристаллической решеткой. Увеличение энергии возбуждения приводит к возрастанию кинетической энергии электрона и величины  $r_{0e}$ .

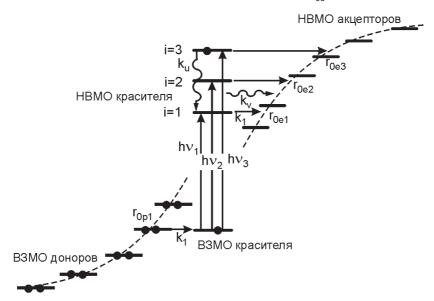


Рис.2.5.2. Модельные представления о фотогенерации дырок и электронов в АМП.

Однако в работах [99, 107, 124] показано, что межмолекулярные электронные переходы при фотогенерации или рекомбинации носителей заряда в АМП осуществляются посредством туннелирования электрона между двумя молекулами - центром фотогенерации и молекулой из соответствующей зоны транспорта. Это означает, что при удалении носителя заряда от центра фотогенерации изменение энергии этого носителя происходит только в результате взаимодействия с электронно-ядерной системой молекул, входящих в соответствующую зону транспорта.

Кроме того следует подчеркнуть, что АМП отличаются от органических кристаллов тем, что молекулы из соответствующих зон транспорта не имеют трансляционной симметрии и не образуют широкие энергетические зоны, а при невысоких концентрациях этих молекул между ними в объеме АМП находится полимерное связующее.

Для уточнения механизма фотогенерации носителей заряда в АМП дальнейший анализ проведем с использованием системы кинетических уравнений, описывающей изменения концентраций возбужденных молекул красителя и ЭДП с расстоянием  $r_{0i}$  между зарядами:

$$dN_i/dt = P_i + N_{i+1}k_U + n_ik_{-i} - N_i(k_U + (k_{SU} + k_S)\delta_{i1} + k_i), \quad (2.5.11)$$

$$dn_i/dt = N_i k_i + n_{i-1} k_{Di-1} - n_i (k_{-i} + (2.5.12))$$

Конкурирующими процессами по отношению к образованию ЭДП из возбужденных состояний центра фотогенерации являются внутренняя конверсия и переходы  $S_1$  -  $S_0$ . Проведем анализ системы уравнений (2.5.11)-(2.5.12) для разных соотношений между константами скоростей соответствующих процессов.

- 1)  $k_U$ ,  $(k_{SU}+k_S)>>k_I$ . При таких условиях фотогенерация ЭДП невозможна, т.к. процесс релаксации возбужденных состояний и переход  $S_1-S_0$  являются самыми быстрыми.
- 2)  $k_v > k_v > k_v > (k_{SU} + k_s)$ . В этом случае электрон из возбужденной молекулы красителя может перейти на молекулу акцептора толь-ко из состояния  $S_1$  независимо от энергии кванта света возбуж-дения. К моменту времени завершения образования ЭДП проис-ходит полная диссипация избытка энергии U. И для дырок, и для электронов распределение концентрации ЭДП по расстоянию между зарядами в ЭДП описывается  $\delta$ -функцией. Эти распределения не зависят от hvi. По-видимому, этот случай неприменим для описания экспериментов, проведенных в настоящей работе, т. к. в АМП на основе пленок ПС+20мас.%ТеНФ+1мас.%(2.3,2.1) такая зависимость наблюдается (табл.2.5.1).
- 3)  $k_i >> k_v > k_u > (k_{SU} + k_S)$ . После поглощения кванта света  $h_{V_i}$  до образования ЭДП внутренняя конверсия в возбужденном центре фотогенерации не успевает произойти, а межмолекулярный

переход электрона при образовании ЭДП осуществляется из возбужденного состояния S<sub>i</sub>. При фотогенерации дырки межмолекулярный переход осуществляется посредством перехода электрона с ВЗМО молекулы донора из зоны транспорта дырок, расположенной на расстоянии  $r_{_{0D}}$  от молекулы красителя, на частично заполненную ВЗМО молекулы красителя (рис.2.5.2). Т.к. в рассматриваемом случае энергия кванта света возбуждения  $h\nu_i$  не влияет на энергию B3MO молекул донора и красителя, то зависимость  $r_{00}$  от  $h\nu_i$  отсутствует. Это и подтверждается результатами наших экспериментальных исследований в образцах с пленками ПС+30мас. %ЭПК+1мас. %(2.3,1.11), где с ростом hv энергия активации фотогенерации носителей тока не изменяется. Однако с учетом возможности туннельного меха-низма образования ЭДП следует ожидать, что при уходе электро-на из возбужденной молекулы красителя он должен попасть на молекулу акцептора из зоны транспорта электронов, находящу-юся на расстоянии  $r_{\text{\tiny Ool}}$  от молекулы красителя. Поэтому с увели-чением энергии кванта света возбуждения должно увеличи-ваться расстояние между центром фотогенерации и электроном (рис.2.5.2), а энергия активации фотогенерации носителей определяется следующим соотношением:

$$W_{\text{OPH}} = W_{\text{OPH1}} - U,$$
 (2.5.13)

где  $W_{0PH1}$ – энергия активации фотогенерации носителей заряда при возбуждении квантами света 0-0-перехода. Однако с ростом энергии  $h\nu_i$  в образцах с пленками ПС+ $N_a$ мас.%ТеНФ+ $N_a$ мас.%(2.1) уменьшение  $W_{0PH}$  не столь значительно, как того можно было бы ожидать из (2.5.13), а в образцах с пленками ПС+ $N_a$ мас.%ТеНФ+ $N_a$ мас.%(2.3) величина  $W_{0PH}$  вообще должна была бы быть отрицательной (табл.2.5.1). Последнее не соответствует экспериментальным результатам.

4)  $k_U > k_i > k_v > (k_{SU} + k_S)$ . В этом случае за промежуток времени после поглощения кванта света  $hv_i$  и до образования ЭДП внутренняя конверсия в возбужденном центре фотогенерации успевает произойти. Образование ЭДП осуществляется из возбужденного состояния  $S_1$  с одновременным рассеиванием тепловой энергии U. Возбужденная молекула центра фотогенерации в

процессе межмолекулярной колебательной релаксации безызлучательно передает избыток поглощенной световой энергии на колебательные состояния окружающих молекул полимерной матрицы. Чем подвижнее полимерные цепи и чем более эластичен полимер, тем эффективнее рассеяние избыточной колебательной энергии (теплоотвод) от молекулы красителя к молекулам полимера [125], донора и/или акцептора. Это обстоятельство может оказать существенное влияние на увеличение расстояния между зарядами в ЭДП, т.к. межмолекулярный электронный переход происходит между молекулами центра фотогенерации и зоны транспорта, которые при U>0 не находятся в тепловом равновесии и имеют избыток колебательной энергии. Этот избыток тепловой энергии зависит от механизма рассеивания и расстояния от центра фотогенерации. Он способствует удалению подвижного носителя заряда в ЭДП от центра фотогенерации до такого расстояния, на котором уже все молекулы находятся в тепловом равновесии. При одинаковых U, механизме рассеивания избытка тепловой энергии, k, k, и одном и том же числе молекул, образующих ближнюю сферу окружения отдельной молекулы, величина  $r_{0ei}$  больше величины  $r_{0ei}$ . Последнее связано с тем, что при фотогенерации электрона межмолекулярные электронные переходы осуществляются между "горячей" и "холодной" молекулами, а при фотогенерации дырки межмолекулярные переходы происходят посредством перехода электрона с ВЗМО молекулы донора из зоны транспорта дырок, которая удалена от центра фотогенерации и получает от него незначительный избыток тепловой энергии. Таким образом, продвижение дырки от центра фотогенерации осуществляетя посредством межмолекулярных электронных переходов между "холодной" и "горячей" молекулами.

Важным следствием приведенных модельных представлений есть и то, что распределение зарядов в ЭДП по расстоянию между ними г не описывается  $\delta$ -функцией и зависит от U. На рис.2.5.3 представлены результаты численного моделирования функции распределения  $n_i$  от r в для различных U для АМП на основе пленок ПС+30мас.%ЭПК+1мас.%(1.11) (кривые 1, 2) и ПС+ 20мас.%ТеНФ+1мас.%(2.1) (кривые 3, 4). Эти зависимости

получены из решения системы уравнений (2.5.11)- 2.5.12) для T=293 К при условиях:  $k_s << k_s$ ;  $k_r \sim k_s = 5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  [5]. Число молекул, образующих ближнюю сферу для отдельной молекулы, равно 6;  $k_{\rm Di} = v_{\rm D} exp(-q^2(1/r_i-1/r_{\rm i+1})/4\pi\epsilon_0\epsilon(k_{\rm B}T+U_{\rm m}(t))$ , где  $U_{\rm m}(t)=k_{\rm B}(T_{\rm m}-T)$  – избыток тепловой энергии на молекуле к моменту времени  $t, v_{D}$  – частотный фактор, учитывающий диффузию носителя заряда внутри молекул и его туннелирование между молекулами (аналогично [107] считался близким к  $10^{12}$  с<sup>-1</sup>), m – число актов рассеивания энергии U на молекулах к моменту времени t с константой скорости этого процесса  $k_v = 5.10^{10} \text{ c}^{-1}$  [126]. Было выбрано условие теплового равновесия U/mk<sub>в</sub>=1 К. Оказалось, что с ростом hv и U среднее расстояние между фотогенерированным электроном и центром фотогенерации увеличивается более значительно, чем в случае фотогенерации дырки. Это согласуется с описанными выше результатами измерений зависимости W<sub>орн</sub> от U в исследуемых АМП (табл.2.5.1).

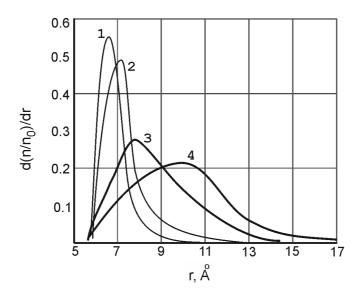


Рис.2.5.3. Графики зависимости  $d(n/n_0)/dr$  от r для АМП на основе пленок ПС+30мас.%ЭПК+1мас.%(1.11) (1, 2) и ПС+20мас.%ТеНФ+1мас.%(2.1) (3, 4) для U=0.49 эВ (1,3) и U=0.66 эВ (2,4).

На основании результатов проведенных экспериментальных исследований и их корреляции с численными расчетами в рамках предложенной модели можно сделать следующие выводы.

- 1. В АМП с ионными красителями, играющими роль центров фотогенерации носителей заряда, электрический заряд неокрашенных противоионов влияет на процесс фотогенерации подвижных носителей заряда. Именно вблизи этих противоионов на первой стадии фотогенерации локализуются фотогенерированные носители. Электростатическое взаимодействие в таких парах зарядов определяет энергию активации фотогенерации. Поскольку расстояния между зарядами в рассматриваемых парах могут быть незначительными, то становится возможным объяснение полученных экспериментальных результатов по влиянию типа противоиона на спиновые эффекты фотопроводимости [127] и рекомбинационной люминесценции [124]. В АМП с нейтральными красителями фотогенрация подвижного носителя заряда происходит в электростатическом поле ионизированного центра фотогенерации. Поэтому пространственное распределение радиус-вектора между зарядами в ЭДП является изотропным, а энергия электростатического взаимодействия между зарядами в ЭДП при прочих равных условиях может быть меньше, чем в случае ионных красителей.
- 2. Электронно-ядерное взаимодействие играет важную роль в фотогенерации подвижных носителей заряда в АМП. Рассеивание избытка тепловой энергии U может способствовать увеличению среднего расстояния между носителями заряда в ЭДП. Этот эффект в большей степени проявляется в АМП с электронным типом проводимости и в меньшей в АМП с дырочным типом проводимости. Поэтому для увеличения квантового выхода фотогенерации носителей тока в коротковолновой части спектра поглощения центров фотогенерации молекулы этих центров, доноры электронов, акцепторы электронов и полимерное связующее следует выбирать так, чтобы скорость теплового обмена между ними была не слишком высока. Одной из перспективных возможностей в этом плане может быть увеличение молекулярной жесткости молекул, входящих в состав АМП. Поэтому в следующем разделе остановимся на этом моменте более подробно.

## 2.6. Влияние структурной жесткости молекул красителей на фотогенерацию носителей заряда.

В первой главе было показано, что релаксация энергии воз-буждения молекул центров фотогенерации (заселение синглет-ных или триплетных возбужденных состояний, скорости излуча-тельной или безызлучательной деградации энергии возбуж-дения) существенно зависит от их структурной жесткости. Поэто-му естественно предположить возможность влияния этих факто-ров на процесс образования ЭДП из возбужденных молекул центров фотогенерации в АМП. Первые экспериментальные предпосылки для исследования влияния структурной жесткости на фотогенерацию носителей заряда получены в работах [1, 128], где обнаружены особенности спин-зависимых эффектов между карбазолом и молекулами акцепторов флуоренового ряда при фотогенерации носителей заряда в пленках ПЭПК в области поглощения КПЗ. Установлено, что в результате фотовозбуждения КПЗ образуются синглетные и триплетные ЭДП. Соотношение их концентраций n, и n, оцениваемое по влиянию внешнего магнитного поля на фотопроводимость пленок АМП, изменяется в сторону увеличения концентрации  $n_{_3}$  триплетных ЭДП при уменьшении длины волны света возбуждения  $\lambda_{_1}$ . Этот эффект усиливается при укорачивании длины полиметиле новой цепи в ряду акцепторов на основе производных 2,7-динитро-9(дицианметилен)флуорен-4-карбоновой кислоты, когда уменьшается количество возможных колебаний различных фрагментов молекулы. Увеличение отношения n3/n1 при уменьшении  $\lambda 1$ наблюдается и в пленках ПЭПК, содержащими полимети-новые красители [127, 129].

Корреляция между структурной жесткостью молекул центров фотогенерации ЭДП, увеличением отношения  $n_3/n_1$  при уменьшении  $\lambda_1$  и соответствующим увеличением тушащего действия электрического поля на интенсивность фотолюминесценции позволяет предположить наличие их взаимосвязи [130]. Для практического применения АМП существенным фактором является фотогенерация триплетных ЭДП, характеризуемых большим временем жизни по сравнению с синглетными ЭДП и, следовательно, имеющих большую способность к диссоциации на

свободные носители заряда во внешнем электрическом поле. Поэтому более подробно рассмотрим взаимосвязь структурной жесткости молекул и особенностей фотогенерации носителей заряда.

Были исследованы пленки ПЭПК с 1мол.% красителей 2.10-2.12:

Эти красители являются удобными объектами для такого рода исследований, т.к. они имеют одинаковую  $\pi$ -сопряженную элект-ронную систему окрашенного катиона, а его структурная жест-кость, характеризуемая набором возможных колебательновра-щательных состояний молекулы, закономерно изменяется в ряду 2.10-2.12. Как показывает моделирование пространственной структуры по методу молекулярной механики [131], у соединения 2.10 бензотиазольный заместитель из-за сильных стерических препятствий расположен перпендикулярно к плоскости хромофора, вследствие чего он может совершать неплоские вращательные колебания как в основном, так и в возбужденном состояниях. В отличие от 2.10 тиакарбоцианин 2.11 не содержит структурно подвижных фрагментов. Однако при электронном возбуждении порядки связей его полиметиновой цепи существенно понижаются, приближаясь к полуторным в основ-

ном состоянии [5]. В результате в возбужденном состоянии облегчается фотоизомеризация за счет поворотов вокруг связей цепи. У его аналога 2.12 атомы полиметиновой цепи жестко закреплены каркасными триметиленовыми мостиковыми группами. Поэтому, в отличие от соединений 2.10 и 2.11, 2.12 является полностью структурно жесткой молекулой как в основном, так и в возбужденном состояниях. Таким образом, колебательно-вращательные степени свободы (структурная релаксация) закономерно уменьшаются в ряду тиакарбоцианинов 2.10-2.12.

Основные результаты получены [130] из анализа изменения  $\delta I_{\text{\tiny pl}}$  интенсивности фотолюминесценции при приложении внешнего электрического поля в образцах сэндвич-структуры с пленками АМП. Соотношение между  $n_1$  и  $n_3$  оценивалось так, как описано в разделе 3.1 по отличию  $\delta j_{_{PH}}$  от единицы: если  $\delta j_{_{PH}}$ >1 или  $\delta j_{_{\mathrm{PH}}}$ <1, то образуется большее количество синглетных или триплетных ЭДП соответственно. Образцы сэндвич-структуры облучались со стороны электрода SnO $_2$  светом с  $\lambda_1$  из области поглощения красителей для фотогенерации ЭДП и светом с  $\lambda_2$ =365 $\pm 2$  нм для фотогенерации экситонов. Плотности квазиста- $\bar{\mathsf{u}}$ ионарного фототока  $\mathsf{j}_1$  и  $\mathsf{j}_2$  регистрировались при облучении образца светом с  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответственно. Плотность квазистационарного фототока ј<sub>3</sub> регистрировалась при одновременном облучении образца светом с  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Для анализа результатов рассчитывались отношения фототоков  $\delta j = j_3/(j_1 + j_2)$  и определялась зависимость  $\delta j$  от  $\lambda_1$ .

Нормированные спектры  $\kappa$  и  $I_{PL}$  пленок ПЭПК с 1мол.%(2.10-2.12) в видимой области спектра представлены на рис.2.6.1. Электронные спектры в диапазоне длин волн света  $\lambda$ >400 нм имеют узкую интенсивную полосу с колебательной структурой на коротковолновом краю спектра, что характерно для полиметиновых красителей (Глава 1).

Во всех образцах сэндвич-структуры при облучении светом с  $\lambda_1$  наблюдалась фотопроводимость. Графики зависимости  $j_1$  от Е линейны в координатах  $\lg j_1$  от  $e^{-1/2}$  (рис.2.6.2), причем тангенсы углов наклона этих графиков равны. Это позволяет представить зависимость  $e^{-1/2}$  от  $e^{-1/2}$  аналитическим выражением, подобным

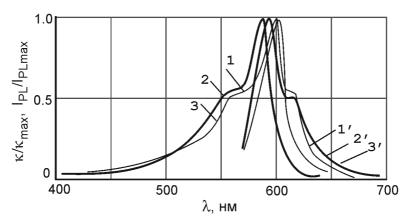


Рис.2.6.1. Электронные спектры поглощения (кривые1-3) и фотолюминесценции (1'-3') пленок ПЭПК с 1мол.% красителей 2.10 (1,1'), 2.11 (2,2'), 2.12 (3,3').

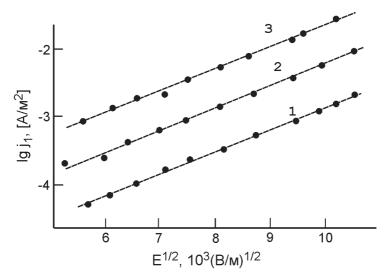


Рис.2.6.2. Зависимости  $j_1$  от Е в координатах  $lgj_1$  от  $E^{1/2}$  для образцов с пленками ПЭПК и 1мол.% красителя 2.10 (1), 2.11 (2), 2.12 (3). L=1 мкм,  $\lambda_1$ =540 нм,  $l_1$ =10 Вт/м².

(2.2.1). Определено экспериментально значение постоянной  $\beta$ , которое составляет (4.2±0.1)·10<sup>-5</sup> эВ·(В/м)<sup>-1/2</sup>. В образцах с одинаковыми L, при одних и тех же E и интенсивности поглощаемого

света с  $\lambda_1$  величина  $j_1$  возрастает при замене красителя 2.10 на 2.11 и 2.12 (рис.2.6.2).

На рис.2.6.3 для E=1·10<sup>8</sup> B/м точками представлены результаты измерений зависимости  $\delta I_{PL}$  от U, где U - разница энергий квантов света возбуждения и 0-0-перехода. Значение U=hv-hv<sub>0-0</sub> определялось как разность энергий hv кванта света облучения образца и энергии кванта света hv<sub>0-0</sub>, соответствующей энергии 0-0-перехода красителя. Эта энергия рассчитывалась из положения точки пересечения графиков зависимостей  $\kappa/\kappa_{max}$  и  $I_{PL}/I_{PLmax}$  на рис.2.6.1. При включении внешнего электрического поля величина  $I_{PL}$  уменьшается, но форма кривой спектра люминесценции не изменяется. После выключения поля интенсивность фотолюминесценции восстанавливается. Величина  $\delta$ IPL увеличивается с ростом E, одинакова для всех длин волн света люминесценции, не зависит от интенсивности возбуждающего света, но возрастает с уменьшением  $\lambda_1$ .

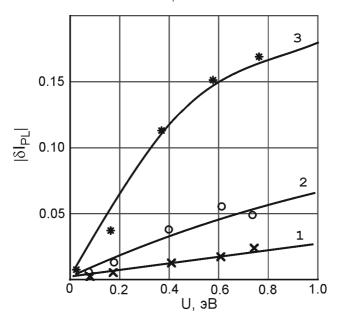


Рис.2.6.3. Зависимости  $|\delta I_{PL}|$  от U для пленок ПЭПК с красителем 2.10 (кривая 1), 2.11 (2), 2.12 (3). E=1·10° В/м.

Следует обратить особое внимание на последнее обстоятельство. Дело в том, что квантовый выход люминесценции в жидких растворах красителей 2.10-2.12, как и следует ожидать в соответствии с законом С.И.Вавилова, не зависит от  $\lambda_{\star}$  ни при приложении электрического поля, ни при его отсутствии. Это свидетельствует о том, что за время жизни возбужденного состояния молекула успевает передать избыток энергии, полученной при возбуждении, молекулам окружающей среды. В случае отсутствия такой среды, например, в разреженных газах квантовый выход зависит от  $\lambda 1$ , т.е. возрастает [132] в противоположность наблюдаемому для этих красителей в ПЭПК. Особая ситуация в газах связана с тем, что с ростом длины волны возбуждения уменьшается вероятность безызлучательного превращения энергии электронного возбуждения в колебательную энергию, т.е. уменьшается запас колебательной энергии в возбужденном состоянии. Следует обратить внимание также то, что тушащее действие внешнего электрического поля возрастает по мере увеличения структурной жесткости в ряду красителей 2.10-2.12.

На рис.2.6.4 для E=1·10<sup>8</sup> B/м точками представлены результаты измерений зависимости  $\delta j_{PH}$  от U. Величина  $\delta j_{PH}$  больше единицы, но уменьшается с ростом E, а также при замене красителя 2.10 на 2.11 и 2.12. Следует отметить, что даже для близкой к нулю энергии U величина  $\delta j_{PH}$  уменьшается в этом ряде красителей. Зависимость  $\delta j_{PH}$  от  $\lambda_1$  более сложная, чем аналогичная зависимость для  $\delta I_{PL}$ . С увеличением U величина  $\delta j_{PH}$  уменьшается, но затем вновь может возрастать.

Положение и форма полос поглощения и люминесценции красителей 2.10 и 2.11 практически совпадают. Это свидетельствует о том, что электронное строение их хромофоров фактически идентично. Следовательно, такие основные каналы дезактивации возбужденного состояния у 2.10 и 2.11, как внутренняя и интеркомбинационная конверсия, должны давать одинаковый вклад в безызлучательные процессы в их молеку-лах. Поэтому различие во влиянии внешнего электрического поля на спектры люминесценции 2.10 и 2.11 не связано с этими каналами дезактивации. Не связано оно и с возможным различием в степени

межмолекулярных взаимодействий типа краситель-среда (специфическая сольватация заряженных центров полиметинового красителя полярными группами ПЭПК) и краситель-краситель (ассоциация красителей), поскольку в их спектрах не появляется новых полос, характерных для таких типов взаимодействий [5]. Отсюда можно однозначно заключить, что описанные выше различия в люминесцентных свойствах 2.10 и 2.12 в электрическом поле обусловлены различиями в структурной релаксации этих красителей.

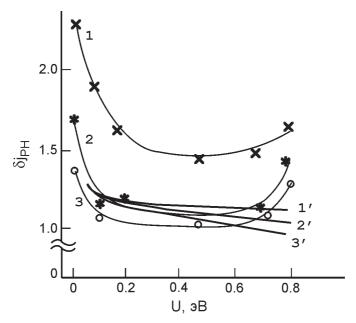


Рис.2.6.4. Зависимости  $\delta j_{PH}$  от U для пленок ПЭПК с красителем 2.10 (кривая 1), 2.11 (2), 2.12 (3) и результаты расчета той же зависимости с использованием выражения (2.6.15) для B=0.89 эВ-1 (кривая 1'), 2.23 (2'), 10.4 (3') и  $z_{\tau}$ =6.99. E=1·10 $^{8}$  B/м.

Спектры поглощения и люминесценции соединения 2.11 слегка сдвинуты в коротковолновую область, если сравнивать с аналогичными спектрами 2.10 и 2.12 (рис.2.6.1). Это вызвано донорным эффектом насыщенных мостиковых групп в полиметиновой цепи [5]. Однако величина этого гипсохромного сдвига

не превышает 2%, тогда как тушащее действие электрического поля при переходе от красителя 2.10 к 2.11 и 2.12 изменяется гораздо сильнее (рис.2.6.3). Поэтому логично предположить, что как для 2.11, так и вообще в ряду 2.10-2.12 затухание величины  $\delta I_{PL}$  обусловлено главным образом уменьшением колебательновращательных степеней свободы молекулы или торможением ее структурной релаксации.

В работе [127] исследованы особенности фотогенерации носителей заряда в пленках ПЭПК в области поглощения полиметиновых красителей. Установлено, что в результате фотовозбуждения молекул красителей образуются синглетные и триплетные ЭДП, соотношение концентраций  $n_1$  и  $n_3$  которых изменяется в сторону увеличения  $n_{_3}$  при уменьшении длины волны света возбуждения  $\lambda_{\scriptscriptstyle 1}$ . Влияние электрического поля на фотолюминесценцию сводится к увеличению вероятности диссоциации ЭДП на подвижные носители заряда и, как следствие, к уменьшению вероятности рекомбинационной люминесцен-ции. Однако из анализа описанной выше модели фотогенерации и диссоциации ЭДП [127] следует ожидать, что в случае использования катионных красителей с одинаковым электронным строением хромофора и противоиона величина  $\delta I_{\text{PL}}$  должна быть одинаковой. Эта закономерность не выполняется в ряду красителей 2.10-2.12. По-видимому, причина этого состоит в том, что у структурно-релаксирующих молекул облегчается колебательная релаксация, приводящая к передаче тепловой энергии окружающим молекулам. Величина к,, релаксации избытка вибронной энергии U еще больше уменьшается по сравнению с константой скорости внутренней конверсии к, молекулы красителя и приближается к константам скорости образования, рекомбинации и диссоциации фотогенерированных ЭДП. Поскольку в процессе фотогенерации ЭДП вначале образуется пара зарядов с коррелированными спинами, то увеличение колебательно-вращательного движения атомов с магнитными ядрами в молекуле красителя приводит к увеличению скорости перехода коррелированной пары в состояние с некоррелированными спинами. Следовательно, при уменьшении к, в ЭДП возрастает скорость переходов из синглетного состояния в триплетное за счет вынужденного изменения пространственной ориентации полного момента молекулы красителя, которое отслеживается прецессией спинов электронов в ЭДП. Это обстоятельство и приводит к усилению тушащего действия внешнего электрического поля на  $I_{\rm pl}$ .

Сделанные предположения можно проанализировать с помощью численной модели. В молекулах полиметиновых красителей нижнее возбужденное триплетное состояние имеет меньшую энергию, чем нижнее возбужденное синглетное состояние. Причем излучательными являются разрешенные переходы между состояниями  $S_1$  и  $S_0$ , а переходы между T и  $S_0$  являются безызлучательными. Для объяснения взаимозависимости процессов спиновой конверсии и влияния электрического поля на фотолюминесценцию воспользуемся схемой на рис.2.6.5.

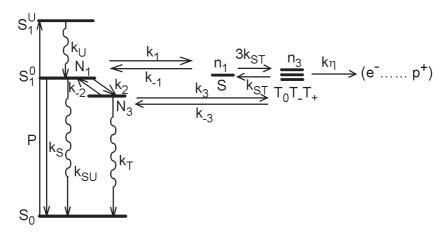


Рис.2.6.5. Схема процессов релаксации возбуждения молекул красителя в АМП.

На рис.2.6.5 Р - эффективность фотовозбуждения молекул красителя;  $N_1$  и  $N_3$  - концентрации молекул красителя в нижних синглетном и триплетном состояниях соответственно;  $n_1$  и  $n_3$  - концентрации ЭДП соответственно в синглетном (S) и трех триплетных состояниях ( $T_0, T_+, T_-$ );  $k_S$  и  $k_T$  - скорости переходов  $S_1$ - $S_0$  и  $T_1$ - $S_0$ ;  $k_2$  и  $k_2$  - скорости внутримолекулярной конверсии  $S_1$ - $T_1$  и  $T_1$ - $S_1$ ;  $k_1$  и  $k_2$  - скорости межмолекулярных электронных перехо-

дов образования и рекомбинации синглетных ЭДП;  $k_3$  и  $k_3$  - скорости межмолекулярных электронных переходов образования и рекомбинации триплетных ЭДП;  $k_{\rm ST}$  - скорость спиновой конверсии ЭДП;  $k_{\rm H}$  - скорость диссоциации ЭДП на свободные электрон (e-) и дырку (p+), которая не зависит от мультиплетности ЭДП и увеличивается с ростом напряженности внешнего электрического поля.

Будем считать, что  $k_{ST}(U) = k_{ST} + 1/\tau_1(U)$  - константа скорости перехода синглетных ЭДП в триплетные, где  $\tau_1(U)$  - время спинрешеточной релаксации [133], стационарное значение которого составляет  $4\cdot 10^{-5}$  с. Оно было измерено авторами [1] методом ЭПР. Вообще время спин-решеточной релаксации определяется величиной U и увеличивается со временем t до стационарного значения с постоянной скорости  $k_v$ . Отметим, что обычно при исследованиях фотопроводимости тонких пленок ПЭПК с малой (не более 1%) концентрацией красителя наблюдается линейная зависимость фототока от интенсивности возбуждающего света. Поэтому в представленной на рис.2.6.5 схеме можно не учитывать процессы объемной рекомбинации свободных электронов и дырок. Этой схеме соответствует система кинетических уравнений:

$$dN_{1}/dt = P + k_{2}N_{3} + k_{1}n_{1} - (k_{S} + k_{SU} + k_{2} + k_{1})N_{1},$$
 (2.6.1)

$$dN_3/dt = k_2N_1 + k_3n_3 - (k_T + k_2 + k_3)N_3, \qquad (2.6.2)$$

$$dn_1/dt = k_1N_1 + k_{ST}n_3/3 - (k_2 + k_1 + k_{ST}(U))n_1,$$
 (2.6.3)

$$dn_3/dt = k_3N_3 + k_{ST}(U)n_1 - (k_1 + k_3 + k_{ST}/3)n_3.$$
 (2.6.4)

Для случая  $k_2 >> k_2$ ,  $k_3 >> k_3$ ,  $k_1 = k_3$  при  $dN_1/dt = dN_3/dt = dn_1/dt = = dn_3/dt = 0$  из соотношений (2.6.1)-(2.6.4) можно получить:

$$\begin{split} &I_{PL}(E,U)\sim k_{S}N_{1}=Pk_{S}/((k_{S}+k_{2}+k_{1}-k_{1}k_{L})((k_{\eta}+k_{ST}/3)+\\ &+k_{ST}k_{2}/3(k_{T}+k_{1}))/(k_{\eta}^{2}+k_{\eta}k_{ST}/3+k_{\eta}k_{ST}(U)+k_{1}(k_{\eta}+3k_{ST}/3)). \end{split} \tag{2.6.5}$$

Будем считать, что в пленках ПЭПК при малых концентрациях красителя спин-решеточная релаксация происходит в соответствии с механизмом, крайними случаями которого согласно [134]

являются резонансный (m=1 в (2.6.6)) и комбинационный (m=7 в (2.6.6)). Это позволяет воспользоваться общим случаем и представить зависимости  $\tau_1(U,t)$  и  $k_{\rm ST}(U,t)$  в следующем аналитическом виде:

$$1/\tau_1(U) = A \cdot U^m$$
, (2.6.6)

$$k_{st}(U) = k_{st} + 1/\tau_1(U) = k_{st} + A \cdot U^{m} \cdot exp(-t \cdot k_{v}),$$
 (2.6.7)

где А - коэффициент пропорциональности, содержащий константу спин-орбитальной связи и энергетические зазоры между ближайшими вибронными уровнями, участвующими в диссипации энергии [134]. Полагая коэффициент А одинаковым для пленок ПЭПК с красителями 2.10-2.11, можно провести усреднение выражения (2.6.7) по времени жизни синглетных ЭДП и представить его следующим образом:

$$k_{st}(U)=k_{st}(1+A\cdot U^{m.}(1-\exp(-k_v/k_{st}))/k_v)=k_{st}(1+B\cdot U^m)$$
, (2.6.8)

где величина B=A·(1-exp(-k $_{\rm V}$ /k $_{\rm ST}$ ))/k $_{\rm V}$  может быть использована в качестве параметра моделирования при расчетах зависимостей  $\delta I_{\rm PL}$  от k $_{\rm V}$  и от U с использованием соотношения (2.6.5). На рис.2.6.3 представлены результаты этих расчетов для m=1 и B=0.89 эВ-1 (кривая 1), 2.23 эВ-1 (кривая 2), 10.4 эВ-1 (кривая 3). Расчеты проводились с использованием значений k $_{\rm ST}$  и k $_{\rm I}$ для E=1.108 В/м, k $_{\rm A}$ =107 с-1 [1]. Вначале подбирались значение параметра В, оптимально соответствующее теоретической и экспериментальной зависимостям  $\delta_{\rm IPL}$  от U для красителя 2.10. Из этого значения параметра В определялась величина А и далее рассчитывался параметр В для красителей 2.11 и 2.12. Видно, что результаты расчетов и экспериментальных измере-ний коррелируют. Это позволило из отношения выбранных зна-чений параметра В определить отношения констант к $_{\rm V}$  в пленках ПЭПК с красителями 2.10, 2.11 и 2.12 соответственно:

$$k_{v}(2.10) : k_{v}(2.11) : k_{v}(2.12) = 210.5 : 83.3 : 1$$
. (2.6.9)

 фотолюминесценцию и фотогенерацию носителей заряда в АМП на основе ПЭПК. Структурная релаксация молекул красителя оказывает существенное влияние на величину  $k_v$ . Кроме того, с ростом структурной жесткости в ряду красителей 2.10-2.12 уве-личение фотопроводимости допированных пленок ПЭПК связа-но с увеличением доли фотогенерированных триплетных ЭДП по сравнению с синглетными даже для  $hv=hv_{0-0}$ . Это следует из результатов измерений зависимости  $\delta j_{pH}$  от U (рис.2.6.4). Для объяснения этой зависимости рассмотрим более подробно процесс фотогенерации ЭДП и свободных носителей заряда.

Если в АМП происходит одновременная фотогенерация ЭДП и триплетных экситонов (см. раздел 3.1), то изменения концентрации ЭДП и концентрации экситонов Q можно описать следующей системой уравнений:

$$dN_1/dt = P + k_2N_3 + k_1n_1 - (k_S + k_2 + k_1)N_1, \qquad (2.6.10)$$

$$dN_3/dt = k_2N_1 + k_{.3}n_3 - (k_T + k_{.2} + k_3 + u_2Q)N_3, \qquad (2.6.11)$$

$$dn_1/dt = k_1N_1 + (k_{ST}/3 + u_3Q)n_3 - (k_n + k_1 + k_{ST}(U) + u_1Q)n_1,$$
 (2.6.12)

$$dn_3/dt = k_3N_3 + (k_{ST}(U) + u_1Q)n_1 - (k_{\eta} + k_{23} + k_{ST}/3 + u_3Q)n_3, \qquad (2.6.13)$$

$$dQ/dt=F-Q(k_e+u_1n_1+u_3n_3+u_2N_3). (2.6.14)$$

Здесь F - эффективность фотогенерации триплетных экситонов,  $u_1$  и  $u_3$  - константы скорости релаксации триплетных экситонов при их взаимодействии соответственно с синглетными и триплетными ЭДП,  $k_e$  - константа скорости естественной релаксации триплетных экситонов,  $u_2$  - константа скорости передачи энергии от триплетных экситонов примесным молекулам. Для случая  $k_2 >> k_2$ ,  $k_3 >> k_3$ ,  $k_1 = k_3$  при  $dN_1/dt = dN_3/dt = dn_1/dt = dn_3/dt = 0$  из соотношений (2.6.10)-(2.6.14) можно получить:

$$(n_1+n_3)/P=k_1z_T/((k_1+k_2+k_S)(k_\eta+k_{ST}/3+u_3Q))+ \\ (1+((k_1k_1z_T)/(k_1+k_2+k_S)+k_{ST}(U)+u_1Q)/(k_\eta+k_{ST}/3+u_3Q))/\\ (((k_1+k_2+k_S)((k_\eta(k_\eta+k_1+k_{ST}(U)+u_1Q)+(k_{ST}/3+u_3Q)(k_1+k_\eta))/\\ (k_1(k_{ST}/3+u_3Q+k_\eta+(k_{ST}/3+u_3Q)z_T))-k_1)),$$

где  $z_T=k_2/(k_3+k_T)$ . Считая, что  $j_{PH}\sim Pk_\eta(n_1+n_3)$ , а  $u_1Q$  и  $u_3Q$  не зависят от  $\lambda_1$  и не изменяются при замене красителя 2.10 на 2.11 и 2.12 в пленках ПЭПК, с помощью соотношения (2.6.15) можно аналитически рассчитать зависимости  $\delta j_{PH}$  от U. На рис.2.6.4 представлены результаты такого расчета с использо-ванием указанных выше значений параметров и значения  $z_T=6.99$ , оцененного для образцов с красителем 2.11. Расхожде-ние расчета с экспериментальными результатами для образцов с красителями 2.10 и 2.12 связано с тем, что для них значения  $z_T$  отличаются.

Соответствия расчетных результатов и экспериментальной зависимости  $\delta j_{\rm PH}$  от U для образцов с красителями 2.10 и 2.12 удается достичь, если пользоваться соответственно значениями  $z_{\rm T}$ =0.97 и  $z_{\rm T}$ =7.96, которые получены из фитинга экспериментальных данных с помощью соотношения (2.6.15). Это позволяет определить отношение констант  $z_{\rm T}$  в пленках ПЭПК с красителями 2.10, 2.11 и 2.12 соответственно:

$$z_{T}(2.10) : z_{T}(2.11) : z_{T}(2.12) = 1 : 7.17 : 8.17.$$
 (2.6.16)

Полученные результаты согласуются с известной закономерностью уменьшения скорости безызлучательной релаксации триплетного возбужденного состояния молекул красителей при увеличении их структурной жесткости [11]. Кроме того, можно заключить, что в ПЭПК увеличение доли триплетных ЭДП по сравнению с долей синглетных при замене красителя 2.10 на 2.11 и 2.12 связано в значительной степени с уменьшением  $\mathbf{k}_{\mathsf{T}}$  в ряду этих красителей.

Таким образом, структурная жесткость молекул является одним из важных факторов, влияющих на эффективность фотогенерации ЭДП. Это связано с тем, что электрон, участвующий в межмолекулярном переходе между центром фотогенерации и молекулой из соответствующей зоны транспорта, обменивается энергией с молекулами. При таком рассмотрении процесса образования ЭДП закономерным является предположение и о влиянии внешних энергетических полей на образование ЭДП и свободных носителей заряда. К таким полям в первую очередь относится электрическое поле, в котором и наблюдается эффект

фотопроводимости. Влияние электрического поля на центры фотогенерации и процесс образования ЭДП из них мы рассмотрим в следующих разделах.

## 2.7. Влияние электрического поля на перераспределение электронной плотности в молекулах красителей.

Исследования фотопроводящих свойств АМП проводятся обычно в больших электрических полях (Е~(10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup>)В/м), которые являются рабочими в информационных средах. Поскольку молекулы красителей несут на атомах хромофора чередующиеся положительные и отрицательные заряды, то логично предположить, что внешнее электрическое поле может оказывать влия-ние на внутримолекулярное распределение электронной плот-ности. Это влияние может отразиться на процессах внутримоле-кулярного и межмолекулярного переноса заряда при фотоге-нерации.

До сих пор считалось, что квантовый выход образования ЭДП  $\Phi_{0}$  (см. соотношение (2.1.5)) определяется внутримолекулярной конверсией и интерконверсией молекулы центра фотогенерации, а также соотношением энергий ВЗМО и НВМО этого центра с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей молекул, образующих зоны транспорта электронов и дырок, стерическими факторами и расстоянием от центра фотогенерации до молекул зоны транспорта. Носители заряда в ЭДП далее могут либо разойтись на большие расстояния, создавая тем самым свободные неравновесные носители фотопроводимости, либо рекомбинировать в центре фотогенерации. Для большинства практически используемых АМП квантовый выход η фотогенерации свободных носителей заряда может быть представлен зависимостью (2.1.5). Однако замечено, что для высоких напряженностей внешнего электрического поля зависимости η от Е и Т не всегда описываются соотношением (2.1.5). Так, напри-мер, в АМП на основе ПЭПК с СВПЗ было обнаружено [1], что для  $E>(W_{0PH}/\beta)^2$  с ростом E величина  $\eta$  увеличивается и не дости-гает своего максимального значения, как должно бы быть в соответствии с (2.1.5). Одно из объяснений такого отклонения экспериментальных зависимостей от теоретических состоит в предположении о влиянии внешнего электрического поля на квантовый выход образования ЭДП  $\Phi_0$ , а именно на прозрачность потенциального барьера для выхода носителя заряда из возбужденной молекулы центра фотогенерации вдоль силовых линий внешнего электрического поля на молекулу, входящую в зону транспорта. В этом случае можно предположить, что с ростом напряженности электрического поля увеличивается прозрачность барьера для перехода дырки из возбужденной молекулы СВПЗ на карбазольный фрагмент Сz ПЭПК. Поскольку образование ЭДП происходит в результате межмолекулярного электронного перехода от заполненной ВЗМО Сz на вакантную ВЗМО возбужденного центра фотогенерации, то последнее соответствует тому, что внешнее электрическое поле способствует ионизации электронейтрального карбазольного фрагмента ПЭПК.

Эффекты усиления ионизации во внешнем электрическом поле хорошо известны и изучены для металлов и полупроводников [103]. Однако в теоретических моделях этих эффектов предполагается, что электроны в энергетических зонах имеют конечную скорость и могут смещаться во внешнем электрическом поле относительно ядерного остова и других электронов. В случае фотогенерации ЭДП в АМП на основе карбазолилсодержащих полимеров затруднительно рассматривать валентные электроны в Сz как находящиеся в энергетических зонах, характерных для кристаллической решетки. Поэтому процесс образования дырки на Сz можно представить по аналогии с процессом ионизации атома электрическим полем и/или перезарядки нейтрального атома на ионе [103, 135]. Т.к. потенциал ионизации Сz гораздо больше энергии электрона, которую он может приобрести во внешнем электрическом поле при образовании ЭДП, то первый из процессов имеет меньшую вероятность, чем второй, при котором переход электрона осуществляется между локализованными состояниями. Однако в случае перезарядки нужно рассматривать две частицы (молекулы), одна из которых имеет избыточный заряд. Тогда следует учитывать, что переход валентного электрона из ВЗМО Сz на ВЗМО возбужденной молекулы центра фотогенерации происходит в электростатическом поле зарядов. Можно предположить, что электрические заряды в структуре электронейтральных молекул Сz и центра фотогенерации возникают в результате неравномерного распределения электронной плотности по молекулам как в основном, так и в возбужденном состояниях, а также под действием внешнего электрического поля в результате перераспределения электронной плотности по остову молекулы. Последнее должно сопровождаться смещением электронной плотности в молекулах вдоль силовых линий внешнего электрического поля в том направлении, в котором будет происходить межмолекулярный электронный переход.

Следовательно, с ростом напряженности внешнего электрического поля из-за появления наведенной анизотропии в распределении электронной плотности в молекулах можно ожидать увеличения вероятности межмолекулярных электронных переходов при образовании ЭДП, а также увеличения вероятности образования ЭДП с радиус-вектором между носителями заряда, направленным противоположно силовым линиям внешнего электрического поля. Следует отметить, что исследование особенностей образования ЭДП и свободных носителей заряда является важным для разработки сред с высокой фотопроводимостью на основе АМП, а влияние внешнего электрического поля на образование ЭДП в настоящее время изучено мало.

Так как внешнее электрическое поле может влиять на распределение электронной плотности внутри молекул как в возбужденном, так и в основном состояниях, то оно должно вызывать не только изменения межмолекулярных электронных переходов, но и изменения вероятностей внутримолекулярных электронных переходов. Следовательно, во внешнем электрическом поле должны изменяться вероятности электронных переходов, например, при возбуждении молекул светом. Эти изменения коррелируют с изменениями вероятности образования ЭДП и свободных носителей заряда.

Первые попытки изучения влияния постоянного электрического поля на спектры поглощения предприняты в работах [136-138] на примере ионных красителей (катионных симметричных

1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.12, несимметричных 1.19-1.21, 2.13 и ани-онного 2.1), внутриионного скварилиевого красителя 2.8, мероци-анинов с положительной сольватохромией 2.2-2.5, 2.14, 2.15 и мероцианинов с отрицательной сольватохромией 2.6, 2.7 в пленках ПЭПК, ПВБ. Такой набор объектов исследования в достаточно полной мере отображает особенности химического строения красителей.

Необходимость исследования спектров поглощения связана с тем, что именно их параметры определяются изменением электронной плотности в молекуле под действием внешних факторов [11]. Выбор для исследований диапазона напряженности внешнего электрического поля E=10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> B/м обусловлен его близостью к диапазону внутримолекулярных электрических полей (~10<sup>8</sup> B/м) между валентными электронами и атомными ядрами [139], а также тем, что такие поля не превышают максимально допустимые значения предпробойного электрического поля в полимерных материалах.

Экспериментально измерялся коэффициент поглощения полимерных пленок и его изменение во внешнем электрическом поле. Для этого вначале при выбранной длине волны света  $\lambda$  определялся коэффициент поглощения  $\kappa$  полимерной пленки без внешнего электрического поля. Затем в полимерной пленке создавалось электрическое поле, регистрировалось изменение во времени коэффициента поглощения до его нового квазиста-

ционарного значения и определялся коэффициент поглощения  $\kappa_{\rm E}$  во внешнем электрическом поле. Далее рассчитывалась величина изменения коэффициента поглощения под воздействием этого поля:

$$\delta \kappa = \kappa_F - \kappa$$
 (2.7.1)

Электрическое поле в пленке создавалось при ее зарядке в коронном разряде с помощью специального электронного устройства. Напряженность электрического поля Е в пленке изменялась в пределах (6-11) 10<sup>7</sup> В/м. Она определялась из величины потенциала свободной поверхности относительно потенциала электропроводящего слоя  $SnO_{2}$ . Значения  $\kappa$  и  $\delta\kappa$ определялись для длин волн света в диапазоне 400-1000 нм, в котором находятся длинноволновые полосы поглощения красителей и отсутствует поглощение полимеров без красителей. Измерения проводились как для неполяризованного, так и для линейно поляризованного света. В последнем случае на пути светового луча, прошедшего от источника света через поляризатор и исследуемый образец, перед входной щелью монохроматора помещался еще один поляризатор с изменяемым на-правлением поляризации. Кроме того, измерялись спектры фотолюминесценции полимерных пленок при их облучении светом с длиной волны из области длинноволнового максимума поглощения красителя. Измерения проводились при температуре Т=293 К.

Во всех исследованных образцов обнаружено влияние внешнего электрического поля на оптические спектры поглощения полимерных пленок ПЭПК, ПС, ПВБ с красителями. Оно проявляется в появлении после приложения электрического поля положительных и отрицательных максимумов зависимости  $\delta\kappa(\lambda)$  в диапазоне длин волн света, в котором находятся длинноволновые полосы поглощения красителей. Эти полосы связаны с  $\pi$ - $\pi$  переходом, поляризованным вдоль длинной оси хромофора [5]. После выключения электрического поля спектр поглощения восстанавливается. При замене полимерной матрицы ПЭПК на ПС и ПВБ значение максимума поглощения красителя изменяется из-за различия показателей преломления и значе-

ний диэлектрической проницаемости полимеров [40-43]. Однако порядок чередования положительных и отрицательных максимумов зависимости  $\delta\kappa(\lambda)$  не изменяется. После приложения внешнего электрического поля в полимерных пленках с красителями величина коэффициента поглощения изменяется со скоростью зарядки поверхности пленки за время, не более 0.5 с. В исследуемом диапазоне напряженностей электрического поля положение положительных и отрицательных максимумов зависимостей  $\delta\kappa(\lambda)$  не зависит от E и от толщины полимерной пленки. Абсолютные значения  $\delta\kappa$  не зависят от поляризации падающего и прошедшего сквозь образец света. Однако наблюдается существенная разница между зависимостями  $\delta\kappa(\lambda)$ , измеренными в полимерных пленках с красителями различного строения.

Таблица 2.7.1. Спектральные характеристики пленок ПЭПК с 1мас.% красителей.

пфионисли	- 11	<del></del>	- ·		A- 1
		HIM HIM	HM >	HM	HM
1.11	1	565	585	555	495
1.12	2	667	678	685	585
1.13	3	755	762	738	660
1,16	1	537	567	610	495
1.17	2	642	660	630	520
1.18	3	762	775	745	665
2.11	1	585	592	545	455
2.12	1	597	598	540	440
2.1	2	560	602	453	575
2.8	-	655	660	640	515
1.19	1	523	545	502	557
1.20	2	615	675	590	627
1.21	3	650	763	620	748
2.13	1	567	575	550	575
22	1	457	477	430	490
$\overline{2}\overline{3}$	2	550	598	500	570
2.4	3	640	685	580	660
2.5	2	660	695	590	665
2.14	1	448	547	425	495
2,15	2	520	578	475	547
2.6	2	655	690	665	585
2.7	$\bar{2}$	660	715	670	550

В табл.2.7.1 приведены значения длин волн света в максимуме поглощения ( $\lambda^a_{max}$ ) и фотолюминесценции ( $\lambda^L_{max}$ ), в минимуме ( $\lambda^E_{min}$ ) и в максимуме ( $\lambda^E_{min}$ ) зависимостей  $\delta\kappa(\lambda)$  для пленок ПЭПК, содержащих 1мас.% красителей. Видно, что у симметричных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11 2.12 под действием электрического поля возрастает интенсивность поглощения ( $\delta\kappa$ >0) в коротковолновой области полосы и уменьшается ( $\delta\kappa$ <0) в длинноволновой области (рис.2.7.1).

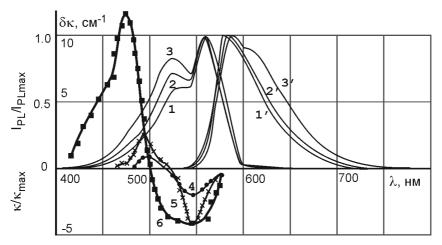


Рис.2.7.1. Спектры коэффициента поглощения (кривые 1-3), фотолюминесценции (1'-3') и изменение коэффициента поглощения в электрическом поле (4-6) в пленках ПЭПК+Nмас.%(1.11) для N=0.2 (1, 1',4), 1 (2, 2', 5), 5 (3, 3', 6).

Показательно, что эти закономерности характерны для катионных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.11, 2.12, анионного 2.1 и внутриионного скварилиевого 2.8. Причем у биполярного сквараина 2.8 они выражены сильнее не только по сравнению с его аналогом по строению концевых групп и длине полиметиновой цепи - соединением 1.12, но и по сравнению с другими ионными красителями этой группы 1.11, 1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.11, 2.12. Эти различные по химическому строению и ионному характеру соединения имеют симметричное распределение электронного заряда относительно плоскости симметрии  $\mathbf{C}_{2V}$ , проходящей через центральный атом полиметиновой цепи. Это обстоятель-

ство позволяет их объединить в общую группу симметричных красителей.

Несимметричные соединения 1.19-1.21, 2.2-2.7, 2.13-2.15, исходя из изменений в спектрах поглощения под воздействием внешнего электрического поля, можно условно разделить на две группы. К первой относятся катионные красители 1.19-1.21, 2.13 и внутриионные красители 2.2-2.5, 2.14, 2.15. В них во внешнем поле интенсивность поглощения в коротковолновой области полос уменьшается ( $\delta \kappa$ <0), а в длинноволновой - увеличивается ( $\delta \kappa$ >0). Ко второй группе можно отнести красители 2.6 и 2.7. Эффекты в их спектрах поглощения противоположны несимметричным соединениям 1.19-1.21, 2.2-2.5, 2.13-2.15 и аналогичны симметричным красителям 1.19-1.21, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11, 2.12, но выражены гораздо сильнее.

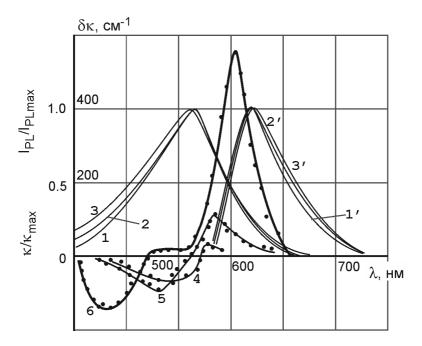


Рис.2.7.2. Спектры коэффициента поглощения (кривые 1-3), фотолюминесценции (1'-3') и изменение коэффициента поглощения в электрическом поле (4-6) в пленках ПЭПК+Nмас.%(2.15) для, N=0.2 (1, 1',4), 1 (2, 2', 5), 5 (3, 3', 6).

Общим свойством для соединений 1.19-1.21, 2.2-2.7, 2.13-2.15 является асимметрия в распределении заряда в хромофоре за счет его большой локализации на одной из концевых групп. Поэтому как ионные красители 1.19-1.21, 2.13, так и внутриионные красители 2.2-2.7, 2.14, 2.15 с разным типом сольвато-хромии можно отнести к группе несимметричных.

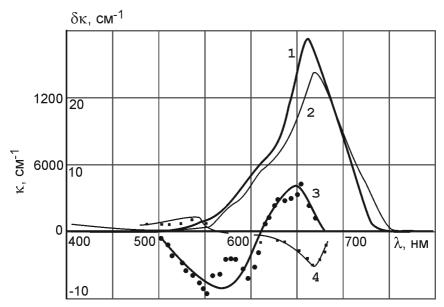


Рис.2.7.3. Электронные спектры поглощения (кривые 1,2) и их изменения в электрическом поле (3,4) в пленках ПЭПК+1мас.%(2.4) (1,3) и ПЭПК+1мас.%(2.7) (2,4).

Изменения в спектрах, наблюдаемые под воздействием поля, зависят также от химического строения красителей. Так, при удлинении полиметиновой цепи с возрастанием п у симметричных соединений 1.11-1.13, 1.16-1.18 описанные выше тенденции в дифференциальных спектрах закономерно уменьшаются как в положительной области, так и в отрицательной. Наоборот, у несимметричных красителей 1.19-1.21, 2.2-2.4, 2.14, 2.15 эти тенденции усиливаются.

Важно отметить, что при замене неорганического противоиона в ионных красителях, например, в соединениях 1.11-1.13, 1.16-1.21 аниона  $ClO_4^-$  на  $BF_4^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ , а у 2.12 аниона  $Br^-$  на  $ClO_4^-$  зависимость  $\delta\kappa(\lambda)$  не изменяется.

Исследована концентрационная зависимость обычных и дифференциальных спектров поглощения в электрическом поле для пленок с различным содержанием симметричных (рис.2.7.1) и несимметричных (рис.2.7.2) красителей. На примере симметричного соединения 1.11 видно, что с ростом его концентрации в дифференциальном спектре длина волны света, при которой происходит изменение знака зависимости  $\delta \kappa(\lambda)$ , и положительный максимум этой зависимости смещаются в коротковолновую область. Отрицательный максимум этой зависимости уширяется. Увеличивается также отношение амплитуд положительного и отрицательного максимумов зависимости  $\delta \kappa(\lambda)$ . В обычных спектрах поглощения при указанном повышении концентрации красителя происходит рост интенсивности в коротковолновой области полосы (рис.2.7.1), а интенсивность в максимуме полосы сублинейно зависит от N. Аналогичные закономерности в обоих типах спектров наблюдаются для всех полимерных пленок с симметричными соединениями.

При повышении концентрации несимметричных красителей длина волны света, при которой происходит изменение знака зависимости  $\delta\kappa(\lambda)$ , смещается в коротковолновую область подобно симметричным красителям. Однако в отличие от симметричных красителей при этом наблюдается батохромный сдвиг положительного максимума. Отрицательный максимум, хоть и уширяется подобно симметричным соединениям, но в отличие от них претерпевает гипсохромный сдвиг. Отношение амплитуд положительного и отрицательного максимумов зависимости  $\delta\kappa(\lambda)$  возрастает аналогично симметричным красителям. В обыч-ных спектрах поглощения образцов с несимметричными красителями с ростом их концентрации, как и в случае симметричных, наблюдается увеличение интенсивности на коротковолновом краю полосы (рис.2.7.2), а интенсивность в максимуме полосы также сублинейно зависит от N.

Для объяснения наблюдаемых эффектов и их закономерностей в электрическом поле рассматриваются следующие возможные причины:

- 1) фоторазложение красителей;
- 2) фотогенерация носителей заряда и появление радикалов в полимерной пленке;
- 3) расщепление электронных уровней молекул красителя в электрическом поле (эффект Штарка);
- 4) межмолекулярные взаимодействия в системе краситель-полимер и краситель-краситель;
  - 5) селективная изомеризация молекул красителя;
- 6) поворот дипольных моментов молекул в электрическом поле или появление индуцированных полем дипольных моментов (эффекты Фредерикса и Керра);
- 7) перераспределение электронной плотности в невозбужденной молекуле красителя под влиянием электрического поля и, как следствие, перераспределение вероятностей электронных переходов из основного состояния на колебательные уровни возбужденного состояния.

1-я из перечисленных возможных причин не связана с наблюдаемыми эффектами, т.к. для всех групп красителей не обнаруживаются полосы поглощения продуктов разложения, а спектры поглощения полностью восстанавливаются при выключении электрического поля. При каждом очередном его включении картина закономерно повторяется.

2-я причина может иметь место в пленках ПЭПК. Однако влияние электрического поля на спектры поглощения красителей наблюдается не только в пленках ПЭПК, где есть фотогенерация и транспорт носителей заряда, но и в пленках ПС и ПВБ, где фотопроводимость отсутствует. Кроме того, в пленках ПЭПК с различными красителями положительные максимумы зависимости  $\delta \kappa(\lambda)$  наблюдаются при различных значениях длин волн света. Следовательно, их нельзя отождествить с максимумами поглощения катион-радикала карбазола ( $\lambda$ >700 нм), образующимся в процессе фотогенерации и транспорта положительно заряженных дырок. Не обнаруживаются также новые полосы поглощения в области 400-490 нм, характерные для радикалов красителей [69]. Следует отметить, что изменение спектров поглощения пленок определяется влиянием электрического поля на хромофоры красителей и не связано с электропро-

водящими свойствами, т.к. это влияние проявляется как для солеобразных, так и несолеобразных красителей. К тому же во всех исследованных полимерных пленках отсутствует зависимость эффекта от природы противоиона у ионных красителей.

3-я причина также не позволяет полностью объяснить наблюдаемые эффекты. В исследованных образцах положение отрицательного максимума зависимости  $\delta\kappa(\lambda)$  не совпадает с положением максимума зависимости  $\kappa(\lambda)$ , а положительные и отрицательные максимумы зависимости  $\delta\kappa(\lambda)$  (табл.2.7.1) разделены значительным энергетическим зазором. Он больше, чем можно было бы ожидать для эффекта Штарка при используемых значениях напряженности электрического поля [140].

4-я причина связана с тем, что в полимерных матрицах в меж-молекулярные взаимодействия существенный вклад дают как универсальные, так и специфические электростатические взаимодействия между распределенным зарядом в хромофоре красителя и полярной группой полимера [5]. Логично предположить, что во внешнем электрическом поле степень специфических взаимодействий изменяется, что не может не отразиться на спектрах поглощения. Однако, если бы этот механизм играл доминирующую роль, то в спектрах поглощения катионных сим-метричных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.11, 2.12 и несим-метричных красителей 1.19-1.21, 2.13 имели бы место однотип-ные тенденции в дифференциальных спектрах. Такой вывод следует из того, что у катионных как симметричных, так и несимметричных полиметинов основной вклад в специфические электростатические взаимодействия вносит нуклеофильная сольватация [5]. У обоих типов красителей она в большей степени стабилизирует основное состояние. Поэтому ее усиление сопровождается ростом интенсивности поглощения на коротковолновом краю полосы как у катионных симметричных, так и у несимметричных красителей. Отличие заключается лишь в величине эффекта. Поскольку в нашем случае в дифференциальных спектрах симметричных и несимметричных полиметинов наблюдаются противоположные по знаку изменения коэффициентов поглощения (рис.2.7.1, 2.7.2), то различный характер влияния электрического поля на спектры этих красителей нельзя объяснить изменением степени межмолекулярных взаимодействий в системе краситель-полимер. С этим выводом согласуется также то обстоятельство, что тенденции в спектрах исследуемых красителей сохраняются как в ПЭПК и ПВБ, содержащих полярные группы, так и в ПС, у которого такие группы отсутствуют. Сохраняются они также и в жидких малополярных и сильнополярных растворах. Только в последних они проявляются гораздо сильнее. Вероятно это связано с большей подвижностью молекул жидких растворителей, позволяющей им принимать более оптимальную ориентацию в электрическом поле.

Зависимость спектров исследуемых красителей от концентрации указывает на существование межмолекулярных взаимодействий в системе краситель-краситель. Поскольку в спектрах поглощения и люминесценции не появляются новые полосы (рис.2.7.1, 2.7.2), характерные для типичных агрегатов красителей, то ассоциация их молекул не должна играть определяющую роль в изменении спектров под воздействием поля. По-видимому, деформация дифференциальных и обычных спектров поглощения связана со взаимодействием мономерных ионов между собой в результате уменьшения межионных расстояний при повышении концентрации. О такой возможности свидетельствует увеличение интенсивности поглощения в коротковолновой области полосы (рис.2.7.1, 2.7.2) и отклонение зависимости  $\kappa(N)$  от линейной в максимуме полосы. Вообще, такие изменения спектров могут быть и при частичном агрегировании красителей. Причем, судя по спектрам, они должны быть близки по характеру для симметричных и несимметричных соединений. Однако необ-ходимо подчеркнуть, что какой бы ни была природа взаимодей-ствий краситель-краситель, концентрационные искажения спект-ров принципиально не изменяют тенденции в электрическом поле, а усиливают их. Это связано с увеличением числа заряжен-ных ионов, взаимодействующих с электрическим полем. Следо-вательно, межмолекулярные взаимодействия в системе краси-тель-краситель также не играют определяющей роли в наблюда-емых спектральных эффектах.

5-я причина связана с возможностью образования конформеров красителей, отличающихся спектрами поглощения в резуль-

тате поворотов вокруг связей полиметиновой цепи [13]. Конечно, в полимерных матрицах такие процессы сильно затруднены. Однако и в полимерной структуре может оказаться достаточно пространства для поворотов хотя бы отдельных фрагментов молекулы красителя. Для решения этого вопроса исследованы два структурных аналога - красители 2.11 и 2.12. Первый имеет открытую полиметиновую цепь и способен легко изомеризоваться вокруг ее связей. У второго, наоборот, цепь жестко закреплена каркасным мостиком в виде насыщенных циклических групп. Поэтому он ни при каких условиях не может образовывать конформеры. Эффекты в дифференциальных спектрах соединения 2.11 подобны тем, которые наблюдаются как у его аналога 2.12, так и у других симметричных красителей с открытой полиметиновой цепью. Отсюда следует, что изменения в спектрах поглощения исследуемых красителей в электрическом поле не связаны с возможными конформационными процессами в их молекулах.

6-я из перечисленных выше причин может иметь место в полимерных пленках, содержащих молекулы с большим дипольным моментом [141-144]. Возможность изменения спектров поглощения внутриионных красителей с большим дипольным моментом исследована в работе [144]. Действительно, во внешнем электрическом поле интенсивность поглощения полимерных пленок с такими красителями изменяется, причем наблюдается уменьшение интенсивности поглощения во всем спектральном диапазоне. Но в нашем случае нельзя считать эту причину определяющей, поскольку поляризация дипольных моментов молекул в электрическом поле для симметричных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18 и их несимметричных гибридов 1.19-1.21 должна приводить к схожим зависимостям  $\delta \kappa(\lambda)$ . Это следует из принадлежности обеих групп красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18 и 1.19-1.21 к одному структурному типу с одинаковой всюдутранс конформацией, что определяет близкие направления моментов их электронных переходов. Однако порядок чередования положительных и отрицательных максимумов зависимостей  $\delta \kappa(\lambda)$  у симметричных 1.11-1.13, 1.16-1.18 и несимметричных 1.19-1.21 красителей противоположный. Не наблюдается различий в дифференциальных спектрах этих групп красителей и в поляризованном свете.

Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что особенности зависимостей  $\delta \kappa(\lambda)$  обусловлены электронной структурой молекул красителей. Механизм этого явления состоит в перераспределении электронной плотности между концевыми частями  $\pi$ -сопряженной системы молекулы, т.к. она находит-ся между противоположно заряженными электродами. Величина δκ не зависит от момента времени приложения электрического поля, т.е. от того, происходит ли его включение непосредственно перед началом облучения образца и измерения  $\delta \kappa$  или одновременно с облучением. Отсюда можно заключить, что перераспределение электронной плотности при наличие внешнего электри-ческого поля происходит в молекулах, находящихся в невозбуж-денном состоянии. В случае симметричных красителей электри-ческое поле вызывает асимметрию в распределении заряда в хромофоре катиона. Это в свою очередь приводит к возникно-вению альтернации порядков простых и двойных связей в полиметиновой цепи. Такая альтернация усиливает вибронные взаимодействия за счет увеличения межъядерных равновесных расстояний при возбуждении. Их усиление сопровождается падением интенсивности поглощения вблизи максимума 0-0-перехода, который у симметричных полиметинов находится в длинноволновой области, и ростом интенсивности на коротко-волновом краю полосы [5, 11]. Именно такая картина и наблюда-лась у красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11, 2.12 (рис.2.7.1).

У симметричных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11, 2.12 заряд иона распределяется так, что на атомах хромофора возникает альтернация частичных положительных и отрицательных зарядов. Это обеспечивает сравнительно невысокую полярность связей. Поэтому спектры поглощения соединений 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11, 2.12 под действием поля испытыва-ют наименьшие изменения среди исследуемых красителей. При удлинении полиметиновой цепи у симметричных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18 неизменный суммарный заряд катиона +1 делокализуется среди большего числа атомов хромофора. В

результате имеет место тенденция к уменьшению электронной плотности на атомах цепи [24]. Поэтому чувствительность спектров поглощения симметричных соединений 1.11-1.13, 1.16-1.18 к электрическому полю с ростом п закономерно убывает.

Биполярное строение сквараина 2.8 свидетельствует о том, что положительные и отрицательные заряды в его хромофоре более локализованы и разделены, чем у ионных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11, 2.12, что обеспечивает больший дипольный момент сквараина 2.8. В результате его спектры поглощения претерпевают в электрическом поле более сильные изменения, чем спектры симметричным ионных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11, 2.12.

У несимметричных красителей можно предположить две противоположных причины изменения распределения заряда в хромофоре:

- 1) усиление электронной асимметрии за счет дополнительного смещения электронной плотности с более донорного бензимидазольного гетероцикла в сторону менее донорного индоленинового;
- 2) значительная симметризация зарядов в хромофоре вслед-ствие сближения донорности концевых групп в результате перекачки электронной плотности с индоленинового гетероостатка на бензимидазольный.

В первом случае должно произойти дальнейшее усиление вибронных взаимодействий, что вызывает изменения, аналогичные имеющим место у симметричных красителей (рис.2.7.1). Во втором случае, наоборот, вибронные взаимодействия ослабляются. Переходы на высшие вибронные подуровни становятся менее вероятными, тогда как вероятность переходов в области 0-0-перехода возрастает. В этом случае в спектрах поглощения уменьшается интенсивность поглощения на коротковолновом краю полосы и возрастет на длинноволновом.

У мероцианинов с положительной сольватохромией основное состояние описывается нейтральной граничной структурой (см. Раздел 2.2). В электрическом поле эта структура поляризуется и становится биполярной. Следовательно, основное состояние приближается к граничной структуре возбужденного состояния.

Поэтому во внешнем электрическом поле у мероцианинов с положительной сольватохромией (2.2-2.5, 2.14, 2.15) межьядерные равновесные расстояния при возбуждении увеличиваются. В результате у них вероятность вибронных переходов на высшие колебательные уровни уменьшается, а вероятность 0-0-перехода возрастает. Поэтому в их экспериментальных спектрах поглощение на коротковолновом краю полосы убывает, а на длинноволновом увеличивается, как и у несимметричных красителей 1.19-1.21. Поскольку в эксперименте для несимметричных красителей 1.19-1.21 реализуется именно такой вариант, то можно заключить, что у них в электрическом поле происходит заметное выравнивание донорностей концевых групп, приводящее к симметризации в распределении зарядов в хромофоре.

У мероцианинов с отрицательной сольватохромией (2.6 и 2.7) внешнее электрическое поле поляризует основное состояние и еще больше усиливает его биполярное строение (см. раздел 2.2). Это, в свою очередь, усиливает отличие этого состояния от нейтральной граничной структуры возбужденного состояния. В результате увеличиваются межъядерные равновесные состояния при возбуждении, что приводит к усилению вибронных взаи-модействий. В противоположность красителям 2.2-2.5, 2.14, 2.15, это обуславливает увеличение вероятности переходов на высшие колебательные уровни и уменьшение вероятности чисто электронного перехода. Следствием является рост интенсивности поглощения в коротковолновой области полосы и ее падение в длинноволновой, как и у симметричных красителей 1.11-1.13, 1.16-1.18, 2.1, 2.8, 2.11, 2.12.

При удлинении полиметиновой цепи у несимметричных красителей как ионных 1.19-1.21, 2.13, так и внутриионных 2.2-2.7, 2.14, 2.15 электронная асимметрия усиливается за счет большей локализации электронной плотности в области менее донорной концевой группы [145]. Иными словами, увеличивается положительный заряд на одном конце хромофора и отрицательный на другом, т.е. возрастает дипольный момент. Поэтому чувствительность спектров поглощения к действию внешнего электрического поля усиливается у несимметричных красителей с ростом п в противоположность симметричным красителям. Увели-

чение дипольного момента при переходе от симметричных красителей к несимметричным обуславливает также большее влияние электрического поля на спектры поглощения последних. Показательно, что даже незначительное изменение электронной симметрии, происходящее, например, при переходе от симметричных красителей 1.11 и 2.11 к их несимметричному гибриду 2.13, отчетливо обнаруживается в электрическом поле по дифференциальным спектрам.

Однако следует отметить, что при сильной поляризации хромофора у катионных несимметричных красителей суммарный заряд на их концевых группах сохраняется положительным. Это иллюстрируют граничные структуры 1.9a,6

На более донорном бензимидазольном остатке локализуется больший положительный заряд, чем на индолениновом. Как видно из граничных структур, принципиальное отличие мероцианинов 2.2-2.7, 2.14, 2.15 от ионных несимметричных красителей 1.19-1.21, 2.13 заключается в том, что у мероцианинов при поляризации хромофора формируются разноименные заряды на концевых группах [145], а у ионных несимметричных красителей - одноименные. Значительная полярность мероцианинов, выражающаяся в высоких дипольных моментах, обуславливает наибольшую зависимость их спектров поглощения от действия электрического поля среди исследуемых красителей.

Сформулируем основные закономерности изменения спектров оптического поглощения симметричных и несимметричных органических красителей различной ионности в полимерных матрицах во внешнем постоянном электрическом поле.

1. У симметричных катионных и анионных, а также скварилиевых и мероцианиновых красителей с отрицательной сольвато-

хромией в коротковолновой области полосы поглощения увеличивается интенсивность, а в длинноволновой уменьшается.

- 2. У несимметричных катионных и мероцианиновых красителей с положительной сольватохромией происходят противоположные изменения: в длинноволновой области полосы поглощения увеличивается интенсивность, а в коротковолновой уменьшается.
- 3. Чередование положительных и отрицательных максимумов зависимости  $\delta \kappa(\lambda)$  одинаково для пленок ПЭПК, ПС, ПВБ. Для солеобразных красителей оно не зависит от природы неокрашенного противоиона.
- 4. На энергетическое положение и порядок чередования поло-жительных и отрицательных максимумов зависимости  $\delta \kappa(\lambda)$  слабо влияют изменения напряженности внешнего электрического поля в диапазоне  $E=10^7-10^8$  В/м и толщины полимерной пленки.
- 5. Увеличение концентрации красителя в полимерной пленке приводит к росту отношения величин положительного и отрицательного максимумов зависимости  $\delta \kappa(\lambda)$  и к уширению энергетического зазора между ними.

Основная причина наблюдаемых закономерностей связана с перераспределением  $\pi$ -электронной плотности в хромофоре невозбужденной молекулы красителя под действием внешнего электрического поля. При этом различие в электронном строении основного и первого возбужденного состояний у симметричных ионных, внутриионных красителей и несимметричных внутриионных мероцианинов с отрицательной сольватохромией увеличивается, а у несимметричных ионных и внутриионных мероцианинов с положительной сольватохромией - уменьшается. Такое различие и проявляется в перераспределении интенсивностей электронных переходов из основного состояния на разрешенные вибронные уровни возбужденного состояния.

Изменения в спектрах поглощения органических красителей в электрическом поле могут быть рекомендованы в качестве весьма чувствительного метода для анализа распределения электронной плотности в хромофорах в зависимости от строения красителей. Однако для понимания основных фотофизических

свойств АМП важным представляется тот факт, что показана возможность влияния внешнего электрического поля на перераспределение электронной плотности внутри молекул. Это означает, что для описания процессов транспорта носителей заряда вполне допустимо использовать представления об их диффузии и дрейфе, принятые в физике твердого тела и полупроводников. С другой стороны, предложенный метод исследования особенностей перераспределения электронной плотности внутри молекул центров фотогенерации под действием внешнего электрического поля позволяет изучать АМП с различными фотопроводящими свойствами и детализировать механизм фотогенерации ЭДП на стадии ее образования.

Как пример рассмотрим результаты исследований влияния внешнего электрического поля на фотопроводимость и спектры оптического поглощения пленок ПЭПК и ПС, содержащих 1 мас.% мероцианинового красителя 2.3.

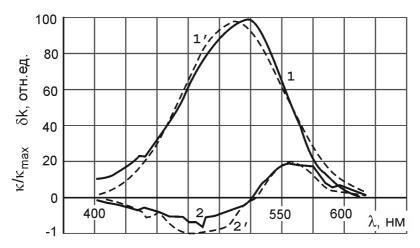


Рис.2.7.4. Спектр коэффициента поглощения (1), изменение коэффициента поглощения (2) в электрическом поле пленок ПЭПК+1мас.%(2.3) и результаты расчетов [146] спектра поглощения (1') и его изменения в поле (2'). E=1·108 В/м.

На рис.2.7.4 кривой 2 представлен график экспериментально измеренной зависимости  $\kappa(\lambda)$  в образце с пленкой ПЭПК+ 1мас.%(2.3). Видно, что под действием электрического поля воз-

растает интенсивность поглощения  $(\delta \kappa > 0)$  в длинноволновой области полосы и уменьшается  $(\delta \kappa < 0)$  в коротковолновой. Зависимости  $\delta \kappa(\lambda)$  от E, интенсивности и поляризации света проанализированы выше.

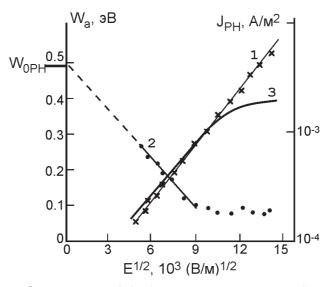


Рис.2.7.5. Зависимости  $Igj_{PH}$  (эксперимент - кривая 1, расчет - кривая 3) и  $W_a$  (кривая 2) от  $E^{1/2}$ .  $\lambda=546$  нм, I=20 Вт/м², T=293 К.

В образцах AI-ПС+1мас.%(2.3)-SnO $_2$  фототок не обнаружен. В образцах AI-ПЭПК+1мас.%(2.3)-SnO $_2$  фототок увеличивается с ростом Е. Графики зависимости  $j_{PH}(E)$  линейны в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  (кривая 1 на рис.2.7.5). Тангенсы угла наклона этих графиков для всего диапазона  $\lambda$  одинаковы, а рассчитанное значение коэффициента  $\beta$  в (2.1.5) составляет (4.3±0.3)·10-5 эВ·(В/м)-1/2, что близко к теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля [1].

На рис.2.7.6 представлены графики зависимостей  $lgj_{PH}$  от 1/T, измеренные для различных E. Эти графики линейны, тангенс угла их наклона уменьшается с ростом E в диапазоне E<1  $10^8$  В/м. Участки графиков, экстраполированные в область больших температур, пересекаются вблизи температуры  $T_0$ =490 $\pm$ 20 К. Значения энергии активации  $W_a$  фототока, рассчитанные из

тангенсов углов наклона графиков зависимостей  $Igj_{PH}$  от 1/T, уменьшаются с ростом Е. График зависимости  $W_a(E)$  является линейным в координатах  $W_a$  от  $E^{1/2}$  (кривая 2 на рис.2.7.5). Значение тангенса угла наклона составляет  $(4.3\pm0.3)\cdot10^{-5}$  эВ·(В/м)-1/2, что близко к значению постоянной Пула-Френкеля. Экстра-полированный в область E=0 участок этого графика пересекает-ся с осью ординат при  $W_{oPH}=0.49\pm0.03$  эВ. В диапазоне  $E>1\cdot10^8$  В/м графики зависимости  $Igj_{PH}$  от 1/T также линейны (рис.2.7.6), но тангенс угла их наклона не зависит от E. Значение энергии активации  $W_a$  фототока составляет  $0.08\pm0.02$ 

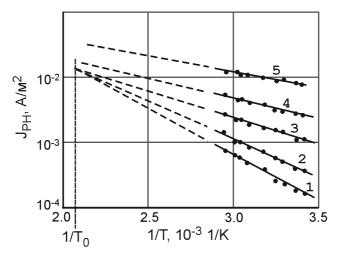


Рис.2.7.6. Зависимости  $lgj_{PH}$  от 1/T в образце AI-ПЭПК+ 1мас.%(2.3)-SnO $_2$  для  $\lambda$ =546 нм и E=3·10 $^7$  B/м (кривая 1), E=5·10 $^7$  B/м (2), E=8·10 $^7$  B/м (3), E=1.3·10 $^8$  B/м (4), E=2·10 $^8$  B/м (5).

 $_{\rm Линейность\ графиков\ зависимостей}\ Igj_{\rm PH}$  от  $E^{1/2}$ , близость значения коэффициента  $\beta$  в (2.1.5) к теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля, возможность использования выра-жения (2.1.5) для описания зависимостей  $j_{\rm PH}$  от E в исследо-ванных пленках ПЭПК с красителем 2.3 позволяют применить в данном случае ранее разработанные для пленок ПЭПК модели фотогенерации и транспорта носителей заряда. Однако экспери-ментальная зависимость  $j_{\rm PH}$  от E и E описывается соотношением (2.1.5) только в диапазоне напряженности электрического поля

E<1.108 В/м. Для более высоких значений Е соотношение (2.1.5) уже не соответствует экспериментальным результатам. Это видно из сравнения кривых 1 и 3 на рис.2.7.5, где кривая 3 является результатом численного расчета зависимости  $\mathbf{j}_{_{\mathrm{PH}}}$  от  $\mathbf{E}$  с использованием соотношения (2.1.5). Кроме того, в диапазоне E>1·10<sup>8</sup> B/м энергия активации фототока не стремится к нулю и принима-ет значение  $W_a$ =0.08 $\pm$ 0.02 эВ. Это же значение энергии актива-ции фототока было измерено для пленок ПЭПК с СВПЗ1 [106]. Оно оказалось близким к значению энергии активации тушащего действия внешнего электрического поля на интенсивность фотолюминесценции исследуемых АМП. Более того, это значение W<sub>3</sub> близко к значению энергии активации выхода дырки из карбазольного фрагмента Сz при межмолекулярном переносе заряда [109]. Поэтому можно предположить, что в диапазоне напряженности электрического поля E>1108 В/м существенный вклад в фотопроводимость пленок ПЭПК с соединением 2.3 вносит эффект влияния внешнего электрического поля на квантовый выход фотогенерации ЭДП, а энергия активации этого эффекта определяется энергией активации перехода валентного электрона из Cz на возбужденную молекулу красителя.

Для проверки предположения о влиянии внешнего электрического поля на квантовый выход фотогенерации ЭДП из-за перераспределения электронной плотности в молекулах, между которыми происходит перенос заряда при образовании ЭДП, в работе [146] рассмотрена соответствующая феноменологическая модель. Проверка этого предположения заключается в срав-нении теоретических и экспериментальных зависимостей  $\kappa(\lambda)$  и  $\delta\kappa(\lambda)$ . Отмеченные особенности зависимостей  $\kappa(\lambda)$  и  $\delta\kappa(\lambda)$ для пленок ПЭПК и ПС с красителем 2.3 (рис.2.7.4) позволили авто-рам [146] использовать для описания процесса поглощения света молекулами красителя модель ансамбля ангармоничных осцилляторов, находящихся в электрическом поле и взаимодействующих со световой волной. Связывая изменения спектров поглощения в электрическом поле со смещением электронной плотности в молекулах, можно считать, что в симметричных красителях такое смещение приводит к наведенной асимметрии и, как следствие, к увеличению дипольного момента. У несимметричных красителях перераспределение электронной плотности носит обратный характер, что уменьшает ее асимметрию и соответственно уменьшает дипольный момент. На рис.2.7.4 представлены расчетные графики [146] зависимостей  $\kappa(\lambda)$  (кри-вая 1') и  $\delta\kappa(\lambda)$  (кривая 2') в пленках ПЭПК+1мас.%(2.3). Наблюда-ется корреляция результатов численных расчетов с эксперимен-тальными зависимостями.

Корреляция экспериментальных и теоретических результатов исследований влияния внешнего электрического поля на спектры коэффициента поглощения АМП с красителями подтверждает предположение о том, что в сильных электрических полях происходит перераспределение электронной плотности в молекулах. Это перераспределение является анизотропным и его нужно учитывать при анализе механизмов фотогенерации и транспорта носителей заряда в АМП. Так, смещение электронной плотности в направлении к потенциальному барьеру, разделяющему молекулы, между которыми происходит межмолекулярный переход носителя заряда, может быть одной из причин увеличения квантового выхода фотогенерации ЭДП и зависимости дрейфовой подвижности носителей заряда от величины внешнего электрического поля. Более подробно этот механизм рассматривается в следующем разделе.

## 2.8. Внутримолекулярное перераспределение электронной плотности и межмолекулярный перенос электрона.

В разделах 2.4 и 2.7 отмечалось, что во внешнем электрическом поле квантовый выход фотогенерации ЭДП может увеличиваться из-за возрастания вероятности ионизации возбужденных молекул центров фотогенерации. Как выяснено в предыдущей главе, причиной этого может быть не только увеличение прозрачности потенциального барьера для электронных переходов между молекулами центров фотогенерации и зон транспорта, но и смещение центра тяжести электронной плотности внутри молекул к границе этого барьера. В последнем случае должна возрастать вероятность электронных переходов

в направлении, вдоль которого приложено внешнее поле. Следо-вательно, влияние электрического поля на вероятность межмо-лекулярных электронных переходов должно проявляться и в межмолекулярных переходах электронов при их движении в зонах транспорта АМП.

Электронный транспорт в АМП представляет отдельное направление физико-химических исследований, т.к. его закономерности существенно отличаются от таковых в упорядоченных органических твердых телах и в стеклообразных неорганических материалах. Кроме того, скорость переноса неравновесных носителей заряда является фактором, ограничивающим быстродействие устройств, в которых используются АМП.

Величина дрейфовой подвижности электронов и дырок для подавляющего большинства АМП не превышает 10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup>/(B·c) [1-2, 85, 86], что накладывает ограничения на выбор экспериментальных методик для исследования электронного транспорта. Наиболее апробированными и распространенными являются методики по измерению времени пролета неравновесных носителей заряда в объеме АМП к собирающим электрическим контактам. Для создания монополярного пакета носителей заряда используется либо фотоинжекция со стороны эмитирующего контакта пакета, узкого по сравнению с толщиной АМП, либо фотогенерация такого же узкого пакета носителей вблизи электрического контакта с использованием импульса сильно поглощаемого в АМП света. Если в объеме АМП возможна реализация равномерной объемной фотогенерации носителей заряда, то информацию о времени пролета носителей и их подвижности можно получить из анализа переходных токов в образцах сэндвич-структуры АМП с блокирующими контактами [1], затрудняющими эмиссию носителей из них и прозрачными для выхода носителей заряда из объема АМП. При исследованиях главное

внимание уделяется зависимостям  $\mu_n$  и  $\mu_p$  от E, T, L,  $N_a$ ,  $N_d$ . Экспериментальные зависимости дрейфовой подвижности носителей заряда для большинства АМП описываются аналитическими выражениями (2.1.1), (2.1.2). Однако единой точки зрения для объяснения этих зависимостей пока не выработано, что связано с существованием для них общих и альтернативных

факторов и примеров. Так, для объяснения зависимости электронной подвижности от Е и Т можно пользоваться представлениями модели Онзагера [147, 148], аналитический аппарат которой при большой напряженности внешнего электрического поля соответствует модели Пула-Френкеля [1-3]. Для этих моделей основным является предположение о наличии в объеме АМП электрически заряженных центров, с которыми при дви-жении взаимодействуют неравновесные носители заряда. Роль внешнего электрического поля и температуры сводится к умень-шению влияния кулоновского взаимодействия подвижных носи-телей с этими центрами. Действительно, в реальных АМП нельзя исключить наличие неконтролируемых электрически заряжен-ных примесных центров. С другой стороны, заряженные центры появляются в результате термополевой ионизации неконтроли-руемых примесей с момента включения внешнего электричес-кого поля в процессе проведения экспериментов [1,

Влияние на движение свободных носителей заряда, аналогичное заряженным примесным центрам, могут оказывать и собственные дипольные моменты молекул [151], входящих в состав АМП. В рамках таких представлений параметр  $T_0$  в (2.1.1) и (2.1.2) связывается с особенностями кулоновских центров (например, с температурой их разрушения [152]), контролирующих транспорт неравновесных носителей, или особенностями диффузионного и туннельного переноса носителей заряда в сильных электрических полях вблизи кулоновских центров.

Однако для объяснения зависимостей (2.1.1) и (2.1.2) достаточным является лишь представление об аморфном состоянии АМП, а именно представление об энергетической и пространственной неупорядоченности локальных центров из соответствующих зон транспорта носителей заряда. Поскольку транспорт носителей заряда между отдельными молекулами или фрагментами полимерной цепи, входящими в состав АМП, происходит в результате туннельных переходов, то необходимо учитывать существенную зависимость вероятности отдельного прыжка носителя заряда от расстояния между молекулами, от стерических факторов, от молекулярных колебаний и от степени отличия энергии НВМО (для электронов) и ВЗМО (для дырок) этих моле-

кул [153-166]. Поэтому воздействия температуры и внешнего электрического поля сводятся к облегчению межмолекулярных электронных переходов, а из-за дисперсии расстояний и энергий молекул интегральная подвижность носителей заряда соответствует зависимостям (2.1.1) и (2.1.2). В АМП хоть и нельзя пользоваться представлениями дальнего порядка, однако с позиций кластерной модели можно допустить существование корреляций в пространственном и энергетическом распределении молекул, по которым происходит транспорт. Это обуславливает правомерность развития обсуждаемых моделей [167-175].

Частичная анизотропия в распределении энергетических состояний молекул в направлении движения неравновесных носителей заряда в объеме АМП может возникать при наложе-нии внешнего электрического поля из-за поляризации электрон-ных оболочек этих молекул. Последнее подтверждается, в частности, влиянием внешнего электрического поля на распределение электронной плотности ВЗМО органических красителей, что проявляется в изменениях их спектров электрон-ного поглощения (см. Раздел 2.7). Такие изменения были обнару-жены также для электронейтральных молекул антрацена (ANT), незначительная концентрация которых вводилась в пленки ПВЭ. Выбор ПВЭ и ANT определяется двумя факторами: 1) мономеры этих веществ имеют минимальное, практически нулевое значе-ние дипольного момента; 2) потенциал ионизации ANT гораздо меньше, а энергия сродства к электрону гораздо больше, чем для ПВЭ. Последнее позволяет считать, что такой АМП пред-ставляет собой твердый раствор ANT в ПВЭ, а при рассмотрении межмолекулярных электронных переходов между молекулами Ас влияние ПВЭ можно не учитывать.

Исследовались электронные спектры поглощения в пленках ПВЭ+(1-10)мас.% ANT по методике, описанной в разделе 2.7. Результаты измерений  $\delta \kappa$  сравнивались с полученными квантово-химическим методом AM1 [166] результатами расчетов зависимости изменений энергии и силы осциллятора электронного перехода от Е. На основании результатов квантово-химических расчетов значений электронной плотности определена также величина смещения центра тяжести электронной плотности  $\Delta r$ 

под действием внешнего электрического поля в молекуле антрацена и ее изменения под действием поля у атомов ANT.

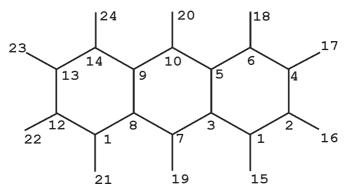


Рис.2.8.1. Структурная формула и нумерация атомов молекулы антрацена.

На рис.2.8.2 представлены графики зависимости  $\kappa_{_{\!0}}$  и  $\delta\kappa$  от  $\lambda$ в пленке ПВЭ+5мас.%ANT. При изменении концентрации ANT от 1 до 10 мас. % в пленках ПВЭ форма спектра поглощения и его изменения в электрическом поле сохраняются. Особенностью этих спектров является ярко выраженная колебательная структура первого длинноволнового электронного перехода, который относится к  $\pi$ - $\pi$ -переходу, поляризованному вдоль короткой оси молекулы. Во внешнем электрическом поле интенсивность вибронных переходов уменьшается. Наибольшее падение интенсивности происходит у высших вибронов (кривая 2 на рис.2.8.2). Эффект влияния внешнего электрического поля для молекулы ANT также связан с изменением ее электронного строения в этом поле, хотя в отличие от ионных и внутриионных красителей все ее хромофорные атомы имеют практически нулевые  $\pi$ -заряды. Об этом свидетельствуют результаты квантово-химических расчетов для молекулы ANT (табл.2.8.1).

Следует отметить, что в полуэмпирических методах расчета типа АМ1 учитываются все валентные электроны атомов, включая и атомы водорода. Связь С-Н слабо поляризована. Поэтому на углеродных атомах хромофора в методе АМ1  $\pi$ -заряды несколько отличаются от нуля как в одну, так и в другую сторону.

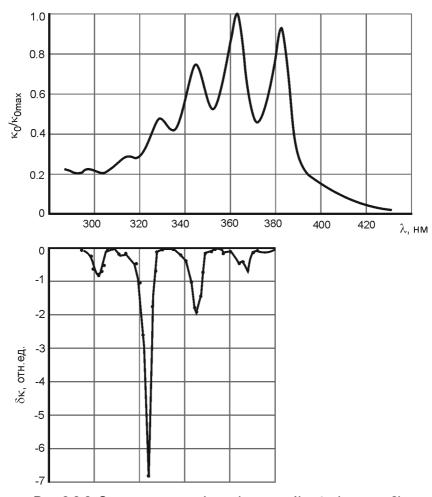


Рис.2.8.2. Зависимости  $\kappa_{\rm o}/\kappa_{\rm omax}$  (кривая 1) и  $\delta\kappa$  (кривая 2) от  $\lambda$  в пленке ПВЭ+5мас.%ANT.

На рис.2.8.1 представлена структурная формула ANT с указанием порядковых номеров атомов. Внешнее электрическое поле моделировалось точечными зарядами противоположного знака +Q и -Q, расположенными на одинаковом расстоянии по обе стороны от центра симметрии ANT. Расстояние между зарядами +Q и -Q выбиралось равным 100 A, что обеспечивает однородность напряженности электрического поля не хуже 3%. Величина

Е задавалась изменением значений электрических зарядов +Q и –Q. Молекулу располагалась таким образом, что ее центр симметрии совпадал с центром системы координат. Это позволяло исключить в результатах расчета возможные искажения, связанные с нарушением геометрической симметрии молекулы.

Таблица 2.8.1. Результаты квантово-химического расчета методом АМ1  $\pi$ -электронной плотности и  $\pi$ -зарядов на атомах молекулы антрацена в электрическом поле разной напряженности.



Расчеты проводились для ориентации главной оси  $\hat{L}_{ANT}$  молекулы вдоль и перпендикулярно направлению силовых линий напряженности внешнего электрического поля  $\vec{E}$ . Изменения энергии электронного перехода, дипольного момента и электронной плотности у атомов ANT максимальны для случая параллельной ориентации  $\vec{L}_{ANT}$  и  $\vec{E}$  .Изменения этих величин меньше, когда  $\vec{L}_{ANT} \perp \vec{E}$  и оба вектора находятся в одной плос-

кости молекулы. Они отсутствуют в случае перпендикулярной ориентации  $\vec{L}_{ANT}$  и  $\vec{E}$  в разных плоскостях. При возрастании Е от 0 до 1·108 В/м для случая  $\vec{L}_{ANT} \ \Box \ \vec{E}$  длинна волны 0-0-перехода изменяется от 414.8 нм до 415.0 нм, дипольный момент увеличивается от 0.000 Д до 0.142 Д. Для случая, когда  $\vec{L}_{ANT} \ \Box \ \vec{E}$  и вектор внешнего электрического поля находится в плоскости молекулы, эти величины изменяются соответственно от 414.8 нм до 414.9 нм, и от 0.0000 Д до 0.083 Д.

В табл.2.8.1 представлены результаты расчетов  $\pi$ -электронной плотности и  $\pi$ -зарядов у атомов молекулы антрацена. Из этих результатов определялось положение центра тяжести электронной плотности. Для E=0 центр тяжести электронной плотности расположен строго в геометрическом центре молекулы ANT. Если  $\vec{E}$  не перпендикулярен плоскости молекулы, то с ростом напряженности электрического поля центр тяжести распределения электронной плотности смещается относительно геометрического центра молекулы. Величина  $\Delta r$  линейно зависит

от E и для E=1·10 $^{8}$  В/м при  $\vec{L}_{ANT} \, \Box \, \vec{\mathrm{E}}$  составляет ~0.1 А.

Следовательно, при транспорте электронов даже через неполярные молекулы внешнее электрическое поле как бы "наводит порядок" в распределении молекул по энергетическим состояниям. Поэтому в больших электрических полях транспорт носителей заряда можно рассматривать как одномерный, что проявляется в характере зависимостей (2.1.1) и (2.1.2). Следует отметить, что учет изменений распределения электронной плотности под воздействием внешнего электрического поля может быть полезным в дальнейшем совершенствовании теоретических представлений о механизме электронного транспорта. Дело в том, что однонаправленное смещение электронной плотности в реальной органической молекуле должно сопровождаться увеличением положительных зарядов возле тех атомов, с которых происходит отток электронной плотности, и отрицательных — в окрестности тех, к которым эта плотность смещается. Такие

индуцированные полем положительные и отрицательные заря-ды взаимодействуют с неравновесными носителями и в соответствии с влиянием на транспорт могут рассматриваться так же, как кулоновские центры.

#### 3. РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПАР.

После образования ЭДП носители заряда, входящие в ее состав, могут либо рекомбинировать в том же центре фотогенерации/рекомбинации, либо разойтись один от другого на расстояние больше радиуса Онзагера, при котором электроста-тическая энергия взаимодействия между ними меньше  $k_{\rm B}$ Т. Разделению носителей заряда в ЭДП способствуют прежде всего температура и внешнее электрическое поле. В нем в результате диссоциации ЭДП появляется ток фотопроводи-мости. При движении в объеме АМП носители заряда могут захватываться на энергетических ловушках и освобождаться из них, а также рекомбинировать с противоположно заряженными носителями, которые могут иметь другое спиновое состояние. Все эти процессы можно рассматривать как релаксацию ЭДП.

#### 3.1. Спиновая конверсия в электронно-дырочных парах.

В АМП подвижность носителей чрезвычайно мала. При фотогенерации носителей важными являются процессы спиновой конверсии образующихся ЭДП (см. рис.2.6.5), поскольку константы скорости диссоциации k и рекомбинации k носителей заряда меньше скорости синглет-триплетных переходов (S-Tпереходов)  $k_{st}$  в ЭДП [177]. Центры фотогенерации носителей заряда на основе органических соединений содержат магнитные частицы - протоны, ядра атомов с большим магнитным моментом, ионы металлов. Суммарный магнитный момент этих центров в невозбужденном основном состоянии и/или состоянии, ионизированном в результате фотогенерации, зависит от их химической и электронной структуры (см. главу 1). Поскольку носителям заряда в АМП соответствуют ион-радикалы молекул с полуцелым спиновым числом, образующие зоны транспорта дырок и/или электронов (см. раздел 2.1), то в реакциях рекомбинации ион-радикалов участвуют и магнитные частицы из их ближнего окружения. Поэтому именно выбор центров фотогенерации определяет скорость спиновой конверсии в ЭДП и, следовательно, соотношение вероятностей рекомбинации или разделения носителей зарядов в этих ЭДП.

Обычно для исследования спинового состояния ЭДП используются методики, в которых проводится анализ эффекта изменения рекомбинационной люминесценции [178] или фототока [179] при наложении внешнего магнитного поля. Если изменение мультиплетности ЭДП происходит из-за сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов с магнитными ядрами молекул (по СТВ-механизму) [133], то при включении постоянного магнит-ного поля величина  $\mathbf{k}_{\mathrm{s}_{\mathrm{T}}}$  уменьшается и происходит либо увеличе-ние интенсивности рекомбинационной люминесценции и уменьшение фототока, либо уменьшение интенсивности рекомбинационной люминесценции и увеличение фототока в зависимости от того, было ли начальное состояние ЭДП соответственно синг-летным или триплетным. Известно также [180], что скорость S-T-переходов может изменяться и при взаимодействии ЭДП с парамагнитными частицами или с локальными высокоспиновыми состояниями, например, с триплетными экситонами. В этом случае изменение  $k_{\rm st}$  определяется взаимодействием зарядов в ЭДП не с внешним магнитным полем, а с локальными полями, создаваемыми этими частицами. При этом мультиплетность ЭДП в АМП можно исследовать не только по влиянию внешнего магнитного поля на интенсивность рекомбинационной люминесценции или фотопроводимость, но и по влиянию на эти характеристики присутствия указанных высокоспиновых состояний [181, 182]. Рассмотрим более подробно методику таких исследований.

В [181, 182] в качестве объекта исследований были выбраны пленки АМП на основе ПЭПК, содержащие (1-5)мол.% ТеНФ или СВПЗ1. Структурные формулы молекул приведены в Главе 1. Центрами фотогенерации в видимой и ближней ИК областях света в пленках ПЭПК+ТеНФ являются межмолекулярные КПЗ [121], а в пленках ПЭПК+СВПЗ1 – молекулы СВПЗ1 [119]. Выбор этих АМП обусловлен тем, что в пленках ПЭПК+ТеНФ начальное спиновое состояние ЭДП преимущественно является синглетным [1], а в пленках ПЭПК+СВПЗ1 – триплетным [100, 106]. Мультиплетность начального спинового состояния ЭДП была

установлена с использованием стандартной методики, исследующей влияние внешних магнитного и электрического полей на интенсивность фотолюминесценции и фотопроводимость пленок АМП. Экспериментальные исследования позволили проанализировать влияние триплетных экситонов на изменение как синглетных, так и триплетных ЭДП.

Влияние экситонов на первую стадию фотогенерации ЭДП в [181, 182] изучалось по зависимости эффективности G фотоге-нерации носителей заряда из центров фотогенерации от кон-центрации фотогенерированных экситонов в образцах сэндвич-структуры с контактами AI и SnO<sub>2</sub>. Для фотогенерации ЭДП образцы облучались со стороны электрода SnO<sub>2</sub> лазерным све-том с длиной волны  $\lambda_1$ =633 нм из области поглощения КПЗ ПЭПК:ТеНФ [24] и СВП31 [119]. Для фотогенерации экситонов образцы облучались со стороны полупрозрачного АІ-электрода светом с длиной волны λ<sub>2</sub>=365 нм, близкой к красной границе поглощения ПЭПК, где происходит эффективная фотогенерация триплетных экситонов [183]. Интенсивности света с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  изменялись в пределах  $I_1$ =0.5-70 Вт/м² и  $I_2$ =0.01-0.2 Вт/м² соответственно. В указанных экспериментальных условиях при облучении образцов светом с  $\lambda_{\star}$  обеспечивалась равномер-ная объемная фотогенерация ЭДП [119, 121], а при облучении светом с  $\lambda_2$  –триплетных экситонов [173, 174].

Для определения G в режиме фотосопротивления измерялась плотность квазистационарного фототока  $j_{PH}$ , протекающего через образец при его облучении светом. При этом так же, как и в работах [119, 121], считалось, что при равномерной объемной фотогенерации выполняется соотношение  $j_{PH}$ =qGL. Методика эксперимента пояснена на рис.3.1.1, где представлены эпюры  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $j_{PH}$ , показывающие порядок следования импульсов света и осцилограммы фототока. Вначале образец облучался светом с  $\lambda_1$ , регистрировался квазистационарный фототок  $j_1$ . Затем свет с  $\lambda_2$ , регистрировался квазистационарный фототок  $j_2$ . Далее выключался свет с  $\lambda_2$ , образец одновременно облучался светом с  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , регистрировался квазистационарный фототок  $\lambda_2$ . Для анализа результатов рассчитывалась величина разностного тока  $\lambda_2$  и определялись зависимости  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  и  $\lambda_4$  о  $\lambda_4$  и  $\lambda_5$  образец одновременно облучался светом с  $\lambda_5$  и определялись зависимости  $\lambda_5$ ,  $\lambda_5$  и  $\lambda_5$  образец одновременно облучался светом с  $\lambda_5$  и определялись зависимости  $\lambda_5$ ,  $\lambda_5$  и  $\lambda_5$  образец одновременно облучался светом с  $\lambda_5$  и определялись зависимости  $\lambda_5$  и  $\lambda_5$  образец одновременно облучался светом с  $\lambda_5$  и определялись зависимости  $\lambda_5$  у  $\lambda_5$  и  $\lambda_5$  образец одновременно облучался светом с  $\lambda_5$  и определялись зависимости  $\lambda_5$  у  $\lambda_5$  и  $\lambda_5$  от  $\lambda_5$  и  $\lambda_5$ 

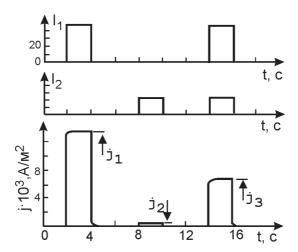


Рис.3.1.1. Импульсы света и фототока в образце  $AI-\Pi \ni \Pi K+5 mon.\%CB\Pi 31-SnO_2$ .  $E=7.5\cdot 10^7$  B/м.

В пленках ПЭПК+(1-5)мол.%СВПЗ1 и ПЭПК+(1-5)мол.%ТеНФ, выдержанных длительное время в темноте, амплитуда сигнала ЭПР находится на уровне шумов экспериментальной установки. Во время облучения пленок ПЭПК+(1-5)мол.%СВПЗ1 светом с  $\lambda_1$  появляется сигнал ЭПР, подобный сигналу на рис.2.3.1., с шириной между точками максимального наклона спектра поглощения  $\Delta H$ =9.1 $\pm$ 0.2 Э и с g-фактором g=2.0024 $\pm$ 0.0002. Амплитуда фотосигнала ЭПР прямо пропорциональна  $I_1$ , но время его нарастания до квазистационарного значения не зависит от интенсивности света. В пленках ПЭПК+(1-5) мол.%ТеНФ, облученных светом с  $\lambda_1$ , фотосигналов ЭПР не обнаружено.

В образцах сэндвич-структуры AI-ПЭПК+(1-5)мол.%ТеНФ- $SnO_2$  зависимость  $\Delta j_1/j_1(0)$  от t нарастает в области отрицательных значений  $\Delta j_1$ , достигает максимального отрицательного значения  $\Delta j_1$ , а затем во время наблюдения изменяется в обратную сторону и через секунду принимает стационарное значение. Нарастание зависимости  $\Delta j_1/j_1(0)$  от t в области отрицательных значений происходит за время t<3·10-2 с, установление стационарного значения — приблизительно за одну секунду. Величина отрицательного эффекта  $\Delta j_1/j_1(0)$  не зависит от ориентации об-

разца относительно направления силовых линий магнитного поля, интенсивности света, толщины полимерной пленки, но увеличивается с ростом H от 0 до 600 Э и далее не изменяется для H>600 Э.

Указанные особенности отрицательного и положительного эффектов влияния магнитного поля на фотопроводимость АМП с КПЗ исследованы и описаны в работе [128]. В образцах сэндвич-структуры AI-ПЭПК+1-5мол.%СВПЗ1-SnO $_2$  зависимость  $\Delta j_1/j_1(0)$  от t достигает стационарного значения за время  $t<3\cdot10^{-2}$  с, имеет положительный знак, не зависит от ориентации образца в магнитном поле и интенсивности возбуждающего света, а также насыщается в магнитных полях H<1 кЭ. Графики зависимости  $\Delta j_1/j_1(0)$  от E в образцах AI-ПЭПК+5мол.%ТеНФ-SnO $_2$  и AI-ПЭПК+5мол.%СВПЗ1-SnO $_2$  представлены на рис.З.1.2. Видно, что с ростом Е абсолютные значения  $\Delta j_1/j_1(0)$  уменьша-ются для обоих типов образцов.

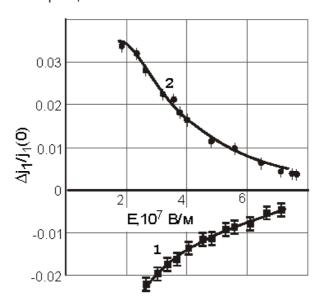


Рис.3.1.2. Зависимости  $\Delta j_{_{1}}/j_{_{1}}(0)$  от E в образцах AI-ПЭПК+5мол.%ТеНФ-SnO $_{_{2}}$  (кривая 1) и AI-ПЭПК+5мол.%СВП31-SnO $_{_{2}}$  (кривая 2) для H= 1 кЭ.

В образцах сэндвич-структуры AI-ПЭПК+(1-5)мол.%СВП31- $SnO_2$  при положительном потенциале электрического напряжения на AI-электроде и выполнении условия блокирующих контактов [185] фототок  $j_3$  меньше суммы фототоков  $j_1+j_2$  и  $\delta j_{PH}<0$ . В образцах AI-ПЭПК+(1-5)мол.%ТеНФ- $SnO_2$  величина  $\delta j_{PH}$  имеет положительный знак. При изменении полярности электрического напряжения, приложенного к электрическим контактам образцов сэндвич-структуры, изменения значений фототоков не превышают 20%.

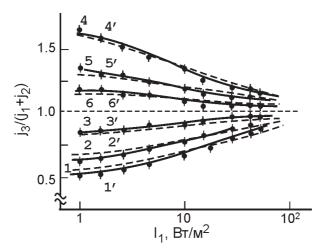


Рис.3.1.3. Экспериментальные (точки и сплошные линии) и теоретические (штриховые линии) зависимости  $\mathbf{j}_3/(\mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2)$  от  $\mathbf{lgl}_1$  в образцах Al-ПЭПК+5мол.%СВП31-SnO $_2$  (кривые 1-3) и Al-ПЭПК+5мол.%ТеНФ-SnO $_2$  (кривые 4-6) для E=4.5·10<sup>7</sup> В/м (1,4), 6.0·10<sup>7</sup> В/м (2,5), 8.5·10<sup>7</sup> В/м (3,6) и  $\mathbf{l}_2$ =0.1 Вт/м².

Во всех исследуемых образцах зависимости  $j_1$ ,  $j_2$  и  $j_3$  от Е линейны в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ . По величине тангенса угла наклона графиков этих зависимостей было рассчитано значение постоянной Пула-Френкеля  $\beta$ =(4.1±0.3)·10<sup>5</sup> эВ·(В/м)<sup>1/2</sup>, которое близко к теоретическому. При этом зависимости  $j_1$  и  $j_2$  от  $l_1$  и  $l_2$  линейны, а зависимости  $j_3$  и  $\delta j_{PH}$  от  $l_1$  и  $l_2$  нелинейны. На рис.3.1.3 представлены графики зависимостей  $j_3/(j_1+j_2)$  от  $lgl_1$ . В образцах с пленками ПЭПК+ СВП31 значения  $j_3$  меньше суммы  $j_1+j_2$ , но зависимости  $\delta j_{PH}$  от  $l_1$  суперлинейны. С ростом  $l_1$  величина  $j_3$  призависимости  $\delta j_{PH}$  от  $l_1$  суперлинейны. С ростом  $l_2$  величина  $l_3$  при-

ближается к величине суммы  $j_1+j_2$  (кривые 1-3 на рис.3.1.3). В образцах с пленками ПЭПК+ТеНФ значения  $j_3$  больше суммы  $j_1+j_2$ , но зависимости  $\delta j_{\rm PH}$  от  $l_1$  сублинейны. С ростом  $l_1$  величина  $j_3$  также приближается к величине суммы  $j_1+j_2$  (кривые 4-6 на рис.3.1.3). С увеличением Е нелинейности люкс-амперных зависимостей нивелируются, а значения  $j_3$  приближаются к  $j_1+j_2$ . Это видно из рис.3.1.4, где представлены графики зависимостей  $j_3/(j_1+j_2)$  от Е.

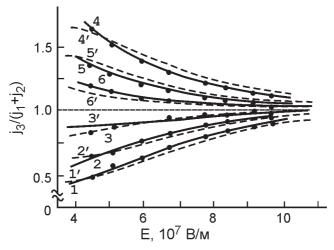


Рис.3.1.4. Экспериментальные (точки и сплошные линии) и теоретические (штриховые линии) зависимости  $j_3/(j_1+j_2)$  от Е в образцах AI-ПЭПК+5мол.%СВП31-SnO<sub>2</sub> (кривые 1-3) и AI-ПЭПК+5мол.%ТеНФ-SnO<sub>2</sub> (кривые 4-6) для  $I_1$ =1 Вт/м² (кривые 1, 4), 9 Вт/м² (кривые 2, 5), 48 Вт/м² (кривые 3, 6) и  $I_2$ =0.1 Вт/м².

Наблюдаемые эффекты нетождественности фототоков  $j_3$  и  $j_1+j_2$  нельзя объяснить в рамках модели фотоусиленных токов [186], согласно которой фототок  $j_3$  должен быть больше суммы  $j_1+j_2$  и эта разница фототоков должна усиливаться с ростом Е. В пленках ПЭПК+СВП31 фототок  $j_3$  меньше суммы  $j_1+j_2$ , а влияние электрического поля на  $\delta j_{PH}$  уменьшается с ростом Е как в пленках ПЭПК+СВП31, так и в пленках ПЭПК+ТеНФ. Такая зависимость  $\delta j_{PH}$  от Е указывает и на невозможность привлечения модели передачи энергии экситонов локализованным носителям

с последующим их освобождением из ловушек и участием в фотопроводимости [2, 3], т.к. для этой модели  $\delta j_{PH}$  и  $d\delta j_{PH}/dE$  должны иметь положительный знак.

Нельзя объяснить полученные результаты и фотогенерацией носителей заряда из возбужденных состояний эксиплексов [187], если предположить, что эксиплексы появляются в результате облучения АМП светом с  $\lambda_2$ . Эксиплексы образуются при формировании специфической связи между возбужденной и невозбужденной молекулами. Двухквантовая фотогенерация носителей заряда наблюдается в пленках ПЭПК с красителем R6G [95] (см. раздел 2.3), где после поглощения первого кванта света молекулой красителя образуется эксиплекс, а второй квант света поглощается уже эксиплексом, после чего появляется ЭДП. Для такого процесса зависимость  $\delta j_{\rm PH}$  от  $I_1$  должна быть суперлинейной, но для пленок ПЭПК+СВПЗ1 эта зависимость сублинейна.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить модель изменения мультиплетности и концентрации ЭДП в результате взаимодействия зарядов ЭДП с триплетными экситонами. При облучении пленок АМП светом с λ, происходит фотогенерация триплетных экситонов, которые имеют большие времена жизни и длину диффузии [188-190]. Поэтому они эффективно взаимодействуют с ЭДП, результатом чего является увеличение скорости S-T-переходов и уменьшение времени жизни самих экситонов. В пленках ПЭПК+ТеНФ начальное синглетное состояние ЭДП изменяется на триплетное. Это приводит к увеличению концентрации триплетных ЭДП n<sub>3</sub> и, следователь-но, к увеличению G и  $j_{_{\mathrm{PH}}}$ ;  $\delta j_{_{\mathrm{PH}}}$  имеет положительный знак. В пленках ПЭПК+СВП31 начальное триплетное состояние ЭДП изменяется на синглетное, что обеспечивает увеличение кон-центрации синглетных ЭДП  $n_1$  и уменьшение G;  $\delta j_{\text{pu}}$  имеет отри-цательный знак.

Вероятность взаимодействия триплетных экситонов с ЭДП тем больше, чем больше концентрации экситонов Q и ЭДП. Однако возрастание концентрации ЭДП в результате увеличения  $I_1$  при постоянной эффективности фотогенерации экситонов при-водит к уменьшению Q и росту доли концентрации ЭДП, не испы-

тавших взаимодействия с экситонами. Вероятность взаимодействия ЭДП с экситонами зависит и от времени жизни ЭДП. Поскольку время жизни ЭДП до диссоциации на свободные носители тока экспоненциально уменьшается с ростом  $E^{1/2}$ , то с увеличением Е уменьшается вероятность взаимодействия ЭДП с экситонами и величина  $j_3$  приближается к сумме  $j_1 + j_2$ , а величина  $\delta j_{\rm ph}$  уменьшается.

Предложенная модель подтверждается результатами численного расчета зависимостей  $\mathbf{j_3/j_1}$  от  $\mathbf{lgl_1}$  и от E, представленных штриховыми линиями на рис.3.1.3 и рис.3.1.4 соответственно. Кривые 1'-6' на рис.3.1.4 получены в результате решения следующих кинетических уравнений для процессов изменения концентраций  $\mathbf{n_4}$ ,  $\mathbf{n_3}$  и Q:

$$dn_1/dt = P(1-f) - (k_n + k_{-1} + 3k_{ST} + u_1Q)n_1 + k_{ST}n_3 + u_3Qn_3$$
, (3.1.1)

$$dn_3/dt = Pf - (k_n + k_{ST} + u_3Q)n_3 + 3k_{ST}n_1 + u_1Qn_1$$
, (3.1.2)

$$dQ/dt=F-(k_e+u'_1n_1+u'_3n_3)Q. (3.1.3)$$

где Р — эффективность фотогенерации ЭДП; f — вероятность фотогенерации триплетных ЭДП [100]; F — эффективность фотогенерации триплетных экситонов;  $u_1$ ,  $u_3$  — константы скорости S-T-переходов для синглетных и триплетных ЭДП соответственно при взаимодействии с триплетными экситонами;  $u_1$ ,  $u_3$  — константы скорости релаксации триплетных экситонов при взаимодействии соответственно с синглетными и триплетными ЭДП;  $k_{\rm e}$  — константа скорости естественной релаксации триплетных экситонов.

Условия эксперимента выбирались таким образом, чтобы во всех исследуемых образцах фототок  $j_2$  был гораздо меньше  $j_1$  и поэтому можно было считать, что  $j_3/(j_1+j_2)\sim j_3/j_1$ . При выполнении численного моделирования полагалось, что  $j_1\sim G_1\sim k_1(n_1+n_3)$  при Q=F=0 и  $j_3\sim G_3\sim k_1(n_1+n_3)$  при F=const для условия  $dn_1/dt=dn_3/dt=dQ/dt=0$ . Для упрощения расчетов также предполагалось, что нет экситонной фотогенерации носителей тока, а для констант скоростей S-T-конверсии выполняется соотношение  $u_3=u_3'=3u_1'=3u_1$ ; где константа u- параметр моделирования. Значения  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  выбирались близкими к экспериментально установ-

ленным [1] и составляли  $k_{_{\Pi}}$ =0.7 exp( $\beta$ E<sup>1/2</sup>/ $k_{_{B}}$ T) c<sup>-1</sup>,  $k_{_{-1}}$ =1.2·10<sup>6</sup> c<sup>-1</sup>,  $k_{_{ST}}$ =5·10<sup>8</sup> c<sup>-1</sup>. Значение  $k_{_{e}}$ =10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> c<sup>-1</sup> считалось близким к обратной величине постоянной времени замедленной флуорес-ценции пленок ПЭПК без специально введенных добавок. Кривые 1'-3' на рис.3.1.3 и рис.3.1.4 получены для f=1, а кривые 4'-6' - для f=0.

Предложенная методика определения спинового состояния ЭДП оказалась достаточно эффективной для пленок АМП с органическими красителями различной структуры. В частности, с ее помощью можно установить эффективность использования тех или иных типов молекул центров фотогенерации с точки зрения их влияния на спиновую конверсию в ЭДП. Пример такого исследования рассмотрен в следующем разделе.

### 3.2. Управление спиновой конверсией.

Возможность управления спиновой конверсией ЭДП физикохимическими методами удобно рассматривать на примере органических красителей с различными противоионами.

Традиционно считалось, что фотопроводимость АМП с ионными красителями, выполняющими роль центров фотогенерации, определяется только природой ионов, которые содержат окрашенные хромофоры. Было также известно, что в полимерных матрицах солеобразные красители существуют в виде как сольваторазделенных, так и контактных ионных пар [5]. При образовании контактных пар противоион способен оказывать существенное влияние на спектрально-люминесцентные характеристики, внутреннюю и интеркомбинационную конверсию. Поэтому вполне логично предположить, что природа противоиона может играть важную роль в процессах фотогенерации и релаксации ЭДП. В работах [125, 191] эта проблема решена на примере введенного в ПЭПК катионного красителя 1.11 с различными анионами.

Обычно при исследовании процессов фотогенерации в большинстве случаев удается проследить не начальную стадию образования ЭДП, а релаксацию фотогенерированных зарядов, т.к. доступные физические методы исследований основаны на

регистрации изменений физических характеристик исследуемых объектов под действием внешних электрических, магнитных, световых и тепловых полей. Такие поля слабо воздействуют на внутримолекулярные процессы релаксации возбужденных состояний красителей, предшествующие образованию носителей зарядов и определяющие эти процессы. Например, достаточно сложно исследовать фотогенерацию зарядов в зависимости от внутримолекулярной конверсии по влиянию магнитного поля [133] из-за малых значений энергии Зеемана, а доступные внешние магнитные поля воздействуют на конверсию носителей зарядов уже разделённых в пространстве на достаточно большое расстояние. Поэтому процессы внутримолекулярной конверсии могут быть исследованы не непосредственно, а по изменению вероятности разделения или рекомбинации зарядов во внешних электрических и магнитных полях или при их взаимо-действии со специально введенными спиновыми катализа-торами [192, 193].

К наиболее чувствительным методам относится фотолюминесценция, т.к. она непосредственно определяется внутримолекулярной конверсией. По изменению интенсивности и спектра фотолюминесценции можно судить о внутри- и межмолекулярных электронных переходах. Так, уменьшение интенсивности фотолюминесценции І<sub>Р</sub> пленок АМП во внешнем электрическом поле связано с увеличением скорости образования ЭДП из возбужденных состояний молекул центров фотогенерации и диссоциацией ЭДП на носители зарядов [194].

Таким образом, для изучения внутримолекулярной конверсии возбужденных центров фотогенерации и спиновой конверсии ЭДП, определяющих эффективность фотогенерации зарядов, кроме хорошо опробованных методик исследования фототоков и фотолюминесценции во внешних магнитных полях, достаточно информативными и взаимодополняющими являются исследования влияния спиновых катализаторов (включая экситонные состояния) на фотопроводимость и фотолюминесценцию, а также исследования влияния внешнего электрического поля на фотолюминесценцию. Применение этих экспериментальных методик позволяет исследовать особенности спиновой конверсии ЭДП

и вырабатывать рекомендации для управления ее скоростью физико-химическими методами.

Рассмотрим особенности управления скоростью спиновой конверсии ЭДП путем выбора неокрашенного противоиона ионного красителя, используемого в качестве центра фотогенерации. В работах [127, 191] определялось влияние типа  $An^-$  на спектры фотоабсорбции и фотолюминесценции пленок ПЭПК+ (0.5-5)мол.%(1.11), на величину фототока в образцах сэндвичструктуры при их облучении светом из области поглощения красителя, на изменение  $I_{PL}$  во внешних магнитных и электрических полях, на соотношение концентраций синглетных  $n_1$  и триплетных  $n_3$  ЭДП.

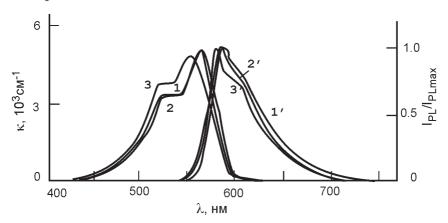


Рис.3.2.1. Спектры оптического поглощения (1-3) и фотолюминесценции (1'-3') пленок ПЭПК+1мол.%(1.11) с анионом ВБ<sub>4</sub> (1,1'), СІ- (2,2'), І- (3,3').

Электронные спектры поглощения пленок ПЭПК+(1.11) в диа-пазоне длин волн света  $\lambda$ >400 нм имеют узкую интенсивную полосу с колебательной структурой на коротковолновом краю спектра (рис.3.2.1), характерную для полиметиновых красителей [5]. С ростом концентрации красителя поглощение в области колебательного максимума увеличивается сильнее, чем в области основного, а в спектрах фотолюминесценции наблюдается батохромный сдвиг спектра и уменьшение интенсивности. Замена  $BF_{\lambda}$ , выступающего в качестве An, на Cl и l приводит к

гипсохромному сдвигу электронных спектров.

Во всех образцах сэндвич-структуры наблюдалась фотопроводимость при их облучении светом с  $\lambda_{1}$ . Графики зависимости  $j_{1}$  от Е линейны в координатах  $lgj_{1}$  от  $E^{1/2}$  (рис.3.2.2), причем тангенс угла наклона этих графиков одинаков. В образцах с равными L при одинаковой интенсивности поглощаемого света с  $\lambda_{1}$  величина  $j_{1}$  увеличивается в несколько раз при переходе от образцов с анионом  $BF_{4}^{-1}$  к образцам с  $Cl^{-1}$  и  $l^{-1}$  (рис.3.2.2).

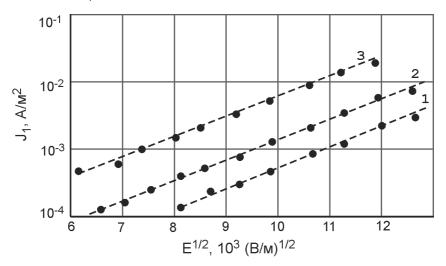


Рис.3.2.2. Зависимость Igj от  $E^{1/2}$  в образцах AI-ПЭПК+1мол.%(1.11)-SnO $_2$  с анионом BF $_4$  (1), CI $^-$  (2), I (3). L=1 мкм, $\lambda_4$ =546 нм, I $_4$ =12 BT/м $^2$ .

Заметное влияние магнитного поля на  $I_{PL}$  обнаружено только для  $\lambda_1$ =633 нм, а для других значений  $\lambda_1$  изменение  $I_{PL}$  в магнитном поле незаметно на фоне шумов ФЭУ. С ростом H до 1 кЭ интенсивность фотолюминесценции пленок ПЭПК+(1.11) увеличивается, а для 1<H<6 кЭ величина  $I_{PL}$  изменяется незначительно. Величина  $\Delta I_{PL}$  уменьшается при переходе от  $BF_4^-$  к  $CI^-$  и  $I^-$ . Для H>1 кЭ она составляет соответственно -(0.02±0.002), -(0.011±0.002) и -(0.006±0.002). Такие особенности влияние H на  $I_{PL}$  указывают на то [133, 177], что при облучении пленок светом с  $\lambda_1$  некоторая часть  $I_{PL}$  определяется геминальной рекомби-

нацией зарядов синглетных ЭДП. Для  $\lambda_1$ =633 нм концентрация синглетных ЭДП уменьшается при замене В $F_a$  на СI и I-.

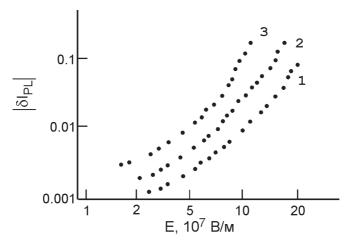


Рис.3.2.3. Зависимости  $\delta I_{PL}$  от Е для пленок ПЭПК+1мол.%(1.11) с анионом В $F_4^-$ (1), С $I^-$ (2),  $I^-$ (3).  $\lambda_4$ =546 нм.

На рис.3.2.3 и рис.3.2.4 представлены графики зависимостей  $\delta I_{PL}$  от E и  $\lambda_1$ , которые наглядно иллюстрируют тушение электрическим полем фотолюминесценции исследуемых пленок. Величина  $\delta I_{PL}$  увеличиваясь с ростом E, почти не зависит от длины волны света люминесценции и увеличивается с уменьшением  $\lambda_1$ . При замене BF $_4$  на Cl и l наблюдается уменьшение относительного квантового выхода фотолюминесценции, но одновременно увеличивается  $\delta I_{PL}$ .

В малополярных средах, к числу которых относится ПЭПК, полиметиновые красители находятся в виде ионных пар и их ассоциатов [5]. Зависимость спектрально-люминесцентных характеристик выбранных красителей в ПЭПК от природы аниона свидетельствует о том, что названные пары являются преимущественно контактными. В таких парах даже неокрашенный противоион способен влиять на дезактивацию их возбужденных электронных состояний [50, 61]. Например, эффект внешнего «тяжелого» атома, увеличивающий спин-орбитальное взаимодействие в ряду галогенов от F к I, наблюдался в ионных парах красителя 1.11 в малополярном бензоле [50]. Следова-

тельно, можно ожидать его усиления и при замене у красителя аниона  $\mathrm{BF_4}^-$  на  $\mathrm{Cl^-}$  и  $\mathrm{l^-}$ . Это, в свою очередь, должно привести к увеличению скорости синглет-триплетной конверсии зарядовых пар и к увеличению концентрации долгоживущих триплетных ЭДП.

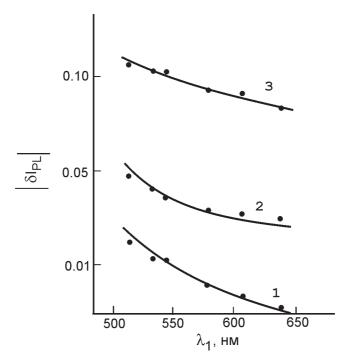


Рис.3.2.4. Зависимость  $\delta I_{PL}$  от  $\lambda_1$  для пленок ПЭПК+1мол.%(1.11) с анионом В $F_4^-$ (1), СI-(2), I-(3). E=1.2·10° В/м.

Поскольку в исследуемых пленках АМП при замене аниона  $BF_4^-$  на  $CI^-$  и  $I^-$  увеличивается скорость внутримолекулярной интерконверсии центров фотогенерации [56] и при этом возрастает концентрация диссоциирующих ЭДП из-за возрастания скорости S-T-конверсии в ЭДП, то можно предположить, что эти же процессы обуславливают и усиление тушащего действия внешнего электрического поля на фотолюминесценцию. Об этом свидетельствуют результаты измерений зависимостей ј от E,  $\Delta I_{PL}$  от E и E0 дин. 3.2.3, 3.2.3, 3.2.4). Полученные результаты согласуются с данными проведенных ранее исследо-

ваний влияния магнитного поля на фотопроводимость пленок АМП [1, 100, 128]. Было показано, что с увеличением энергии квантов света увеличивается вероятность фотогенерации триплетных ЭДП. Очевидно по этой же причине не обнаружено влияния магнитного поля на  $I_{\rm pl}$  для  $\lambda_{\rm l}$ <633 нм.

Как правило, в молекулах органических красителей излучательными являются разрешенные переходы между состояниями  $S_1$  и  $S_0$ , а переходы между  $T_1$  и  $S_0$  - безызлучательные. В общем случае при рассмотрении электронных переходов в молекулах красителей и зарядовых парах можно пользоваться схемой, представленной на рис.2.6.5. Этой схеме соответствует система уравнений (2.6.1)-(2.6.4). Из теории релаксации возбужденных состояний изолированных молекул следует, что мультиплетность нижнего возбужденного состояния не зависит от энергии возбуждения. Однако при наличии дополнительных каналов деградации энергии (например, при образовании ЭДП со скоростями к, и  $k_3$ ) возможно изменение соотношения между  $N_4$  и  $N_3$ , причем это соотношение зависит как от энергии возбуждения, так и от k, и к<sub>з</sub>. Кроме того, из схемы процесса релаксации возбужденных состояний центра фотогенерации следует, что с ростом к, повышается концентрация триплетных ЭДП, носители заряда в которых при увеличении Е с большей вероятностью диссоциируют. Следовательно, увеличивается и относительный квантовый выход фотогенерации носителей зарядов. Поэтому с ростом к, не только уменьшаются  $N_{_{1}}$  и  $I_{_{\mathrm{Pl}}}$ , но и увеличивается тушащее действие внешнего электрического поля Е на І<sub>рі</sub> (2.6.3).

Представленная на рис. 2.6.5 схема и система уравнений (2.6.1)-(2.6.4) отражают особенность процесса фотогенерации носителей заряда в АМП с красителями, состоящую в его двухстадийности. Соответствующая модель [1] была разработана для практически применяемых АМП на основе ПВК и ПЭПК. На первой стадии фотогенерации после поглощения молекулой красителя кванта света с энергией hv образуется ЭДП, в которой дырка локализована на карбазольном хромофоре Сz ПЭПК, а электрон - на молекуле красителя. Если краситель состоит из органического катиона Dye<sup>+</sup> и неокрашенного аниона An<sup>-</sup>, то процесс фотогенерации ЭДП из возбужденного состояния краси-

теля  $^{1,3}$ (Dye<sup>+</sup>An<sup>-</sup>) после поглощения кванта света  $h_V$  в основном невозбужденном состоянием ионной пары красителя  $^{1}$ (Dye<sup>+</sup>An<sup>-</sup>) $_0$  можно представить следующим образом:

$$Cz+^{1}(Dye^{+}An^{-})_{c} \xrightarrow{h\nu} Cz+^{1,3}(Dye^{+}An^{-})_{1} \rightarrow$$

$$Dye\cdot+^{1,3}(Cz\cdot^{+}...An^{-}),$$
(3.2.1)

В (3.2.1) учтено, что ЭДП  $^{1,3}$ (С $z^{,+}$ ...А $n^{-}$ ) может находиться как в синглетном, так и в одном из трех триплетных спиновых состояний  $T_0$ ,  $T_{,-}$ ,  $T_{,-}$  [133].

На второй стадии фотогенерации заряды в ЭДП либо рекомбинируют в результате возвращения дырки в центр фотогенерации, либо разделяются посредством прыжков дырки р $^{+}$  по Сz. Обычно k $_{1}$ >>k $_{3}$ . С ростом напряженности внешнего электрического поля E и температуры T скорость k $_{\eta}$  диссоциации ЭДП увеличивается. Рекомбинация и диссоциация ЭДП являются конкурирующими процессами. Преобладание одного из них над другим зависит как от k $_{1}$ , k $_{3}$ , k $_{\eta}$ , так и от скорости k $_{ST}$  S-Т-конверсии ЭДП, поскольку зачастую выполняется неравенство k $_{ST}$ >k $_{1}$ , k $_{3}$ , Например, для пленок АМП на основе ПЭПК, где центрами фотогенерации являются межмолекулярные КПЗ или молекулы СВПЗ, k $_{ST}$ =10 $^{9}$ -10 $^{8}$  с $^{-1}$ , k $_{1}$ =10 $^{8}$ -10 $^{7}$  с $^{-1}$ , k $_{\eta}$ =10 $^{7}$ -10 $^{5}$  с $^{-1}$ , k $_{3}$ <10 $^{3}$  с $^{-1}$  [1].

Из (3.2.1) следует, что во внешнем электрическом поле подвижная дырка удаляется от электрического заряда, локализованного на  $An^-$ . В нулевом магнитном поле магнитные взаимодействия [133] и немагнитные спин-обменные взаимодействия [195] электрона и дырки с радикалом Dye индуцируют S-Тконверсию ЭДП. Поэтому ее скорость должна зависеть от природы  $An^-$ . В случае фотогенерации ЭДП из синглетного возбужденного состояния красителя  $^1$ (Dye $^+$ An $^-$ ), увеличение  $k_{ST}$  при соответствующей замене  $An^-$  должно стимулировать увеличение концентрации триплетных ЭДП и увеличение концентрации свободных носителей заряда.

Предположение об усилении тушащего действия электрического поля на  $I_{PL}$  при возрастании скорости S-T-конверсии подтверждается экспериментально при сравнении пленок АМП

на основе ПЭПК+(1.11) для выбранного ряда An<sup>-</sup>. Кроме того, дополнительным обоснованием этого предположения можно считать результаты исследований влияния спиновых катализаторов на скорость S-T-конверсии ЭДП [192, 193].

Если в АМП одновременно происходит фотогенерация ЭДП и триплетных экситонов (см. Раздел 3.1), то изменение концентраций ЭДП и экситонов Q можно описать системой уравнений (2.6.10)-(2.6.14). В предыдущей главе было показано, что скорость спиновой конверсии ЭДП увеличивается при взаимодействии носителей заряда в ЭДП с молекулярными экситонами ПЭПК. Для фотогенерации ЭДП образцы сэндвич-структуры облучались светом с длиной волны  $\lambda_{\scriptscriptstyle \perp}$  из области поглощения центров фотогенерации, а для фотогенерации экситонов - светом с длиной волны  $\lambda_2$ , которая не попадает в область поглощения красителей и находится вблизи красной границы поглощения ПЭПК, где происходит эффективная фотогенерация триплетных экситонов [183]. Полученные хорошие корреляции результатов численного моделирования [181] с экспериментом позволяют использовать предложенную методику для оценки соотношения начальных концентраций синглетных и триплетных ЭДП.

Для проверки сделанного предположения о влиянии An- на скорость S-T-конверсии ЭДП и на эффект тушения I<sub>D</sub> в электрическом поле в работах [127, 191] были проведены дополнительные экспериментальные исследования. Для фотогенерации ЭДП образцы сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+(0.5-5) мол.%(1.11) облучались светом с  $\lambda_{\scriptscriptstyle 1}$ , а для фотогенерации экситонов - светом с длиной волны  $\lambda_2 = 365 \pm 2$  нм. Интенсивность света с  $\lambda_2$  изменялась с помощью светофильтров в пределах  ${\rm I_2}{=}0.05{\text -}0.{\bar 2}$  Вт/м². При облучении образца светом с  $\lambda_{\scriptscriptstyle 1}$  или  $\lambda_{\scriptscriptstyle 2}$ регистрировались квазистационарные фототоки ј, или ј, соответственно. При облучении образца одновременно светом с  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  регистрировался квазистационарный фототок  $\mathbf{j}_3$ . Для анализа результатов рассчитывалась величина отношения фототоков  $\delta j_{PH} = j_3/(j_4 + j_2)$  и определялись зависимости  $\delta j_{PH}$  от E,  $\lambda_4$  $_{\rm u}$   $_{\rm I_1}$ . Соотношение между  $_{\rm I_1}$  и  $_{\rm I_2}$  в фотогенерированных ЭДП так же, как в работах [181, 182], оценивалось по степени отличия  $\delta j_{\rm ph}$  от единицы.

Из результатов измерений зависимости  $\delta j_{PH}$  от E и  $\lambda_1$  установлено, что  $\delta j_{PH}$ , уменьшается при возрастании E и при переходе от образцов с анионом  $BF_4^-$  к образцам с Cl- и l-, но увеличивается с ростом  $\lambda_1$ . Графики зависимостей  $\delta j_{PH}$  от  $\lambda_1$  представлены на рис.3.2.5. Следует отметить, что величина  $\delta j_{PH}$  уменьшается с понижением  $\lambda_1$  Следовательно, с уменьшением  $\lambda_1$  увеличивается доля триплетных ЭДП.

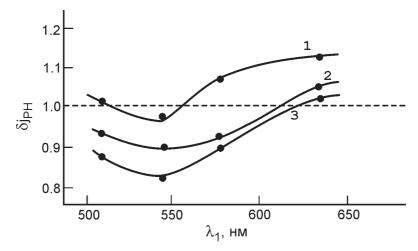


Рис.3.2.5. Зависимости  $\delta j_{PH}$  от  $\lambda_1$  в образцах AI-ПЭПК+1мол.%(1.11)-SnO $_2$  с анионом BF $_4^-$ (1), Cl $^-$ (2), l $^-$ (3). L=1 мкм, I $_2$ =0.1 BT/м $^2$ , E=1.2·10 $^8$  B/м.

На основании сравнительного анализа изменения концентраций фотогенерированных триплетных и синглетных ЭДП и величины  $\delta I_{PL}$  при замене An- BF<sub>4</sub>- на Cl- и l- можно сделать следующие обобщающие выводы:

- 1) в пленках АМП с ионными красителями неокрашенный противоион может существенно влиять на процессы фотогенерации зарядов посредством индуцирования S-T-конверсии и изменения ее скорости;
- 2) в случае увеличения эффективности фотогенерации три-плетных ЭДП происходит усиление тушения фотолюминесценции внешним электрическим полем; в эксперименте этот эффект может быть спровоцирован как заменой неокрашенного

противоиона, при которой усиливается S-T-конверсия, так и изменением энергии кванта света возбуждения.

# 3.3. Фотолюминесценция и рекомбинационная люминесценция.

В предыдущем разделе показано, что в результате возбуждения центров фотогенерации могут образовываться синглетные и триплетные ЭДП. Соответственно возбужденные синглетные и триплетные состояния молекул центров фотогенерации могут образовываться в результате их аннигиляции, которой соответствует геминальная рекомбинация противоположно заряженных носителей. В этом случае конечной стадией релаксации ЭДП является переход молекул центров фотогенерации/рекомбинации из возбужденного состояния в основное. Если возбужденное состояние этих молекул синглетное, то процесс релаксации является быстрым и может происходить с излучением света.

Следовательно, в АМП рекомбинационную люминесценцию можно рассматривать как один из каналов релаксации ЭДП. Однако выделить рекомбинационную люминесценцию на фоне фотолюминесценции центров поглощения света в АМП не так тривиально, как это можно сделать в неорганических кристаллических и аморфных полупроводниках, где фотолюминесценция обычно определяется межзонными электронными переходами при рекомбинации носителей заряда. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть основные закономерности рекомбинационной люминесценции АМП и сравнить ее с излучательной дезактивацией энергии центров поглощения, возбужденных светом, но не участвующих в фотогенерации ЭДП.

В работах [196, 197] в качестве сенсибилизаторов исследованы катионные 1.11-1.13, анионные 2.1, 3.1, катион-анионный 3.2 и нейтральный 2.2 полиметиновые красители и катионный ксантеновый краситель 2.9 (R6G). Полимерными матрицами служили ПЭПК, ОАГЭ и ПВК, обладающие собственной фотопроводимостью, а также поливинилбутираль, поливиниловый спирт, полистирол и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) [198], в которых собственная фотопроводимость отсутствует. Молеку-

лярные массы (а. е.) исследуемых полимеров следующие: ПЭПК - 900, ОАГЭ - 1100, ПВК $_1$  - (6-7) 10 $^3$ , ПВК $_2$  - (1-2) 10 $^4$ , ПВК $_3$  - 7 10 $^4$ , ПВК $_4$  - 3 10 $^5$ , ПС - 2.3 10 $^5$ , ПВБ - 7 10 $^4$  - 10 $^5$ , ПВС - более 10 $^5$ , ПЭ - 1.25 10 $^5$  .

Анионный цианин 3.1 имеет тот же хромофор, что и катионный краситель 1.11, несмотря на то, что суммарный заряд окрашенного иона первого -1, а последнего +1. Это связано с тем, что сульфогруппы, обеспечивающие суммарный отрицательный заряд, введены к атомам, не входящим в цепь сопряжения. Катион-анионный краситель 3.2 состоит из катиона и аниона полиметинов 1.12 и 2.1 соответственно. Нейтральный мероцианиновый краситель 2.2 является гибридом катионного 1.11 и анионного 2.1 полиметинов. Таким образом, изменения заряда иона и химического строения цианинов 1.11-1.13, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2 происходят в пределах одного структурного типа красителей, что дела-ет их идеальными объектами для исследования фотофизических особенностей окрашенных полимеров.

Пленки как на основе фотопроводящих полимеров, так и на основе полимеров, в которых фотопроводимость отсутствует, без добавок красителей не поглощают свет в видимой области

спектра. При введении в них 1мас.% исследуемых красителей в видимой области появляются интенсивные полосы поглощения. В фотолюминесценции окрашенных пленок наблюдается одна полоса. Контур кривой флуоресценции зеркально подобен контуру полосы поглощения. Значения длин волн максимумов поглощения  $\lambda^a_{\text{max}}$  и фотолюминесценции  $\lambda^L_{\text{max}}$  окрашенных пленок приведены в табл.3.3.1.

Таблица 3.3.1. Спектральные характеристики пленок ПЭПК и ПС с 1 мас.% красителя.

<del>- Dancocc</del>	ΟE	ΟE	TN.	THOUSE TO SE
	965	<del>575</del>	572	<del>  385  </del>
1 '-''				
1.12	667	<del>678</del>	<del>675</del>	<del>- 007 -  </del>
4 4 7	300	70.0	7.77	
1.10	100	102	1.00	110
<del></del>				
		000	0.00	
<del>- 7.1</del>		<del>- 71</del> 2	670	
1 33				
<del>71</del>	999		000	
	673	693	680	700
				000
<del>-29</del>	643	-057	602	656
			0.002	

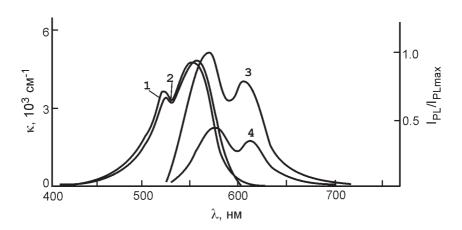


Рис.3.3.1.Спектры электронного поглощения (кривые 1,2) и фотолюминесценции (кривые 3,4) пленок

ПЭПК+1мас.%(1.11) (1,3) и ПС+1мас.%(1.11) (2,4).

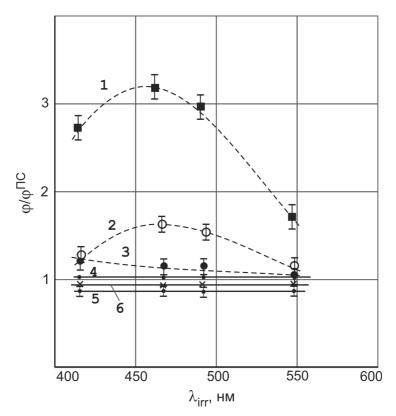


Рис.3.3.2 Зависимости относительного квантового выхода фотолюминесценции пленок ПЭПК (кривая 1), ПВК $_{_{1}}$  (2), ПВК $_{_{4}}$  (3), ПЭВП (4), ПВБ (5), ПВС (6), содержащих 1мас.% красителя1.11, от длины волны света возбуждения  $\lambda_{_{irr}}$  при регистрации люминесценции на  $\lambda$ =575 нм.

Замена полимерной матрицы ПЭПК на ПВК и ПС существенно не влияет на положение полос поглощения и фотолюминесценции (рис.3.3.1), что является следствием близких значений показателей преломления прэтих полимеров. В спектре поглощения красителя 3.2 наблюдаются две полосы, отвечающие поглощению окрашенных форм соответственно аниона 2.1 и катиона 1.12. Однако в его спектре фотолюминесценции имеет место только длинноволновое излучение как при возбуждении в коротковолновой, так и длинноволновой полосах поглощения.

Это свидетельствует о передаче энергии возбуждения от аниона к катиону.

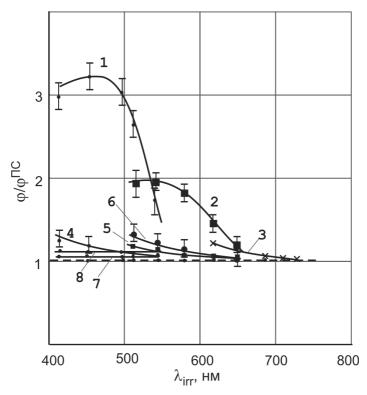


Рис.3.3.3. Зависимость относительного квантового выхода фотолюминесценции пленок ПЭПК (кривые 1-3, 6-8), ПВК $_1$  (4, 5), содержащих 1мас.% красителя 1.11 (1, 4), (2, 5), 1.13 (3), 3.1 (6), 2.1 (7), 2.2 (8) от длины волны света возбуждения  $\lambda_{\rm irr}$  при регистрации люминесценции на длине волны максимума поглощения красителя.

В фотопроводящих пленках с уменьшением  $\lambda_{irr}$  величина  $\phi$ ? возрастает, проходит через максимум, а затем уменьшается (рис.3.3.2, кривые 1-3). Наибольшая величина максимума достигается в пленках ПЭПК. Интенсивность люминесценции пропорциональна интенсивности возбуждающего света, но  $\phi$  с изменением интенсивности не изменяется. Эффект усиления люминесценции уменьшается при удлинении полиметиновой цепи в ряду

катионных красителей 1.11-1.13 и при замене ПЭПК на ОАГЭ и ПВК (рис.3.3.3).

На рис.3.3.4 и рис.3.3.5 представлены графики зависимостей  $\delta I_{PL}$  от  $\lambda_{irr}$  для образцов с полимерными пленками, обладающими фотопроводящими свойствами. Абсолютная величина  $\delta I_{PL}$  одинакова для всех длин волн света фотолюминесценции красителя в пленке. Это означает, что внешнее электрическое поле не оказывает существенного влияния на вид спектра фотолюминесценции, но тушит ее интенсивность.

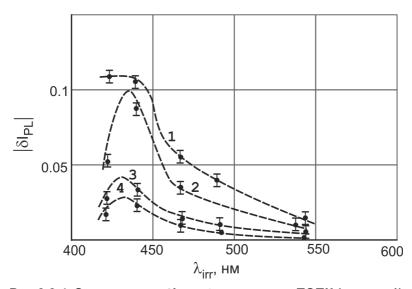


Рис.3.3.4. Зависимости  $\delta I_{\rm PL}$  от  $\lambda_{\rm irr}$  в пленках ПЭПК (кривая 1), ОАГЭ (2), ПВК $_{\rm I}$  (3), ПВК $_{\rm I}$  (4), содержащих 1мас.% красителя 1.11, при регистрации фотолюминесценции на  $\lambda$ =575 нм.

В пленках ПЭПК, ОАГЭ и ПВК тушащее действие электрического поля возрастает при уменьшении  $\lambda_{\rm irr}$ . В образцах с пленками на основе ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП его влияние на фотолюминесценцию исследуемых красителей не обнаружено. Поле не влияет также на фотолюминесценцию пленок с анионными красителями 2.1 и 3.1. Отсюда можно заключить, что тушение фотолюминесценции внешним электрическим полем связано с разделением носителей заряда фотогенерированных ЭДП и уменьшением вероятности их излучательной рекомбинации.

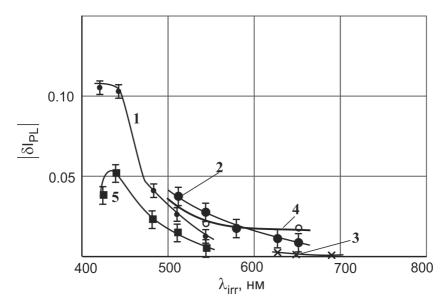


Рис.3.3.5. Зависимости  $\delta I_{PL}$  от  $\lambda_{irr}$  в пленках ПЭПК, содержащих 1мас.% красителя 1.11 (кривая 1), 1.12 (2), 1.13 (3), 2.1 (4), 3.1 (5).

В образцах сэндвич-структуры на основе пленок ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП с исследуемыми красителями фотопроводимость не зарегистрирована. Наоборот, в аналогичных образцах ПЭПК, ОАГЭ и ПВК с красителями 1.11-1.13, 3.2, 2.2, R6G наблюдается фотопроводимость при их облучении светом в области поглощения красителей. Зависимость  $j_{PH}(E)$  линейна в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  и может быть представлена аналитическим выражением, подобным (2.2.1). Найденное экспериментально значение  $\beta$ =(4.2±0.1)·10-5 эВ·(В/м)·1/2 близко к постоянной Пула-Френкеля. В образцах сэндвич-структуры с красителем 1.13 значения  $j_{PH}$  на два порядка меньше, чем в аналогичных образцах с полиметином 1.11, и на порядок меньше, чем в образцах с красителем 1.12. В образцах с красителями 2.1 и 3.1 фотопроводимость полимерных пленок не обнаружена.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим основные возможные механизмы усиления фотолюминесценции органических красителей в пленках фотопроводящих полимеров:

1) поглощение световой энергии неконтролируемыми приме-

сями и передача энергии возбуждения молекулам красителя;

- 2) влияние адсорбированного кислорода на внутримоле-кулярную интеркомбинационную конверсию;
- 3) двухфотонные процессы поглощения и излучения в окрашенных полимерах;
- 4) появление коротковолнового поглощения агрегатов краси-телей и излучение их мономерными и агрегированными фор-мами;
  - 5) различие в молекулярной массе полимеров;
- 6) поглощение световой энергии эксимерными состояниями ПЭПК, ОАГЭ, ПВК и передача энергии возбуждения от них молекулам красителя;
- 7) излучательная рекомбинация зарядов в фотогенерированных ЭДП.

1-я из перечисленных причин не может быть существенной, т.к. используемый ПЭПК подвергнут специальной химической очистке. Кроме того, увеличение интенсивности фотолюминесценции не зависит от метода его синтеза.

2-я причина также не является доминирующей, поскольку эффект усиления интенсивности фотолюминесценции проявляется практически в одинаковой степени как в пленках ПС, так и в пленках ПВС. Адсорбция кислорода в ПВС на несколько порядков меньше, чем в любом из исследуемых полимеров [198]. Наоборот, ПС обладает настолько высокой растворимостью кислорода вследствие большого объема пор, что даже фотохимические реакции с участием триплетов в нем не протекают [199].

3-я причина не актуальна в нашем случае, т.к. интенсивность возбуждающего люминесценцию света слишком мала для нелинейно-оптических процессов в исследуемых полимерах [100].

4-я причина может быть предметом обсуждения, поскольку исследуемые красители в ПС и ПЭВП обнаруживают зависимость спектров поглощения от концентрации красителя. Рост концентрации вызывает уширение полосы поглощения и ее небольшой гипсохромный сдвиг [5]. При этом растет интенсивность коротковолнового края полосы поглощения. На ассоциацию исследуемых красителей в этих полимерах указывает также тот факт, что переход от жидких растворов красителей в хлорис-

том метилене к полимерным матрицам в ПС и ПЭВП, вопреки теории универсальных взаимодействий, как этого следовало бы ожидать из большего значения  ${\rm n}_{\rm D}$  последних [5, 198], сопровождается не батохромным сдвигом, а гипсохромным.

В ПЭПК и ПВБ спектры поглощения соединений 1.11-1.13, 2.1, 3.1 и 3.2 практически не зависят от концентрации в диапазоне от 0.01 до 1 мас.%. Переход от жидкого раствора к ПЭПК и ПВБ сопровождается закономерным батохромным сдвигом полос поглощения исследуемых красителей. Это свидетельствует о том, что в данных матрицах при таких концентрациях использованные красители преимущественно существуют в мономерном состоянии. Следовательно, если бы агрегация играла доминирующую роль в изменении интенсивности фотолюминесценции исследуемых красителей, то тогда в ПЭПК и ПВБ они обладали бы близкой люминесцентной способностью.

Значимость 5-й причины может быть обусловлена тем, что рост молекулярной массы полимера сопровождается уменьшением его диэлектрической постоянной [198] и, следовательно, увеличением вероятности образования контактных ионных пар солеобразных красителей [5]. В отличие от сольватированных ионов у этих пар в дезактивации их возбужденного состояния может эффективно участвовать даже неокрашенный противоион [68]. Влияние молекулярной массы наиболее корректно можно проследить в гомологическом ряду карбазолилсодержащих полимеров. Мономерные звенья  $\Pi B K_{\scriptscriptstyle 4}$ - $\Pi B K_{\scriptscriptstyle 4}$  имеют идентичное химическое строение. У ПЭПК оно несколько отличается от ПВК в насыщенном углеводородном радикале, что существенно не изменяет молекулярную массу карбазольного фрагмента. Следовательно, обнаруженное уменьшение эффекта усиления фотолюминесценции в ряду ПЭПК, ПВК,-ПВК, может быть связано с увеличением молекулярной массы полимера. Поскольку ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП обладают значительно большими молекулярными массами, чем ПЭПК и ПВК, то можно предположить, что именно это обстоятельство и обуславливает снижение люминесцентной способности при переходе от ПЭПК к  $\Pi B K_4$ . Естественно, различие в молекулярных массах этих двух групп полимеров вносит вклад в дезактивацию возбужденных состояний красителей. Однако он не может быть доминирующим, т.к. в  $\Pi BK_4$ , несмотря на его большую молекулярная массу по сравнению с каждым из исследуемых не фотопроводящих полимеров, красители 1.11-1.13, R6G и 3.2, 2.2 люминесцируют сильнее.

6-я из названных выше причин привлечена к рассмотрению в связи с тем, что в пленках ПЭПК и ПВК существуют электронные переходы малой интенсивности за красной границей поглощения в области  $\lambda$ >400 нм, которые приписываются эксимерным состояниям. Так, для использованного нами ПЭПК авторами [200] обнаружено такое состояние, которое при низких темпера-турах характеризуется полосой фотолюминесценции с максиму-мом вблизи  $\lambda$ ~400 нм. Однако эксимерные состояния сущест-вуют и в пленках ПВК [200], но относительные величины  $\phi$  в пленках ПЭПК с катионными красителями значительно выше, чем в пленках ПВК с этими же красителями.

Для выяснения возможного влияния 7-й причины следует сравнить между собой зависимости величины  $\phi$  и изменения интенсивности фотолюминесценции в электрическом поле от  $\lambda_{\text{irr}}$  (рис.3.3.2 и рис.3.3.4). Такое сравнение позволяет предполо-жить существование корреляции эффекта усиления интенсив-ности фотолюминесценции, фотопроводимости и увеличения тушащего действия поля на фотолюминесценцию.

Линейность графиков зависимостей  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ , близость значения коэффициента  $\beta$  в (2.2.1) постоянной Пула-Френкеля, возможность использования выражения (2.2.1) для описания зависимостей  $j_{PH}$  от E в исследованных пленках ПЭПК, ОАГЭ и ПВК позволяют для этих пленок использовать ранее разработанные модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в ПВК и ПЭПК [1]. Согласно им фотогенерация зарядов из центров фотогенерации, которыми являются молекулы красителя, протекает в две стадии.

На первой стадии фотогенерации после поглощения молекулой красителя кванта света с энергией hv образуется геминальная ЭДП. У всех исследуемых красителей, независимо от знака заряда их ионов, ВЗМО занята двумя электронами. При возбуждении красителя эти электроны перестают быть спаренными вследствие перехода одного из них на вакантную НВМО. Нали-

чие неспаренных электронов существенно повышает реакционную способность иона красителя в состоянии  $S_1$ . Поэтому возбужденная молекула красителя может захватить валентный электрон из молекул ПЭПК, ОАГЭ и ПВК с образованием ЭДП. Образование ЭДП, диссоциация и рекомбинация носителей заряда могут быть представлены схемами (2.2.2)-(2.2.7). С ростом Е вероятность диссоциации ЭДП и, следовательно,  $j_{PH}$  увеличиваются, а вероятность геминальной рекомбинации и интенсивность рекомбинационной люминесценции уменьшаются.

Принимая во внимание электростатические силы взаимодействия между зарядом иона и свободным электроном, можно ожидать, что в ряду катионный, нейтральный и анионный краситель вероятность захвата электрона должна резко уменьшаться. Это должно происходить еще и потому, что образование соответственно нейтрального радикала, анион-радикала и дианионрадикала в указанном ряду красителей связано с понижением в нем сродства к электрону и с увеличением затрат энергии на разделение зарядов. Поэтому оказалось, что анионные красите-ли не способны захватывать валентный электрон из ПЭПК, ОАГЭ и ПВК, вследствие чего пленки на их основе не обладают фото-проводимостью. Нейтральный мероцианин 2.2 обладает уже большей способностью захватывать электроны. Это проявляет-ся в существовании в нем фотопроводимости. Однако этот эф-фект оказывается еще недостаточным для усиления фотолю-минесценции.

Следует обратить внимание также на то, что обычно процессы, связанные с переносом электрона, как отмечалось в Главе 1, сопровождаются тушением фотолюминесценции. Однако в нашем случае, образование ЭДП в этих процессах происходит со значительно большей вероятностью через триплетное состояние молекул, чем через синглетное. Молекулы красителя, которые переходят в триплет при фотовозбуждении, не флуоресцируют из состояния  $S_1$ . В случае образования ЭДП часть из них переходит в синглетное состояние в процессе спиновой конверсии. Рекомбинация ЭДП происходит главным образом в этом состоянии с образованием излучательного  $S_1$  состояния красителя. В результате, молекулы красителя, которые не участвуют в

флуоресцентном процессе в отсутствие фотогенерации зарядов, вносят вклад в флуоресцентный переход  $S_1$ - $S_0$ . Поэтому рекомбинационная люминесценция усиливает фотолюминесценцию рассмотренных красителей. Дополнительное подтверждение этого может быть получено из исследований концентрационных зависимостей фотолюминесценции. Так, например, было установлено, что тушение фотолюминесценции красителя 1.13 при увеличении его концентрации в пленке ПЭПК не подчиняется линейной зависимости Штерна-Фольмера [201] (рис.3.3.6):

$$I_0/I_N = 1 + K \cdot N,$$
 (3.3.1)

где  $I_0$  и  $I_N$  — соответственно интенсивности фотолюминесценции в отсутствие и при наличии тушителя с концентрацией N, K - константа Штерна-Фольмера. Такая зависимость должна выполняться в системах с одним люминофором и одним тушителем. Поскольку в нашем случае изменяется только концентрация красителя, то его молекулы выполняют роль и того, и другого.

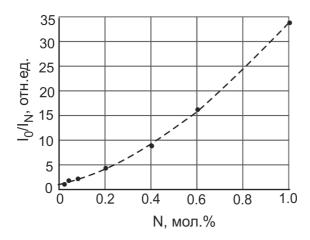


Рис.3.3.6. Интегральное тушение фотолюминесценции красителя 1.13 при увеличении его концентрации в ПЭПК в координатах Штерна-Фольмера. Точки – эксперимент, пунктирная линия - теория.

Было установлено, что зависимость (3.3.1) реализуется для этого же красителя в пленках ПВЭ, в которых отсутствует фотопроводимость. Как видно из теоретического моделирования экспериментальной зависимости на рис.3.3.6, тушение его люминесценции в пленках ПЭПК описывается квадратичной зависимостью Штерна-Фольмера:

$$I_0/I_N = (1 + KN)(1 + K'N),$$
 (3.3.2)

где К и К' - константы Штерна-Фольмера для различных процессов тушения. Наличие двух констант скорости тушения указывает на то, что в пленках ПЭПК с красителем 1.13 тушение люминесценции происходит не только за счет миграции энергии между молекулами красителя, но и из-за существования какогото другого фактора. Таким фактором в ПЭПК может быть фотоперенос электрона от полимера к катиону красителя по рассмотренным выше схемам.

Анализ полученных экспериментальных результатов можно провести с помощью схемы на рис.2.6.5 и системы кинетических уравнений, подобной (2.6.1)-(2.6.4). Для случая  $k_2 >> k_2$ ,  $k_3 >> k_3$ ,  $k_1 = k_3$  при  $dN_1/dt = dN_3/dt = dn_3/dt = 0$  из соотношений (2.6.1)-(2.6.4) можно получить соотношение, подобное (2.6.5):

$$\begin{split} I_{PL}(E) \sim & k_{S} N_{1} = P k_{S} / \{ k_{S} + k_{2} + k_{1} + k_{SU} - \\ -k_{1} k_{-1} [(k_{\eta} + k_{ST} (1 + k_{2} / (k_{T} + k_{1}))] / [k_{\eta}^{2} + 4 k_{\eta} k_{ST} + k_{1} (k_{\eta} + k_{ST}) \}. \end{split} \tag{3.3.3}$$

При E=0 и  $k_1=k_3=0$  было определено отношение  $I_{PL}$  к  $I_{PL}^{\Pi C}$ , которые соответствуют случаям наличия и отсутствия фотогенерации ЭДП:

$$I_{PL}/I_{PL}^{\Pi C} = a(1 + k_2/(k_S + k_{SU})),$$
 (3.3.4)

где a=1+k $_2$ /(1+k $_1$ /k $_ au$ ). Из (3.3.4) следует, что усиление интенсивности фотолюминесценции должно наблюдаться при увеличении k $_1$ /k $_ au$ . Этот вывод подтверждается графиком зависимости I $_ ext{PL}$ /I $_ ext{PL}$  по от k $_1$ /k $_ au$ , представленным на рис.3.3.7. Проведенный анализ кинетической модели позволяет заключить, что обнаруженный эффект усиления фотолюминесценции при замене

полимеров, у которых отсутствует фотопроводимость, на фотопроводящие обусловлен главным образом способностью красителей к образованию ЭДП.

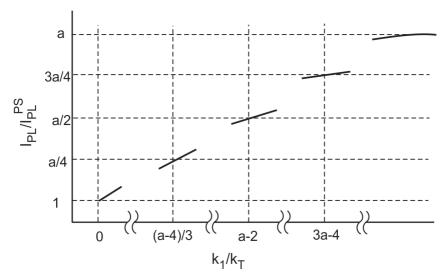


Рис.3.3.7. Зависимость  $I_{\rm PL}/I_{\rm PL}^{\rm \Pi C}$  от  $k_{\rm T}/k_{\rm T}$ , рассчитанная по формуле (3.3.4).

Отличие полимерной матрицы ПЭПК от ПВК и ОАГЭ состоит еще и в том, что именно в ней наблюдается наибольший эффект усиления фотолюминесценции катионных красителей, а также имеет место высокотемпературная рекомбинационная люминесценция носителей зарядов, образовавшихся в результате фотогенерации из указанных красителей. Причем оба эффекта одинаково изменяются с уменьшением длины волны возбуждающего света. Можно предположить [202], что эти особенности связаны с молекулярной подвижностью карбазольных групп ПЭПК и с наличием в ПЭПК преддимерных электронных состояний (ловушек), способных к захвату фотогенерированных дырок. При аннигиляции ЭДП рекомбинация таких дырок, термически освободившихся из ловушек, носит излучательный характер. Результаты исследований в этом направлении обсуждаются в следующем разделе.

Представляется необходимым сформулировать основные

результаты настоящего раздела.

- 1. При замене полимеров ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП, у которых отсутствует фотопроводимость, на фотопроводящие ПВК, ОАГЭ и ПЭПК интенсивность и относительный квантовый выход фотолюминесценции введенных в них катионных 1.11-1.13, катионанионного 3.2 (в полосе катиона) красителей возрастают. В этом состоит их отличие от анионных 2.1, 3.1 и нейтрального 2.2 красителей. С уменьшением длины волны света возбуждения фотолюминесценция усиливается, проходит через максимум, а затем понижается. При этом также увеличивается тушащее действие внешнего электрического поля в пленках ПВК, ОАГЭ и ПЭПК. На фотолюминесценцию пленок ПС, ПВБ, ПВС, ПЭВП с этими красителями и на анионные красители 2.1, 3.1 в ПЭПК, ОАГЭ и ПВК внешнее электрическое поле не влияет.
- 2. В ПВК, ОАГЭ и ПЭПК интенсивность рекомбинационной люминесценции при комнатных температурах уменьшается при переходе от катионных красителей 1.11-1.13 к нейтральному 2.2 и отсутствует у анионных цианинов 2.1 и 3.1. Рекомбинационная люминесценция не наблюдается при замене фотопроводящих полимеров такими, у которых фотопроводимость отсутствует.
- 3. Эффект усиления фотолюминесценции катионных красителей уменьшается при замене полимерной матрицы в ряду ПЭПК, ПВК $_{_1}$ , ПВК $_{_2}$ , ПВК $_{_3}$ , ПВК $_{_4}$ , что связано с увеличением молекулярной массы полимера. Он также уменьшается при удлинении полиметиновой цепи красителей в связи с уменьшением эффективности образования ЭДП (см. Раздел 2.2).
- 4. Усиление фотолюминесценции катионных красителей в фотопроводящих полимерах происходит за счет вклада рекомбинационной люминесценции при рекомбинации зарядов в ЭДП. Большее усиление фотолюминесценции этих красителей в ПЭПК и ОАГЭ, чем в ПВК, связано со способностью ПЭПК и ОАГЭ образовывать преддимерные состояния вследствие боль-шей подвижности их хромофорных групп. Такие состояния вбли-зи анионов красителя являются эффективными ловушками для неравновесных дырок. Рекомбинация дырок, освобожденных из этих ловушек, носит излучательный характер (см. Раздел 3.4).

Для проверки предположения об аддитивности флуоресцен-

ции красителей и рекомбинационной люминесценции при аннигиляции ЭДП были проведены дополнительные экспериментальные и теоретические исследования, результаты которых обсуждаются в разделе 3.5.

## 3.4. Природа ловушек.

В Разделе 2.1 рассмотрены основные различия красителей различной ионности, используемых в качестве центров фотогенерации ЭДП. Эти различия проявляются и на стадии релаксации ЭДП, т.к. центры фотогенерации могут содержать электрически заряженные части (например, неокрашенные противоионы), концентрация которых равна концентрации центров фотогенерации/рекомбинации. Существование таких кулоновских центров накладывает дополнительные условия на процессы рекомбинации или диссоциации носителей зарядов в ЭДП. В Разделе 3.2 обсуждалось влияние неокрашенных противоио-нов на спиновую конверсию. Однако из-за локализации электрического заряда на неокрашенном противоионе его можно рассматривать и как кулоновский центр, с которым взаимодействуют фотогенерированные носители в ЭДП. Образование энергетических ловушек для носителей заряда в АМП с ионными и внутриионными красителями исследовано экспериментально [90, 91].

На основании результатов исследований фотопроводимости пленок АМП на основе ПЭПК [90, 91] было высказано предположение о наличии в них специфических ловушек, которые влияют на фотопроводимость и по-разному проявляют себя по отношению к красителями различной ионности. На рис. 3.4.1 представлены графики зависимостей  $j_{\rm PH}$  от  $T_{\rm PH}$  от  $T_{\rm$ 

пересекаются вблизи температуры  $T_0$ =490±20 К. Значения энергии активации  $W_a$  фототока, рассчитанные из тангенсов углов наклона графиков зависимостей  $lgj_{PH}$  от 1/T, уменьшаются с ростом Е. Графики зависимости  $W_a(E)$  линейны в координатах  $W_a$  от  $E^{1/2}$ . Значение тангенса угла наклона составляет (4.3±0.03)·10-5 эВ·(В/м)·1/2 и близко к постоянной Пула-Френкеля. Экстраполированный в область E=0 участок этого графика пересекается с осью ординат при  $W_{0PH}$ =0.49±0.03 эВ.

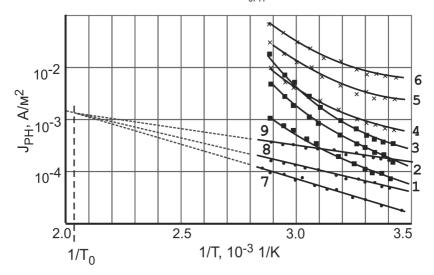


Рис.3.4.1. Зависимости  $\mathrm{Igj_{PH}}$  от 1/T в образцах AI-ПЭПК+1мас.%(1.12)- $\mathrm{SnO_2}$  (1-3), AI-ПЭПК+1мас.%(2.8)- $\mathrm{SnO_2}$  (4-6) и AI-ПЭПК+1мас.%(2.2)- $\mathrm{SnO_2}$  (7-9) для E=3·10<sup>7</sup> B/м (1,4,7), 5·10<sup>7</sup> B/м (2, 5, 8), 8·10<sup>7</sup> B/м (3, 6, 9), измеренные при облучении образцов светом с длинами волн 690 нм, 650 нм и 446 нм соответственно.

Для образцов с соединениями 1.11-1.13, 2.2 и 2.8 различными являются не только температурные зависимости фототока, но и зависимости  $j_{PH}$  от интенсивности света. Зависимости  $j_{PH}$ (I) можно описать следующей степенной функцией:

$$j_{PH} \sim I^{m}, \qquad (3.4.1)$$

где показатель степени m в образцах с соединениями 1.11-1.13 и 2.8 близок к единице. В образцах с соединением 2.2 величина

т меньше единицы и зависит от Е и N, как это видно из рис.3.4.2. Примечательно, что с увеличением толщины пленки ПЭПК с соединением 2.2 от L=2 мкм до 5 мкм при постоянных Е и I величина  $j_{\text{PH уменьшается в 2 раза.}}$ 

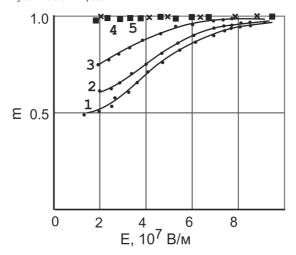


Рис.3.4.2. Зависимости показателя степени m люкс-амперных характеристик (3.4.1) от напряженности электрического поля в образцах AI-ПЭПК+1мас.%(2.2)-SnO $_2$ (1), AI-ПЭПК+0.5мас.%(2.2)-SnO $_2$ (2), AI-ПЭПК+0.1мас.%(2.2)-SnO $_2$ (3) AI-ПЭПК+1мас.%(1.12)-SnO $_2$ (4), AI-ПЭПК+1мас.%(2.8)-SnO $_2$ (5), измеренные при облучении светом с длинами волн 446 нм, 690 нм, 650 нм соответственно.

Нелинейность люкс-амперных характеристик образцов с соединением 2.2 указывает на существенные отличия процесса фотопроводимости в пленках ПЭПК с этим красителем от пленок ПЭПК с соединениями 1.11-1.13 и 2.8. Поскольку показатель степени m в (3.4.1) меньше единицы и зависимость  $j_{PH}$  от L обратно пропорциональна, то следует ожидать, что на фотопроводимость существенно влияет захват на ловушки и объемная рекомбинация неравновесных носителей заряда. Дополнительно следует отметить, что с таким выводом согласуется наблюдаемое увеличение m с ростом E или C уменьшением концентрации молекул красителя, когда увеличивается скорость дрейфа носителей зарядов или уменьшается концентрация центров

рекомбинации.

Можно предположить, что в пленках ПЭПК с соединением 2.2 вблизи заряженных фрагментов молекул красителей не образуются такие ловушки, какие есть в пленках ПЭПК с соединениями 1.11-1.13 и 2.8. Однако в пленках ПЭПК с соединением 2.2 образуются ловушки, создаваемые его диполями и подобные образующимся в ПЭПК с СВПЗ [203]. Особенности этих ловушек и их влияние на фотопроводимость пленок ПЭПК с СВПЗ исследованы в работе [203] для ряда СВПЗ на основе флуорена. Уста-новлено, что свободные дырки могут быть задержаны и захваче-ны в объеме пленки ПЭПК из-за электронно-дипольного взаимо-действия с молекулами СВПЗ. Глубина (энергия) ловушки зависит от величины дипольного момента и концентрации СВПЗ. Поэтому можно предположить, что и в случае мероцианинов их молекулы (D-A) могут взаимодействовать со свободными дырками. Если в процессе дрейфа дырка оказывается в активной области этого взаимодействия и в этой же области находится заполненный электроном центр рекомбинации, то дырка может рекомбинировать и прекратить свое участие в фотопроводимости. Такие эффекты бимолекулярной рекомбинации наблюдаются в пленках ПЭПК с СВПЗ на основе флуорена [100].

Отметим также, что эффективность бимолекулярной рекомбинации носителей заряда в пленках ПЭПК с соединением 2.2 выше, чем в пленками ПЭПК с соединениями 1.11-1.13. Это связано с тем, что в первом случае дырка  $Cz^+$  должна рекомбинировать с анион-радикалом ( $D^-A^-$ ), а во втором случае для рекомбинации еще необходимо осуществить выход электрона из элект-рически нейтрального радикала  $D^-D$  на катион-радикал  $Cz^+$ . Поэтому рекомбинации анион-радикала мероцианина 2.2 допол-нительно способствует кулоновское притяжение дырки в центр рекомбинации, тогда как в случае соединений 1.11-1.13 такое притяжение дырки направлено к  $An^-$ .

Предположение об образовании ловушек в пленках ПЭПК вблизи противоионов ионных красителей или заряженных частей молекул внутриионных красителей подтверждено экспериментально. В работах [204, 205] в образцах сэндвич-структуры АІ-ПЭПК+Nмас.%( 1.11-1.13,2.8)-SnO<sub>2</sub> были произведены измере-

ния фототока  $j_{PH}$  в режиме фотосопротивления во время облучения образцов со стороны электрода  $SnO_2$  светом с длиной волны  $\lambda_1$ =380 нм и интенсивностью  $I_1$  или светом с  $\lambda_2$ =546 нм, 633 нм, 680 нм, 711 нм и интенсивностью  $I_2$ . В образцах со свободной поверхностью пленок АМП измерялись оптические спектры коэффициента поглощения  $\kappa$  и интенсивность фотолюминесценции  $I_{PL}$  в области длин волн света  $\lambda$ =350-1200 нм, а также оптическая плотность пленок  $K_1$  и  $K_2$  для длин волн света  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответственно. Были рассчитаны величины  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  отклонений оптической плотности пленок от стационарного значения. Измерены также изменения  $I_{PL}$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ , происходящие при импульсном нагреве полимерных пленок до температуры +(85-90) °C.

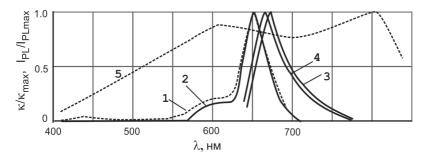


Рис.3.4.3. Нормированные спектры поглощения (1,2) и люминесценции (3,4) пленок ПЭПК+1мас.%(2.8) (1,3) и ПЭПК+1мас.%(1.12) (2,4), а также спектр поглощения пленок ПС+10мас.%ПЭПК (5), полученный в работе [206] при  $\gamma$ -радиолизе.

Для создания неравновесной концентрации п захваченных на ловушки зарядов образцы в течении времени  $t_1$  облучались светом с длиной волны  $\lambda_1$ , которая находится вблизи края поглощения ПЭПК и не поглощается красителем. При этом происходила фотогенерация и захват подвижных дырок на ловушки, создаваемые карбазольными ядрами Сz в ПЭПК. Захваченной дырке соответствует катион-радикал Cz- $^+$ , оптический спектр поглощения которого находится в видимой области света [206] (кривая 5 на рис.3.4.3). Накопление п регистрировалось по уменьшению  $K_1$  и по увеличению  $K_2$ , а релаксация n - по восстановлению  $K_3$  и  $K_2$  после прекращения облучения.

В образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(2.8)-SnO $_2$  после начала облучения светом фототок вначале увеличивается до квазистационарного значения, а при выключении света уменьшается до нуля. Но если образец после облучения светом с  $\lambda_1$  через интервал времени  $t_2$  облучить светом с  $\lambda_2$ , то на переднем фронте импульса тока наблюдается максимум. Он затем уменьшается до квазистационарного значения, как схематически показано эпюрами на вставке рис.3.4.4. По величине этого максимума можно оценить концентрацию п зарядов, образовавшихся после облучения светом с  $\lambda_1$  и участвующих в фотопроводимости, стимулированной светом с  $\lambda_2$ .

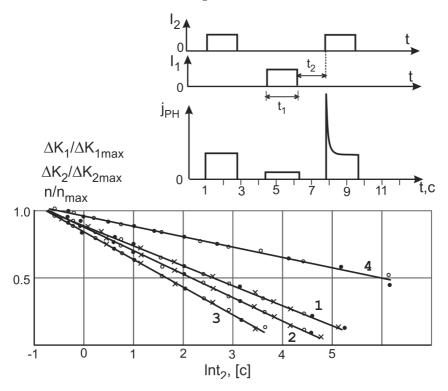


Рис.3.4.4. Зависимости  $\Delta$ К $_1$  (точки),  $\Delta$ К $_2$  (квадраты), n (крестики) от  $Int_2$  при  $t_1$ =1 с, T=293 K,  $\lambda_1$ =380 нм,  $\lambda_2$ =633 нм в образцах с пленками ПЭПК+Nмас.%(2.8) (1-3) и ПЭПК+1мас.%(1.12) (4) для N=0.01 (1), 0.1 (2), 5 (3).

Важно отметить, что наибольшее влияние предварительного облучения светом с  $\lambda_{1}$  <sub>наблюдается при</sub>  $\lambda_{2}$ =633 нм, а при перехо-де к  $\lambda_2$ =711 нм оно уменьшается до нуля. Из анализа графиков зависимостей  $_{n}(t_{1})$  установлено, что ее можно аппроксимировать простой экспоненциальной функцией с постоянной времени  $3.1\pm0.2$  с для  $I_2=20$  Вт/м<sup>2</sup>. Величина n уменьшается с ростом  $t_2$ , не зависит от  $\bar{E}$  в промежутке времени  $t_1 + t_2$ , но уменьшается до нуля, если в интервале времени  $t_2$  даже при E=0 образец был облучен светом с  $\lambda_2$  Зависимости  $n_i t_2$ ) не могут быть представлены экспоненциальной убывающей функцией, но графики этих зависимостей можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах n от Int<sub>2</sub>. Из рис.3.4.4 видно, что с ростом концентрации соединения 2.1 тангенс угла наклона этих графиков увеличивается. На рисунке также представлены графики зависимостей  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  от Int<sub>2</sub>. Видно, что они коррелируют между собой и с графиками зависимости  $_{n}(t_{2})$ . При измерениях рассматриваемых зависимостей для разных температур образцов в диапазоне Т=293-370 К установлено, что с ростом Т величина п уменьшается. Это уменьшение имеет активационный характер с энергией активации 0.17±0.03 эВ.

Во время облучения образцов величина  $I_{PL}$  уменьшается, но если во время или после облучения полимерную пленку быстро нагреть (со скоростью ~  $10^6$  K/c), то интенсивность фотолюминесценции восстанавливается. Одновременно с восстановлением  $I_{PL}$  при импульсном нагреве происходит восстановление  $K_1$  и  $K_2$ .

В образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(1.11-1.13)-SnO $_2$ , которые предварительно были облучены светом с  $\lambda_1$ , отсутствует максимум фототока на переднем фронте его кинетики при включении света с  $\lambda_2$ . Зависимости  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  от  $t_1$  можно описать экспоненциальной функцией с постоянной времени 25±5 с. Абсолютные значения  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  примерно на порядок меньше, чем в образцах с пленками ПЭПК+Nмас.%(2.8). Графики зависимостей  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  от  $t_2$  можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  от  $t_2$  (кривая 4 на рис.3.4.4). Импульсный нагрев полимерных пленок сопровождается уменьшением  $t_{\rm PL}$  а восстановление  $t_1$  и  $t_2$  не обнаружено.

Полученные в [204, 205] результаты свидетельствуют о том,

что в исследуемых АМП при облучении светом с  $\lambda_1$  происходит накопление неравновесных частиц, поглощающих свет видимого и ближнего ИК диапазонов. После прекращения облучения эти частицы достаточно медленно исчезают. В пленках ПЭПК+ Nмас.%(2.8) скорость накопления и релаксации таких частиц больше, чем в пленках ПЭПК+Nмас.%(1.11-1.13). Синхронно с изменением концентрации таких частиц изменяется интенсивность фотолюминесценции красителей. Отличие пленок ПЭПК+ Nмас.%(2.8) от пленок ПЭПК+Nмас.%(1.11-1.13) проявляется в том, что в первых после облучения светом с  $\lambda_1$  при последующем импульсном нагреве  $I_{PL}$  восстанавливается, а во вторых - уменьшается. Кроме того, возбуждение молекул соединения 2.8 приво-дит к ускорению релаксации концентрации неравновесных час-тиц, а возбуждение молекул красителей 1.11-1.13 такого дейст-вия не оказывает.

Результаты измерений зависимостей  $n(t_2)$  (рис.3.4.4) свидетельствуют также о том, что после облучения светом с  $\lambda_1$  в плен-ках АМП образуются некоторые связанные состояния, состоя-щие из положительно и отрицательно заряженных частиц. Уменьшение их концентрации может быть рассмотрено в рамках модели рекомбинации пар зарядов с конечным пространственным распределением по расстояниям между этими зарядами [103, 135]. В соответствии с этой моделью увеличение тангенса угла наклона графиков зависимостей на рис.3.4.4 с ростом N связано с уменьшением ширины этого пространственного распределения вследствие усиления связи зарядов в парах и уменьшения вероятности диффузионного разделения зарядов в парах за время их жизни. Поскольку в ПЭПК подвижными являются дырки, способные диффундировать по Cz, то можно считать, что с ростом N в этих парах зарядов не происходит ухудшение транспорта носителей из-за увеличения агрегации красителя, а увеличивается энергия связи дырок с отрицательными зарядами.

Наблюдаемые эффекты, по-видимому, не могут быть объяснены образованием лабильных комплексов или триплетных эксиплексов, подобных образующимся в ПЭПК с красителем R6G (см. Раздел 2.3), т.к. релаксация возникающих состояний в рас-

сматриваемом случае не описывается простой экспоненциальной функцией (рис.3.4.4). Нельзя описать наблюдаемые эффекты и фото-освобождением захваченных зарядов, поскольку после облучения светом с  $\lambda_1$  образуются захваченные дырки, поглощающие свет с  $\lambda_2$ . Именно они должны были бы участвовать в наведенной фотопроводимости. Максимум поглощения  $Cz^+$  находится вблизи  $\lambda$ =800 нм [206], но для этих длин волн света в образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(2.8)-SnO $_2$  максимума фототока, вызванного предварительным облучением светом с  $\lambda_1$ , не наблюдается.

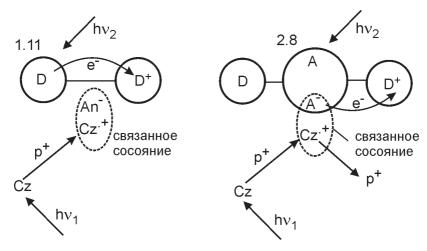


Рис.3.4.5. Схема процессов образования и релаксации связанных состояний.

Наиболее адекватной данному случаю может быть модель, основанная на предположении о захвате дырок Сz<sup>+</sup> вблизи заряженных фрагментов молекул красителя. На рис.3.4.5 изображена схема процессов образования и релаксации связанных состояний. Для внутриионного красителя эту схему можно представить следующими реакциями:

1) после поглощения в ПЭПК кванта света с энергией  $h_{V_1}$  и диссоциации молекулярного экситона возможен захват дырки вблизи отрицательно заряженного фрагмента красителя, в результате чего образуется электростатически связанное состояние ( $Cz^+A^-$ );

- 2) релаксация состояния (Cz<sup>-</sup>A<sup>-</sup>) носит активационный харак-тер и сопровождается рекомбинацией Cz<sup>-</sup> с электроном, остав-шимся после диссоциации экситона;
- 3) увеличение концентрации Cz<sup>-+</sup> обуславливает увеличение поглощения пленок в области поглощения этих катион-радикалов и тушение люминесценции красителя;
- 4) поглощение молекулой красителя кванта света с энергией  $hv_2$  приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле (на рис.3.4.5 это показано переносом электрона  $e^-$  от  $A^-$  на  $D^+$ ), что является причиной разрыва связи между зарядами в состоянии ( $Cz^{-+}A^-$ );
- 5) после освобождения заряда  $Cz^+$  возможна либо его рекомбинация, либо рождение свободной дырки  $p^+$ , участвующей в наведенной фотопроводимости.

Для пленок ПЭПК с ионным красителями 1.11-1.13 первичные процессы рождения  $Cz^+$  аналогичны, но электростатически связанное состояние образуется с анионом  $An^-$  красителя. При поглощении кванта света  $hv_2$  происходит перераспределение электронной плотности внутри катиона красителя, но электростатическая связь между  $Cz^+$  и  $An^-$  не нарушается. Поэтому возбуждение молекул красителя светом с  $hv_2$  не сопровождается освобождением заряда из состояния ( $Cz^+An^-$ ). Отсутствует наведенная фотопроводимость.

Таким образом, в АМП проявляют себя по крайней мере два типа ловушек. Первые создаются большими диполями молекул центров фотогенерации, а вторые — локализованными электрическими зарядами, которые входят в состав этих молекул. В работах [202, 207] показано, что в пленках ПЭПК с ионными красителями вблизи электрически заряженных центров молекул красителей образуются ловушки для дырок, связанные с конформационными изменениями в цепях полимера вследствие электростатического взаимодействия между фрагментами Сz и ука-занными центрами. Фотогенерированные дырки могут быть за-хвачены в такие ловушки. Эффекты освобождение дырок и разрушения самих ловушек усиливаются с ростом температуры. Это проявляется в отличии характера зависимостей  $j_{\rm PH}(T)$  (рис.3.4.1) от экспоненциального и во "всплеске" термогенерации

и электропроводности пленок ПЭПК с соединениями 1.11-1.13, 2.8 при их импульсном нагреве.

В работах [124, 202] методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ) проведены исследования особенностей рекомбинационной люминесценции пленок АМП на основе ПВК, ПЭПК с красителями различной ионности. ТСЛ в образцах со свободной поверхностью полимерной пленки измерялась с помощью автоматизированной установки, в которой интегральная интенсивность  $I_{\scriptscriptstyle TI}$  излучения регистрируется ФЭУ, работающим в режиме счета фотонов и расположенным в непосредственной близости от оптического окна криостата. В работах [124, 202] методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ) проведены исследования особенностей рекомбинационной люминесценции пленок АМП на основе ПВК, ПЭПК с красителями различной ионности. ТСЛ в образцах со свободной поверхностью полимерной пленки измерялась с помощью автоматизированной установки, в которой интегральная интенсивность  $I_{\scriptscriptstyle TL}$  излучения регистрируется ФЭУ, работающим в режиме счета фотонов и расположенным в непосредственной близости от оптического окна криостата.

На рис.3.4.6 представлены кривые ТСЛ, полученные при температуре Т=5 К после облучения образцов с пленками ПЭПК без добавок красителя и с красителями 1.11 и 2.2. Кривая 1 регистрировалась на образце, который более двух суток был выдержан в темноте при комнатной температуре. При этом наблюдается одна полоса ТСЛ с максимумом вблизи температуры Т = 150 К. Кривые 2-4 получены на образцах, которые перед охлаждением были облучены светом с  $\lambda_{irr}$  в течении 60 с при температуре Т<sub>гг</sub>=290 К. Видно, что после облучения при комнатной температуре в ТСЛ пленок ПЭПК с красителем 2.2 (кривая 2) нет существенных отличий от кривой 1. Для пленок ПЭПК с красителем 1.11 после облучения при комнатной темпе-ратуре появляется высокотемпературное плечо ТСЛ в интервале температур 200-300 К. Но если этот образец облучить светом при температуре  $T_{irr}$ =290 K, выключить свет и быстро его охладить до температуры T=5 K со скоростью охлаждения 5-10 К/с, а затем облучить образец светом для возбуждения ТСЛ, то

на кривой ТСЛ появляется новая узкая полоса с максимумом при температуре  $T_{max2} \approx T_{irr}$ . Эта полоса остается в интервале 250< $T_{irr}$ <320 К и зависит от  $T_{irr}$ . Интенсивность максимума ТСЛ при  $T_{max2}$  возрастает при снижении  $T_{irr}$  и достигает наибольшей величины для  $T_{irr}$ =250 К, а равенство  $T_{max2} \approx T_{irr}$  не зависит от длины волны света и температуры возбуждения ТСЛ.

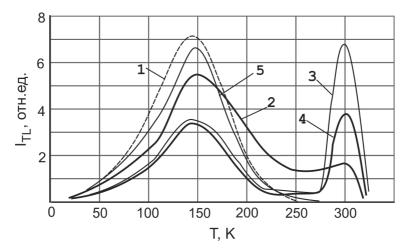


Рис.3.4.6. Температурные зависимости  $I_{TL}$  в образце с пленкой ПЭПК+1мас.%(1.11) после ее облучения светом с  $\lambda_{irr}$ =365 нм при температуре  $T_{irr}$ =5 К (кривая 1), после облучения светом с  $\lambda_{irr}$ =600 нм при температуре  $T_{irr}$ =290 К и возбуждения ТСЛ тем же светом, но при температуре 5 К (2), после облучения светом с  $\lambda_{irr}$ =546 нм при температуре  $T_{irr}$ =290 К и возбуждения ТСЛ тем же светом, но при температуре 5 К (3), после облучения светом с  $\lambda_{irr}$ =436 нм при температуре  $T_{irr}$ =290 К и возбуждения ТСЛ тем же светом, но при температуре 5 К (4), а также зависимость  $I_{TL}$  от T в образце с пленкой ПЭПК+1мас.%(2.2) после облучения светом с  $\lambda_{irr}$ =546 нм при температуре  $T_{irr}$ =290 К и возбуждения ТСЛ тем же светом, но при температуре  $T_{irr}$ =290 К и возбуждения ТСЛ тем же светом, но при температуре 5 К (5).

Особенностью ТСЛ в образцах ПЭПК с красителем 1.11 является еще и то, что в диапазоне температур 250-320 К интенсивность максимума ТСЛ вблизи температуры  $T_{irr}$  зависит от  $\lambda_{irr}$ . Интенсивность максимума ТСЛ при  $T_{max2}$  вначале увеличивается с уменьшением  $\lambda_{irr}$ , а затем уменьшается. Аналогичные особен-

ности ТСЛ обнаружены в пленках АМП на основе ПЭПК и ПВК с катионными красителями 1.11-1.13, 2.9 и R6G. Однако при замене ПЭПК на ПВК интенсивность ТСЛ при  $T_{\rm max2}$  уменьшается и исчезает для образцов на основе ПВК $_{\rm 4}$  (см. Раздел 3.3). В пленках ПЭПК и ПВК с анионными красителями 2.1 и 3.1 при их облучении видимым светом интенсивность ТСЛ как вблизи  $T_{\rm max1}$ , так и вблизи  $T_{\rm max2}$  близка к уровню шумов ФЭУ.

Обычно ТСЛ связывают с излучательной рекомбинацией зарядов при аннигиляции фотогенерированных ЭДП. Считается, что заряды после фотогенерации были захвачены на ловушки, из которых они освобождаются при повышении температуры. При измерении  $I_{\text{TL}}$  в исследованных образцах с пленками АМП на основе ПЭПК методом фракционного нагрева для всего исследуемого температурного диапазона была определена энер-гия активации термического высвобождения носителей из лову-шек  $W_{\text{TL}}$ . Установлено, что при больших температурах, незави-симо от предварительного облучения, величина  $W_{\text{TL}}$  линейно зависит от  $W_{\text{TL}}$  л

АМП на основе ПЭПК и ПВК характеризуются широким энергетическим спектром локализованных состояний для неравновесных дырок. Максимум ТСЛ вблизи температуры  $T=150~\mathrm{K}$  (рис.2.4.6) наблюдается как в пленках с красителями, так и в пленках без специально введенных добавок. Новый узкий максимум ТСЛ вблизи температуры  $T_{\mathrm{max}2} = T_{\mathrm{irr}}$  характерен для низкомолекулярных пленок ПЭПК. Он исчезает с увеличением молекулярной массы полимера в ряду ПВК $_1$ , ПВК $_2$ , ПВК $_3$ , ПВК $_4$ . Поскольку соседние карбазольные кольца в одной полимерной цепи расположены копланарно и развернуты под углом  $180^{\circ}$  по отношению к цепи [40], то следует ожидать, что в образовании новых ловушек для дырок участвуют соседние карбазольные кольца из разных цепей (сегментов). У ПЭПК отличается от ПВК тем, что в нем карбазольные кольца расположены на большем удалении от цепи, длина цепи меньше, сегментарная подвижность больше. Поэтому именно в ПЭПК с большей вероятностью

образуются преддимерные состояния, крайним случаем которых является "сэндвич" из карбазольных колец.

Возникновение ловушек в ПЭПК связано не только с природой полимера и окрашенного катиона красителя, но и с природой его аниона. С этим утверждением согласуется описанная в предыдущей главе зависимость степени усиления фотолюминесценции от природы An-, например, у красителя 1.11. Ловушки появляются в процессе фотогенерации носителей заряда и су-ществуют только в заполненном состоянии. Они образуются в результате доворота карбазольных колец ПЭПК, входящих в состав преддимерных состояний вблизи An, при фотогенерации на эти карбазольные кольца дырки из центра фотогенерации. Образование этой ловушки, захват носителя заряда на ловушку, разрушение ловушки и освобождение носителя заряда происходит при одной и той же температуре, а энергия активации этих процессов близка к энергии активации β-релаксации ПЭПК. Фотогенерированные дырки могут попасть в преддимерные состояния, расположенные вблизи An. В электростатическом поле аниона An- они могут способствовать переходу преддимерных состояний в димерные посредством доворота карбазольных колец. т.е. β-релаксации. Таким образом появляется заполненная димерная ловушка для дырок, а дефицит энергии для ее образования из преддимерного состояния при данной температуре восполняется поляризацией среды локализованной дыркой и ее электростатическим взаимодействием с An. В процессе рекомбинации или диссоциации дырка покидает ловушку, но при этом происходит распад димера посредством разворота карбазольных колец из-за β-релаксации, из димерного состояния вновь образуется преддимерное, но уже опустошенное.

Энергетический спектр возможных преддимерных состояний может быть достаточно широким в связи с наличием широкого ансамбля конфигураций карбазольных колец в аморфных пленках ПЭПК. Но при фиксированной температуре образуются и остаются стабильными только те состояния, для которых энергия тепловых колебаний после установления теплового равновесия недостаточна для их разрушения, а состояния с

меньшей энергией оказываются уже термически разрушенными. Это означает, что распределение преддимерных состояний по энергиям W ловушек, созданных после предоблучения, соответствует распределению Больцмана. Тогда функцию распределения сформированных ловушек можно представить в следующем виде:

$$F(W)=1-\exp(-W/k_BT_{irr}),$$
 (3.4.2)

где плотность вероятности описывается таким соотношением:

$$f(W)=dF(W)/dW=exp(-W/k_BT_{irr})/k_BT_{irr}.$$
 (3.4.3)

В процессе образования преддимерных состояний после поглощения кванта света с энергией hv тепловое равновесие устанавливается не сразу. Если hу больше энергии 0-0-перехода  $h\nu_{_{0-0}}$ , то появляется поток тепловой энергии  $U = h\nu - h\nu_{_{0-0}}$ , направ-ленный от центра фотогенерации. Этот поток может способст-вовать созданию преддимерных состояний с энергией  $W>W(k_{_{\rm B}}T_{_{\rm int}})$ , что приводит к увеличению концентрации  $\Omega$  созданных ловушек даже после достижения теплового равновесия. С другой стороны, если величина U превышает максимальное значение энергии W<sub>m</sub> из разрешенного спектра ловушек, то изза избытка тепловой энергии может начаться процесс термоактивированного выхода дырки из ловушки, энергия активации которого  $W_{TI}$  . И, наконец, если  $U>W_m+W_{TI}$  , то заряд уходит сразу после попадания в преддимерное состояние, а ловушка опустошается и разрушается. Следует отметить, что такой механизм образования ловушек маловероятен при низких температурах, т.к. для их образования необходимо участие тепловых колебаний не только отдельных карбазольных колец, но и сегментов как целого.

Из изложенного следует, что зависимость концентрации  $\Omega$  созданных в результате предоблучения преддимерных состояний от  $T_{irr}$  и  $\lambda_{irr}$  можно описать следующим соотношением:

$$\Omega = \Omega_0 \left( \int\limits_0^{\text{U-sgn}(E[\text{U/W}_n])(\text{U-W}_n)} f(\text{W}) d\text{W} - \int\limits_0^{(\text{U-W}_{\tau_L})E[\text{U/W}_{\tau_L}]} f(\text{W}) d\text{W} \right) \ (3.4.4)$$

где  $\Omega_{\rm o}$  - концентрация всех возможных преддимерных состояний,  ${\rm E}[{\rm U/W_m}]$  и  ${\rm E}[{\rm U/W_{TL}}]$  - целое от численных значений соответствующих отношений энергий. С ростом  ${\rm hv}$  величина  $\Omega$  возрастает, но, если U превышает сумму энергий выхода носителя заряда из ловушки и ее разрушения, то дальнейшее увеличение  ${\rm hv}$  сопровождается уменьшением  $\Omega$ . Эта тенденция и наблюдается в пленках ПЭПК с красителем 1.11 (рис.3.4.6), где с уменьшением  $\lambda_{\rm irr}$  интенсивность ТСЛ вначале увеличивается, а затем уменьшается.

Рассмотрим особенности заполнения созданных преддимерных состояний и освобождения заряда из них с помощью схемы релаксации возбужденных центров фотогенерации и ЭДП (см. Раздел 2.6, рис.2.6.5) и следующей системы кинетических уравнений:

$$dN_1/dt = P + k_2N_3 + k_1N_1 - (k_S + k_{SII} + k_2 + k_1)N_1, \qquad (3.4.5)$$

$$dN_3/dt = k_2N_1 + k_3n_3 - (k_T + k_2 + k_3)N_3, (3.4.6)$$

$$dn_{1}/dt = k_{1}N_{1} + k_{ST}n_{3} - (k_{n} + k_{1} + 3k_{ST})n_{1} - k_{\varpi}(1 - \varpi/\Omega)n_{1} + k_{\varpi}\varpi/4, \quad (3.4.7)$$

$$dn_{3}/dt = k_{3}N_{3} + 3k_{ST}n_{1} - (k_{n} + k_{3} + k_{ST})n_{3} - k_{\varpi}(1 - \varpi/\Omega)n_{3} + 3k_{\varpi}\varpi/4, \quad (3.4.8)$$

$$d\varpi/dt = k_{\varpi}(1-\varpi/\Omega)(n_1 + n_2) - k_{\varpi}\varpi, \qquad (3.4.9)$$

где  $\varpi$  - концентрация заполненных преддимерных состояний в момент времени t,  $k_\varpi$  - константа скорости формирования заполненной ловушки,  $k_\varpi$  - константа скорости освобождения заряда из ловушки. Здесь сразу учтено, что  $k_{s\tau}$ >> $k_\varpi$  и ЭДП, заряды которых захвачены на ловушки, до момента выхода зарядов из ловушек равномерно распределены по 4-м возможным спиновым состояниям [133].

При абсолютном заполнении ловушек  $\varpi=\Omega$ . Однако ловушки существенно влияют на переходные процессы люминесценции и фотопроводимости, что особенно проявляется при различных температурах и  $\lambda_{\rm irr}$ . Предполагая активационный механизм заполнения и разрушения ловушек, а также выхода носителя заря-да из них, необходимо учитывать не только зависимость  $\Omega$  от T и  $\lambda_{\rm irr}$ , но и соответствующие зависимости констант скорос-

тей  $k_{\varpi}$ ,  $k_{\varpi}$ . Для иллюстрации рассмотрим пример численного моделирования зависимостей  $I_{\text{TL}}$  от t, T и  $\lambda_{\text{irr}}$  в пленках ПЭПК с красителем 1.11.

Для случая заполнения ловушек при низких температурах, когда  $k_{,\varpi}$  гораздо меньше  $k_{,\varpi}$ ,  $k_{,s}$ ,

$$\varpi = \Omega(1 - \exp(-k_{\varpi}t)),$$
 (3.4.10)

После полного заполнения ловушек и выключения света эта концентрация описывается таким соотношением:

$$\varpi = \Omega \exp(-k_{\underline{\omega}_0} \exp(-W_{\underline{\tau}L}/k_B T)t), \qquad (3.4.11)$$

Параметр  $k_{\varpi_0}$  выбирался из условия эксперимента, когда для скорости нагрева dT/dt=0.1 K/c вся кривая спектра TCЛ укладывается в диапазоне температуры  $T_{irr}$ =250±7 K (рис.3.4.6). Параметр  $k_{\varpi}$  также был модельным. При его оценке учитывалось, что в описанных выше экспериментах по измерению TCЛ результаты измерений не зависят от дозы облучения светом образцов при  $T_{irr}$ =5 K для продолжительности облучения t>60 с.

Для расчетов зависимостей  $\mathbf{I}_{\mathsf{TL}}$  от t и  $\mathsf{T}$  использовалось соотношение:

$$I_{TL} \sim dN_1/dt \sim d\varpi(t)/dt. \qquad (3.4.12)$$

Значение U=hv-hv<sub>0-0</sub> определялось как разность энергии hv кванта света облучения и энергии hv<sub>0-0</sub>, соответствующей 0-0-переходу красителя. Энергия hv<sub>0-0</sub> рассчитывалась из положения точки пересечения графиков зависимостей  $\kappa/\kappa_{\text{max}}$  и I<sub>pl</sub>/I<sub>plmax</sub>. Значение  $\Omega$  оценивалось из соотношения (3.4.4) в предполо-жении T<sub>irr</sub>=250 K, W<sub>TL</sub>=0.82 эВ, W<sub>m</sub>=0.21 эВ. Величина W<sub>m</sub> выбрана с учетом того, что при  $\lambda_{\text{irr}}$ =546 нм наблюдается максимальный эффект ТСЛ вблизи температуры T<sub>irr</sub>. Можно считать, что при этом U=W<sub>m</sub>.

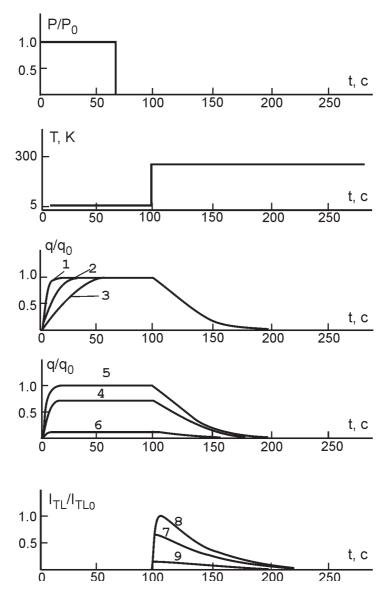


Рис.3.4.7. Зависимости  $\varpi$  от t и T для P=P $_0$  (кривая 1), P=P $_0$ /2 (2), P=P $_0$ /4 (3), P=P $_0$  и  $\lambda_{irr}$ =600 нм (кривая 4), P=P $_0$  и  $\lambda_{irr}$ =546 нм (5), P=P $_0$  и  $\lambda_{irr}$ =436 нм (6), а также зависимости I $_{TL}$  от t и T для P=P $_0$  и  $\lambda_{irr}$ =600 нм (кривая 7),  $\lambda_{irr}$ =546 нм (8),  $\lambda_{irr}$ =436 нм (9).  $\varpi_0$  и I $_{TL0}$ - соответственно значения  $\varpi_0$  и I $_{TL0}$  для P=P $_0$ ,  $\lambda_{irr}$ =546 нм.

На рис.3.4.7 представлены результаты расчета зависимостей  $\varpi$  от P (кривые 1-3),  $\varpi$  от  $\lambda_{_{irr}}$  (кривые 4-6) и  $I_{_{TL}}$  от t, T (кривые 7-9). Из рисунка видно, что увеличение дозы облучения P уменьшает время заполнения ловушек, а стационарная концентрация накопленных на ловушках зарядов определяется длинной волны света предоблучения. Узкий максимум ТСЛ находится вблизи температуры  $T_{_{irr}}$ =250 K, а изменение его амплитуды при изменении  $\lambda_{_{irr}}$  коррелирует с подобными зависимостями, представленными на рис.3.4.6.

Таким образом, можно заключить, что в АМП могут существовать ловушки для неравновесных носителей заряда, которые создаются или активируются молекулами центров фотогенерации. Из материала настоящего и предыдущего разделов следует еще один важный вывод. Усиление фотолюминесценции катионных красителей в фотопроводящих полимерах (см. Раздел 3.3) происходит за счет вклада рекомбинационной люминесценции зарядов при аннигиляции ЭДП. Большее усиление фотолюминесценции этих красителей в ПЭПК, чем в ПВК, связано с большей способностью ПЭПК к образованию преддимерных состояний вследствие большей подвижности их хромофорных групп. Рекомбинация дырок и освобожденных из этих ловушек носит излучательный характер. Исследования каналов излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда представляются особенно важными в связи с использованием АМП в электролюминесцирующих информационных средах. Поэтому в следующем разделе более подробно рассматривается процесс аннигиляции ЭДП.

## 3.5. Аннигиляция электронно-дырочных пар и рекомбинационная люминесценция.

В АМП время жизни неравновесных носителей заряда может быть достаточно большим в связи с большим временем жизни ЭДП [1] и/или в связи с захватом носителей на ловушки. В работах [208-210] исследованы процессы фотогенерации и рекомбинации носителей зарядов при облучении пленок ПЭПК с добавками полиметиновых красителей. Изучена кинетика накопления и

релаксации концентрации ЭДП, времена жизни которых при комнатной температуре превышают десятки и сотни секунд.

Обычно при экспериментальных исследованиях рекомбинации носителей зарядов в АМП [211, 212] используются образцы сэндвич-структуры. Электрические контакты в них подбираются таким образом, чтобы достигалась достаточно высокая эффективность термополевой инжекции носителей зарядов из контактов в объем пленки. В случае рекомбинационной электро-люминесценции [211] носители заряда, вышедшие в электри-ческом поле из контактов и дрейфующие в объеме пленки, встречаются в центрах рекомбинации и рекомбинируют с излуче-нием света. Центрами рекомбинации являются молекулы, отличающиеся от молекул, по которым происходит транспорт носителей заряда. Эффективность рекомбинационной люминесценции зависит от условий инжекции носителей из контактов, от условий перехода носителей с транспортных молекул на молекулы, служащие центрами рекомбинации, а также от соотношения вероятностей излучательной и безызлучательной деградации энергии образовавшегося возбужденного состояния центра рекомбинации. Поэтому для понимания физических процессов, протекающих при рекомбинационной люминесценции в образцах с пленками АМП, и для управления этими процессами представляется важным разделение контактных и объемных эффектов. Например, для исследования объемных эффектов инжектирующие контакты можно заменить блокирующими и моделировать рекомбинационную электролюминесценцию, создавая неравновесную концентрацию носителей зарядов посредством их фотогенерации в объеме пленки АМП.

В работе [210] исследованы процессы фотогенерации, рекомбинации и усиления излучательной рекомбинации носителей зарядов в пленках ПЭПК с добавками катионного полиметинового красителя 1.11. Образцы со свободной поверхностью пленок АМП ПЭПК+Nмас.%(1.11), где N=0.1-15, использовались для регистрации оптических спектров коэффициента поглощения  $\kappa$  и интенсивности фотолюминесценции  $I_{PL}$  в области длин волн света  $\lambda$ =400-1200 нм. В образцах сэндвич-структуры измерялись следующие зависимости от напряженности электричес-

кого поля E и интенсивностей монохроматического света на длинах волн  $\lambda_1$ =380 нм (интенсивность  $I_1$ ) и  $\lambda_2$ =540 нм (интенсивность  $I_2$ ): 1)  $I_{PL}$ ; 2) плотности фототока  $j_{PH}$ ; 3) концентрации Q носителей заряда, образовавшихся в образце в режиме короткого замыкания за время  $t_1$  его облучения монохроматическим светом и вышедших на собирающие контакты после приложения электрического напряжения через интервал времени  $t_2$  после окончания импульса света; 4) интенсивности света рекомбинационной люминесценции  $I_E$ , излучаемого из образца во время измерения Q. Все измерения производились при температуре T=293 K.

Методика определения Q описана в работе [1]. В соответствии с нем Q рассчитывают из следующего соотношения :

$$Q = \int_{0}^{\infty} dt (i_2(t) - i_1(t)) / qSL$$
 (3.5.1)

где момент времени t=0 соответствует моменту включения поля E; q - заряд электрона; S и L –соответственно площадь и толщина пленки АМП, находящейся между контактами;  $i_1(t)$  - ток зарядки электрической емкости образца сэндвич-структуры, находившегося в режиме короткого замыкания в течении времени  $t_1+t_2$  в темноте;  $i_2(t)$  - ток зарядки электрической емкости этого образца, который предварительно в режиме короткого замыкания был облучен монохроматическим светом в течении времени  $t_1$  а затем выдержан в темноте в течении времени  $t_2$ . Изменение Q после включения электрического поля определялось так:

$$Q_t(t) = (i_2(t)-i_1(t))/qSL,$$
 (3.5.2)

Зависимости  $I_{PL}(\lambda)/I_{Plmax, измеренные}$  при облучении исследуе-мых образцов с пленками ПС+Nмас.%(1.11) светом с  $\lambda_1$ , подобны полученным при облучении образцов светом с  $\lambda_2$ , но имеют незначительный гипсохромный сдвиг. Аналогичные закономерности наблюдаются и в пленках ПС+Nмас.%(1.11).

Во всех образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(1.11)-SnO $_2$  наблюдается фотопроводимость для длин волн света  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Графики зависимостей  $j_{PH}(E)$  линейны в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  (кривые 1, 2 на

рис.3.5.1). Эти зависимости можно представить в аналитическом виде подобно (2.2.1). Из тангенса угла наклона прямой 1 на рис.3.5.1 определено значение  $\beta$ =(4.3±0.2)·10<sup>-5</sup> эВ·м¹/²/В¹/², а из тангенса угла наклона прямой 2 соответственно  $\beta$ =(4.6±0.2)·10<sup>-5</sup> эВ·м¹/²/В¹/². Эти величины близки к соответствующим значениям, измеренным в других пленках АМП на основе ПЭПК, и к теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля [1].

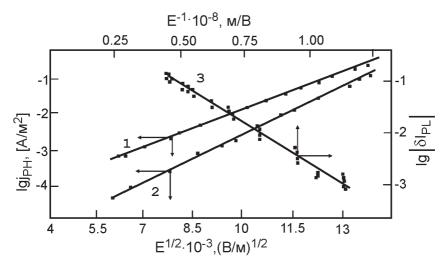


Рис.3.5.1. Зависимости  $j_{PH}$  (кривые 1,2) и  $I_{PL}$  (3) от Е в образце AI-ПЭПК+0.5мас.%(1.11)-SnO $_2$ , L=1.2 мкм для  $\lambda_1$  и  $I_1$ =0.3 Вт/м $^2$  (1),  $\lambda_2$  и  $I_2$  =8 Вт/м $^2$  (2).

В образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(1.11)-SnO $_2$  одновременно с фотопроводимостью на длине волны света  $\lambda_1$  наблюдается тушение фотолюминесценции красителя 1.11. С увеличением Е величина  $I_{PL}$  уменьшается. Как видно из рис.3.5.1 (кривая 3), графики зависимостей  $\delta I_{PL}$  от Е можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах  $|g(|\delta I_{PL}|)$  от  $E^{-1}$ . Тангенс угла наклона прямой 3 на рис.3.5.1 равен (1.95±0.05)·108 м/В. В образцах АІ-ПС+Nмас.%(1.11)-SnO $_2$  явление фотопроводимости и влияние поля Е на  $I_{PL}$  не обнаружено.

Установлено, что  $I_E$ =0 при приложении электрического напряжения к исследуемым необлученным образцам с пленками ПЭПК+Nмас.%(1.11). Электролюминесценция появляется после

предварительного облучения этих образцов светом с  $\lambda_2$  и последующего включения электрического поля. Она появляется также после предварительного облучения образцов светом с  $\lambda_1$ . Однако, если образец вначале облучался светом с  $\lambda_1$ , то величина  $I_{\rm E}$  после подсветки на  $\lambda_2$  возрастала более, чем на порядок величины.

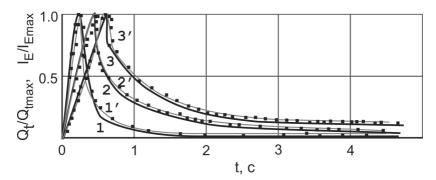


Рис.3.5.2 Кинетика разгорания рекомбинационной люминесценции (1-3) и кинетика выхода на контакты фотоиндуцированного объемного заряда (1'-3') в образце AI-ПЭПК+1мас.%(1.11)-SnO $_2$  (L=1.3 мкм) после его облучения светом с  $\lambda_2$  в течении времени  $t_1$ =30 с, выдерживания в темноте в течении времени  $t_2$ =30 с и приложения внешнего электрического поля E=2.8·10<sup>8</sup> B/м (1,1'), 1.7·10<sup>8</sup> B/м (2,2'), 7·10<sup>7</sup> B/м (3.3').

На рис.3.5.2 представлены графики зависимостей  $I_E/I_{Emax}$  (кривые 1-3) и  $Q_{t/}Q_{tmax}$  (кривые 1'-3') от времени t после включения электрического напряжения. Отложенные на графиках величины нормированы на соответствующие максимальные значения при данной напряженности поля E. Из рисунка видно, что зависимости  $I_E(t)$  и  $Q_t(t)$  коррелируют. Увеличение L при E=const или уменьшение E приводят к смещению  $I_{Emax}$  и  $Q_{tmax}$  в область больших t и к росту длительности излучения и измерения Q. В образцах AI-ПС+Nмас.%(1.11)-SnO2 не обнаружено явление электролюминесценции, при любых условиях эксперимента  $I_E=0$ , Q=0.

Экспериментальные результаты, представленные на рис.3.5.2, получены на образце, который вначале был облучен в течении 30 с светом с  $\lambda_1$  и только затем после включения и

выключения электрического поля был использован для измерений  $I_{\rm E}$  и Q с подсветкой на  $\lambda_2$ . Продолжительность комплекса измерений с подсветкой на  $\lambda_2$  после облучения светом с  $\lambda_1$  не превышала 1 часа. Через сутки величина Q в этом образце почти не изменилась, а величина  $I_{\rm E}$  уменьшилась более, чем на порядок величины.

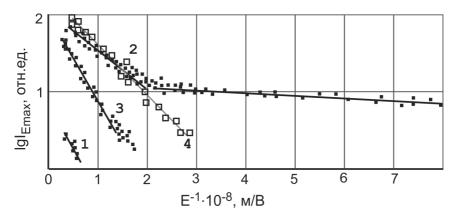


Рис.3.5.3. Зависимости  $I_{\rm E}(E)$  в образце AI-ПЭПК+0.5мас.%(1.11)-SnO $_{_2}$  (L=1.1 мкм) для  $t_{_3}$ =30 с,  $t_{_3}$ =10 с.

На рис.3.5.3 кривой 1 представлен график зависимости  $IgI_{Emax}$ от Е-1, измеренной на образце, который более суток не облучался светом с  $\lambda_1$ . Кривая 2 соответствует зависимости  $IgI_{Emax}$  от  $E^{-1}$ для образца, который перед включением электрического поля облучался светом с  $\lambda_{\iota}$ . Кривой 3 представлена зависимость  $|g|_{\text{Emax}}$ от Е-1, измеренная на том же образце после регистрации кривой 2, но при облучении светом с  $\lambda_2$ . Из анализа результатов, представленных на рисунке, видно, что предварительное облучение образцов светом с  $\lambda_{\scriptscriptstyle \perp}$  вызывает значительное увеличение  $I_{\scriptscriptstyle E}$  в последующих циклах облучения образцов светом с  $\lambda_2$  и измерения  $I_{\scriptscriptstyle E}$ . В выбранных координатах графики экспериментальных зависимостей  $I_{E}(E)$  можно аппроксимировать прямыми линиями. Из рис.3.5.3 также видно равенство тангенсов углов наклона ((1.2±0.05) 108 м/В) прямых 1 и 3 и меньшую величину тангенса угла наклона кривой 2. Причем для E>5·10<sup>7</sup> В/м тангенс угла наклона кривой 2 равен  $(5.65\pm0.05)\cdot10^7$  м/B, а для E<3·10<sup>7</sup> В/м этот график можно аппроксимировать прямой линией с тангенсом

угла наклона (7.8±0.1) 10<sup>6</sup> м/В.

На рис.3.5.4 представлены графики зависимостей  $Q/Q_1$  от  $Int_2$  (кривые 1,2) и  $I_{Emax}/I_{Emax1}$  от  $Int_2$  (кривые 1', 2'), где  $Q_1$  и  $I_{Emax1}$  - значения Q и  $I_{Emax}$  для  $t_2$ =1 с. B выбранных координатах экспериментальные результаты можно аппроксимировать прямыми линиями, причем тангенсы углов наклона этих прямых близки друг другу. Эти зависимости измерены для интервала времени облучения  $t_1$ =30 с, при котором зависимости  $Q(t_1)$  и  $I_E(t_1)$  имеют область насыщения. Графики зависимостей  $Q(t_1)$  и  $I_E(t_1)$  подобны, могут быть описаны простой экспоненциальной функцией с постоянной времени нарастания Q и  $I_E$  до уровня насыщения t=15 $\pm$ 3 с. Это значение t не зависит от  $I_{1,1}$   $I_2$ . Результаты измерений, представленные на рис.t=3.5.4, получены на образце, который предварительно облучали светом с t=4.

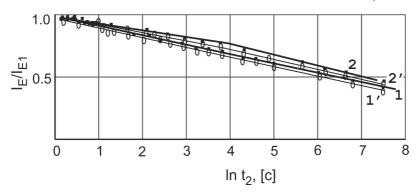


Рис.3.5.4. Зависимости Q (1,2) и  $I_{\rm E}$  (1',2') от  $I_{\rm 2}$  в образце AI-ПЭПК+1мас.%(1.11)-SnO $_{\rm 2}$  (L=1.3) мкм после его облучения светом с  $\lambda_{\rm 1}$  (1,1') и  $\lambda_{\rm 2}$  (2,2').

Возможность аппроксимации зависимостей  $j_{PH}(E)$  (рис.3.5.1) аналитическим выражением (2.2.1) позволяет при интерпретации результатов исследований использовать известные модели фотогенерации носителей зарядов в пленках АМП на основе ПЭПК [1] и считать, что при облучении исследуемых образцов с пленками ПЭПК+Nмас.%(1.11) светом с  $\lambda_2$  происходит фотогенерация кулоновски связанных ЭДП. Во внешнем электрическом поле с ростом его напряженности Е вероятность диссоциации ЭДП увеличивается за счет увеличения подвижности дырок,

которые удаляются от электронов, оставшихся в центрах фотогенерации.  $j_{PH}$  возрастает (кривая 2 на рис.3.5.1), а вероятность геминальной рекомбинации уменьшается. Если при этом геминальная рекомбинация сопровождается излучением света, то интенсивность фотолюминесценции может уменьшаться (кривая 3 на рис.3.5.1). Однако следует отметить, что уменьшение  $I_{PL}$  с ростом E может быть связано не только с уменьшением вероятности геминальной рекомбинации, но также и с увеличением вероятности фотогенерации ЭДП в электрическом поле.

Сублинейность люкс-амперных характеристик, уменьшение  $\mathbf{j}_{\text{PH}}$  с ростом L, корреляция зависимостей Q,(t) и I $_{\text{E}}$ (t) (рис.3.5.2) указывают на то, что не все подвижные дырки, образовавшиеся в результате диссоциации фотогене-рированных ЭДП, могут до-стичь собирающего контакта. В исследуемых образцах АМП эф-фективно происходят процессы захвата и бимолекулярной рекомбинации носителей зарядов. Отсутствие эффектов фотопроводимости и электролюминесценции в образцах с пленками ПС+Nмас.%(1.11) позволяет сделать вывод о том, что в этих образцах эффекты электролюминесценции, индуцированные предварительным облучением светом с  $\lambda_1$  или  $\lambda_2$ , носят рекомбинационный характер и не связаны с влиянием электрического поля на скорость внутримолекулярных электронных переходов молекул красителя. Близость спектрального состава рекомбинационного излучения І к спектральному составу фотолюминесценции свидетельствует о том, что центрами рекомбинации являются молекулы красителя.

Однако, как установлено в работе [210], эффективность излучательной рекомбинации носителей зарядов, фотогенерированных светом с  $\lambda_2$ , усиливается в образцах, которые предварительно были облучены светом с  $\lambda_1$ . Этот эффект может быть связан как минимум с пятью возможными причинами:

- 1) с заполнением глубоких уровней захвата в результате облучения светом с  $\lambda_1$  и фотоосвобождением носителей зарядов из этих уровней при облучении светом с  $\lambda_2$ ;
- 2) с заполнением глубоких уровней захвата носителями заряда в результате облучения светом с  $\lambda_1$  и рекомбинацией этих носителей с подвижными носителями противоположного знака

при облучении светом с  $\lambda_2$ ;

- 3) с увеличением вероятности фотогенерации ЭДП светом с  $\lambda_2$  после предварительного облучения светом с  $\lambda_4$ ;
- $^{-}$  4) с увеличением фотогенерации светом с  $\lambda_{1}$  центров излучательной рекомбинации носителей зарядов;
  - 5) с усилением вероятности излучательной рекомбинации.

Известно, что при возбуждении карбазола в полосе собственного поглощения эффективно образуются его триплетные состояния <sup>3</sup>Cz [2, 3]. Энергия его Т-состояния больше энергии аналогичного состояния красителя 1.11. Поэтому возможно заселение триплетов красителя по следующей схеме:

$${}^{3}Cz + (Ct^{+}...An^{-}) \rightarrow Cz + {}^{3}(Ct^{+}...An^{-})$$
 (3.5.3)

При этом образуются нейтральные радикалы красителя как за счет внутримолекулярного переноса электрона от аниона к катиону (схема (1.3.7)), так и в результате диффузионных встреч ион-ных пар красителя (схема (1.3.8)).

После облучения образцов с пленками ПЭПК+Nмас.%(1.11) светом с  $\lambda_1$  и последующего воздействия внешнего электрического поля становится возможным многократное использование этих образцов для измерений возросших значений  $I_E$ . Величина  $I_E$  существенно не изменяется при постоянных  $I_2$ ,  $I_1$   $I_2$ . Поэтому можно считать, что первая из перечисленных выше причин существенно не влияет на обсуждаемые эффекты.

Установлено [210], что длительное облучение образцов с приложенным электрическим напряжением светом с  $\lambda_1$  приводит к уменьшению фотопроводимости этих образцов (см. рис.3.5.5). Фотопроводимость восстанавливается при выдерживании в темноте образцов в режиме короткого замыкания. Время восстановления слабо зависит от облучения светом с  $\lambda_2$ . Поэтому нет оснований считать, что накопившийся за время облучения светом с  $\lambda_1$  объемный заряд рекомбинирует с носителями зарядов, фото-генерированными при облучении этих образцов светом с  $\lambda_2$ .

Поскольку после облучения образцов светом с  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  при измерениях Q и  $I_E$  величина Q не изменяется, а величина  $I_E$  возрастает, то можно предположить, что после облучения образцов светом с  $\lambda_1$  не происходит увеличение числа фотогенерирован-

ных светом с  $\lambda_2$  носителей зарядов или центров рекомбинации, а усиливаются излучательные электронные переходы в центрах рекомбинации. Эффект усиления излучательной рекомбинации может быть связан с появлением в пленке АМП новых активных центров, возникших после облучения образцов светом с  $\lambda_1$  В состав таких центров могут входить электроны, оставшиеся после гибели или диссоциации фотогенерированных этим светом экситонов. Такое предположение основано на следующих экспериментальных фактах.

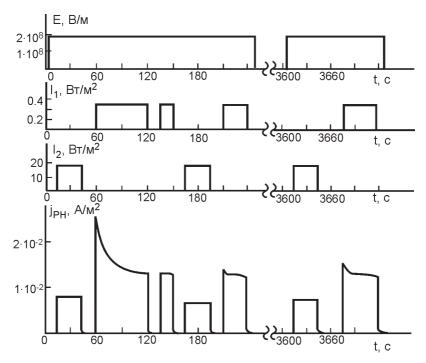


Рис.3.5.5. Последовательность импульсов электрического напряжения и света при измерениях фототока в образце  $AI-\Pi \ni \Pi K+0.5$  мас.%(1.11)- $SnO_2$  (L=1.1 мкм).

Длина волны света  $\lambda_1$  попадает в окно прозрачности красителя и близка к краю поглощения ПЭПК (400 нм). При облучении исследуемых пленок АМП светом с  $\lambda_1$  происходит фотогенерация подвижных экситонов, которые, диффундируя по карбазольным фрагментам ПЭПК, встречаются с молекулами красителя.

Гибель экситонов вблизи мономеров или агрегатов красителя сопровождается либо передачей энергии на краситель и ее деградацией, либо образованием в электрическом поле свободных дырок и появлением фототока (кривая 1 на рис.3.5.1). Одна-ко даже при E=0 после гибели экситонов не все дырки и элект-роны рекомбинируют. Некоторая часть носителей зарядов имеет времена жизни, составляющие десятки и сотни секунд (кривая 1 на рис.3.5.4).

Линейность и одинаковый наклон графиков зависимостей  $Q/Q_1$  от  $Int_2$  и  $I_{Emax}/I_{Emax1}$  от  $Int_2$  (кривые1 и 1' на рис.3.5.4) свидетельствуют о том, что после облучения светом с  $\lambda_1$  в пленках АМП образуются ЭДП, в которых дырки и электроны распре-делены в виде изолированных пар с расстояниями г между заря-дами и функцией распределения f(r). Согласно [103], изменение их концентрации во времени можно описать следующим выражением:

$$Q(t)/Q_1 = \int_{r_1}^{\infty} f(r) \exp(-\nu_p \exp(-2r/\alpha_p)t) dr$$
 (3.5.4)

где  $v_p$  - частотный фактор перехода подвижного заряда (дырки) в центр рекомбинации,  $\alpha_p$  - радиус локализации дырки аналогично (2.1.3),  $r_1$  - расстояние между зарядами в ЭДП, рекомбинирующих на первой секунде после конца облучения светом. Если спустя время  $t_2$  после конца облучения к такому образцу приложить электрическое напряжение, то носители заряда в ЭДП становятся подвижными и могут рекомбинировать с излучением света (кривые 1 и 1' на рис.3.5.4). При этом оказалось, что процесс излучательной рекомбинации имеет сходство с процес-сами, происходящими с туннелированием носителя заряда под потенциальным барьером  $\Delta U_1$ . Это подтверждается возмож-ностью аппроксимации графиков зависимостей  $|g|_E$  от  $E^{-1}$  прямы-ми линиями (рис.3.5.3), а также возможностью представить зависимость  $I_E$  от напряженности электрического поля в следую-щем аналитически в виде:

$$I_{E} \sim \exp(-8\pi (2m^{*})^{1/2} \Delta U_{A}^{3/2}/3qhE),$$
 (3.5.5)

где m\* - эффективная масса носителя заряда, h - постоянная Планка.

Линейность и одинаковый наклон графиков зависимостей  $Q/Q_1$  от Int2 и  $I_{\rm Emax}/I_{\rm Emax1}$  от Int $_2$  (кривые 2 и 2' на рис.3.5.4) позволяют сделать вывод о том, что в исследуемых пленках АМП после облучения светом с  $\lambda_2$  образуются долгоживущие ЭДП. В них дырки и электроны распределены в пространстве в виде изолированных пар, а изменение их концентрации можно описать уравнением, подобным (3.5.4). Во внешнем электрическом поле носители заряда в таких парах становятся подвижными и могут рекомбинировать с излучением света. Зависимость интенсивности рекомбинационного излучения от E можно описать аналитическим выражением, подобным (3.5.5), но с другим значением энергии потенциального барьера  $\Delta U_2$ .

С использованием значений тангенсов углов наклона прямых 2 и 3 на рис.3.5.3 для зависимостей  $I_E(E)$  и соотношения (3.5.5) определено, что  $\Delta U_2/\Delta U_1$ =1.7±0.1 для 5·10<sup>7</sup><E<3·10<sup>8</sup> В/м и  $\Delta U_2/\Delta U_1$ =6.2±0.1 для 1·10<sup>7</sup><E<3·10<sup>8</sup> В/м. Это позволяет предположить, что в исследуемых пленках, предварительно облученных светом с  $\lambda_1$ , при излучательной рекомбинации носителей зарядов в электрическом поле дырки переходят в центры рекомбинации, преодолевая меньший потенциальный барьер, чем в тех же пленках АМП, но облученных затем светом

Нельзя исключить, что разница между  $\Delta U_1$  и  $\Delta U_2$  может быть связана с различием в энергиях верхних валентных орбиталей агрегата и мономера красителя. Это не является противоречивым, т.к. в рассматриваемой модели рекомбинации дырка переходит с верхней валентной орбитали карбазольного фрагмента ПЭПК на валентную орбиталь центра рекомбинации, в котором уже есть локализованный электрон, а валентная орби-таль агрегата красителя имеет меньшую разницу энергий с аналогичной орбиталью карбазольного фрагмента, чем валентная орбиталь мономерной молекулы красителя [5]. Поэтому можно предположить, что при гибели экситонов электроны более эффективно переходят на свободные молекулярные орбитали агрегатов, чем на мономерные молекулы красителя. Однако этот вопрос пока остается открытым и требует дополнительных исследований.

Для проверки справедливости высказанного предположения о накоплении в объеме пленки АМП электронов во время ее облучения светом с  $\lambda_1$  и о большом времени их жизни были проведены специальные исследования влияния на  $j_{PH}$  и  $I_E$  длительного облучения образцов AI-ПЭПК+Nмас.%(1.11)-SnO $_2$  светом с  $\lambda_1$ . Методика этих исследований объясняется на рис.3.5.5, где представлены эпюры последовательностей импульсов E,  $I_1$ ,  $I_2$  и фототока в образце AI-ПЭПК+0.5мас.%(1.11)-SnO $_2$ , который предварительно длительное время был выдержан в темноте. Как видно из рисунка, облучение образцов с приложенным электрическим напряжением светом с  $\lambda_1$  приводит к уменьшению фотопроводимости пленок, которая не восстанавливается длительное время. Скорость восстановления  $j_{PH}$  не зависит от полярности и величины электрического напряжения, а также от облучения образцов светом с  $\lambda_2$  после облучения светом с  $\lambda_4$ .

Однако облучение светом с  $\lambda_1$  образцов с приложенным электрическим напряжением одновременно с уменьшением их фотопроводимости способствует увеличению  $\mathsf{I}_{\scriptscriptstyle{\mathsf{F}}}$  при последующем облучении этих же образцов светом с  $\lambda_2$ . На рис.3.5.3 кривой 4 представлен график зависимости  $I_{\scriptscriptstyle E}(E)$ , измеренной на том же образце, что и зависимость  $I_{E}(E)$  (кривая 3), но после измерения кривой 3 на образец было подано электрическое напряжение (E=2·10<sup>8</sup> B/м), и в течении 60 с образец облучался светом с  $\lambda_1$  ( $I_1$ =0.5 Bт/м<sup>2</sup>). Видно, что облучение светом с  $\lambda_1$ пленок, находящихся в электрическом поле, приводит к еще большему усилению излучательной рекомбинации, чем это было без электрического поля. Это обстоятельство может быть объяснено тем, что в электрическом поле увеличивается подвижность дырок, а гибель экситонов, фотогенерированных светом с  $\lambda_1$ , сопровождается уходом дырок на собирающий контакт и накоплением в пленке электронов, создающих объемный отрицательный заряд. Накопление этого объемного заряда, уменьшающего внутреннее электрическое поле в пленке, проявляется как в уменьшении фотопроводимости полимерных пленок (рис.3.5.5), так и в уменьшении тангенса угла наклона зависи-мости I<sub>E</sub>(E) (рис.3.5.4).

Таким образом, не основании результатов проведенных

исследований можно сделать вывод о том, что в АМП рекомбинация носителей заряда возможна с образованием синглетновозбужденных молекул центров фотогенерации. Эффективность излучательной рекомбинации зависит от времени жизни ЭДП и взаимодействия с окружающими молекулами, влияющими на спиновую конверсию. По-видимому, такие взаимодействия должны зависеть и от концентрации молекул центров фотогенерации. Влияние концентрации этих молекул на эффект фотопроводимости будет рассмотрено в следующей главе.

## 4. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С БОЛЬШОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КРАСИТЕЛЕЙ.

В АМП при увеличении концентрации центров фотогенерации носителей зарядов происходит не только возрастание коэффициента поглощения, но и становится возможным взаимодействие между молекулами, отвечающими за это поглощение. Ес-ли в качестве таких молекул используются органические краси-тели, то при возрастании их концентрации увеличивается сте-пень взаимодействия в системе краситель-краситель. Это проявляется в сильном изменении спектров, как показано на рис.4.1.

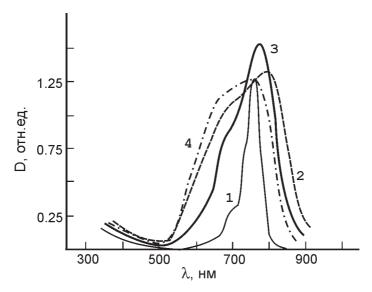


Рис.4.1. Электронные спектры поглощения красителя 1.13 в хлористом метилене (1), в пленке, полученной методом осаждения из раствора (2), в полимерных пленках ПЭПК (3) и ПВЭ (4) [213].

Такое взаимодействие приводит к снятию вырождения отдельных электронных уровней молекул красителя и к изменению всей кинетической схемы внутримолекулярных и межмоле-

кулярных электронных переходов. Поэтому представляется весьма важным рассмотрение особенностей фотопроводимости пленок молекулярных композитов в случае увеличения концентрации молекул центров фотогенерации.

## 4.1. Агрегация красителей различной ионности.

Для выяснения вопроса о возможности существования специфических взаимодействий в системе краситель-краситель при увеличении их концентрации в полимерных пленках в работе [214] исследованы спектрально-люминесцентные свойства скварилиевого красителя 2.8 в пленках ПЭПК и ПС. Полученные результаты сравнены с соответствующими данными для его структурного аналога - катионного красителя 1.12.

В спектрах поглощения красителя 2.8 в жидких растворах, например, в хлористом метилене существует интенсивная полоса в видимой области спектра с максимумом при  $\lambda_{\text{max}}$ =633 нм (рис.4.1.1). Экстинция в максимуме ее поглощения достигает  $3\cdot10^5$  л/(моль см), что в 1.25 раза выше, чем у катионного цианина 1.12. Переход от красителя 2.8 к 1.12 сопровождается также уширением полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$ =652 нм. В жидких растворителях в интервале концентраций  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  моль/л спектры по-глощения обоих красителей описываются законом Ламберта-Берта.

Существенных различий в спектрах флуоресценции растворов с красителем 2.8 в указанном интервале концентраций при комнатной температуре не отмечено. Контур кривой флуоресценции зеркально подобен полосе поглощения (рис.4.1.1). Это свидетельствует о том, что перегиб в коротковолновой области поглощения является проявлением колебательной структуры молекул. Аналогичная картина наблюдается и у красителя 1.11, однако он имеет большее значение стоксового сдвига, чем краситель 2.8 (соответственно 430 см-1 и 150 см-1 в растворе хлористого метилена). Меньшая величина стоксового сдвига красителя 1.12 указывает на то, что при его электронном возбуждении мало изменяются межъядерные равновесные расстояния. В результате вибронные взаимодействия у сквараина 2.8 ослаблены по

сравнению с цианином 1.12. Поэтому краситель 2.8 имеет меньшую экстинцию в колебательном максимуме и более узкую и интенсивную полосу поглощения, чем краситель 1.12.

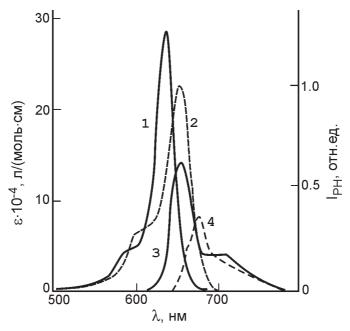


Рис.4.1.1. Спектры поглощения (кривые 1, 2) и фотолюминесценции (3, 4) красителей 2.8 (1, 3) и 1.12 (2, 4) в растворе хлористого метилена при N=1·10-4 мас.% и температуре T=300 К.

С ослаблением вибронных взаимодействий может быть также связано увеличение в 1.6 раза квантового выхода флуоресценции при переходе от красителя 1.12 к красителю 2.8. Следует отметить, что увеличению квантового выхода флуоресценции способствует и наличие скварилиевого цикла в полиметиновой цепи, затрудняющего повороты вокруг ее связей при фотовозбуждении [215]. Именно фотоизомеризация является основным безызлучательным каналом диссипации электронно-возбужденных состояний полиметиновых красителей [5].

При переходе от растворов в хлористом метилене к полимерным пленкам ПЭПК и ПС происходит батохромный сдвиг полосы

поглощения красителя 2.8. В пленках ПЭПК при малых концентрациях этого красителя появляется также полоса малой интенсивности с  $\lambda_{\text{max}}$ =442 нм. Рост концентрации N красителя 2.8 в пленках ПЭПК приводит к падению интенсивности этой полосы поглощения и к увеличению интенсивности длинноволновой полосы поглощения (рис.4.1.2).

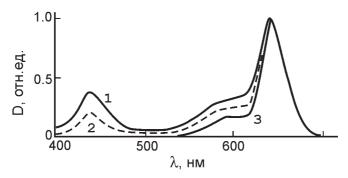


Рис.4.1.2. Нормированные спектры поглощения пленок ПЭПК с красителем 2.8 при температуре T=300 К для концентрации красителя N=0.0001 (кривая 1), 0.1 (2), 2 мас.% (3).

При N≤0.1 мас.% коротковолновая полоса поглощения исчезает. С ростом концентрации красителя 2.8 в пленках ПЭПК в интервале 1·10·4<N<5 мас.% длинноволновая полоса претерпевает небольшой батохромный сдвиг от 642 нм до 646 нм. Рост N влияет также на форму этой полосы поглощения, вызывая ее сужение. Это происходит преимущественно за счет падения интенсивности на коротковолновом краю в области колебательного максимума. Аналогичная картина наблюдается также в пленках ПС, однако полоса поглощения малой интенсивности в здесь отсутствует.

Концентрационная зависимость спектров поглощения красителя 2.8 свидетельствует об ассоциации его молекул в пленках ПЭПК и ПС. На это указывает также тот факт, что положения  $\lambda_{\text{max}}$  полос поглощения красителя 2.8 в ПЭПК и ПС практически совпадают, хотя показатели преломления  $n_{\text{D}}$  этих полимеров существенно различаются и соответственно равны 1.80 и 1.59. Согласно теории универсальных взаимодействий большее значение  $n_{\text{D}}$  в ПЭПК, чем в ПС, должно было бы обеспечивать

батохромный сдвиг полосы поглощения красителя в ПЭПК по сравнению с ПС за счет усиления дисперсионных взаимодействий. Нечувствительность  $\lambda_{\text{max}}$  красителя 2.8 к изменению  $\mathbf{n}_{\text{D}}$  рассматриваемых полимеров свидетельствует о том, что положение полосы поглощения определяется главным образом взаимодействием мономерных молекул красителя между собой, а не с молекулами среды.

В исследованном интервале изменения концентраций спектр поглощения красителя 1.12 в ПЭПК практически не зависит от N. При переходе от хлористого метилена к ПЭПК полоса поглощения красителя 1.12 испытывает закономерный батохромный сдвиг. Он равен 300 см $^{-1}$  и превышает величину сдвига для красителя 2.8, равного 200 см $^{-1}$  при N=1·10 $^{-4}$  мас.% (для хлористого метилена  $n_D$ =1.42). Следовательно, в данном случае противоположно соединению 2.1 межмолекулярное взаимодействие в системе краситель-полимер в пленках ПЭПК оказыва-ется сильнее, чем взаимодействие мономерных молекул краси-теля между собой. Соединение 1.12 существует преимущест-венно в мономерной форме.

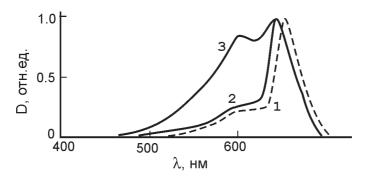


Рис.4.1.3. Нормированные спектры поглощения красителя 1.12 в пленках ПЭПК (1) и ПС (2,3) при температуре T=300 К и N=1 (1), 0.2 (2), 2 мас.% (3).

Краситель 1.12 в пленках ПС, как и краситель 2.8, обнаруживает зависимость спектров поглощения от концентрации. Однако, в отличие от 2.8, рост концентрации 1.12 в пленках ПС вызывает уширение полосы поглощения и ее небольшой гипсохромный сдвиг (рис.4.1.3). При этом растет интенсивность корот-

коволнового края полосы поглощения. Показательно, что вопреки теории универсальных взаимодействий у 1.12 переход от хлористого метилена к пленкам ПС сопровождается не батохромным сдвигом, а гипсохромным.

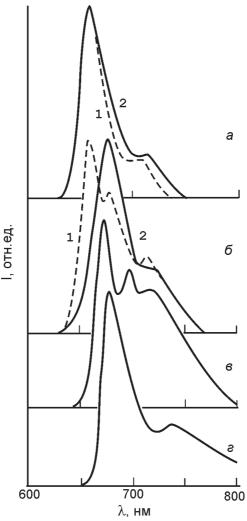


Рис.4.1.4. Спектры люминесценции красителя 2.8 в пленках ПЭПК при температуре T=4.2 К для длин волн света возбуждения 546 нм (1) и 365 нм (2).

N=1  $10^{-4}$  (a), 1  $10^{-3}$  (б), 0.8 (в), 2 мас.% (г).

Следует отметить, что процессы ассоциации у исследуемых красителей в полимерах не проявляются столь отчетливо в спектрах поглощения, как этого можно было бы ожидать в соответствии с классическими представлениями и как это наблюдается у многочисленных органических красителей [5, 61]. Имеется в виду, что не наблюдаются исчезновение полос поглощения мономеров и появление новых четко разрешаемых полос поглощения ассоциатов.

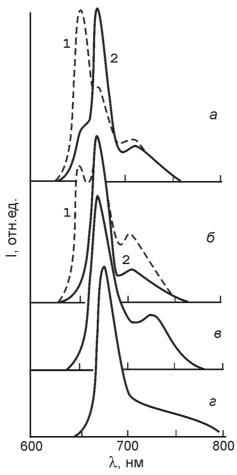


Рис.4.1.5. Спектры люминесценции красителя 2.8 в пленках ПС при температуре T=4.2 К для длин волн света возбуждения 546 нм (1) и 365 нм (2). N=1·10<sup>-4</sup> (a), 1·10<sup>-3</sup> (б), 0.8 (в), 2 мас.% (г).

Для выяснения деталей картины практически непригодными оказались и спектры люминесценции, измеренные при температуре Т=300 К, в связи с их сильной размытостью и уширением. Поэтому была более подробно исследована люминесценция при низких температурах (рис.4.1.4-4.1.6).

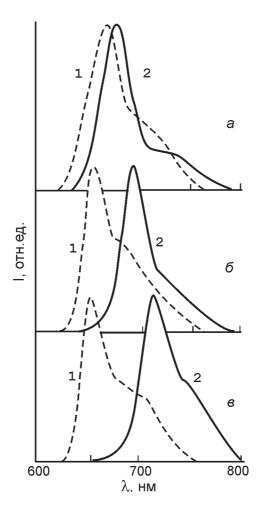


Рис.4.1.6. Спектры люминесценции красителя 1.12 в пленках ПС (1) и ПЭПК (2) при температуре T=4.2 К для длины волны света возбуждения 546 нм и N=1·10·3 (а), 0.2 (б), 2 мас.% (в).

В спектрах люминесценции красителя 2.8 при малых концент-рациях (N≤1·10-4 мас.%) в пленках ПЭПК как при длине волны возбуждающего света  $\lambda_{irr}$ =546 нм, лежащей в области длинновол-новой полосы поглощения красителя, так и при  $\lambda_{_{irr}}$ =365 нм, лежа-щей за пределами этой полосы, проявляется только одна полоса излучения с  $\lambda_{_{max}}$ =660 нм (рис.4.1.4). В случае  $\lambda_{irr} = 365$  нм эта поло-са люминесценции несколько уширена за счет длинноволнового края. В пленках ПС в тех же условиях наблюдаются две полосы люминесценции: коротковолновая с  $\lambda_{\text{max}}$ =652 нм при  $\lambda_{\text{irr}}$ =546 нм и длинноволновая с  $\lambda_{\text{max}}$ =670 нм при  $\lambda_{\rm irr}$ =365 нм (рис.4.1.5). Поскольку  $\lambda_{\rm irr}$ =546 нм попадает преимущественно в область поглощения мономеров красителя 2.8, то коротковолновое све-чение, по-видимому, связано с этой форме красителя. Тогда причиной длинноволнового излучения должны быть ассоциаты молекул красителя 2.8, поскольку их излучательный уровень энергии находится ниже, чем у молекул, не объединенных в агре-гаты. Описанная выше идентификация полос подтверждается зависимостью спектров флуоресценции от концентрации краси-теля. С ростом N доля мономерных молекул красителя 2.8 долж-на уменьшаться, а ассоциированных увеличиваться. Действи-тельно, при увеличении N интенсивность коротковолновой поло-сы флуоресценции понижается, а интенсивность длинновол-новой полосы повышается. Особенно отчетливо описанную кар-тину можно проследить в пленках ПС (рис.4.1.5). Это позволяют сделать вывод о том, что падение интенсивности поглощения на коротковолновом краю полосы поглощения красителя 2.8 с ростом N (рис.4.1.2) обусловлено уменьшением содержания в полимерной пленке его мономеров.

При достижении концентрации N=0.8 мас.% свечение мономерной формы красителя 2.8 в пленках обоих полимеров исчезает. Свет как с длинами волн  $\lambda_{\rm irr}$ =365 нм и  $\lambda_{\rm irr}$ =546 нм, так и с любой другой длиной волны  $\lambda_{\rm irr}$  из этого интервала вызывает только люминесценцию ассоциатов красителя (рис.4.1.4, 4.1.5). Дальнейшее увеличение концентрации красителя приводит к упорядочению структуры ассоциатов. В пленках ПЭПК появляются ассоциаты, люминесцирующие еще в более длинноволновой ( $\lambda_{\rm max}$ =695 нм) области спектра (рис.4.1.4). При достижении кон-

центрации N=2 мас.% ее последующее увеличение не вызывает изменений в спектрах флуоресценции красителя 2.8 ни в пленках ПЭПК, ни в пленках ПС (рис.4.1.4, 4.1.5). Подобно спектрам поглощения в обеих полимерных матрицах достигается одинаковое значение  $\lambda_{\text{max}}$ =676 нм, что подтверждает ассоциированную природу этой полосы. С этим выводом согласуется также сужение полос поглощения и люминесценции, обусловленное ослаблением вибронных взаимодействий при агрегации красителей.

Сравнение спектров флуоресценции, полученных при  $\lambda_{\rm irr}$ =365 нм и одинаковых N, позволило сравнить агрегирующую способность сквараина 2.8 в пленках ПС и ПЭПК. Так, например, при N=1 10-4 мас.% в пленках ПС появляется полоса ассоциата, отсутствующая в пленках ПЭПК. При N=1 10-3 мас.% ее интенсивность в пленках ПС превышает интенсивность полосы мономерной формы красителя (рис.4.1.4, 4.1.5). Следовательно, сквараин 2.8 в пленках ПС агрегирует легче, чем в пленках ПЭПК.

Спектры люминесценции красителя 1.12 в пленках ПЭПК и ПС, а также их концентрационные зависимости существенно отличаются от соответствующих спектров для красителя 2.8. В спектре люминесценции пленок ПЭПК с красителем 1.12 при N=1  $10^{-3}$  мас.% наблюдается только одна полоса с максимумом при  $\lambda_{\text{max}}$ =678 нм, которая батохромно смещается с увеличением N, достигая  $\lambda_{\text{max}}$ =718 нм при N=2 мас.% (рис.4.1.6). В спектрах люминесценции красителя 1.12 в пленках ПС также наблюдается только одна полоса. Однако при увеличении N от  $1\cdot10^{-3}$  до 2 мас.% ее максимум гипсохромно смещается от  $\lambda_{\text{max}}$ =672 нм до  $\lambda_{\text{max}}$ =653 нм (рис.4.1.6).

Полученные экспериментальные результаты объясняются строением ассоциатов органических красителей в полимерных пленках. Органические красители в зависимости от природы среды могут существовать в ней в виде различных ионных форм: сольватохромных ионов (Ct\*S и An-S), сольвато-разделенных (Ct\*SSAn-) и контактных (Ct\*An-) ионных пар, а также в виде соответствующих ассоциатов типа Ct\*S...SCt\*, An-S...SAn-, Ct\*SSAn-...Ct\*SSAn-, Ct\*An-...Ct\*An- [5], где Ct\* - катион, An-анион, S — молекулы растворителя. Ионные пары агрегируют существенно легче, чем ионы, т.к. их объединению благоприят-

ствуют электростатические силы притяжения между разноименными зарядами Ct+ и An. Особенно эффективным такое притяжение оказывается в контактных ионных парах, поскольку молекулы S не ослабляют его, как в сольвато-разделенных парах [5]. Чем ниже диэлектрическая проницаемость и сольватирующая способность среды (нуклеофильная или электрофильная сольватация), тем более вероятно образование контактных пар по сравнению с сольвато-разделенными. Однако это условие критично только для солеобразных красителей типа 1.12. Для скварилиевых красителей оно не важно, поскольку внутриионная структура фактически является химически связанной не диссоциирующей контактной ионной парой, в которой ионы всегда существуют независимо от полярности среды. В этом состоит принципиальное отличие красителя 2.8 от 1.12. Поэтому в пленках ПЭПК и ПС молекулы красителя 2.8 агрегируют сильнее, чем молекулы красителя 1.12. Об этом свидетельствует тот факт, что в одном и том же интервале концентраций изменения в спектрах поглощения (рис.4.1.2, 4.1.3) и люминесценции (рис.4.1.4 - 4.1.6) у 2.8 больше, чем у 1.12.

Анализируя зависимость спектра поглощения красителя 1.12 от концентрации (рис.4.1.3), можно предположить, что этот краситель также сильно агрегирует в пленках ПС. Однако в спектрах люминесценции полоса гипсохромно смещается с рос-том N независимо от  $\lambda_{irr}$  (рис.4.1.6). Такой сдвиг исключает свечение мономерного катиона, т.к. с увеличением N он, как и в пленках ПЭПК, должен бы батохромно смещаться согласно механизму миграции энергии. Для ассоциатов такая картина также не характерна, поскольку в случае ассоциатов "головахвост" должен наблюдаться батохромный сдвиг при увеличении концентрации, а при образовании "сэндвичей" произошло бы тушение люминесценции. Наблюдаемая картина в спектрах поглощения и люминесценции может быть объяснена в случае солеобразного полиметина 1.12 образованием контактных тесных ионных пар в пленках малополярного ПС. По мере увеличения N образуется более тесная ионная пара, в результате чего в анионе энергетический уровень основного состояния понижается сильнее, чем возбужденного. Это приводит к гипсохромному

сдвигу в спектрах поглощения и люминесценции. При увеличении N возрастание доли контактных ионных пар по сравнению с сольватированными катионами или сольваторазделенными ионными парами и обуславливает существенное изменение спектров поглощения соединения 1.12 в пленках ПС. Имеется в виду в первую очередь его уширение за счет роста интенсивности поглощения на коротковолновом краю полосы (рис.4.1.3).

Увеличение полярности и сольватирующей способности поли-мера противодействуют агрегации как катионного, так и сквари-лиевого красителей, что отмечалось при переходе от пленок ПС к ПЭПК. Это происходит в связи с тем, что, независимо от предыстории образования контактной ионной пары за счет электростатических сил притяжения противоионов или за счет химической "сшивки", ПЭПК ослабляет электростатическое притяжение пар между собой. Такое ослабление обусловлено наличием в пленках ПЭПК полярных –СN- и -СО-групп, способных своими диполями электростатически взаимодействовать с заряженными центрами хромофора [5], т.е. подвергать их нуклеофильной или электрофильной сольватации.

Одним из наиболее вероятных способов расположения молекул красителя 2.8 в звене агрегата может быть структура, представленная на рис.4.1.7. Конформация мономерной молекулы, изображенной на рис.4.1.7, соответствует данным рентгеноструктурного анализа [215].

В предлагаемой структуре ассоциата угол между направлением хромофоров приближается к 180°. При таком угле между ними в спектрах поглощения должна проявляться только одна длинноволновая полоса поглощения [5, 60]. Именно такая картина и наблюдается в описанных выше случаях. При низких концентрациях, когда идет формирование структуры ассоциата, возможны отклонения от угла 180°. С ними связано появление запрещенной для структуры, представленной на рис.4.1.7, корот-коволновой полосы поглощения, гипсохромно смещенной отно-сительно полосы мономерных молекул. Это и наблюдалось для красителя 2.8 в пленках ПЭПК (рис.4.1.2). Однако в данном случае требуется более строгое доказательство принадлежности этой полосы ассоциатам. Дело в том, что для полимеров

типа ПЭПК из-за низкого потенциала ионизации можно предположить, что обсуждаемая здесь полоса обусловлена переносом электрона с полимера на краситель. В этом случае должен обра-зоваться катион-радикал карбазола и анион-радикал красителя. Однако в спектрах поглощения не появляется новая полоса в области длин волн света  $\lambda$ >700 нм, характерная для катион-радикала карбазола, и не исчезает полоса поглощения биполяр-ного иона 2.8. Не наблюдаются подобные изменения и у краси-теля 1.12. Следовательно, коротковолновое поглощение краси-теля 2.8 в ПЭПК не является полосой поглощения ионрадика-лов. Оно также не связано с образованием КПЗ в системе поли-мер-краситель, т.к. в этом случае интенсивность соответствующей полосы должна возрастать при увеличении N.

Рис.4.1.7. Расположение молекул красителя 2.8 в звене агрегата.

Исчезновение коротковолновой полосы поглощения ассоциатов красителя 2.8 при увеличении концентрации свидетельствует о том, что угол между направлениями хромофоров в их структуре максимально приблизился к 180°. Такое строение ассоциатов для скварилиевых красителей должно быть весьма выгодным, поскольку молекулы в них закрепляются с обоих концов электростатическими силами притяжения между разноименными зарядами: отрицательно заряженный атом кислорода одной молекулы ориентирован над положительно заряженной областью азотистого гетероцикла другой молекулы и наоборот

(рис.4.1.7).

При возбуждении люминесценции светом с  $\lambda_{\rm irr}$ =365 нм в пленках ПЭПК с концентрацией 1·10·2≤N≤0.8 мас.% красителя 2.8 появляется широкая полоса излучения с  $\lambda_{\rm max}$ =480 нм. Дальнейшее повышение N приводит к ее исчезновению. Это излучение не связано с высвечиванием ассоциатов красителя 2.8, кото-рые поглощают свет при  $\lambda_{\rm max}$ =442 нм, поскольку для них харак-терна безызлучательная диссипация энергии электронного воз-буждения [5]. Подобная полоса при  $\lambda_{\rm max}$ =460 нм наблюдается и в спектрах люминесценции красителя 1.12 в пленках ПЭПК.

Следовательно, спектрально-люминесцентные свойства сква-рилиевого 2.8 и катионного 1.12 красителей в полимерных плен-ках определяются их ассоциацией. Это наблюдается как в ПЭПК, в котором возможна фотогенерация и транспорт носителей заря-да, так и в ПС, где транспорт носителей заряда

Сквараин 2.8 агрегирует сильнее полиметина 1.12, что связа-но с более существенной ролью электростатических сил притя-жения в ассоциации ионных и внутриионных красителей. У ион-ных красителей их доминирующая роль проявляется лишь в случае образования контактных ионных пар. Для этого матрица должна обладать определенными свойствами, позволяющими образование в ней как можно более тесных ионных пар. Сквараины в любой среде сохраняют биполярность, т.е. существуют в виде химически связанных контактных ионных пар. Поэтому всегда имеет место притяжение между разноименными зарядами таких молекул, что может приводить к образованию димеров даже в разбавленных растворах. Для красителя 2.8, по-видимому, наиболее эффективна структура ассоциата, в которой угол между направлением хромофоров мономерных молекул приближается к 180°. Однако следует иметь в виду, что в зависимости от химического строения и природы матрицы сквараины могут образовывать также агрегаты иного строения. Это может произойти, например, при введении в молекулы красителей объемистых заместителей, препятствующих образованию ассоциатов, у которых угол между хромофорами составляет 180°.

Таким образом, при замене в АМП красителей и увеличении их концентрации возможна сильная трансформация спектраль-

но-люминесцентных свойств, что связано с образованием агрегатов и ассоциатов. Поскольку при этом происходит изменение энергий ВЗМО и НВМО молекул красителей, то при образовании агрегатов следует ожидать и изменения условий фотогенерации и релаксации ЭДП по сравнению со случаем малой концентрации центров фотогенерации.

## 4.2. Влияние агрегации внутриионных красителей на фотогенерацию носителей заряда.

Изменение фотопроводящих свойств пленок молекулярных композитов с увеличением концентрации молекул центров фотогенерации представляет собой отдельную область исследований, поскольку они сходны со свойствами полимерных композиций с наночастицами органических и неорганических полупроводников. В предыдущем разделе показано, что к агрегации в полимерном связующем наиболее склонны внутриионные красители бетаинового типа - сквараины. Поэтому именно исследования фотопроводящих свойств пленок на основе ПЭПК с красителем 2.8 позволили выявить причины изменения этих свойств при увеличении концентрации красителя [129]. Остановимся на результатах этих исследований более подробно.

В работе [129] было определено: 1) влияние концентрации красителя 2.8 в пленках ПЭПК на спектры поглощения и фотолюминесценции; 2) величина изменения интенсивности фотолюминесценции пленок в зависимости от напряженности внешнего электрического поля; 3) величина фототока в образцах сэндвичструктуры при их облучении светом из области поглощения красителя при различных температурах; 4) соотношение концентраций синглетных  $\mathbf{n}_1$  и триплетных  $\mathbf{n}_3$  ЭДП при облучении пленок светом из области поглощения красителя; 5) влияние захваченных носителей заряда на фотопроводимость исследуемых пленок АМП.

Для определения соотношения  $n_1$  и  $n_3$  использовалась методика определения изменения фотопроводимости полимерных композиций в области поглощения центров фотогенерации при одновременной фотогенерации триплетных экситонов, описан-

ная в Разделе 3.1. Методика, рассмотренная в разделе 3.4, использовалась для измерения оптической плотности  $K_1$  и  $K_2$  пленок на длинах волн света  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответственно. Были рассчитаны величины  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  отклонений оптической плотности пленок от стационарного значения во время и после облучения пленок светом. Измерены также изменения  $I_{PL}$ ,  $K_1$  и  $K_2$ , происходящие в результате импульсного нагрева полимерных пленок (см. Раздел 3.4).

Для создания неравновесной концентрации  $\varpi$  зарядов, захваченных на ловушки, образцы в течении времени  $t_1$  облучались светом с длиной волны  $\lambda_2$ . При этом происходила фотогенерация подвижных дырок и их захват на ловушки, создаваемые карбазольными ядрами Сz ПЭПК. Захваченной дырке соответствует катион-радикал Сz $^+$ , оптический спектр поглощения которого находится в видимой области спектра (кривая 5 на рис.3.4.3). Накопление  $\varpi$  регистрировалось по уменьшению  $K_2$  и по увеличению  $K_1$ , а релаксацию M - по восстановлению  $K_1$  и  $K_2$  за время  $t_2$  после прекращения облучения светом с  $\lambda_2$ .

Рост концентрации красителя 2.8 в пленке сопровождается батохромным сдвигом максимума и сужением полос (см. Раздел 4.1). Наряду с результатами спектроскопических исследований в области температур Т=4.2-320 К это указывает на увеличение агрегации молекул красителя 2.8 с увеличением концентрации N. Установлено также, что строение агрегатов близко к структуре "голова-хвост" (рис.4.1.7).

В образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(2.8)-SnO $_2$  фототок увеличивается с ростом E и N. Графики зависимостей  $j_{PH}$  от E линейны в координатах  $ln(j_{PH})$  от  $E^{1/2}$ . Тангенсы углов наклона одинаковы для всех исследуемых образцов. Это позволяет предположить, что в исследуемых пленках механизм фотогенерации свободных носителей заряда подобен предложенному авторами [1] для пленок АМП на основе ПЭПК. Однако в механизме фотопроводимости пленок ПЭПК с 2.8 имеются существенные особенности, отличающие эти пленки от других пленок АМП на основе ПЭПК.

На рис.4.2.1 представлены измеренные зависимости  $j_1$  от T для разных N и E. Их особенностью является нелинейность в координатах  $lnj_1$  от 1/T. При малых N и E эти кривые имеют поло-

гий минимум, который исчезает с увеличением N и Е. Такое поведение подобно наблюдавшемуся в пленках ПЭПК с катионными красителями (см. Раздел 3.4) и может быть объяснено захватом фотогенерированных дырок на ловушки, которые образуются в полимере вблизи электрически заряженных фрагментов молекул красителя. Однако пологий минимум зависимостей  $\mathbf{j}_1$  от T в пленках ПЭПК с катионными красителями не наблюдался. Это означает, что обсуждаемые зависимости хоть и могут быть связаны с термическим разрушением ловушек для фотоге-нерированных зарядов при увеличении температуры, но приро-да этих ловушек более сложная, чем в пленках ПЭПК с катион-ными красителями.

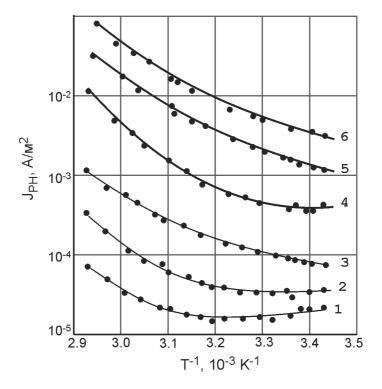


Рис.4.2.1 Зависимости  $Inj_1$  от 1/T в образцах AI-ПЭПК+0.01мас.%(2.8)-SnO $_2$  (1-3) и AI-ПЭПК+1мас.%2.8-SnO $_2$  (4-6) при E=3·10 $^7$  B/м (1,4), 5.2·10 $^7$  B/м, 7·10 $^7$  B/м.

На рис.4.2.2 представлены графики зависимостей  $\delta I_{PL}$  от N для различных E. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении тушащего действия электрического поля на фотолюминесценцию с ростом агрегации красителя 2.8. Как показано в Главе 3, рост  $\delta I_{PL}$  может быть связан с увеличением вероятности диссоциации ЭДП из-за увеличения подвижности второго носителя заряда (электрона) в ЭДП и/или из-за увеличения вероятности фотогенерации долгоживущих (триплетных) ЭДП. Для проверки второго предположения были проведены дополнительные исследования.

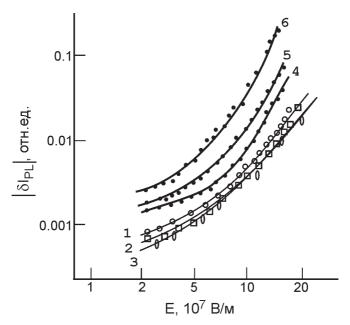


Рис.4.2.2. Зависимости  $\delta I_{\rm PL}$  от E в образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(2.8)-SnO $_2$  для L=1 мкм и N= 0.1 (1), 0.5 (2), 5 (3), измеренные при их облучении светом с  $\lambda$ =653 нм.

На рис.4.2.3 представлены графики зависимостей  $\delta j_{PH}$  от Е для разных N. Поскольку  $\delta j>1$ , то можно считать, что при облуче-нии исследуемых образцов светом с  $\lambda_1$  в пленках ПЭПК+ Nмас.%(2.8) происходит фотогенерация преимущественно синглетных ЭДП. Но из уменьшения  $\delta j_{PH}$  с ростом N можно также сделать вывод о том, что с увеличением степени агрегации кра-

сителя уменьшается разница концентраций фотогенерированных синглетнымх и триплетных ЭДП, а именно увеличивается отношение  $n_3/n_1$ . Следовательно, с ростом концентрации красителя 2.8 в пленках ПЭПК увеличение вероятности диссоциации ЭДП связано также и с увеличением их времени жизни из-за триплетного спинового состояния.

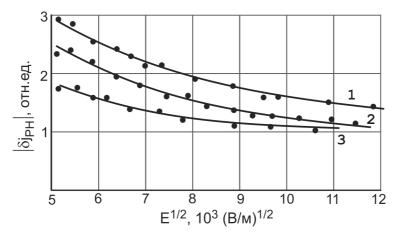


Рис.4.2.3. Зависимости  $\delta j_{\rm PH}$  от E в образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(2.8)-SnO $_2$  для L=1 мкм и N= 0.01 (1), 0.1 (2), 5 (3), измеренные при их облучении светом с  $\lambda$ =633 нм.

В образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(2.8)-SnO $_2$  после начала облучения светом фототок вначале увеличивается до квазистационарного значения, а после выключении света уменьшается до нуля. Но если образец после облучения светом с  $\lambda_2$  в течении времени  $t_1$  через интервал времени  $t_2$  облучить светом с  $\lambda_1$ , то на переднем фронте импульса тока наблюдается максимум, уменьшающийся затем до квазистационарного значения. По величине этого максимума можно оценить концентрацию  $\varpi$  заря-дов, которые образовываются после облучения светом с  $\lambda_2$  и участвуют в фотопроводимости, стимулированной светом с  $\lambda_1$ . Следует отметить, что наибольшее влияние наблюдается при облучении светом с  $\lambda_1$ =633 нм, а исчезает оно при изменении  $\lambda_1$  до 711 нм.

Из анализа зависимостей  $\omega_{(t_1)}$  (рис.4.2.4) установлено, что

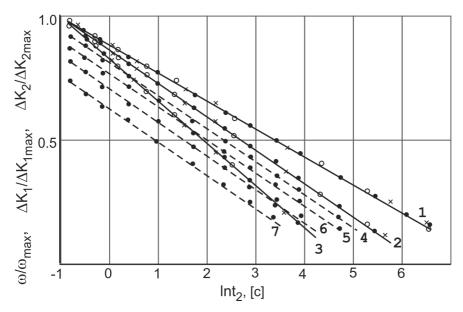


Рис.4.2.4. Зависимости  $\Delta$ К $_1$  (крестики),  $\Delta$ К $_2$  (квадраты),  $\omega$  (точки) от  $Int_2$  при  $t_1$ =1 с, T=293 K,  $\lambda_2$ =380 нм,  $\lambda_1$ =633 нм в образцах с пленками ПЭПК+0.01мас.%(2.8) (1) и ПЭПК+0.1мас.%(2.8) (2,.4-7) ПЭПК+1мас.%(2.8) (3) при температурах T=293 K (1-3), T=307 K (4), 324 K (5), 331 K (6), 340 K (7).

Тангенсы углов наклона графиков не зависят от Е. При измерениях рассматриваемых зависимостей при различных температурах образцов в диапазоне T=293-350 К установлено (кривые 1, 5, 6 на рис. 4.2.4), что с ростом Т величина ω уменьшается.

Это уменьшение носит активационный характер с энергией активации 0.17±0.03 эВ. На рис.4.2.4 также представлены гра-фики зависимостей  $\Delta K_1$  и  $\Delta K_2$  от  $Int_2$ . Видно, что последние корре-лируют между собой и с с зависимостями  $\omega_(t_2)$ . Во время облу-чения образцов величина  $I_{\rm PL}$  уменьшается, но при быстром на-греве полимерной пленки во время или после облучения интен-сивность фотолюминесценции восстанавливается. Одновремен-но с восстановлением  $I_{\rm PL}$  при импульсном нагреве происходит восстановление  $K_{\scriptscriptstyle 4}$  и  $K_{\scriptscriptstyle 2}$ .

Полученные результаты можно объяснить, анализируя рис.4.2.1. Ранее уже было высказано предположение о том, что отклонение зависимостей ј.(Т) от экспоненциальных может быть связано с захватом дырок на ловушки в ПЭПК после фотогенерации их из молекул красителя 2.8. С ростом Т концентрация таких ловушек уменьшается. Они оказывают меньшее влияние на процесс диссоциации ЭДП. Однако примечательным является уменьшение j, c ростом T для малых N и E. В пленках АМП на основе ПЭПК подвижными являются дырки. Зависимость подвижности  $\mu_{p}$  от E и T может быть описана аналитическим выражением, подобным (2.1.2), где энергия активации подвижности дырок  $W_{00}$  для ПЭПК составляет 0.62 эВ [1]. Поэтому можно предположить, что в малых электрических полях дрейфо-вая подвижность дырок мала и не является достаточной для того, чтобы дырки, термически освободившиеся из ловушек вблизи центров рекомбинации, могли уйти от центра и не рекомбинировать.

Энергия активации освобождения дырок из ловушек вблизи красителя меньше величины ( $W_{\text{орн}}$ - $\beta E^{1/2}$ ). С ростом T дырки из ловушек с большей вероятностью участвуют в рекомбинации, чем в диссоциации ЭДП. В больших полях E величина  $\mu_{\text{p}}$  растет, в результате чего термически освобождаемые дырки с большей вероятностью уходят от центра рекомбинации. Такой механизм позволяет объяснить наблюдаемый пологий минимум на графиках зависимостей  $j_{\text{q}}$  от T (рис.4.2.1).

Можно также предположить, что с ростом концентрации красителя 2.8 появляются дополнительные условия для увеличения вероятности диссоциации ЭДП. Одним из таких условий

является увеличение времени жизни ЭДП из-за триплетного спинового состояния. Действительно, увеличение тушащего действия электрического поля на фотолюминесценцию (рис.4.2.2) может быть связано с увеличением доли триплетных состояний в агрегатах красителя 2.8 и с соответствующим увеличением отношения  $n_3/n_1$ . Об этом же свидетельствуют результаты измерений зависимостей  $\delta j_{PH}$  от Е для разных N (рис.4.2.3). Таким образом, при увеличении степени агрегации красителя сближа-ются энергии возбужденных S и T состояний красителя и увели-чивается вероятность фотогенерации триплетных ЭДП из этих состояний.

Для анализа сделанного предположения следует рассмотреть более детально особенности образования и релаксации ловушек вблизи молекул красителя 2.8 в ПЭПК. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследуемых пленках при облучении светом с  $\lambda_2$  происходит накопление неравновесных частиц, поглощающих свет видимого и ближнего ИК диапазонов. После прекращения облучения эти частицы достаточно медленно исчезают. Синхронно с изменением концентрации таких частиц изменяется интенсивность фотолюминесценции красителей. После облучения светом с  $\lambda_2$  и при последующем импульсном нагреве образцов величина  $\mathbf{I}_{\rm PL}$  восстанавливается. Кроме того, возбуждение молекул 2.8 светом с  $\lambda_1$  приводит к ускорению релаксации концентрации этих частиц.

Из анализа зависимостей  $\omega(t_2)$  (рис.4.2.4) следует, что в результате облучения светом с  $\lambda_2$  в пленках АМП после фотогенерации молекулярных экситонов (см. раздел 3.4) образуются некоторые связанные состояния, которые содержат положительно и отрицательно заряженные частицы. Уменьшение концентрации таких состояний может быть рассмотрено в рамках модели рекомбинации пар зарядов с конечным пространственным распределением по расстояниям между ними [103]. Для парного распределения зарядов, участвующих в рекомбинации, изменение их концентрации может быть описано следующим выражением:

$$\dot{\mathbf{u}}(\mathbf{t}_2)/\dot{\mathbf{u}}_0 = \int_{\tau_1}^{\infty} f(r) \exp(-v_{\mathfrak{p}}(r)t) dr$$
 (4.2.1)

где  $v_p(r)$  - скорость вероятности перехода дырки в центр рекомбинации,  $r_1$  - наименьшее расстояние между зарядами в распределении пар, f(r) - функция распределения пар зарядов по расстояниям. Для прямоугольного распределения пар зарядов (дырки на карбазольном ядре ПЭПК и электрона, оставшегося после диссоциации экситона) с расстояниями  $r_1$  и  $r_2$  между дыркой и электроном выражение (4.2.1) может быть представлено [103] в таком виде:

$$\omega(t_2)/\omega_0 = (r_2 - \alpha_p \ln(v_p t_2)/2)/(r_2 - r_1),$$
 (4.2.2)

В рамках такой модели увеличение тангенса угла наклона графиков зависимостей на рис.4.2.4 с ростом N объясняется уменьшением ширины этого пространственного распределения, что обусловлено усилением связи между зарядами в парах и уменьшением вероятности диффузионного разделения зарядов в парах за время их жизни. О том, что заряды в этих парах не разделяются посредством диффузии, свидетельствуют результаты измерений зависимостей  $\omega(t_2)$  для разных T (рис.4.2.4), т.к. с ростом температуры не изменяется тангенс угла наклона графиков зависимостей  $\omega(t_2)/\omega_0$  от  $\ln t_2$ .

Поскольку в ПЭПК подвижными являются дырки, которые могут диффундировать по Сz, то можно считать, что с ростом N в этих парах зарядов не происходит ухудшение транспорта носи-телей из-за увеличения агрегации красителя и уменьшается ши-рина пространственного распределения ловушек для дырок вблизи агрегатов красителя. Это обстоятельство является допол-нительной причиной исчезновения пологого минимума на графи-ках зависимостей Inj, от 1/T при возрастании N (рис.4.2.1). Поэтому можно заключить, что в пленках ПЭПК с красителем 2.8 вблизи отрицательных фрагментов молекул красителя происходит изменение конформации карбазольных фрагментов ПЭПК и образуются ловушки для дырок (см. Раздел 3.4). С ростом концентрации красителя 2.8 сужается пространственное распределение ловушек конформационного типа. При повышении температуры увеличивается молекулярное движение фрагментов ПЭПК, которое разрушает эти ловушки. В результате облучения пленок светом из области поглощения красителя

происходит фотогенерация преимущественно синглетных ЭДП, в которых дырки локализованы на карбазольных фрагментах ПЭПК и могут быть захвачены на ловушки. Термическое разрушение этих ловушек способствует уменьшению времени жизни фотогенерированных дырок и увеличению вероятности их рекомбинации в слабых электрических полях.

Таким образом, с ростом концентрации красителя 2.8 увеличивается степень его агрегации, что оказывает влияние на фотопроводимость пленок полимерных композиций. Сближение S и T состояния агрегированных молекул красителя обуславливает увеличение вероятности фотогенерации триплетных ЭДП из возбужденных состояний красителя. Время жизни триплетных пар больше времени жизни синглетных. Поэтому увеличивается вероятность их диссоциации даже в слабых электрических полях. Для проверки этих предположений были исследованы димеры красителей, в которых хромофоры соединены химической связью. Результаты исследований фотофизических свойств пленок полимерных композиций с этими соединениями рассмотрены в следующем разделе.

# 4.3. Влияние взаимодействия хромофоров бисцианиновых красителей на фотогенерацию носителей заряда.

Органические красители в полимерных матрицах агрегируют легче, чем в жидких растворах. Этому содействует высокая концентрация красителей. Как отмечалось в Разделе 4.2, ассоциация красителей оказывает существенное влияние не только на их спектрально-люминесцентные свойства, но и на фотопроводимость. Однако четкая зависимость между природой ассоциатов и фотопроводимостью полимерных композиций отсутствует. Одна из причин состоит в том, что агрегация красителей в полимерных композициях часто протекает без проявления характерных для нее признаков, т.е. без появления новых и исчезновения старых полос в электронных спектрах. Это были продемонстрировано в Разделе 4.1 на примере пленок ПЭПК и ПС с ионными и внутриионными красителями.

Для выяснения вопроса о влиянии ассоциации красителей на фотопроводимость полимерных композиций эта проблема в работе [216] была впервые рассмотрена на примере химически связанных димеров – красителей с двумя хромофорами (бисцианинов). Такие красители являются идеальной моделью ассоциатов, т.к. в них число мономеров и их взаимное расположение строго фиксированы. В качестве модельных объектов были выбраны бисцианины 1.23 и 4.1. Проведено сравнение с соответствующими "материнскими" красителями с одним хромофором 1.11 и 2.13 в ПЭПК. Выбор бисцианинов в качестве центров фотогенерации обусловлен прежде всего тем, что они представляют собой ковалентно связанные димеры и обладают интенсивными, узкими, хорошо разрешенными полосами поглощения, чем выгодно отличаются от ассоциатов красителей, которые могут образоваться в пленках ПЭПК. Поэтому для димеров влияние взаимодействия хромофоров на фотогенерацию зарядов должно прослеживаться однозначно.

Оптические спектры коэффициента поглощения  $\kappa$  и интенсивности фотолюминесценции  $I_{PL}$  пленок АМП представлены на рис.4.3.1.

При введении красителей 1.11, 1.23, 2.13 и 4.1 в ПЭПК в спектрах не возникают полосы поглощения, новые по сравнению со спектрами растворов в жидких органических растворителях. Это свидетельствует об отсутствии образования КПЗ в системе краситель-полимер. Полосы поглощения красителей 1.11, 1.23, 2.13 и 4.1 в пленках ПЭПК батохромно смещены по сравнению с их растворами в таких органических растворителях, как дихлорэтан, спирт, ацетонитрил и др. Такой сдвиг прежде всего связан со значительно большим показателем преломления пле-

нок ПЭПК по сравнению с указанными растворителями, т.к. специфические взаимодействия оказывают гораздо меньшее влияние на положение максимума полосы поглощения, чем универсальные взаимодействия. Форма полос подобна таковой в жидких растворителях.

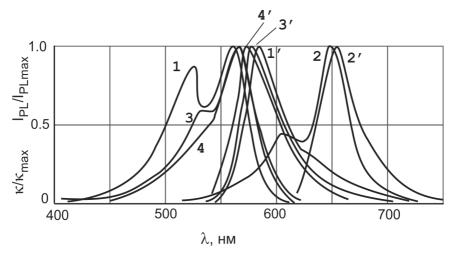


Рис.4.3.1 Спектры поглощения (1-4) и флуоресценции (1'-4') пленок ПЭПК, содержащих по 2мас.% красителя 1.23 (1, 1'), 4.1 (2, 2'), 1.11 (3,3'), 2.13 (4,4').

Как отмечалось в Главе 1, у бисцианина 1.23 имеется две полосы поглощения, соответствующие двум различным электронным переходам (рис.4.3.1). Одна из них находится в более коротковолновой области спектра, а другая - в более длинноволновой по сравнению с полосой материнского красителя 1.11. Близость значений интенсивностей полос свидетельствует о том, что угол между направлениями хромофоров у бискрасителя 1.23 в ПЭПК близок к 90° (немного превышает 90°, т.к. длинноволновый максимум имеет большую интенсивность [5]). В спектрах флуоресценции при возбуждении как в коротковолновой области поглощения, так и в длинноволновой проявляется только одна полоса, соответствующая длинноволновому переходу. Это согласуется с димерным строением [5].

У бисцианина 4.1 с составляющими угол 180° и закреплен-

ными жестко хромофорами интенсивность поглощения почти полностью концентрируется в длинноволновой полосе, т.к. коротковолновый переход при таком угле запрещен [217]. В спектре флуоресценции излучение происходит из длинноволнового перехода аналогично бисцианину 1.23.

Следует обратить внимание на то, что величина батохромного сдвига полосы поглощения бискрасителя 4.1 относительно материнского цианина 2.13 существенно превосходит аналогичную величину сдвига в паре красителей 1.34 и 1.11. При переходе от соединения 2.13 к 4.1 она достигает 100 нм (2706 см $^{-1}$ ), а при переходе от 1.11 к 1.23 - 18 нм (548 см $^{-1}$ ). Это свидетельствует о более сильном взаимодействии хромофоров или большей разности энергий между уровнями  $S_1^{\ h}$  и  $S_1^{\ l}$  у бисцианина 4.1, чем у 1.23. С одной стороны, это обусловлено большим углом между хромофорами у соединения 4.1 по сравнению с соединением 1.23. Как установлено [218], энергия расщепления уровня  $S_1^{\ h}$  и  $S_1^{\ l}$  пропорциональна косинусу этого угла. Кроме того, в отличие от 1.23 у бискрасителя 4.1 взаимодействие хромофоров осуществляется не только через пространство, но и за счет эффекта сопряжения через центральное бензольное кольцо.

Во всех исследованных образцах сэндвич-структуры наблюдалась фотопроводимость. Графики зависимостей  $j_{PH}$  от Е линейны в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ . Тангенс угла наклона этих графиков одинаков. Вычисленное с использованием соотношения (2.2.1) значение постоянной Пула-Френкеля составляет (4.6±0.2)·10-5 эВ·В·1/2·м¹/2, что близко к теоретическому. Это свидетельствует о применимости ранее разработанных моделей фотогенерации носителей зарядов в пленках АМП на основе ПЭПК [1] и позволяет считать, что свободные носители зарядов, участвующие в фотопроводимости, образуются в результате диссоциации фотогенерированных ЭДП.

При постоянных Е и интенсивности поглощаемой в полимерной пленке энергии света абсолютные значения  $j_{PH}$  увеличиваются с переходом от материнских красителей 4.1 и 2.13 к бисцианинам 1.23 и 4.1 в 6 и 9 раз соответственно. Такое отличие  $j_{PH}$  не связано с различием коэффициентов экстинкции красителей, т.к. в исследованных образцах все пленки АМП имели оди-

наковые коэффициенты поглощения вблизи длины волны максимума поглощения красителей. Следовательно, фотогенерация зарядов эффективнее осуществляется у бисцианина 4.1, у которого взаимодействие хромофоров выражено сильнее, чем у соединения 1.23.

Следует отметить, что по величине  $j_{\rm PH}$  пленки ПЭПК с бискрасителями сравнимы с изученными ранее пленки ПЭПК с ТНФ [1], а с бисцианином 4.1 даже превосходят. Показательно также, что при ассоциации в ПЭПК ксантенового красителя R6G кванто-вый выход фотогенерации зарядов уменьшается [219]. Возмож-но, что в этом случае усиление сенсибилизации фотопроводимости в результате взаимодействия хромофоров в ассоциатах подавляется побочными эффектами, обусловленными высокими концентрациями красителя. В связи с тем, что экстинции бисцианинов существенно превышают аналогичные величины материнских красителей и R6G, их можно вводить в ПЭПК со значительно меньшими концентрациями.

При рассматриваемой замене материнских красителей на бисцианины наблюдается уменьшение относительного квантового выхода фотолюминесценции, но одновременно увеличивается  $\delta I_{\rm pl}$ , как видно из рис.4.3.2. Величина  $\delta I_{\rm pl}$  не зависит от L и интенсивности возбуждающего света, увеличивается с ростом Е и почти не зависит от длины волны света люминесценции. Однако зависимости  $\delta I_{\scriptscriptstyle DI}$  от длины волны возбуждающего света  $\lambda$  существенно различаются. При постоянных Е для пленок ПЭПК с красителями 1.11 и 2.13 уменьшение  $\lambda$  приводит к росту  $\delta I_{\text{pl}}$  , а для пленок с красителями 1.23 и 4.1 - к уменьшению  $\delta I_{pl}$ . Наряду с этим следует отметить, что, например, для образцов с красителями 2.13 и 4.1 относительные величины  $j_{\rm ph}$  отличаются приблизительно в 9 раз, а  $\delta I_{\rm pl}$  - в 2.5 раза. Причиной может быть то, что наблюдаемая люминесценция вызвана не только рекомбинацией зарядов в фотогенерированных ЭДП, но и флуоресценцией молекул красителя, из которых после фотовозбуждения не образовались ЭДП.

Уменьшение  $I_{PL}$  пленок АМП на основе ПЭПК с добавками красителей во внешнем электрическом поле связано с увеличением скорости фотогенерации ЭДП из возбужденных состояний

молекул красителей и диссоциации ЭДП на носители зарядов. Как было показано в Главе 3, уменьшение длины волны возбуждающего света приводит к увеличению относительной доли фотогенерированных триплетных ЭДП по сравнению с синглетными. Эти результаты были получены при исследованиях влия-ния внешнего магнитного поля на фотопроводимость и фотолю-минесценцию образцов АМП. Поэтому можно считать, что в пленках ПЭПК с красителем 2.13 так же, как с красителем 1.11, уменьшение длины волны возбуждающего света приводит к увеличению фотогенерации триплетных ЭДП. Это и является причиной увеличения  $j_{\rm ph}$  и  $\delta l_{\rm pl}$ .

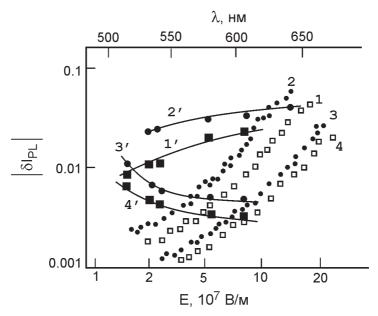


Рис.4.3.2. Зависимости  $\delta I_{PL}$  от E (1-4) при облучении светом на длине волны  $\lambda$ =546 нм и зависимости  $\delta I_{PL}$  от  $\lambda$  (1'-4') при E=1·10<sup>8</sup> B/м в образцах сэндвич-структуры с L=1 мкм и 2мас.% красителя 1.23 (1, 1'), 4.1 (2, 2'), 1.11 (3,3'), 2.13 (4,4').

В общепринятых моделях фотогенерации начальные спиновые состояния ЭДП определяются мультиплетностью возбужденных состояний молекул центров фотогенерации, из которых происходят межмолекулярные электронные переходы с обра-

зованием ЭДП. Следовательно, увеличение энергии возбуждения материнских красителей сопровождается увеличением заселенности нижних триплетных состояний, из которых происходит образование ЭДП. Исходя из таких закономерностей фотогенерации ЭДП и учитывая, что увеличение энергии возбуждения бискрасителей сопровождается уменьшением  $\delta I_{PL (\text{рис.4.3.2})}$ , можно предположить, что для этих красителей с уменьшением  $\lambda$ уменьшается заселенность нижних триплетных состояний, из которых происходят межмолекулярные электронные переходы. Такое предположение основано еще и на том, что в процессах деградации энергии возбуждения молекул красителей наряду с константой скорости интеркомбинационной конверсии молекул нужно учитывать и константы скоростей межмолекулярных электронных переходов с образованием синглетных и триплетных ЭДП. Как правило, в молекулах центров фотогенерации излучательными являются разрешенные переходы между состояниями S<sub>1</sub> и S<sub>0</sub>, а переходы между состояниями T и  $S_{_{0}}$  – безызлучательные (схема на рис.2.6.5). При переходе от красителей с одним хромофором к соответствующим бисцианинам усиливается интеркомбинационная конверсия [207]. Однако у бисцианинов в связи с расширением синглетной зоны уровней (появление состояний S<sub>1</sub><sup>h</sup> и S<sub>1</sub><sup>l</sup>) с уменьшением длины волны возбуждающего света в отличие от материнских красителей должны усилиться процессы внутренней синглетсинглетной конверсии. Поэтому при продвижении в коротковолновую область возбуждения у бискрасителей может уменьшаться вероятность заселения триплетов, из которых происходит фотогенерация триплетных ЭДП. У материнских красителей эта вероятность может увеличиваться.

Таким образом, использование в качестве центров фотогенерации красителей с двумя взаимодействующими хромофорами приводит к существенному увеличению фотопроводимости по сравнению с соответствующими красителями с одним хромофором. Это связано не только с ростом экстинции, но и с усилением интеркомбинационной конверсии. В следующих разделах рассматриваются особенности фотопроводимости пленок АМП с большой концентрацией красителей, когда также усиливаются взаимодействия в системе краситель-краситель.

### 4.4. Фотопроводимость пленок полимерных композиций в области поглощения агрегатов красителей.

Разработанные модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в АМП (см. Раздел 2.1) хоть и очень приближенно отражает реальную ситуацию, но достаточны для того, чтобы получить представление о существенных отличиях АМП от кристаллических и аморфных стеклообразных полупроводников. Особого внимания заслуживает сильная зависимость дрейфовой подвижности и эффективности фотогенерации носителей заряда от энергии активации этих параметров в нулевом электрическом поле. Этот фактор является ограничивающим при использовании АМП в регистрирующих средах и фотоэлектрических преобразователях, где наряду с высокой эффективностью фотогенерации необходимы высокие скорости диссоциации ЭДП [220]. Очевидно по этой причине в последнее время внимание исследователей направлено на изучение композитов, содержащих наночастицы неорганических полупроводников [221, 222] и агрегаты органических красителей [223-227].

Предполагается, что подвижность неравновесных носителей заряда в таких материалах может быть существенно повышена за счет их переноса в упорядоченных фрагментах образцов полимерных композиций, для которых характерным является зонный механизм транспорта. Однако в таких композитах ограничения на получение высокой фотопроводимости могут быть связаны с наличием потенциальных барьеров и ловушек для носителей заряда в областях гетеропереходов агрегат-полимерагрегат. Кроме того, в настоящее время мало изучен вопрос о том, как изменяется механизм фотогенерации носителей заряда при переходе от АМП с изотропным пространственным распределением молекул к полимерным композициям с высокой концентрацией красителей. Поэтому представляется важным сопоставлении особенностей фотопроводимости пленок полимерных композиций с различной концентрацией красителей, склонных к агрегации и не способных к ней, а также уточнение механизма фотогенерации носителей заряда при высокой концентрации красителя.

В работе [228] исследованы особенности фотоабсорбции, фотолюминесценции и фотопроводимости пленок на основе ПЭПК с добавками бор-фторидного комплекса 4.2 и соединения с внутримолекулярным переносом заряда СВП31.

Образцы были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью полимерных пленок ПЭПК+Nмас.%(4.2), ПЭПК+Nмас.%СВП31 и сэндвич-структур с этими пленками. Концентрация N соединений 4.2 и СВП31 изменялась в пределах от 0 до 70 мас.%.

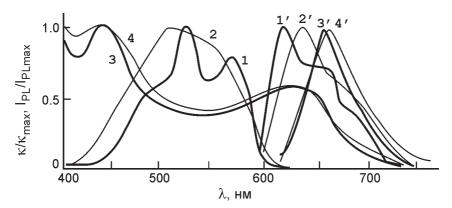


Рис.4.4.1. Нормированные спектры поглощения (1-4) и фотолюминесценции (1'-4') пленок ПЭПК+1мас.%(4.2) (1, 1'), ПЭПК+50мас.%(4.2) (2, 2') и ПЭПК+1мас.%СВПЗ1 (3, 3'), ПЭПК+50мас.%СВПЗ1 (4, 4') при Т=293 К. Длина волны света возбуждения фотолюминесценции  $\lambda$ =585 нм (1', 2') и 620 нм (3', 4').

На рис.4.4.1 представлены нормированные графики зависимостей  $\kappa$  и  $I_{PL}$  от  $\lambda$  для пленок исследуемых полимерных композиций с разной концентрацией соединений 4.2 и СВПЗ1. С рос-

том концентрации соединения 4.2, начиная с N<1 мас.%, в пленках ПЭПК колебательная структура спектров поглощения и люминесценции значительно сглаживается, а полоса уширяется и смещается в длинноволновую область. Это свидетельствует о возникновении межмолекулярных взаимодействий в системе краситель-краситель, предельным случаем которых является агрегация [5]. Следовательно, при большой концентрации соединения 4.2 в пленках ПЭПК образуются области скопления агрегатов типа "сэндвич", которые характеризуются неоднородным уширением разрешенных электронных состояний. Склонность соединения 4.2 к образованию агрегатов определяется бетаиновым строением молекул и отсутствием стерических препятствий. Оба эти эффекта благоприятствуют ориентации мономерных молекул в сэндвиче типа "голова-хвост", который стабилизируется электростатическим притяжением разноименных зарядов мономеров.

В отличие от соединения 4.2 в пленках ПЭПК с ростом концентрации СВП31 электронные спектры поглощения и люминесценции не испытывают сильных изменений (рис.4.4.1). Это означает, что сильные взаимодействия между молекулами СВП31 в пленках ПЭПК отсутствуют даже при высокой концент-рации, а электронные состояния остаются вырожденными. Это связано с созданием препятствий для сближения соседних молекул СВП31 со стороны длинной гибкой цепочки  $C_{17}H_{35}$ . Кроме того, в отличие от биполярного красителя 4.2 нейтральная граничная структура 1.39 $\alpha$  в основном состоянии не обеспечивает электростатическую стабилизацию ассоциата.

В образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+Nмас.%(4.2) и ПЭПК+Nмас.%СВПЗ1 обнаружена их фотопроводимость в области поглощения красителей. После начала облучения светом этих образцов с невысокой концентрацией красителей и с приложенным электрическим напряжением величина электрического тока, проходящего через пленку полимерной композиции, увеличивается и достигает своего квазистационарного значения ј<sub>рн</sub>, которое в процессе дальнейшего облучения образца изменяется мало. После выключения света величина тока уменьшается, причем кинетики нарастания и релаксации фото-

тока симметричны. Величина фототока увеличивается с ростом температуры, а при постоянной напряженности поля Е увеличивается с ростом І. Зависимость  $j_{\rm PH}$  от Е аналитически можно описать соотношением  $j_{\rm PH} \sim I^{\rm m}$ .

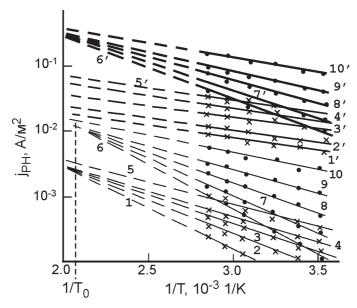


Рис.4.4.2. Температурные зависимости фототока в образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+1мас.%(4.2) (1-5), ПЭПК+50мас.%(4.2) (1'-5'), ПЭПК+1мас.%СВПЗ1 (6-10) и ПЭПК+50мас.%СВПЗ1 (6'-10') при положительной полярности электрического напряжения на АІ-электроде для E=4·10<sup>7</sup> В/м (1,1',6,6'), 5·10<sup>7</sup> В/м (2,2',7,7'), 7·10<sup>7</sup> В/м (8,8',7,7'), 8·10<sup>7</sup> В/м (4,4',9,9'), 11·10<sup>7</sup> В/м (5,5',10,10'). λ=585 нм (1-5, 1'-5') и 633 нм (6-10, 6'-10'), I=2 Вт/м², L=2 мкм.

На рис.4.4.2 представлены результаты измерения  $j_{PH}$  в образцах с пленками ПЭПК+1мас.%(4.2) и ПЭПК+ 1мас.%СВПЗ1 при их облучении светом с длинной волны вблизи 0-0-перехода. Ве-личина  $\lambda_{0-0}$  оценивалась из значения  $\lambda$  в точке пересечения нормированных графиков зависимостей коэффициента поглощения и интенсивности фотолюми-несценции пленок (рис.4.4.1). Графики зависимостей  $j_{PH}$  от Е и  $j_{PH \text{ от T}}$  могут быть аппроксимированы прямыми линиями в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  и  $lgj_{PH}$  от

1/Т соответственно и аналитически описаны выражением, подобным (2.2.1).

Следует обратить внимание на то, что и для образов с пленками ПЭПК+1мас.%(4.2) и с пленками ПЭПК+1мас.%СВП31 участки графиков зависимостей lgj<sub>PH</sub> от 1/T, экстраполированные в область больших Т и измеренные для различных Е<1.2 В/  $M^2$ , пересекаются вблизи температуры  $T_0$ =490±15 К (рис.4.4.2). Значения энергии активации  $W_{_{\mathrm{PH}}}$  фототока, рассчитанные из тан-генсов углов наклона графиков зависимостей  $lgj_{pH}$  от 1/T для различных E<1.2 B/м², уменьшаются с ростом Е. Графики зависимостей  $W_{_{PH}}$  от E линейны в координатах  $W_{_{PH}}$  от  $E^{1/2}$  (кривые 1, 2 на рис.4.4.3). Значение тангенса угла наклона составляет  $(4.6\pm0.3)\,10^{-5}$  эВ (В/м) $^{-1/2}$  и близко к постоянной Пула-Френкеля. Экстраполированные в область Е=0 участки этих графиков пересекаются с осью ординат, что позволяет определить соответствующие значения энергии активации фотогенерации W в нулевом поле. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при малых концентрациях красителей фотопроводимость пленок исследуемых полимерных композиций обусловлена фотогенерацией носителей заряда из молекул красителей. В данном случае также применимы модельные представления о фотогенерации и транспорте, разработанные ранее для АМП [1] (см. Раздел 2.1).

С увеличением N проявляются различия в фотопроводимости пленок ПЭПК с соединениями 4.2 и СВПЗ1. Например, в образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+50мас.%СВПЗ1 наблюдаются следующие отличия от образцов с пленками ПЭПК+1мас.%СВПЗ1:

- кинетика нарастания и релаксации фототока остается симметричной;
- показатель степени m люкс-амперной характеристики умень-шается от m= $0.95\pm0.05$  до m= $0.85\pm0.05$ ;
- графики зависимостей  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$  остаются линейными, а тангенс угла их наклона незначительно уменьшается;
- участки графиков зависимостей  $lgj_{PH}$  от 1/T экстраполированные в область больших T и измеренные для различных E<1.2 B/м², также пересекаются, но вблизи более высокой

температуры  $T_0$ =510±15 К (рис.4.4.2);

- графики зависимостей  $W_{PH}$  от E также линейны в координатах  $W_{PH}$  от  $E^{1/2}$ , но значение тангенса угла наклона немного уменьшается; уменьшается также значение энергии активации фотогенерации  $W_{Q}$ 0PH в нулевом поле (рис.4.4.3).

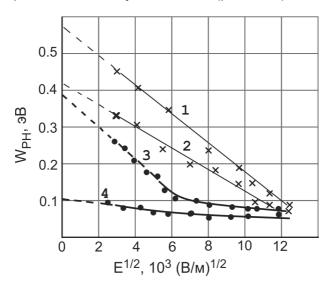


Рис.4.4.3. Зависимости энергии активации квазистационарного фототока в образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+1мас.%СВП31 (1), ПЭПК+50мас.%СВП31 (2), ПЭПК+1мас.%(4.2) (3) и ПЭПК+50мас.%(4.2) (4) при положительной полярности электрического напряжения на АІ-электроде для  $\lambda$ =633 нм (1,2) и 585 нм (3,4), I=2 Вт/м², L=2 мкм.

Полученные результаты [228] свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации СВП31 основные закономерности фотогенерации носителей заряда сохраняются, но увеличивается вероятность диссоциации ЭДП (уменьшается  $W_{\text{орн}}$ ). Уменьшение  $W_{\text{орн}}$  можно объяснить тем, что с ростом N уменьшается среднее расстояние между молекулами СВП31, в результате чего после поглощения кванта света становится возможным образование ЭДП не только за счет выхода положительного заряда (дырки) из возбужденной молекулы СВП31 на карбазольный фрагмент ПЭПК, но и за счет выхода электрона

из возбужденной молекулы СВПЗ1 на невозбужденную молекулу СВПЗ1. При этом величина начального расстояния  $r_0$  между зарядами в ЭДП увеличивается. Дополнительным фактором, влияющим на уменьшение  $W_{0PH}$ , можно считать увеличение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при увеличении концентрации СВПЗ1, обладающих большим собственным дипольным моментом по сравнению с дипольным моментом карбазольных фрагментов ПЭПК. Это подтверждается уменьшением тангенса угла наклона графиков зависимостей  $W_{PH}$  от  $E^{1/2}$  (рис.4.4.3) и результатами [107, 203] исследований особенностей фотогенерации и рекомбинации носителей заряда в пленках ПЭПК, содержа-щими СВПЗ с различными дипольными моментами молекул.

В образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+ 50мас.%(4.2) наблюдаются следующие особенности, отличаю-щие их от образцов с пленками ПЭПК+1мас.%(4.2):

- кинетики нарастания и релаксации фототока перестают быть симметричными; после выключения возбуждающего света в ки-нетике релаксации появляется медленная составляющая, дли-тельность которой достигает нескольких секунд;

показатель степени m люкс-амперной характеристики уменьшается от  $m=0.95\pm0.05$  до  $m=0.65\pm0.1$ ;

- графики зависимостей  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ , измеренных для различных  $E<1.2\ B/m^2$ , остаются линейными; тангенс угла наклона этих графиков незначительно уменьшается;
- участки графиков зависимостей Ihj<sub>PH</sub> от 1/T, экстраполированные в область высоких T и измеренные для различных E<1.2 B/м², становятся параллельными (рис.4.4.2);
- зависимость  $W_{PH}$  от E практически отсутствует; значение энергии активации фотогенерации W0PH в нулевом поле близко к  $0.1\pm0.05$  эВ (рис.4.4.3).

Полученные результаты указывают на то, что при увеличении концентрации соединения 4.2 фотогенерация носителей заряда происходит не только из отдельных молекул 4.2, но и из областей скопления их агрегатов. В последнем случае электронные переходы происходят между взаимодействующими друг с другом молекулами 4.2, электронные уровни которых не могут рассматриваться как вырожденные. При появлении неравновесных

носителей заряда основным препятствием для их дрейфа во внешнем электрическом поле являются потенциальные барьеры при переходах с молекулы на молекулу и особенно на границах раздела агрегат-ПЭПК-агрегат. Энергия активации этих переходов близка к энергии активации выхода носителей из локализованных состояний, плотность которых больше в областях между скоплениями агрегатов, т.е. в полимерном связующем. Поэтому энергия активации фототока  $W_{\rm орн}$  близка к 0.1 эВ (рис.4.4.3) и соответствует энергии активации переходов дырок между карбазольными фрагментами ПЭПК.

Внешнее электрическое поле увеличивает прозрачность потенциальных барьеров межмолекулярных электронных переходов, что проявляется в линейности зависимости  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ . Несимметричное поведение кинетики нарастания фототока в начале облучения светом и замедленный его спад после конца облучения, а также сублинейная люкс-амперная характеристика свидетельствуют о влиянии процессов захвата неравновесных носителей и их объемной рекомбинации [229]. Очевидно, это связано с разницей энергий локализованных состояний на грани-цах раздела агрегат-ПЭПК, где возможно эффективное образо-вание ловушек.

Основным результатом проведенных исследований можно считать обнаруженное изменение зависимости энергии активации фотопроводимости от напряженности внешнего электрического поля при переходе от полимерных композиций, соответствующих модельным представлениям АМП, к композициям, в которых существуют области скопления квазиупорядоченных структур органических молекул. С ростом концентрации молекул красителя энергия активации фотопроводимости уменьшается, а значение характеристической температуры Т<sub>о</sub> в соотношении (2.2.1) увеличивается. В полимерных композициях с областями квазиупорядоченных молекул красителя фотогенерация и транспорт носителей заряда происходят как между этими областями, так и внутри них. В объеме пленок вблизи гетеропереходов могут образовываться локализованные состояния, захват на которые неравновесных носителей заряда усиливает процессы объемной рекомбинации.

Полученные результаты могут быть использованы для уточнения физических моделей фотогенерации носителей заряда в материалах с наночастицами органических полупроводников и при разработке новых сред с высокой эффективностью объемной излучательной рекомбинации. Примеры фотоактивных сред на основе пленок полимерных композиций с органическими красителями рассматриваются в следующей главе.

### 5. ФОТОАКТИВНЫЕ СРЕДЫ.

Проведенные исследование фотопроводящих свойств АМП и полимерных композиций позволили установить основные их закономерности, а также зависимости от электронной структуры молекул центров фотогенерации. В настоящее время указанные свойства можно целенаправленно изменять путем варьирования химической структуры органических молекул. Это имеет большое практическое значение, поскольку открываются возможности улучшения существующих или создания новых информационных оптических сред с техническими параметрами, приемлемыми для практического применения. Примеры решения таких задач рассмотрены в настоящей главе.

#### 5.1. Голографические регистрирующие среды.

Рассмотрим возможность создания регистрирующих сред на основе пленок АМП для фототермопластического способа записи оптических голограмм [1]. Этот способ записи информации используется для архивации оптической информации, защиты ценных бумаг, художественной голографии. Он также представляется наиболее адекватным для голографической интерферометрии и неразрушающего контроля благодаря высокой разрешающей способности и быстрому сухому проявлению голограмм без изменения положения регистрирующей среды (РС) [1, 230].

Например, для записи голограмм последовательным фототермопластическим способом РС должна быть приготовлена в виде тонкой пленки АМП, нанесенной на электропроводящий подслой [1]. Перед экспонированием свободная поверхность пленки АМП равномерно заряжается в коронном разряде. В результате этого из-за низкой электропроводности пленки АМП между электропроводящим подслоем и свободной поверхностью создается электрическое поле большой напряженнос-ти. При облучении поверхности такой пленки модулированным по интенсивности светом происходит модуляция поверхностной плотности заряда вследствие фотопроводимости. Образуется скрытое электростатическое изображение. Его проявление осу-

ществляется путем нагрева пленки до температуры размягчения за счет тепла, выделяющегося в проводящем подслое образца при прохождении в нем импульса электрического тока. Во время этого процесса электростатические силы скрытого изображения деформируют пленку, в результате чего скрытое изображение преобразуется в геометрический рельеф поверхности. Для закрепления изображение голограммы достаточно по окончании импульса тока проявления подвергнуть пленку естественному охлаждению до комнатной температуры.

Стирание проявленного изображения осуществляется путем нагрева пленки до более высокой температуры, при которой происходит залечивание или выравнивание геометрического рельефа поверхности. Для этого надо всего лишь пропустить через проводящий подслой импульс тока большей длительности, чем импульс тока проявления. После стирания изображения голограммы и охлаждения пленки она вновь готова к использованию для регистрации новой голограммы. Если РС обладает способностью сохранять скрытое электростатическое изображение в течение длительного времени, то ее можно использовать и для записи голограмм в режиме 2-х экспозиций. В этом режиме экспонирование производится отдельно для записи каждой голограммы, а их проявление осуществляется одновременно.

РС для фототермопластического способа записи голограмм должны обладать хорошими реологическими свойствами, высо-ким электрическим сопротивлением в темноте и большой фото-проводимостью. Такими свойствами характеризуются РС на основе пленок ПЭПК [1], в которые вводятся специальные сенсибилизаторы для обеспечения фотопроводимости в видимой и ближней ИК областях спектра. Сенсибилизирующие добавки на основе органических соединений играют роль центров поглощения света, центров фотогенерации носителей заряда и в некоторых случаях способствуют транспорту неосновных носителей заряда - электронов [1] (см. Раздел 2.1). Для обеспечения длительного хранения скрытого электростатического изображения в режиме 2-х экспозиций сенсибилизирующие добавки должны также создавать ловушки для неравновесных носителей заряда, которые отсутствуют в несенсибилизированных пленках ПЭПК.

РС для фототермопластического способа должна обладать избирательной спектральной чувствительностью, диапазон которой задается рабочей длинной волны используемого лазерного источника. Селективность РС позволяет во время регистрации голограмм повысить ее защищенность от внешней засветки и, следовательно, использовать без специальной защиты оптической схемы от солнечного и другого освещения. В качестве таких РС могут рассматриваться фотопроводящие пленки ПЭПК с полиметиновыми красителями (см. Главу 1).

В связи с этим важными представляются сравнительные исследования фотопроводимости пленок ПЭПК, содержащих ионные (катионные и анионные), нейтральные и биполярные внутриионные красители, а также исследования основных информационных характеристик голографических РС на основе этих пленок при использовании их для фототермопластического способа записи голограмм в режимах с одной и двумя экспозициями. Рассмотрим результаты исследований [91, 231-233] РС на основе пленок ПЭПК с катионными 1.11, 1.12, анионным 2.1, скварилиевым 2.8 и нейтральными 1.35, 2.2-2.4 красителями.

Для оптических и электрофизических измерений образцы были приготовлены либо в виде структур со свободной поверхностью пленки ПЭПК с 1мас.% красителя, либо в виде сэндвичструктур с электрическими контактами AI и  $\rm SnO_2$ . Для определения информационных характеристик голографических PC пленки AMП наносились на стеклянные подложки размером  $\rm 50x40~mm^2$ , покрытые прозрачным проводящим подслоем  $\rm SnO_2$  с сопротивлением 20  $\rm Om/kвадрат$ . Образцы были снабжены двумя серебряными контактами на противоположных сторонах подложки с подслоем  $\rm SnO_2$ . Рабочая поверхность регистрирующей среды имела размеры  $\rm 40x40~mm^2$ ю  $\rm Tолщина$  полимерной пленки L=1.1 мкм.

Управление работой РС при записи голограмм осуществлялось с помощью специально разработанного электронного устройства [1]. Для него определялось максимально допустимое значение потенциала поверхности пленки АМП, при котором не происходят ее локальные пробои, а также оптимальное значение тока зарядки, соответствующее отсутствию локальных про-

боев поверхности этой пленки при ее бомбардировке положительными ионами. Эти значения практически не зависят от начальной температуры РС в диапазоне +(15-40)°С и составляют 125 В на микрон и 1 мкА/см² соответственно. Кроме того, определялось и автоматически поддерживалось значение оптимальной скорости нарастания температуры приблизительно 10° град/с.

Для приготовленных РС определялись полоса пространственных частот передаточной характеристики  $\Delta \varpi$ , оптимальная пространственная частота  $\varpi_{\text{opt}}$  передаточной характеристики, голографическая чувствительность (ГЧ), отношение сигнал/шум в восстановленном голографическом изображении, отношение интенсивностей опорного и объектного лучей при регистрации голограммы, цикличность и оперативность работы РС. Для этих исследований с помощью гелий-неонового лазера с рабочей длинной волны 633 нм на РС записывались голограммы плоского волнового фронта. Контролируемым параметром в этих измерениях была величина дифракционной эффективности (ДЭ) записываемой голограммы плоского волнового фронта, которая определялась в -1 порядке дифракции. Для измерения ДЭ использовался фотоприемник, подключенный ко входу запоминающего осциллографа, видеоизображение с которого воспринималось ССД-камерой и далее обрабатывалось компьютером. Внешний запуск осциллографа формировался передним фронтом импульса проявления. Для определения максимально достижимого значения ДЭ проявление голограммы производилось от начальной температуры Т=293 К до температуры, превышающей температуру стирания голограммы и обеспечивающей полное залечивание геометрического рельефа поверхности полимерной пленки.

В видимой области света поглощение пленок АМП определяется электронным поглощением красителей. Для всех типов использованных в этих исследованиях красителей наблюдалось по одной полосе поглощения.

В образцах сэндвич-структуры с анионным красителем 2.1 фототок не зарегистрирован, а во всех остальных исследуемых образцах обнаружен фототок, увеличивающийся с ростом Е и

L. Графики зависимостей  $j_{PH}(E)$  линейны в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ . Тангенсы углов наклона этих графиков одинаковы для всех исследованных образцов (см. Раздел 2.2). Однако в образцах с различными типами красителей зарегистрированы отличающиеся зависимости  $j_{PH}$  от Т. Для пленок ПЭПК с катионными 1.11, 1.12 и биполярными 2.8, 1.35 красителями графики этих зависимостей нелинейны в координатах  $lgj_{PH}$  от 1/T, а для пленок ПЭПК с нейтральными красителями они линейны.

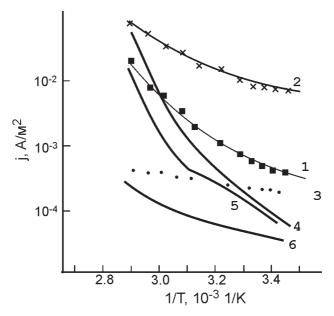


Рис.5.1.1. Зависимости  $Igj_{PH}$  от 1/T (кривые 1-3) и  $Igj_{t}$  от 1/T (кривые 4-6) в образцах AI-ПЭПК+1мас.%(1.12)-SnO $_{2}$ (1, 4), AI-ПЭПК+1мас.%(2.8)-SnO $_{2}$ (2, 5) и AI-ПЭПК+1мас.%(2.3)-SnO $_{2}$ (3, 6) для E=1·10 $^{\circ}$  В/м,  $\lambda$ =580 нм.

Например, на рис.5.1.1 представлены графики зависимостей фототока  $j_{PH}$  и темнового тока  $j_{t}$  от температуры при  $E=8\cdot10^7$  B/м. Для образцов с красителями 1.12 и 2.8 графики зависимостей  $lgj_{PH}$  от 1/T невозможно аппроксимировать прямыми линиями, причем нелинейность увеличивается с ростом E. Для образцов с красителем 2.3 графики зависимости  $lgj_{PH}$  от 1/T линейны. Отличительной особенностью для различных красителей явля-

ется то, что темновой ток имеет меньшие значения в образцах с нейтральными красителями, увеличивается при переходе к биполярным и затем ионным красителям. С ростом температуры темновой ток увеличивается. В образцах с катионными красителями он может превосходить фототок даже при температурах, меньших температуры стеклования ПЭПК.

В образцах с голографическими РС на основе пленок ПЭПК+ 1мас.%(1.11, 1.12, 2.1) не удалось осуществить запись голограммы. При этом отмечено, что после зарядки пленки ПЭПК+ 1мас.%(1.11,1.12) в коронном разряде и ее нагреве до температуры стеклования и выше не появляется характерная для РС "морозная" деформация поверхности полимерной пленки [234]. В образцах РС с пленками ПЭПК+1мас.%(2.1) "морозная" деформация имела место. Это свидетельствует об отсутствии фоточувствительности у полимерных пленок с анионными красителями. Образцы с катионными красителями в указанном диапазоне температур имеют слишком большую электропроводность, которая нивелирует модуляцию поверхностного заряда при формировании скрытого изображения в процессе записи голограммы.

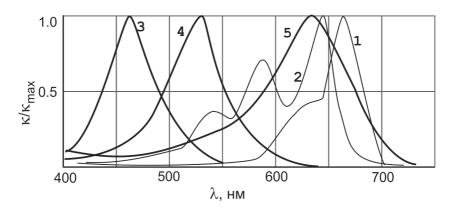


Рис.5.1.2. Нормированные спектры коэффициента поглощения пленок ПЭПК с 1мас.% красителя 2.8 (кривая 1), 1.35 (2), 2.2 (3), 2.3 (4), 2.4 (5).

В образцах с РС на основе пленок ПЭПК с биполярными и нейтральными красителями удалось зарегистрировать голограммы плоского волнового фронта в последовательном способе записи. На рис.5.1.2 представлены графики нормированных спектров коэффициента поглощения пленок ПЭПК+1мас.%(2.8,1.35,2.2-2.4), которые могут быть использованы при оценке спектров фоточувствительности РС.

Наилучшими параметрами с точки зрения голографической записи обладают РС на основе пленок ПЭПК с внутриионным красителем. Для них при использовании лазера с λ=633 нм достигнуты максимальные значения ДЭ=23-25% и ГЧ=20-30 м²/ Дж при соотношении интенсивностей опорного и объектного лучей 1:1. Запись голограмм производилась для соотношений интенсивностей опорного и объектного лучей в диапазоне от 1:1 к 1000:1. Для измерений ГЧ,  $\Delta \varpi$ , и  $\varpi_{\text{oot}}$  использовлась стандартная методика [235]. Для всего диапазона пространственных частот, задаваемых углом между световыми пучками, при различных экспозициях регистрировались голограммы плоского волнового фронта. Затем зарегистрированное изображение голограммы плоского волнового фронта проявлялось. Во время проявления непрерывно измерялась дифракционная эффективность восстановленного изображения, что позволило зафиксировать ее максимальное значение. Из результатов этих измерений определялась зависимость дифракционной эффективности от экспозиции. Голографическая чувствительность определялась как величина, обратная значению экспозиции, которой соответствует дифракционная эффективность 1%. Полоса оптимальных пространственных частот определялась по значению полуширины передаточной характеристики [235].

Определенные таким способом значения  $\Delta\varpi$ =200-1500 мм $^{-1}$  и  $\varpi_{\text{орt}}$ =350-1000 мм $^{-1}$  не изменялись при замене красителей. Они близки к аналогичным параметрам РС на основе ПЭПК [1, 235, 236]. Основные информационные характеристики исследуемых РС не ухудшались после множества (более 400) циклов записи и стирания голограмм. При этом отношение сигнал/шум восстановленных изображений было не ниже 100.

Особенность РС на основе пленок ПЭПК+1мас.%(1.35,2.2-

2.4,2.8) состоит в том, что они позволяют создать скрытое изображение без предварительной зарядки полимерной пленки в коронном разряде. Как отмечалось ранее, в последовательном способе записи голограмм до облучения светом РС необходимо некоторое время заряжать в коронном разряде для накопления электрического заряда на свободной поверхности полимерной пленки. Затем зарядка выключается и РС облучается светом для формирования скрытого изображения голограммы. Оно представляет собой заряд, модулированный по площади свободной поверхности полимерной пленки. Однако оказалось, что в случае РС на основе пленок ПЭПК+1мас.%(1.35,2.2-2.4,2.8) предварительную зарядку в коронном разряде можно не производить. Если такую РС не заряжать в коронном разряде, но после выдержки в темноте последовательно облучить светом для записи голограммы, выключить свет, некоторое время выдержать в темноте, зарядить в коронном разряде, выключить зарядку и пропустить через электропроводящий подслой им-пульс тока для нагрева полимерной пленки до заранее уста-новленной температуры проявления голограмм, то после восста-новления голограммы можно убедиться, что скрытое изобра-жение голограммы проявилось. Это означает, что в такой РС скрытое изображение голограммы формируется только под действием модулированного по интенсивности света, сохраняется длительное время и проявляется так же, как и в последовательном способе записи. Природа этой особенности РС связана с фотогенерацией носителей заряда, их накоплением на ловушки и длительным временем жизни носителей заряда на ловушках в пленках ПЭПК+1мас.%(1.35,2.2-2.4,2.8). В таких РС становится возможным создание скрытого изображения голограмм, запись которых производится отдельно в разное время, но проявление осуществляется в одном цикле проявления.

На рис.5.1.3 кривой 1 представлена осциллограмма проявления голограммы плоского волнового фронта в РС на основе пленки ПЭПК+1мас.%(2.8). Запись производилась без предварительной зарядки поверхности полимерной пленки в коронном разряде. Проявление голограммы осуществлялось с использованием только опорного луча через 60 с после окончания экспо-

нирования. Время экспонирования составляло 30 с и его увеличение не приводило к существенному увеличению ДЭ. Для измерений использовалась свежеприготовленная полимерная, в которой ранее запись не осуществлялась. На осциллограмме после проявления голограммы, стирания и повторного цикла проявления регистрируется нулевой уровень, что свидетельствует о полном стирании предварительной записи. Такие циклы записи и стирания воспроизводятся с точностью до 10%.

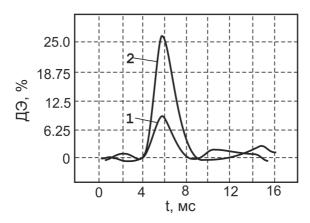


Рис.5.1.3. Осциллограмма проявления голограммы плоского волнового фронта на РС с пленкой ПЭПК+1мас.%(2.8) без предварительной зарядки поверхности полимерной пленки в коронном разряде (кривая 1) и в последовательном режиме (кривая 2).

На рис.5.1.3 кривой 2 представлена осциллограмма проявления голограммы плоского волнового фронта, запись которой производилась с использованием предварительной зарядки поверхности полимерной пленки в коронном разряде. Из рисунка видно, что максимально достижимая дифракционная эффективность записанной голограммы в данном случае несколько выше, чем в предыдущем. Однако температуры начала развития геометрического рельефа и достижения максимальной дифракционной эффективности для первого и второго случаев записи голограмм совпадают. Повторные циклы записи и стирания голограмм с использованием предварительной зарядки полимерной пленки в коронном разряде также позволили получить

воспроизводимость не хуже 10%. Это означает, что как в первом, так и во втором случаях была достигнута температура полимерной пленки РС, соответствующая полному нивелированию предварительно созданного скрытого изображения голограмм.

Отсутствие фотопроводимости пленок ПЭПК с анионным кра-сителем 2.1 свидетельствует о том, что возбуждение светом окрашенных анионов не обеспечивает ни передачи энергии возбуждения на полимерную матрицу с генерацией зарядов в ней, ни фотогенерации зарядов непосредственно из молекул красителя. В Разделе 2.2 отмечалось, что внутренний фотоэффект в таких пленках отсутствует из-за значительной разности потенциалов ионизации карбазольных ядер ПЭПК и анионных красителей (рис.2.2.2). Это затрудняет переход валентного электрона из карбазольного ядра на возбужденную молекулу красителя при рождении дырки на карбазольном ядре. Поэтому такие пленки не обладают способностью к образованию скрытого электростатического изображения, а при их использовании в качестве РС в фототермопластическом способе не удается зарегистрировать и проявить голографическое изображение.

В пленках ПЭПК с катионными, внутриионными и нейтральными красителями линейность графиков зависимостей  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ , близость значения коэффициента  $\beta$  в (2.2.1) к теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля, возможность использования выражения (2.2.1) для описания зависимостей  $j_{PH}$  от E позволяют для этих пленок применить модели фотогенерации и транспорта носителей заряда, ранее разработанные для пленках ПЭПК [1]. Вероятность диссоциации ЭДП увеличивается с ростом E и T в соответствии c (2.1.3). Однако, как показано ранее, в пленках ПЭПК c ионными и внутриионными красителями вблизи анионов и электрически заряженных фрагментов молекул внутриионных красителей образуются ловушки для дырок, связанные c конформационными изменениями c цепях полимера (см. Раздел 3.4). Фотогенерированные дырки могут быть захвачены на такие ловушки. Освобождение дырок и разрушение самих ловушек усиливаются c ростом температуры, что проявляется c отличии характера зависимостей c от экспоненциального. Влияние ловушек сказывается c на электропроводности

этих пленок (кривые 4, 5 на рис.5.1.1). Для образцов с L>1 мкм величина j, при постоянной E пропорционально увеличивается с ростом L. Это согласуется с полученными ранее результатами работы [1], в которой методом термостимулированных токов было установлено, что для температур T>273 К электропроводность пленок АМП на основе ПЭПК с L>1мкм определяется тремя составляющими: термополевой генерацией дырок из неконтролируемых примесных центров в объеме пленки ПЭПК без добавок, ионной проводимостью, термополевой генерацией носителей заряда из молекул добавок. Увеличение электропроводности пленок ПЭПК с катионными красителями (кривая 4 на рис.5.1.1) по сравнению с биполярными (кривая 5 на рис.5.1.1) и нейтральными (кривая 6 на рис.5.1.1) свидетельствует о значительном вкладе второй и третьей составляющих электропроводности в этих пленках.

Обнаруженные закономерности фотопроводимости, электропроводности и захвата носителей заряда на ловушки проявляются в процессе записи голограмм на пленках ПЭПК с исследуемыми красителями [91, 231-233]. При использовании РС на основе пленок ПЭПК с анионными красителями формирование скрытого электростатического изображения затруднено в связи с отсутствием фотопроводимости в этих пленках. В РС на основе пленок ПЭПК с катионными красителями из-за увеличения электропроводности полимерных пленок при их нагреве на стадии проявления изображения происходит нивелирование модуляции поверхностного заряда. В образцах с внутриионными красителями скрытое электростатическое изображение формируется не только во время зарядки поверхности полимерной пленки в коронном разряде, но и в течение экспонирования. Это обусловлено захватом фотогенерированных дырок на ловушки, созданные в объеме полимерной пленки вблизи молекул красителя. Можно заключить, что основные информационные характеристики РС на основе исследованных пленок АМП не уступают характеристикам известных модельных РС на основе пленок ПЭПК с ТНФ и выгодно отличаются от них узостью и интенсивностью полос оптического поглощения для видимого диапазона.

## 5.2. Фотопроводящие среды для ближнего ИК

Создание новых материалов, обладающих фотопроводимостью в ближнем ИК диапазоне, является весьма актуальной задачей для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [201, 224, 237, 238]. Наряду с неорганическими полупроводниками представляется перспективным использование органических полимеров и их композиций [239-241]. Их подбирают или создают с учетом требований к пленкам этих материалов, находящимся между электрическими контактами в образцах сэндвич-структуры фотоэлектрических преобразователей. Обычно необходимо, чтобы среда обладала высоким коэффициентом поглощения в области максимума спектра солнечного излучения в диапазоне длин волн  $\lambda$ =700-900 нм, высоким квантовым выходом фотогенерации носителей заряда, большой подвижностью неравновесных носителей заряда. Также нежелателен захват носителей заряда в объеме пленки и вблизи электрических контактов, поскольку это сопровождается его накоплением и ограничением тока проводимости (см. Раздел 2.1).

Важнейшим условием для получения эффекта фотопроводимости является транспорт носителей заряда в объеме полимерной пленки к электрическим контактам без захвата и рекомбинации [220]. Этого можно достичь путем уменьшения расстояния между молекулами донора и/или акцептора при увеличения концентрации соответствующих молекул в полимерной пленке. При этом усиливается перекрытие волновых функций соседних молекул и увеличивается вероятность межмолекулярных электронных переходов. Перспективным может оказаться создание полимерных композиций с наночастицами неорганических полупроводников (например, CdS [222, 242]) или с агрегатами органических красителей, в которых транспорт неравновесных носителей заряда осуществляется внутри энергетических зон частиц полупроводника и посредством прыжков между этими частицами. Указанные особенности строения и свойств полимерных материалов уже частично реализованы в пленках на основе карбазолилсодержащих полимеров и полимеров с сопряженными связями [224], в которых в качестве центров поглощения ИК света и фотогенерации носителей заряда используются либо межмолекулярные КПЗ, либо органические красители и их агрегаты.

Однако известные полимерные композиции не обладают достаточно высокой фотопроводимостью в ИК диапазоне из-за высоких значений потенциала ионизации  $|I_{nd}|$  молекул донора и/ или низких значений энергии сродства к электрону |А а молекул акцептора по сравнению с молекулами центров фотогенерации, для которых разница энергий  $|I_{cc}| - |A_{cc}|$  должна быть как можно меньше. Следует также отметить, что на вероятность диссоциации ЭДП сильное влияние оказывают особенности электронной структуры молекул донора и акцептора. Чем больше делокализованы граничные молекулярные орбитали молекул, тем меньше кулоновское притяжение между носителями заряда в ЭДП и больше вероятность их разделения [1]. Поэтому было бы пред-почтительно использовать сильные органические доноры и акцепторы, например, тетратиафульвалены и фуллерены [2, 243]. Но недостатком последних является их плохая растворимость и совместимость в полимерном связующем, а также труд-ность создания полимеров, с которыми эти вещества были бы связаны химической связью и содержались в качестве хромофоров.

Таким образом, важным представляется исследование [244, 245] фотофизических свойств пленок полимерных композиций с различными органическими донорами, акцептором и центрами фотогенерации - ионным и нейтральным красителями. Решение этой задачи должно дать ключ к созданию новых эффективных фотопроводящих материалов для ближней ИК области спектра.

В качестве полимерной основы использовался ПС, а в качестве донорных молекул - мономер эпоксипропилкарбазол ЭПК (Раздел 2.1) и тетратиафульвалены Д1 и Д2 [246]:

Они хорошую растворяются в неполярных растворителях и менее склонны к агрегации в полимерном связующем по сравне-нию с аналогичными тетратиафульваленами без "жирных хвос-тов". В качестве акцептора использовался ТеНФ (Глава 1). Цент-рами фотогенерации служили либо КПЗ между ЭПК, Д1, Д2 и ТеНФ, либо красители 1.13 и 5.3.

Мероцианиновый краситель 5.3 характеризуется положительной сольватохромией. Следовательно, его основное состояние описывается преимущественно нейтральной граничной структурой 5.3a, а возбужденное - набором биполярных структур типа 5.36 и 5.3e:

Поэтому такие мероцианины могут рассматриваться в качестве центров фотогенерации как дырок, так и электронов. Особое внимание необходимо обратить на глубокую окраску и

высокую интенсивность поглощения мероцианина 5.3, что не является тривиальным для этого класса красителей. Поскольку мероцианины являются электронно несимметричными красителями, в них имеет место альтернация простых и двойных связей в полиметиновой цепи [247]. Это отличает их от симметричных полиметинов, например, 1.13, у которых связи в значительной степени выровнены [5]. Подобно полиенам такая альтернация связей вызывает гипохромный и гипсохромный эффекты в спектрах поглощения. Поэтому полосы поглощения мероцианинов лежат в более коротковолновой области спектра, чем аналогичные полосы соответствующих симметричных катионных и анионных красителей. С ростом длины цепи степень альтернация усиливается, что приводит к затуханию виниленовых сдвигов у мероцианинов. Это отличает их от симметричных цианинов [9, 248]. Мероцианин 5.3 поглощает практически в той же области, что и катионный краситель 1.13. Столь значительного углубления окраски удалось достичь путем введения пятизвенного цикла в четные положения хромофора, в которых он вызывает батохромный сдвиг полос и гиперхромный эффект [9]. Углублению окраски способствует также использование в качестве концевой группы остатка тиобарбитуровой кислоты, обладающей большой эффективной длиной хромофора [9, 249]. Кроме того, насыщенные мостиковые группировки в четных положениях полиметитиновой цепи увеличивают степень выравнивания порядков связей в ней, т.е. приближают краситель к идеальному полиметиновому состоянию - граничной структуре 1.30б. В этом состоянии у мероцианинов достигается максимальное углубление окраски, увеличение интенсивности и сужение полосы поглощения [250].

Квантово-химические расчеты исследованных соединений производились с использованием полуэмпирического метода АМ1 со стандартным набором параметров. Расчет выполнен с учетом взаимодействия однократно возбужденных конфигураций, обусловленных всеми возможными электронными переходами с трех верхних ВЗМО на три нижние НВМО. Предварительно была проведена оптимизация геометрии молекул.

Методика приготовления образцов для исследований описана

в предыдущих главах. Концентрация донорных молекул по отношению к массе ПС изменялась в интервале от 0 до 30%,  $TeH\Phi$  — от 0 до 20%, красителя — от 0 до 1%. Толщина приготовленных полимерных пленок составляла 1-2 мкм.

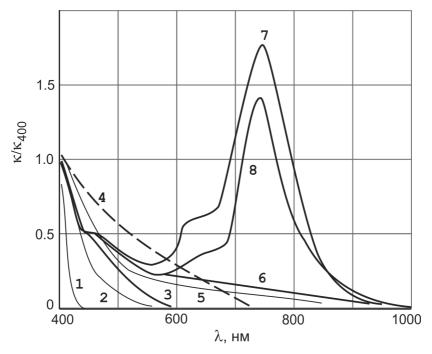


Рис.5.2.1. Спектры коэффициента поглощения пленок ПС+10мас.%ТеНФ (кривая 1), ПС+20мас.%Д1 (2), ПС+20мас.%Д2 (3), ПС+20мас.%ЭПК+10мас.%ТеНФ (4), ПС+20мас.%Д1+10мас.%ТеНФ (5), ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ (6), ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ+1мас.%(1.13) (7), ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ+ 1мас.%(5.3) (8).  $\kappa_{400}$  - коэффициент поглощения при  $\lambda$ =400 нм.

Пленки ПС без добавок исследованных соединений не поглощают видимый свет в области  $\lambda$ >400 нм. В образцах сэндвичструктуры не обнаруживается эффект фотопроводимости во всем исследуемом диапазоне напряженности электрического поля. В этих пленках, содержащих добавку акцептора ТеНФ, при  $\lambda$ >400 нм заметен длинноволновый край собственного по-

глощения ТеНФ (кривая 1 на рис.5.2.1). Пленки ПС+(1-30) мас.%ЭПК без добавок не поглощают свет видимого диапазона. В образцах сэндвич-структуры отсутствует эффект фотопроводимости. В пленках ПС+(1-30)мас.%Д1 и ПС+(1-30) мас.%Д2 наблюдается поглощение в области  $\lambda$ >400 нм, которое определяется краем собственного поглощения Д1 и Д2 (кривые 2 и 3 на рис.5.2.1). С ростом концентрации доноров пропорционально увеличивается  $\kappa$ , но форма полос поглощения не изменяется, что свидетельствует о малой склонности молекул ЭПК, Д1 и Д2 к агрегации в пленках ПС. Однако, по сравнению с этими пленками, в оптических спектрах поглощения пленок ПС+(1-30)мас%(ЭПК,Д1,Д2)+(1-20)мас.%ТеНФ появляются новые широкие полосы поглощения (кривые 4-6 на рис.5.2.1).

С ростом концентрации ТеНФ в видимой и ближней ИК области света  $\kappa$  увеличивается, но форма полос поглощения не изменяется. Это свидетельствует о связи этих полос поглощения с образованием КПЗ между донорами ЭПК, Д1, Д2 и акцептором ТеНФ. Батохромное смещение длинноволнового края поглощения рассматриваемых пленок при замене в них ЭПК на Д1 и Д2 определяется уменьшением  $|I_{gd}|$  в этом ряду доноров и уменьшением энергии кванта света  $hv_{\kappa\Pi3}$ , необходимого для полного переноса электрона с донора на акцептор в КПЗ [199]:

$$hv_{K\Pi 3} = |I_{gd}| - |A_{ea}| - |Q|,$$
 (5.2.1)

где Q — энергия взаимодействия между разделенными зарядами в КПЗ. Этот вывод подтверждается сравнением экспериментально определенных значений  $|I_{gd}|$  для ЕПК, Д1 и Д2, а также результатами расчетов энергий ВЗМО и НВМО квантово-химическими методами [244, 245]. Величина  $|I_{gd}|$  для карбазола, определенная методом фотоэлектронной спектроскопии, составляет 7.6 эВ [40], а для Д1 и Д2 из анализа спектров поглощения с разными акцепторами - 6.7-6.9 эВ и 6.25 эВ соответственно [246].

На рис.5.2.2 представлены результаты квантово-химических расчетов методом АМ1 энергий ВЗМО и НВМО использованных доноров, акцептора и красителей. Следует отметить, что результаты этих расчетов не могут быть использованы для определения с высокой точностью численных значений потенциалов иони-

зации и энергий сродства к электрону молекул используемых веществ. Однако качественно по ним можно вполне достоверно судить о выполнении соотношения (5.2.1) при замене добавок в пленках ПС. Видно, что в ряду ЭПК, Д1, Д2 величина  $|I_{gd}|$  уменьшается и соответствует экспериментальным данным при использовании метода АМ1.

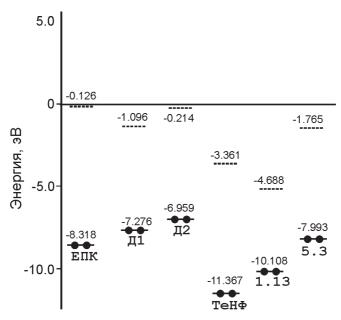


Рис.5.2.2. Энергии ВЗМО (сплошные горизонтальные линии) и НВМО (штриховые горизонтальные линии) молекул.

В образцах сэндвич-структуры с пленками ПС+(1-30) мас%(ЭПК,Д1,Д2)+(1-20)мас.%ТеНФ обнаружен фототок для спектральных областей поглощения соответствующих КПЗ, кото-рые батохромно смещаются при замене ЭПК на Д1 и Д2. При постоянных Е и I величина  $j_{PH}$  увеличивается с ростом концент-рации донора и/или акцептора, не зависит от полярности прило-женного электрического напряжения, но уменьшается с ростом  $\lambda$  пропорционально изменению  $\kappa$ . Графики зависимостей  $j_{PH}$  от I линейны, а графики зависимостей  $j_{PH}$  от E могут быть аппрокси-мированы прямыми линиями в координатах  $lgj_{PH}$  от  $E^{1/2}$ 

(рис.5.2.3). Из тангенса угла наклона этих прямых можно рассчитать постоянную Пула-Френкеля. Полученное значение  $4.5 \cdot 10^{-5}$  эВ·В-<sup>1/2</sup>·м-<sup>1/2</sup> близко к теоретическому [1].

С ростом температуры темновой ток и фототок увеличиваются. Это позволяет считать, что фотопроводимость образцов обусловлена объемной фотогенерацией носителей заряда и их транспортом в полимерных пленках. Механизм фотогенерации носителей заряда подобен случаю пленок ПЭПК с ТеНФ [1], где центрами фотогенерации ЭДП являются КПЗ, диссоциация ЭДП во внешнем электрическом поле происходит посредством межмолекулярных переходов дырок по молекулам доноров ЭПК, Д1, Д2 и электронов по молекулам акцептора ТеНФ.

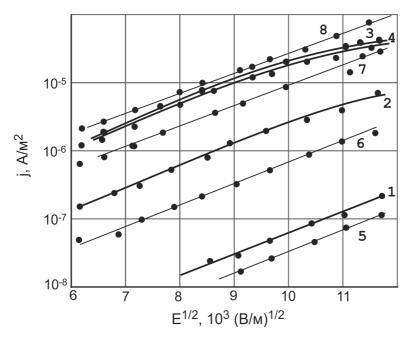


Рис.5.2.3. Зависимости темнового тока (кривые 1-4) и фототока (кривые 5-8) в образцах сэндвич структуры с пленками ПС+20 мас.%ЭПК+10мас.%ТеНФ+1мас.%(5.3) (1,5), ПС+20мас.%Д1+10м ас.%ТеНФ+1мас.%(1.13) (2,6), ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ+1м ас.%(1.13) (3,7). ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ+1мас.%(5.3) (4,8).  $\lambda$ =760 нм, T=293 К.

В образцах сэндвич-структуры с пленками, содержащими доноры, ТеНФ и красители, темновой ток и фототок значительно больше, чем в аналогичных образцах, но без красителей (рис.5.2.3). В образцах с пленками ПС+(1-30)мас%ЭПК+(1-20)мас.%ТеНФ+1мас.%(1.13, 5.3) в области поглощения краси-теля  $\lambda$ >700 нм фототок мал, но он возрастает при замене ЭПК на Д1 и на Д2. Кроме того, фототок в области поглощения краси-теля становится больше при замене красителя 1.13 на краситель 5.3, хотя коэффициент поглощения пленок с 5.3 меньше, чем с 1.13 (рис.5.2.1). Величины темнового тока и фототока не зависят от полярности приложенного электрического напряжения. Ско-рость нарастания и релаксации фототока, характеризующая ско-рость движения неравновесных носителей заряда в электричес-ком поле [1], наибольшая в образцах с пленками, содержащими Д2, ТеНФ и краситель 5.3 (рис.5.2.4).

Графики температурных зависимостей  $j_t$  и  $j_{PH}$  линейны в коор-динатах Аррениуса, а рассчитанные значения энергий активации  $W_t$  и  $W_{PH}$  оказались близкими друг другу. Так, например, для образцов сэндвич-структуры с пленками ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ+1мас.%(5.3) при малых значениях напряженности электрического поля величины  $W_t$  и  $W_{PH}$  составляют  $0.23\pm0.01$  эВ, а в образцах с пленками ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ+1мас.%(1.13) -  $0.45\pm0.02$  эВ. Это позволяет считать, что в рассматриваемых пленках при  $\lambda$ >700 нм фотопроводимость и электропроводность главным образом обусловлены объемной генерацией носителей заряда из молекул красителя. Молекулы соединений 1.13 и 5.3 являются центрами фотогенерации и центрами термополевой генерации носителей заряда.

Увеличение электропроводности и фотопроводимости в полимерных пленках, содержащих доноры ЭПК, Д1, Д2 и соединение 1.13, свидетельствует о том, что для этого ряда доноров увеличивается разность энергий  $|I_{\rm gc}|-|I_{\rm gd}|$  и улучшаются условия образования подвижных носителей заряда (дырок). Из рис.5.2.2 видно, что условие  $|I_{\rm gc}|-|I_{\rm gd}|$ , необходимое для образования дырок из возбужденных молекул красителя, выполняется для 1.13 и 5.3 с рассматриваемыми донорами, а условие  $|A_{\rm ec}|<|A_{\rm ea}|$ , необходимое для генерации электронов, выполняется только для соединения

5.3 с акцептором ТеНФ. Это означает, что молекулы 5.3 могут быть центрами фотогенерации не только дырок, но и электронов. Это обстоятельство отличает 5.3 от красителя 1.13.

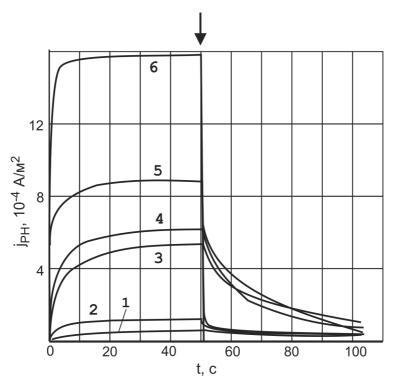


Рис.5.2.4. Зависимости  $j_{PH}$  от времени t после начала облучения светом с  $\lambda$ =760 нм в образцах сэндвич-структуры с пленками ПС+20мас.%Д1+10мас.%ТеНФ (1), ПС+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ (2),

 $\Pi$ C+20мас.%Д2+1мас.%(1.13) (3),  $\Pi$ C+20мас.%Д2+10мас.%ТеНФ+1 мас.%(1.13) (4),  $\Pi$ C+20мас.%Д2+1мас.%(5.3) (5),  $\Pi$ C+20мас.%Д2+10 мас.%ТеНФ+1мас.%(5.3) (6).

Вертикальной стрелкой указан момент времени выключения света. E=1.1·10<sup>8</sup> B/м (1-4), I=1 Bт/м<sup>2</sup>, T=293 K, L=1.5 мкм.

Такое заключение подтверждается экспериментально, поскольку при прочих равных условиях фототок в образцах с пленками ПС с Д1 и Д2, содержащими соединение 5.3 и ТеНФ (кривая 6 на рис.5.2.4), гораздо больше, чем сумма фототоков в аналогичных образцах, но содержащих либо 5.3, либо ТеНФ (рис.5.2.4). Фототок в образцах с пленками ПС с Д1 и Д2, содер-жащими соединение 1.13 и ТеНФ, близок к суме фототоков в аналогичных образцах, но содержащих либо 1.13, либо ТеНФ.

Рост фотопроводимости пленок с соединением 5.3 по сравнению с аналогичными пленками, но содержащими краситель 1.13, имеет еще одну причину: при замене 5.3 на 1.13 увеличиваются  $W_t$  и  $W_{PH}$ . В рамках модели двухстадийного процесса фотогенерации это означает появление неравновесных носителей в результате образования ЭДП и их диссоциации.

Упрощенно формы невозбужденных молекул исследуемых красителей можно представить как (D-A) для 5.3 и (D-D+...An-) для 1.13, где An – неокрашенный противоион ионного красителя. Процесс образования ЭДП в пленках ПС с Д2, ТеНФ, 5.3 и в пленках ПС с Д2, ТеНФ, 1.13 может быть описан следующими схемами:

$$Д2+(D-D^{+}...An^{-})+TeH\Phi \xrightarrow{h\nu} Д2+(D^{+}-D...An^{-})*+TeH\Phi \rightarrow$$
 (5.2.3)

В (5.2.2)-(5.2.3) учтено то обстоятельство, что сразу после поглощения кванта света происходит перераспределение электронной плотности внутри молекул красителя с образованием их возбужденных состояний ( $D^+$ - $A^-$ )\* для 5.3 и ( $D^+$ -D... $A^-$ )\* для 1.13. Релаксация возбужденных состояний центров фотогенерации приводит к образованию носителей заряда. В образцах с пленками ПС с Д2, ТеНФ и 5.3 из возбужденного состояния молекулы красителя образуется дырка, которой соответствует катион-радикал Д2 ( $D^+$ ), и анион-радикал 5.3 ( $D^-$ A-), который далее может отдать электрон на молекулу ТеНФ с образованием анион-радикала ТеНФ . В образцах с пленками ПС с Д2, ТеНФ и 1.13 при поглощении света молекулой катионного красителя образуется дырка ( $D^+$ ) и анион-радикал ( $D^+$ - $D^-$ ). Ап-), а образова-

ние анион-радикала ТеНФ маловероятно из-за наличия потенциального барьера для перехода электрона с НВМО молекулы красителя 1.13 на НВМО молекулы ТеНФ (рис.5.2.2).

Из схем (5.2.2) и (5.2.3) следует основное отличие нейтральных красителей от ионных для процесса фотогенерации носителей заряда. Оно состоит в том, что в схеме (5.2.2) образуется пара электрически заряженных частиц из ион-радикалов молекул, по которым происходит транспорт носителей, а молекула центра фотогенерации возвращается в исходное основное невозбужденное состояние. В схеме (5.2.3) образуется пара электрически заряженных частиц из ион-радикала молекулы, входящей в зону транспорта неокрашенного противоиона. На второй стадии фотогенерации при диссоциации пар зарядов подвижные носители удаляются от противоположно заряженных частиц. Поэтому можно считать, что пленки с ионными красителями отличаются от пленок с нейтральными красителями тем, что в них энергия активации фотогенерации W энергией кулоновского взаимодействия подвижного носителя заряда с электрически заряженным неокрашенным противоионом (см. Раздел 2.5). В этом случае величина  $r_0$  соответствует расстоянию от фотогенерированного носителя до противоиона.

Такое предположение о различии свойств центров фотогенерации, если в качестве них выступают нейтральные или ионные красители, позволяет объяснить увеличение  $W_{_{\mathrm{OPH}}}$  при замене 5.3 на 1.13. Это объяснение состоит в следующем. В пленках ПС с донорами, акцепторами и 5.3 пространственное распределение молекул изотропно, нет специально введенных примесных ионов. Поэтому при фотогенерации носителей заряда из молекул 5.3 направление радиус-вектора между зарядами в ЭДП можно считать изотропным и равновероятным для каждой молекулы центра фотогенерации. В пленках ПС с донорами, акцепторами и 1.13 пространственное распределение молекул также изотропно, но в них присутствуют неокрашенные ионы, концентрация которых равна концентрации центров фотогенерации. Молекулы ионных органических красителей в пленках ПС могут существовать как в виде разделенных, так и в виде контактных зарядовых пар. Это означает, что в процессе образования ЭДП при выходе носителя заряда из (D<sup>+</sup>-D...An<sup>-</sup>)\* на молекулы донора преимущественным направлением является то, в котором локализован ближайший противоион An<sup>-</sup>. В этом случае расстояние  $r_0$  должно быть меньшим, а энергия кулоновского взаимодействия между противоположными зарядами — большей. Следует также отметить, что энергия кулоновского взаимодействия еще больше возрастает по сравнению со случаем образования ЭДП по схеме (5.2.2) [1], поскольку электрический заряд в неокрашенном противоионе ионного красителя сильно локализован. В процессе термической генерации носителей заряда из молекул красителей также образуются пары противоположных зарядов. Поэтому значения  $W_{t}$  и  $W_{ph}$  близки между собой, но различаются для разных типов красителей.

Таким образом, можно заключить, что для создания фотопроводящих в ИК диапазоне пленок молекулярных композитов возможно использование тетратиафульваленов в качестве доноров электронов. Для повышения их растворимости и уменьшения агрегации, приводящей к росту электропроводности полимерных композиций, необходимо в молекулы доноров вводить объемистые заместители, например, жирные радикалы (молекулы Д1 и Д2). Агрегации препятствует также их сшивка с полимерной цепью.

В качестве центров фотогенерации носителей зарядов в ИК диапазоне предпочтительно использовать органические красители. При этом следует учитывать, что в случае катионных краси-телей в полимерных пленках с большой концентрацией доноров фотопроводимость носит монополярный характер в связи с большей эффективностью фотогенерации дырок. Менее по-движные электроны, остающиеся в молекулах катионного краси-теля после фотогенерации ЭДП, являются эффективными цент-рами захвата и рекомбинации носителей заряда.

В пленках с ионными красителями, играющими роль центров фотогенерации носителей заряда, электрический заряд неокрашенных противоионов оказывает влияние на процесс фотогенерации подвижных носителей заряда. Именно вблизи этих противоионов фотогенерированные носители локализуются на первой стадии фотогенерации. Электростатическое взаимодей-

ствие в таких парах зарядов определяет величины энергий активации фотогенерации и электропроводности. Представленные ранее экспериментальные результаты исследований влияния типа противоиона на спиновые эффекты фотопроводимости и рекомбинационной люминесценции теперь становятся объяснимыми, поскольку расстояния между зарядами в рассматриваемых парах могут быть малыми. Фотогенерация носителей заряда обоих знаков обеспечивается в полимерных пленках, содержащих доноры, акцепторы и нейтральные красители. Высокая фотопроводимость здесь достигается за счет того, что при фотогенерации ЭДП и дырки, и электроны переходят на молекулы из соответствующих зон транспорта, а их рекомбинация в молекулах красителя имеет меньшую вероятность. В таких пленках с нейтральными красителями фотогенрация подвижного носителя заряда происходит в электростатическом поле ионизированного центра фотогенерации. Поэтому пространственное распределение радиус-вектора между зарядами в ЭДП является изотропным, а энергия электростатического взаимодействия между зарядами в ЭДП при прочих равных условиях может быть меньше, чем в случае ионных красителей.

## 5.3. Электролюминесцирующие среды.

Разработка новых органических электролюминесцирующих материалов на основе полимерных пленок представляется весьма актуальной задачей, поскольку ее целью является создание легких, гибких, энергосберегающих, многофункциональных дисплеев большой площади и малой толщины для устройств оптоэлектроники [251]. Для получения эффекта электролюминесценции в таких материалах необходимо одновременное выполнение нескольких обязательных условий: 1) эффективная инжекция носителей заряда во внешнем электрическом поле из электрических контактов в органическую полимерную пленку; 2) транспорт носителей заряда через объем этой пленки к центрам, в которых инжектированные заряды встречаются и рекомбинируют; 3) рекомбинация зарядов с излучением квантов света. В работе [252] представлены результаты исследований элект-

ролюминесцентных свойств пленок ПЭПК с добавками красителя 4.2 (см. Раздел 4.4). Образцы для исследований были приготовлены в виде сэндвич-структур AI-ПЭПК+Nмас.%(4.2)-SnO<sub>2</sub>. Концентрация красителя N изменялась в пределах от 1 до 70 мас.%. Толщина L полимерных пленок была в пределах 0.5-5 мкм. Металлические контакты наносились на поверхность полимерной пленки методом термического напыления в вакуумной камере. Площадь сэндвич-структуры составляла 25 мм².

Были измерены зависимости плотности электрического тока  $j_t$  и интегральной интенсивности электролюминесценции  $I_E$  в образцах сэндвич-структуры от величины и полярности электрического напряжения U, приложенного к электрическим контактам, от времени t после момента включения электрического напряжения, от толщины L полимерной пленки. Для измерения зависимостей  $j_t$  и  $I_E$  от U и t использовался двухлучевой запоминающий осциллограф. Один из его входов был последовательно включен в электрическую схему для измерений токов проводимости образца сэндвич-структуры. Второй вход был соединен с выходом ФЭУ, который использовался для измерения интенсивности излучения со стороны прозрачного контакта SnO2 исследуемого образца, появляющегося в момент включения электрического напряжения. Все измерения проводились в нормальных условиях при комнатной температуре.

Спектры поглощения и флуоресценции красителя 4.2 в жидких растворителях при комнатной температуре имеют ярко вы-раженную колебательную структуру. Она существует и в поли-мерной пленке даже при довольно высоких концентрациях N (рис.4.4.1). Однако с ростом концентрации красителя 4.2, начиная с N>1, в пленках ПЭПК колебательная структура существенно сглаживается, а полоса уширяется и смещается в длинноволновую область. Это свидетельствует о возникновении межмолекулярных взаимодействий в системе краситель-краситель и образовании агрегатов (Раздел 4.4).

Обнаружено, что увеличение концентрации соединения 4.2 в образцах Al-ПЭПК+Nмас.%(4.2)-SnO $_2$  приводит к появлению в них эффекта электролюминесценции. Следует отметить, что этот эффект зарегистрирован при использовании дешевого алю-

миниевого электрода, тогда как для этих целей обычно используются более дорогие и труднодоступные магний-серебряные или кальциевые электроды, поскольку потенциалы их ионизации близки к соответствующим значениям для большинства органических красителей и фотопроводящих полимеров.

Систематизируя полученные результаты, можно обозначить следующие основные особенности проявления электролюми-несценции в исследованных образцах.

- 1. Спектры фотолюминесценции и электролюминесценции практически совпадают.
- 2. С ростом N, начиная с N=30, в образцах AI-ПЭПК+ Nмас.%(4.2)-SnO<sub>2</sub> при одинаковых значениях L и напряженности U/L внешнего электрического поля величина  $I_{\scriptscriptstyle F}$  вначале возрастает, достигает максимального значения вблизи N=50, а затем уменьшается. В образцах с N=70 величина I<sub>-</sub> в 1.5-2 раза меньше, чем в аналогичных образцах с N=50. Яркость излучения электролюминесценции в лучших образцах наблюдалась невооруженным глазом при комнатном освещении. Из визуального сравнения со свечением промышленных образцов светодиодов она может быть оценена приблизительно равной нескольким десяткам кд/м². Кроме того, были проведены дополнительные исследования электролюминесценции образцов Al-PPV-SnO2, приготовленных описанным выше способом, где PPV - полифениленвинилен (коммерческий), широко применяемый в электролюминесцирующих устройствах на основе органических полимерных пленок. Оказалось, что яркость излучения для приготовленных образцов AI-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO2 и AI-PPV-SnO2 сравнима.
- 3. С увеличением L в образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(4.2)-SnO $_2$  при одинаковых значениях N и U/L величина I $_{\rm E}$  возрастает, дости-гает максимального значения вблизи L=1 мкм, а затем умень-шается.
- 4. С ростом U в образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(4.2)-SnO $_2$  величина  $I_E$  увеличивается, но зависимость  $I_E$  от U не является линейной. Кроме того, после включения U величина  $I_E$  быстро достигает максимума, а затем уменьшается до своего квазистационарного значения. Скорость спада интенсивности электролюми-

несценции после включения U и разница между максимальным и квазистационарным значениями  $I_E$  увеличиваются с ростом U. Такая же закономерность наблюдается и для зависимостей  $j_t$  от U и t. На рис.5.3.1 представлены графики кинетики интенсивности электролюминесценции и токов проводимости в образце Al-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO2 для разных U/L. Видно, что скорость спада интенсивности электролюминесценции после включения U и разница между максимальным и квазистаци-онарным значениями IE больше, чем эти же характеристики для тока проводимости. После выключения электрического напряже-ния, выдержки образца в темноте в течении нескольких секунд и последующего включения электрического напряжения величины jt и IE восстанавливаются до своих максимальных значений, а кинетики их спада повторяются.

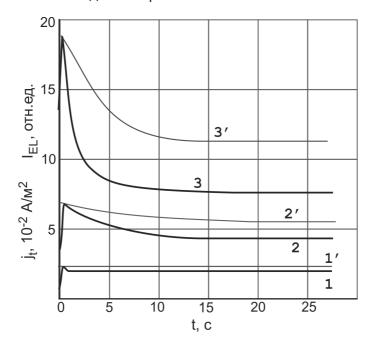


Рис.5.3.1. Зависимости  $I_E(t)$  (кривые 1-3) и j(t) (1'-3') в образце AI-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO<sub>2</sub> для L=0.8 мкм. U/L=5·10<sup>7</sup> B/м (1,1'), 8·10<sup>7</sup> B/м (2,2'), 12·10<sup>7</sup> B/м (3,3').

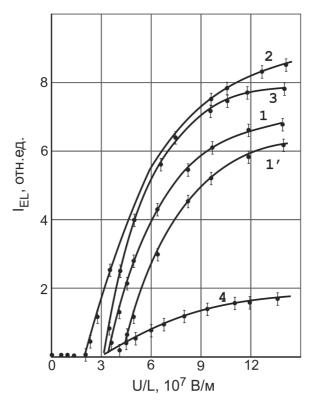


Рис.5.3.2. Зависимости I<sub>E</sub>(U) в образце AI-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO<sub>2</sub> для L=0.7 мкм при отрицательной (1) и положительной (1') полярности электрического напряжения на алюминиевом электроде, в образце In<sub>2</sub>-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO<sub>2</sub> для L=0.7 мкм при отрицательной (2) полярности электрического напряжения на индиевом электроде, в образце AI-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO<sub>2</sub> для L=1.0 мкм при отрицательной полярности электрического напряжения на алюминиевом электроде (3) и в образце AI-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO<sub>2</sub> для L=3.1 мкм при отрицательной полярности электрического напряжения на алюминиевом электроде (4).

5. В образцах AI-ПЭПК+Nмас.%(4.2)-SnO $_2$  величины  $j_t$  и  $I_E$  зависят от полярности приложенного электрического напряжения. Они больше при отрицательной полярности на AI-электроде. Дополнительными исследованиями установлено, что величины  $j_t$  и  $I_E$  увеличиваются при замене алюминиевого электрода на

электрод из In. При значении U/L $\sim$ 3·10 $^7$  В/м характер зависимости  $j_t$  от U изменяется: уменьшается скорость ее роста. При этом появляется излучение электролюминесценции. С увеличением L при одинаковых значениях N и U/L величина IE возрастает, достигает максимального значения вблизи L=1 мкм, а затем уменьшается (рис.5.3.2). На рис.5.3.2 представлены графики зависимостей IE от U/L в образцах AI-ПЭПК+50мас.%(4.2)-SnO2. Аналогично предыдущему случаю установлено, что величины јt и IE увеличиваются при замене алюминиевого электрода на электрод из индия (кривые 1 и 2 на рис.5.3.2). Видно, что при такой замене катодов уменьшается пороговое значение U/L, при котором становится заметен эффект электролюминесценции.

Положительные (дырки) и отрицательные (электроны) носители заряда появляются в полимерной пленке в результате термополевой инжекции из электродов и дрейфа во внешнем электрическом поле. Вывод о вкладе в ј. токов термополевой инжекции носителей заряда из контактов следует из того, что  $\mathbf{j}_{\text{PH}}$  увеличивается с уменьшением L для L<1 мкм, а зависимость  $\mathbf{j}_{\text{t}}$ от U/L соответствует зависимости Ричардсона-Шоттки [186, 253]. Поскольку jt и IE увеличиваются с ростом N вплоть до N=50, т.е. с ростом степени агрегации красителя, то можно предполо-жить, что дрейф инжектированных дырок в основном осуществ-ляется так же, как и в пленках ПЭПК без добавок [1] - посред-ством прыжков между карбазольными группами ПЭПК. Стано-вится возможным транспорт инжектированных электронов, который отсутствует в пленках ПЭПК без добавок. Условия транспорта улучшаются благодаря увеличению концентрации соединения 4.2. Поэтому можно считать, что транспорт неравно-весных электронов осуществляется по молекулам соединения 4.2 и облегчается с ростом их агрегации.

Установленные закономерности 1-5 позволяют заключить, что эффект электролюминесценции в образцах сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+Nмас.%(4.2) связан с объемной излучатель-ной рекомбинацией носителей заряда в молекулах 4.2.

Электрон, инжектированный из контакта, занимает ВЗМО молекулы 4.2, образуя анион-радикал 4.2a:



Дырка, инжектированная из другого контакта, возникает за счет дефицита электрона на ВЗМО карбазольного фрагмента ПЭПК, превращая его в катион-радикал. Инжектированные электроны и дырки в объеме полимерной пленки под действием внешнего электрического поля напряженностью U/L движутся навстречу друг другу. Если концентрация движущихся носителей большая, то весьма вероятна их встреча на расстояниях, соизмеримых с радиусом Онзагера и меньше него и даже на расстояниях радиуса спиновой корреляции [133]. На таких малых расстояниях электрон и дырка из-за электростатического взаимодействия притягиваются друг к другу. Их некоррелированное вначале спиновое состояние, характеризуемое 3/4 вероятности триплетного состояния и 1/4 вероятности синглет-ного состояния [1, 133], может претерпеть изменение. В результате спиновой конверсии из первоначально триплетной электронно-дырочной пары может образоваться синглетная пара противоположных зарядов анион-радикала 4.2а и катионрадикала ПЭПК, способных к рекомбинации. Из двух противоположно заряженных радикалов образуется электронейтральная молекула 4.2, находящаяся в возбужденном синглетном состоянии. В ней электрон находится на НВМО и имеет место дефицит одного электрона на ВЗМО. Если релаксация возбужденного состояния происходит по излучательному каналу, то происходит высвечивание кванта света с энергией, соответствующей энергии кванта света люминесценции соединения 4.2. Кроме того, при высоких концентрациях красителя 4.2 можно предположить, что дополнительный вклад в образование его люминесцентного синглетного состояния вносит рекомбинация анион-радикала 4.2а и катион-радикала 4.2б, образовавшегося за счет отдачи электрона на положительно заряженный электрод.

Рассмотренная схема рекомбинационной люминесценции инжектированных носителей заряда в пленках ПЭПК+ Nмас.%(4.2) подтверждается экспериментально, т.к. спектры фотолюминесценции и электролюминесценции подобны, а величина  $I_{\text{EL}}$  увеличивается с ростом L при постоянных U/L. Уменьшение  $I_{\text{E}}$  при L>1 мкм связано с реабсорбцией излучения электролюминесценции и с накоплением объемного заряда инжектированных носителей в исследуемых пленках. Последнее подтверждается тем, что после включения электрического напряжения величина jt не сразу достигает своего квазистационарного значения и уменьшается во времени (рис.5.3.1). Это уменьшение jt возрастает с ростом U/L, т.е. с ростом концентрации инжектированных носителей. Кроме того, в образцах с L>1 мкм на квазистационарном участке кинетики jt(t) зависимость jt от U и L при малых U можно описать функцией jt~U²/L³, что соответствует установлению в образцах режима тока, ограниченного пространственным зарядом.

Скорость и величина спада  $I_{\rm E}$  после включения электрического напряжения больше, чем скорость и величина спада  $j_{\rm t}(t)$ . Это означает, что тушение электролюминесценции после включения электрического напряжения связано с уменьшением электрического поля в полимерной пленке при образовании объемного пространственного заряда. В связи с этим уменьшаются инжекция носителей из контактов, концентрация движущихся носителей заряда, скорость их движения и вероятность встре-чи в объеме пленки для создания условий излучательной реком-бинации.

Образование объемного пространственного заряда в пленках ПЭПК с соединением 4.2 вполне закономерно. Во-первых, эти пленки отличаются от других фотопроводящих полимеров наличием конформационных ловушек для дырок (см. Раздел 3.4), влияющих на фотопроводящие свойства даже при комнатных температурах. Эти ловушки равномерно распределены в объеме полимерной пленки. Однако в пленках ПЭПК, содержащие ионные и внутриионные красителями, могут образовываться ловушки для неравновесных носителей заряда вблизи ионов красителя. Инжектированные дырки могут заполнять ловушки

вблизи ионов красителя. В этом случае молекула красителя перестает участвовать в эффекте электролюминесценции, поскольку захваченный ею инжектированный электрон не может рекомбинировать с захваченной на ловушку дыркой. Кроме того, как было показано при рассмотрении результатов исследований фотопроводящих и люминесцентных свойств пленок ПЭПК, содержащих скварилиевые красители, ловушки могут также образовываться вблизи электрически заряженных фрагментов красителя. Как и сквараины краситель 4.2 имеет биполярное строение. Очевидно по этой причине и в пленках ПЭПК с 4.2 возможно образование ловушек для неравновесных носителей заряда вблизи электрически заряженных фрагментов молекул соединения 4.2.

Электролюминесценция образцов сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+Nмас.%(4.2) имеет объемный характер и определяется особенностями химического строения красителя 4.2. Эти особенности позволяют при агрегировании красителя не только усилить инжекцию электронов из металлических контактов и облегчить их транспорт в объеме полимерной пленки, но и способствуют спиновой конверсии некоррели-рованных пар инжектированных зарядов с последующей их излучательной рекомбинацией. При агрегации красителя разности энергий его НВМО и ВЗМО, а также ВЗМО и энергии уровня Ферми металла, из которого изготовлен инжектирующий электрод, уменьшаются вследствие понижения энергии ВЗМО. Это способствует понижению энергетического барьера для термополевой инжекции электронов из металлического контакта в объем полимерной пленки. Кроме того, обобществление орбиталей молекул красителя в агрегированном состоянии облегчает переходы инжектированных электронов при их транспорте.

Эффективность спиновой конверсии связана с наличием в структуре молекулы 4.2 координированного атома бора. Именно в области этого атома локализована спиновая плотность неспаренного электрона и наибольший отрицательный заряд в анионрадикале 4.2а. Такой анион-радикал, входящий в состав контактной ЭДП, отличается от анион-радикалов с делокализованной

спиновой и электронной плотностью неспаренного электрона тем, что он в большей степени способствует увеличению вероятности рекомбинации зарядов. Это связано с несколькими причинами. Во-первых, точечный заряд на малых расстояниях имеет большую энергию электростатического взаимодействия с зарядом противоположного знака, чем делокализованный заряд. Это означает, что заряженный атом бора в анион-радикале 4.2а спо-собствует захвату и удержанию дрейфующей мимо него дырки. Во-вторых, атом бора сам содержит довольно активное в маг-нитном плане ядро  $B^{11}$  с магнитным моментом  $\mu$ =2.6885, а в структуре молекулы 4.2 он координирован двумя атомами фтора с магнитоактивными ядрами F<sup>19</sup> (µ=2.6288). Следовательно, на малых расстояниях между анион-радикалом 4.2а и катион-радикалом карбазольного фрагмента ПЭПК за время, когда дырка удерживается вблизи заряженного и координированного атома бора, изменение некоррелированного спинового состояния ионрадикальной пары происходит не только из-за тонкого взаимодействия и сверхтонкого взаимодействия электронов с протонами и ядрами атомов азота, но в основном из-за сверхтонкого взаимодействия с ядрами бора и фтора. Это и является основной причиной эффективной спиновой конверсии.

Таким образом, на основании анализа экспериментальных исследований особенностей электролюминесценции и электрофизических свойств образцов сэндвич-структуры с пленками ПЭПК+Nмас.%(4.2) можно заключить, что эффект электролюминесценции в них обусловлен выполнением необходимых трех условий: 1) наличием эффективной термополевой инжекции носителей заряда из обоих контактов; 2) возможностью транспорта носителей заряда обоих знаков в объеме полимерной пленки; 3) большим временем жизни контактной ЭДП, соизмеримым со временем спиновой конверсии для образования синглетного состояния этой пары и возбужденного состояния красителя, релаксация которого происходит с излучением света люминесценции. Удачное сочетание свойств и химической структуры красителя 4.2, проявившиеся в обнаруженном эффекте электролюминесценции, указывает на возможность новых подходов при поиске и создании электролюминесцирующих материалов.

Представленные в настоящей монографии результаты исследований фотопроводимости пленок молекулярных композитов позволяют систематизировать требования, предъявляемые к этим материалам при их использовании в средах для записи оптической информации, в фотоэлектрических преобразователях, для электролюминесценции, а также наметить возможные пути решения проблем, связанных с этими требованиями. Целесообразно сформулировать основные требования к фотоэлектрическим свойствам молекулярных композитов для указанных применений.

При использовании молекулярных композитов в качестве информационных среда в электрографии и голографии должны обладать следующими свойствами:

- высоким электрическим сопротивлением, чтобы во время зарядки свободной поверхности в коронном разряде быстро накопить большой поверхностный электрический заряд для последующего формирования скрытого изображения; рабочие значения напряженности электрического поля в пленке должны быть не менее 108 В/м;
- значительной фотопроводимостью в видимом и ближнем ИК диапазонах для обеспечения достаточной светочувствительности при образовании скрытого изображения;
- возможностью сохранять записанную информацию без ее искажения до следующего цикла записи;
- быстрым нивелированием влияния предыдущего экспонирования при восстановлении начального состояния пленки композита для следующего цикла записи.

Кроме того, для фотопластического способа записи информации [1] среды должны быть термопластическими и иметь невысокие значения вязкости при температурах проявления скрытого изображения для уменьшения механического сопротивления процессу деформирования пленки при преобразовании скрытого изображения в геометрический рельеф поверхности. При использовании регистрирующих сред в системах с монохрома-

тической записью, как в случае голографической интерферометрии [254], фотопроводимость должна быть максимальной на длине волны используемого источника света (лазера). Фотопроводимость должна отсутствовать на других длинах волн для устранения влияния паразитных засветок, понижающих фоточувствительнось и отношение сигнал/шум.

Такой совокупности требований могут удовлетворять АМП с низкой собственной ионной и электронной электропроводностью, высокой подвижностью неравновесных электронов и дырок, высоким квантовым выходом фотогенерации ЭДП и свободных носителей тока, минимальной возможностью геминальной и объемной рекомбинации и захвата носителей на ло-вушки. В соответствии с зависимостями (2.1.1)-(2.1.3) таких свойств можно добиться путем уменьшения  $R_n$  и  $R_p$ , увеличения  $\alpha_n$  и  $\alpha_p$  и снижения  $M_{\text{OPH}}$ .

Уменьшение расстояний между молекулами из соответствующих зон транспорта и, соответственно, увеличение подвижности носителей заряда достигается в результате выбора полимеров и олигомеров, в которых донорные и/или акцепторные фрагменты входят в основную цепь (например, полиимиды [255, 256], полисиланы [257]) или находятся от нее на малых расстояниях (например, карбазолилсодержащие [40] и антраценсодержащие полимеры [41]). Увеличение  $\alpha_n$  и  $\alpha_p$  достигается при увеличении делокализации НВМО и ВЗМО соответствующих фрагментов, по которым происходит транспорт носителей. Этого можно добиться, например, при увеличении числа нитрогрупп в акцепторах флуоренового ряда [121] или при переходе к молекулярно допированным или присоединенным в полимерную цепь фуллеренам, включая звездообразные фуллеренсодержащие полиспираны [258-260].

Путем выбора молекул центров фотогенерации для заданного спектрального диапазона достигается: 1) высокий квантовый выход фотогенерации ЭДП, что определяется процессами внутримолекулярной конверсии и интерконверсии; 2) малая вероятность геминальной рекомбинации, зависящей от потенциальных барьеров для рекомбинации и спиновых состояний зарядов в ЭДП; 3) уменьшение энергии кулоновского взаимодействия

между зарядами в ЭДП при увеличении  $r_{_0},\,\alpha_{_n},\,\alpha_{_p}$  для облегчения процесса диссоциации.

Может показаться, что максимально приближенными к идеальным для рассматриваемого применения должны быть АМП, в которых зоны транспорта и центры фотогенерации формируются одними и теми же молекулами. Это имеет место для таких, например, полимеров с сопряженными связями, как полианилины, поли-п-фенилен, поли-п-фенилен винилен и политиофены [261-265]. Однако в таких системах из-за перекрытия ВЗМО и НВМО в одних и тех же центрах, способствующего термической генерации носителей заряда [149, 150], не достигается необходимое высокое электрическое сопротивление, а рекомбинация неравновесных носителей весьма эффективна. Поэтому предпочтительным может быть путь пришивки донорных, акцепторных и фотогенерирующих фрагментов в одну полимерную цепь. К таким АМП могут быть отнесены следующие соединения на основе полишифовых оснований типа Р1 [266, 267] и полифениленвинилена типа Р2 [268]:

**P1** 

**P2** 

В первом полимере роль донора электронов выполняет 5-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол, а роль акцептора элект-

ронов - 2,8-диамино-3,7-диметилакридин гидрохлорид [266]. У P2 аналогичные функции выполняют соответственно замещенный полифениленвинилен и фуллерен  $C_{60}$  [268]. Перенос электронов в таких системах от донора к акцептору осуществляется так же, как и в индивидуальных фаонических красителях с двумя хромофорами [30, 269, 270]. Эффективность переноса выше, чем в случае механической смеси донорных и акцепторных компонентов, входящих в структуру соединений P1 и P2 [267, 268].

В полимерных материалах типа Р1 и Р2 в качестве центров фотогенерации носителей заряда выбраны уже используемые и успешно себя зарекомендовавшие органические красители. Такие материалы отличаются хорошими пленкообразующими свойствами и предсказуемостью морфологического состава и фотоэлектрических свойств, т.к. не обладают склонностью к агрегированию входящих в их состав молекул [76, 269, 270] и не чувствительны к изменению способа приготовления пленок. Свойства приготовленных пленок не зависят от используемого растворителя, что выгодно их отличает от пленок АМП со слабыми КПЗ или АМП на основе полимеров с сопряженными связями [271, 272].

Следует также отметить возможность увеличения фотопроводимости молекулярных композитов за счет создания агрегатов органических красителей. В агрегатах происходит сближение ВЗМО и НВМО органических молекул, из-за чего увеличиваются эффективность термогенерации, квантовый выход фотогенерации и подвижность носителей заряда в агрегатах. Пространственное разделение агрегатов в объеме полимерных композиций несколько уменьшает электропроводность образцов, но она остается высокой благодаря значительной эффективности фотогенерации и высокой скорости транспорта неравновесных носителей. Развитие нанотехнологий позволяет создавать регистрирующие среды, в которых фотогенерация и транспорт неравновесных носителей заряда происходят внутри и между агрегатами [273-277]. Оптические свойства таких сред обеспечивают удовлетворительные разрешающую способность и отношение сигнал/шум.

Таким образом, создание эффективных сред на основе

пленок молекулярных композитов для электрографии и голографии требует дальнейшего повышения скоростей фотогенерации и транспорта неравновесных носителей заряда без их захвата на ловушки в объеме пленки. Эти же основные задачи приходится решать и при создании сред для элграфии [278-280] - новой системы записи изображения, в которой совмещены регистрирующие среды для электрофотографии и среды на основе жидких кристаллов, что повышает быстродействие и разрешающую способность оптической записи.

При использовании пленок молекулярных композитов в фотоэлектрических преобразователях они должны обладать следующими свойствами:

- высоким коэффициентом поглощения в широком спектральном диапазоне с максимумом вблизи 600-900 нм для эффективного преобразования солнечного света в энергию носителей заряда, рождающихся при поглощении света в объеме пленки и двигающихся к собирающим электрическим контактам (контакты 1 и 2 на рис.2.1.1);
- низкой электропроводностью, чтобы избежать шунтирования тока фотопроводимости;
- отсутствием накопления носители заряда в объеме и на контактах.

Эти требования подобны предъявляемым к АМП для электрографии и голографии, которые перечислены выше. Отличие состоит в том, что смягчаются требования к оптической однородности пленок из-за отпавшей необходимости регистрации модулированного светового излучения и расширяется спектральная область светочувствительности в ближнем ИК диапазоне. Однако усиливаются требования к выбору электрических контактов для создания высокой разности потенциалов между контактами с работой выхода  $E_{\rm F1}$  и  $E_{\rm F2}$  (см. рис.2.1.1), поскольку внешнее электрическое поле не используется. Поэтому пути разработки сред на основе пленок полимерных композиций для фотоэлектрических преобразователей и электрографии оказываются аналогичными [281-283], но не всегда требуется высокая подвижность электронов и дырок, т. к. достаточным оказывается

получение высокой э.д.с. в сильно поглощающей свет приконтактной области за счет разности подвижностей носителей заряда (эффект Дембера) [229].

Среды для электролюминесцирующих устройств на основе пленок молекулярных композитов должны обладать следующими свойствами:

- -эффективной инжекцией носителей заряда из электрических контактов при приложении внешнего электрического поля;
  - -большой подвижностью инжектированных носителей заряда;
- высокой эффективностью преобразования в излучение энергии неравновесных носителей заряда, движущихся во внешнем электрическом поле;
- монохроматичностью излучения рекомбинационной люминесценции или, наоборот, широким спектральным составом из-лучаемого света;
- стабильными фотоэлектрическими характеристиками как во время действия приложенного к контактам (контакты 1 и 2 на рис.2.1.1) электрического напряжения, так и при длительном хранении.

Очевидно, что в таких информационных средах должна быть достаточно высокой подвижность электронов и дырок, а также большой концентрация центров рекомбинации, в которых рекомбинация носителей заряда является либо излучательной, либо приводящей к переносу выделенной энергии на излучающие центры. Кроме того, должно быть минимизировано количество ловушек для неравновесных носителей заряда, поскольку их наличие отрицательно сказывается на фотоэлектрических характеристиках рассматриваемых материалов.

Предъявляемым требованиям могут соответствовать молекулярные композиты, в которых зоны транспорта электронов и дырок, а также центры рекомбинации формируются одними и теми же молекулами. Это прежде всего такие полимеры с сопряженными связями, как полианилины, поли-п-фенилен, поли-п-фениленвинилен [251, 261-265, 284-289]. Необходимо отметить, что увеличение эффективности бимолекулярной рекомбинации неравновесных носителей заряда определяется внутримолекулярными процессами излучательной деградации энергии воз-

бужденных состояний, которые образуются при рекомбинации. Поэтому излучательная бимолекулярная рекомбинация эффективно происходит в центрах, обладающих структурной жесткостью, например, в хинолинатах алюминия, металло-органических комплексах [290]. Она ослабевает при взаимодействии центров рекомбинации с тушителями люминесценции, например, с молекулярным кислородом. Можно предположить, что это является одной из главных причин ухудшения фотоэлектрических характеристик электролюминесцирующих устройств на основе полимерных композиций во время их эксплуатации и составляет важнейшую задачу для создателей новых электролюминесцирующих материалов.

Дополнительно следует отметить, что результаты исследований фотофизических свойств пленок молекулярных композитов с органическими красителями, изложенные в настоящей монографии, можно использовать и при разработке новых фото-рефрактивных материалов. Для фоторефрактивных сред важ-ными являются следующие свойства:

- оптическая однородность;
- высокие значения коэффициента поглощения света в спектральной области возбуждения фоторефрактивного эффекта;
- стабильное детектирование оптических нелинейных эффектов;
- устойчивость оптических характеристик при многократном использовании.

В отличие от фотохромных материалов (например, спиросоединений [34, 291]), в пленках молекулярных композитов для фоторефрактивных применений первичным является акт фотогенерации носителей заряда из центра фотогенерации и захват хотя бы одного носителя из ЭДП в центре, который из-за изменения своего зарядового состояния преобразует свою же электронную структуру и приобретает нелинейные оптические свойства [292-301]. Таким образом, для получения фоторефрактивного эффекта нелинейными оптическими свойствами должны обладать либо ионы центра фотогенерации, либо ионы центра захвата носителей. Первый тип ионов образуется после ухода из

центра фотогенерации одного из носителей при образовании ЭДП, а второй - в результате захвата носителя заряда из ЭДП. Время, затрачиваемое на фотогенерацию ЭДП и транспорт одного из носителей в ловушку, должно быть как можно меньше, а времена освобождения из ловушки и рекомбинации зарядов - как можно больше. Поэтому в таких материалах следует добиваться условий, при которых величина  $W_{\rm орh}$  в (2.2.1) минимальна, а скорость движения носителя заряда до ловушки и глубина такой ловушки максимальны.

Таким образом, для рассматриваемых применений пленок молекулярных композитов в оптических информационных средах (электрография и голография, фотоэлектрические преобразователи, электролюминесцирующие устройства, фоторефрактивные материалы) фотоэлектрические свойства определяются общими для них электронными процессами: транспортом, фотогенерацией, рекомбинацией и захватом носителей заряда. Выбор и создание новых компонентов композиций для оптимизации указанных свойств должны производиться с учетом особенностей этих процессов.

В заключение можно попытаться спрогнозировать некоторые пути усовершенствования функциональных молекулярных композитов с органическими красителями в свете развития современных физико-химических представлений. По-видимому, в дальнейшем будут предприняты усилия по модификации полимеров с системой сопряженных связей для улучшения условий транспорта положительных и отрицательных носителей заряда путем уменьшения межцепного расстояния и гибкости. Возмож-но удастся создать гибридные полимерные системы с сопряженными связями, как, например, у PPV, но разветвленными в пространстве, подобно химически сшитым полимерам, используемым в фотолитографии. В состав функциональных групп таких полимеров должны входить и фотоактивные центры: либо способные к эффективной фотогенерации носителей и уменьшению их рекомбинации для выполнения условия высокой фотопроводимости и фотоэлектрического эффекта, либо эффективно захватывающие неосновные носители заряда и при необходимости изменяющие нелинейные оптические свойства в целом для выполнения условия фоторефракции, либо эффективно захватывающие неосновные носители заряда и способствующие их излучательной рекомбинации для выполнения условия электролюминесценции.

Другой возможностью и дальше остается молекулярное допирование полимеров. Здесь актуальным остается подбор и создание функционально активных примесей, а также управление их агрегирующей способностью. Кроме того, перспективным представляется создание гетероструктур из органических материалов с противоположными фотоэлектрическими свойствами или структур, включающих неорганические функциональные материалы. В последнем случае те или иные свойства материалов, определяемые механизмом переноса электронов, могут быть целенаправленно изменены с учетом особенностей использования в устройствах оптоэлектроники.

## Список литературы.

- 1. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994.
- Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals.
   Oxford: Clarendon Press, 1982.
- 3. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- 4. Danovich D., Apeloig Y., Shaik S. // J. Chem. Soc., Perkin Transactions, 1993, №3, p.321.
- 5. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994.
- 6. Krasovitskii B.M., Bolotin B.M. Organic Luminescent Materials. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1988.
- 7. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. Киев: Наукова думка, 1975.
- 8. Infrared Absorbing Dyes / Ed. M.Matsuoka. New York and London: Plenum Press, 1990.
- 9. Tolmachev A.I., Slominskii Yu.L., Ishchenko A.A. / In book NATO ASI Series.3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1998, v.52, p.385.
- 10. Дядюша Г.Г., Ищенко А.А. // Журн. прикладной спектроскопии, 1979, т.30, №6, с.1037.
- 11. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений. Ленинград: Наука, 1967.
- 12. Ищенко А.А. // Оптика и спектроскопия, 1994, т.77, №5, с.771.
- 13. Ищенко А.А. // Успехи химии, 1991, т.60, №8, с.1708.
- 14. Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- 15. Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г., Ищенко А.А., Толмачев А.И. // Теорет. и эксперим. химия, 1983, т.19, №2, с.169.
- 16. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Зубаровский В.М., Толмачев А.И. // Теорет. и эксперим. химия, 1984, т.20, №4, с.443.
- 17. Ishchenko A.A., Svidro V.A., Derevyanko N.A. // Dyes and Pigments, 1989, v.10, №2, p.85.
- Bach G., Daehne S. / In book «Rodd's Chemistry of Carbon Compounds.
   Vol. IVB. Heterocyclic compounds (Chapter 15) / Ed. M.Sainsbury: Amsterdam, Elsevier Science, 1997, p.383.
- 19. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
- 20. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия.

- М.: Мир, 1974.
- 21. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1979.
- 22. Tyutyulkov N., Fabian J., Mehlhorn A., Dietz F., Tadjer A. Polymethine Dyes. Structure and Properties. Sofia: St. Kliment Ohridski University Press, 1991.
- 23. Толмачев А.И., Дядюша Г.Г., Карабан Е.Ф., Ищенко А.А., Деревянко Н.А. // Химия гетероциклических соединений, 1978, №6, с.739.
- 24. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Свидро В.А. // Оптика и спектроскопия, 1992, т.72, №1, с.110.
- 25. Ищенко А.А., Зубаровский В.М., Громова Г.А., Деревянко Н.А. // Журн. органической химии, 1987, т.23, №3, с.621.
- 26. Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Svidro V.A. // Dyes and Pigments, 1992, v.19, №3, p.169.
- 27. Киприанов А.И. // Успехи химии, 1971, т.40, №7, с.1283.
- 28. Ishchenko A.A., Mushkalo I.L., Derevyanko N.A. et al. // J. Inform. Rec. Mater., 1989, v.17, №1, p.39.
- 29. Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Деревянко Н.А. и др. // Журн. прикладной спектроскопии, 1989, т.50, №5, с.772.
- 30. Ibraev N.Kh., Ishchenko A.A., Karamysheva R.Kh., Mushkalo I..L. // J. Luminescence, 2000, v.90, №3,4, p.81.
- 31. Толмачев А.И., Ильченко А.Я. // Журн. научной и прикладной фотографии, 2001, т.42, №6, с.483.
- 32. Boyer J.H., Haag A.M., Sathyamoorthi Gsoong M.-L., Thangara K., Pavlopoulos T.G. // Heteroatom Chemistry, 1993, v.4, №1, p.39.
- 33. Киприанов А.И. // Успехи химии, 1960, т.29, №11, с.1336.
- 34. Berkovic G., Krongauz V., Weiss V. // Chem. Rev., 2000, v.100, №5, p.1973.
- 35. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. // Chem. Rev., 2000, v.100, №6, p.1741.
- 36. Bublitz G.U., Ortiz R., Marder S.R., Boxer S.G. // J. Am. Chem. Soc., 1997, №14, p.3365.
- 37. Reichardt Ch. // Chem. Rev., 1994,v.94, №8, p.2319.
- 38. Киприанов А.И., Тимошенко Е.С. // Журн. общей химии, 1947, т.17, №8, с.1468.
- 39. Moura J.C.V.P., Oliveira-Campos A.M.F., Griffiths J. // Dyes and Pigments, 1997, v.33, №3, p.173.
- 40. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. Новосибирск: Наука. 1995.
- 41. Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Усов Д.Г., Соколов Н.И. // Теорет. и эксперим. химия, 2001, т.37, №1, с.8.

- 42. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
- 43. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т.1.
- 44. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М.: Химия, 1987.
- 45. Фрейманис Я.Ф. Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда. Рига: Зинатне, 1985.
- 46. Майер Г.В., Артюхов Г.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997.
- 47. Waggoner A.S., Mujumdar R.B. Rigidized trimethine cyanine dyes. Patent United States No: 6,686,145 B1 (Date of Patent: Feb.3, 2004).
- 48. Тарновский А.Н., Разумова Т.К., Щелкина Е.П., Весалова Т.П. // Оптика и спектроскопия,1993, т.74, №1, с.107.
- 49. Ищенко А.А. // Журн.науч. и прикладной фотографии, 1997, т.42, №4, с.60.
- 50. Григонис Р., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Сируткайтис В. // Квантовая электроника, 2001, т.27, №11, с.1027.
- 51. Arden-Jacob J., Frantzeskos J., Keminitzer N.U., Zilles A., Drexhage K.H. // Spectrochimica Acta. Part A, 2001, v.57, p.2271.
- 52. Ищенко А.А. // Известия АН. Сер. хим., 1996, №9, с.2194.
- 53. Ищенко А.А. // Квантовая электроника, 1994, т.21, №6, с.513.
- 54. Ищенко А.А. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №1, с.44.
- 55. Кузьмин В.А., Дарманян А.П., Широкова В.И., Альперович М.А., Левкоев И.И. // Известия АН СССР. Сер. хим., 1978, №3, с.581.
- 56. Sauerwein B., Schuster G. // J. Phys. Chem., 1991, v.95, №5, p.1903.
- 57. Drexhage K.H. / In book «Topics and Applied Physics. Vol. 1. Laser Dyes» / Ed. F.P.Schafer. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- 58. Ибраев Н.Х., Ищенко А.А., Карамышева Р.Х., Мушкало И.Л., Согуляев Ю.А. // Оптика и спектроскопия, 1997, т.82, №3, с.383.
- 59. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Gorner H., Sogulyaev Yu. A., Mushkalo I.L., Tolmachev A.I. // J. Phys. Chem., 1995, v.99, №3, p.886.
- 60. Низамов Н. Люминесценция ассоциированных молекул органических красителей в растворах и пленках. Самарканд: Зарафшон, 1997.
- 61. Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикладной спектроскопии, 2004, т.71, №5, с.557.
- 62. Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydannic A.G., Sereda S.V., Vasilenko N.P. // J. Inf. Rec. Mater., 1991, v.19, №3, p.207.
- 63. Pawlik A., Kirstein S., De Rossi U., Daehne S. // J. Phys. Chem. B,

- 1997, v.101, №29, p.5646.
- 64. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. Москва: Эдиториал УРСС, 2000.
- 65. Малюкин Ю.В., Ищенко А.А., Товмаченко О.Г. // Химическая физики, 1997, т.16, №10, с.42.
- 66. Ashwell G.J., Leeson P., Bahra G.S., Brown Ch. R. // J. Opt. Soc. Am. B, 1998, v.15, №1, p.484.
- 67. Дядюша Г.Г., Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Толмачев А.И. // Докл. AH СССР, 1982, т.264, №2, с.351.
- 68. Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Mikhailov V.P., Avdeeva V.I. // Chem. Phys. Lett., 1988, v.144, №1, p.99.
- 69. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Виноградов А.М. // Журн. общей химии, 1997, т.67, №7, с.1191.
- 70. Tatikolov A.S., Ishchenko A.A., Ghelli S., Ponterini G., // J. Mol. Structure, 1998, v.471, p.145.
- 71. Tatikolov A.S., Dzhulibekov Kh.S., Shvedova L.A., Kuzmin V.A., Ishchenko A.A. // J. Phys. Chem., 1995, v.99, №17, p.6525.
- 72. Tatikolov A.S., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Baraldi I., M.Caselli, Monicchi F., Ponterini G. // Ber. Bunsenges. Phys.Chem., 1995, v.99, №5, p.763.
- 73. Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Krasnaya Zh.A., Mikhailov V.P. // Chem. Phys. Lett., 1990, v.167, №1,2, p.170.
- 74. Chatterjee S., Gottschalk P., Davis P.D., Schuster G. B. // J. Am. Chem. Soc., 1988, v.110, №7, p.2326.
- 75. Чибисов А.К., Захарова Г.В., Шаповалов В.Л., Толмачев А.И., Брикс Ю.Л., Сломинский Ю.Л. // Химия высоких энергий, 1995, т.29, №3, с.211.
- 76. Ищенко А.А.// Теорет. и эксперим. химия, 1998, т.34, №4, с.214.
- 77. Комаров И.В., Туров А.В., Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Корнилов М.Ю. // Доклады АН СССР, 1989, т.306, №5, с.1134.
- 78. Татиколов А.С., Шведова Л.А., Джулибеков Х.С.,Красная Ж.А., Сиган А.Л., Кузьмин В.А. // Известия АН. Сер. хим., 1995, №5, с.878.
- 79. Муравьева Т.М., Ищенко А.А., Горохова И.Е., Деревянко Н.А., Дьячков А.И. // Журн. прикладной химии, 1991, т.64, №12, с.2520.
- 80. Безродный В.И., Ищенко А.А., Ковтун Ю.П., Простота Я.А. // Журн. прикладной спектроскопии, 2004, т.74, №1, с.61.
- 81. Baraldi I., Momcchioli F., Ponterini G. Tatikolov A.S., Vanossi D. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, v.5, №6, p.979.
- 82. Шведова Л.А., Татиколов А.С., Дарманян А.П., Кузьмин В.А., Красная Ж.А. // Докл. АН СССР, 1984, т.276, №1, с.164.
- 83. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Photoreceptors for xerography. New

- York: Marcel Dekker, 1998.
- 84. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Теорет. и эксперим. химия, 2002, т.38, №2, с.84.
- 85. Gill W.D. // J. Appl. Phys., 1972, v.43, №12, p.5033.
- 86. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys., 1990, v.62, №12, p.6263.
- 87. Kitamura T., Yokoyama M. // J. Appl. Phys., 1991, v.69, №2, p.821.
- 88. Bassler H. // In Semicondacting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering. / Ed. by G.Hadzioannou and P.F. van Hutter. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- 89. Hertel D., Bassler H., Scherf U., Horhold H. // J. Chem. Phys., 1999, v.110, p.9214.
- 90. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2002, т.47, №6, с.29.
- 91. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Пивторак В.А., Чуприна Н.Г. // Журн. науч. и прикладной фотогра-фии, 2001, т.46, №1, с.53.
- 92. Volodin B., Kippelen B., Meerholz K., Javidi B., Peyghambarian N. // Naature, 1996, v.383, p.58.
- 93. Steckman G.J., Bittner R., Meerholz K., Psaltis D. // Opt. Commun., 2000, v.185, p.13.
- 94. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. // Химическая физика, 1998, т.17, №2, с.88.
- 95. Kuvshinsky N.G., Komko V.M., Kostjuk S.E. // Molecular Physics, 1991, №73, p.805.
- 96. Румянцев Б.М., Балабанов Е.И., Букин Ю.И. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1980, т.22, №11, с.2545.
- 97. Kadyrov D.I., Rumyantsev B.M., Sokolik I.A., Frankevich E.L. // Polymer Photochem., 1982, v.2, №4, p.243.
- 98. Helmstreit W., Baumann H., Diener G. // J. of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1990, №52, p.179.
- 99. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // J. Inf. Rec. Mats., 1993, v.21, p.185.
- 100. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // J. Inf. Rec. Mats., 1994, v.22, p.37.
- 101. Капинус Е.И. Фотоника молекулярных комплексов. Киев: Наукова думка, 1988.
- 102. Tachiya M., Mozumber A. // Chem. Phys. Lett., 1975, v.34, p.77.
- 103. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.В., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии. М.: Наука, 1985.
- 104. Зайцев А.К., Шустер Г.Б., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. //

- Химическая физика, 1994, т.13, №6, с.74.
- 105. Лазеры на красителях. / Под ред. Ф.П.Шефера. М.:Мир, 1976.
- 106. Davidenko N.A., Kuvshinsky G.N. // J. Inf. Rec. Mats., 1994, v.21, p.612.
- 107. Кадащук А.К., Остапенко Н.И., Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Лукашенко Н.В. // Физика твердого тела, 1997, т.39, №7, с.1183.
- 108. Yokoyama M., Mikawa H. // Photogr. Sci. Eng., 1982, v.26, p.143.
- 109. Bassler H. // Phys. Stat. Sol. B, 1981, v.107, №1, p.9.
- 110. Stolzenburg S., Ries B., Bassler H. // Ber. Bunsenges. Phys. Shem., 1987, v.91, №.8, p.853.
- 111. Stolzenburg S., Ries B., Bassler H. // Mater. Sci., 1987, v.13, №.1,2, p.259.
- Stolzenburg S., Ries B., Bassler H. // Chem. Phys. Lett., 1985, v.116, p.73.
- 113. Guo X., Mendenhall G.D. // Chem. Phys. Lett., 1988, v.152, №2,3, p.146.
- 114. Butlers P.I, Tale I., Pospisil J., Nespurek S. // Prog. Colloid Polym. Sci., 1988, v.78, №1,2, p.93.
- 115. Кадащук А.К., Остапенко Н.И., Скрышевский Ю.А., Великая Е.Н., Шпак М.Т., Силиньш Э.А., Шлихта Г.А. // Физика твердого тела, 1989, т.31, №7. с.203.
- 116. Кадащук А.К., Остапенко Н.И., Скрышевский Ю.А., Шпак М.Т., Силиньш Э.А., Шлихта Г.А. // Физика твердого тела, 1990, т.32, №5, с.1312.
- 117. Hong K.M., Noolandi J. // J. Chem. Phys., 1978, v.68, №11, p.5163.
- 118. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л., Чуприн Н.Г., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Аль-Кадими А.Д. // Физика твердого тела. 2004, т.46, №7, с.1309.
- 119. Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г., Давиденко Н.А., Белоножко А.М., Мысык Д.Д. // Укр. физ. журн., 1989, т.34, №7, с.1100.
- 120. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы математической физики. М.: Наука, 1973.
- 121. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Reshetnyak V.V., Savransky L.I., Sheptun V.L. // Chem. Phys. Lett., 1990, v.165, №4, p.323.
- 122. Гайсенок В.А., Саржевский А.М. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Минск: Университетское, 1986.
- 123. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Рига: Зинатне, 1988.
- 124. Давиденко Н.А., Студзинский С.Л., Деревянко Н.А., Ищенко А.А.,

- Скрышевский Ю.А., Аль-Кадими А.Д. // Физика и техника полупроводников, 2002, т.36. №10, с.1248.
- 125. Безродный В.И., Ищенко А.А. // Квантовая электроника, 2000, т.30, с.1043.
- 126. Мальцев Е.И., Лыпенко Е.И., Шапиро Б.И., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, № 1, с.13.
- 127. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. // Chem. Phys., 1999, v.247, p.237.
- Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // J. Chem. Phys., 1997, v.106 (15), p.6507.
- 129. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Физика твердого тела, 2000, т.42, №8, с.1365.
- 130. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Студзинский С.Л. // Теор. и эксперим. химия, 2001, т.37, №4, с.241.
- 131. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
- 132. Борисевич Н.А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск: Наука и техника, 1967.
- 133. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
- 134. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Наука, 1962.
- 135. Гольданский В.П., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
- 136. Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Давиденко Н.А., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. // Теорет. и эксперим. химия, 2001, т.37, №1, с.1.
- 137. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. // Оптика и спектроскопия, 2001, т.91, №4, с.604.
- 138. Davidenko N.A., Chuprin N.G., Zabolotny M.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. // Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics., 2003, v.6, №2, p.217.
- 139. Сирецкий Ю.Г., Кириллов А.Л., Бахшиев Н.Г. // Доклады АН СССР, 1984, т.275, №6, с.1463.
- 140. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика (нерялитивистская теория). 4-е изд. М.: Наука, 1989.
- 141. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
- 142. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981.
- 143. Люлин С.В., Неелов И.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2000, т.42, №8, с.1382.
- 144. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. //

- Физика твердого тела, 2001, т.43, №8, с.1369.
- 145. Ищенко А.А., Свидро В.А., Деревянко Н.А. // Оптика и спектроскопия, 1991, т.71, №3, с.457.
- 146. Давиденко Н.А., Заболотный М.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Боролина Н.П. // Химия высоких энергий. 2004, т.38, №1, с.16.
- 147. Onsager L. // J. Chem. Phys., 1934, v.2, №9, p.599.
- 148. Onsager L. // Phys. Rev., 1938, v.54, №5, p.554.
- 149. Kuvshinsky N.G., Reshetnyak V.V., Davidenko N.A. // J. Inf. Rec. Mater., 1990, v.18, №6, p.445.
- Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // J. Inf. Recording, 1996, v.24, №3, p.289.
- 151. Новиков С.В., Ванников А.В. // Химическая физика, 1994, т.13, №3, с.92.
- 152. Fujino M., Kanazawa J., Mikawa H. // Solid. State Commun., 1984, v.49, №6, p.575.
- 153. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаева Е.Д. // Химическая физика, 2001, т.20, №12, с.25.
- 154. Тютнев А.П., Саенко В.С., Ванников А.В.. Кундина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий, 2000, т.34, №2, с.110.
- 155. Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М., Фокин А.И., Александров И.В., Валиев Р.З. // Физика твердого тела, 2000, т.42, №10, с.1882.
- 156. Тютнев А.П., Никитенко В.Р., Кудина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №6, с.21.
- 157. Тютнев А.П., Саенко В.С., Никитенко В.Р., Кудина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №6, с.28.
- 158. Картужанский А.Л., Рябых С.М. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №3, с.65.
- 159. Тютнев А.П., Кудина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химическая физика, 2001, т.20, №5, с.93.
- 160. Болгов Д.И., Кожушнер М.А. // Химическая физика, 2001, т.19, №12. с.3.
- 161. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химическая физика, 2000, т.19, №7, с.21.
- 162. Кожушнер М.А., Мурясов Р.Р. // Химическая физика, 2000, т.19, №6, с.3.
- 163. Бондаренко В.Е., Журавлева Т.С., Мисуркин И.А., Титов С.В., Трахтенберг Л.И. // Химическая физика, 1999, т.18, №2, с.36.
- 164. Тютнев А.П., Кештов М.Л., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев

- Е.Д. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2001, т.43, №8, с.1425.
- 165. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химическая физика, 2001, т.20, №1, с.98.
- 166. Fishchuk I.I., Herlet D., Bassler H., Kadashchuk A.K. // Phys. Rev. B, 2002, v.65, №1252XX, p.1.
- 167. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химическая физика, 1999, т.18, №12, с.18.
- 168. Козлов Г.В., Новиков В.У. // Успехи физических наук, 2001, т.171, №7, с.717.
- 169. Хатипов С.А., Жутаева Ю.Р. // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2000, т.42, №8, с.1366.
- 170. Bassler H. // Status Solidi B, 1993, v.175, p.15.
- 171. Bassler H., Borsenberger P.M. // Chem. Phys., 1993, v.177, p.763.
- 172. Hirao A., Nishizawa H., Sugiuchi M. // Phys. Rev. Lett., 1995, v.75, p.1787.
- 173. Hirao A., Nishizawa H.// Phys. Rev. B, 1997, v.56, №6, p.2904.
- 174. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д., Колесников В.А., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2003, т.48, №5, с.44.
- 175. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2003, т.48., №5, с.52.
- 176. Stewart J.J.P. // J. Computer-aided, 1990, v.4, p.1.
- 177. Франкевич Е.Л. / В кн.: Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Перенос, захват, спиновые эффекты. / Под ред. Э.А. Силиньша. Рига: Зинанте, 1992.
- 178. Франкевич Е.Л. // Химия высоких энергий, 1980, т.14, №3, с.195.
- 179. Зельдович Я.Ф., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // Успехи физических наук, 1988, т.55, №1, с.3.
- 180. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L. Spin polarization and magnetic effects in radical reactions. Budapest: Akademial Kiado. 1984.
- 181. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. // Физика твердого тела, 1997, т.39., №6, с.1020.
- 182. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // Advanced Materials for Optics and Electronics, 1997, v.7, p.255.
- 183. Ундзенас А., Гражулявичус Ю., Урбанавичене Я. // Литовский физический сборник, 1981, т.21, №6, с.106.
- 184. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Находкин Н.Г. // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии, 1988, т.33, №1, с.64.
- 185. Reucroft P.J., Ghosh S.K. // Phys. Rev., 1979, v.8, №2, p.803.
- 186. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.:

- Наука, 1973.
- 187. Weller A. In The Exciplex / Ed. M. Gordon, W.R. Ware. N.Y., 1975.
- 188. Yokoyama M., Tamamura T., Nakano T., Hiroshi H. // J. Chem. Phys., 1976, v.65, p.272.
- 189. Slobodyanik V.V., Yashchuk V.N., Naidyonov V.P., Pochinok V.Y. // J. Lumin., 1984, v.29, №4, p.309.
- 190. Находкин Т.Н., Перепелица В.К. // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии,1990, т.35, №1, с.57.
- 191. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Физика твердого тела, 1999, т.41, №1, с.44.
- Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. // J. Phys. Chem., 1996, v.100, p.18292.
- 193. Бердинский В.Л., Бучаченко А.Л. // Кинетика и катализ, 1996, т.37, №5, с.659.
- 194. Popovic Z.D., Hor A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, v.228, p.75.
- 195. Дацюк В.В., Измайлов И.А., Кочелап В.А. // Успехи физических наук, 1998, т.168, №4, с.439.
- 196. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Сыромятников В.Г., Студзинский С.Л., Федорова Л.Н. // Журн. прикладной спектроскопии, 2001, т.68, №4, с.450.
- 197. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л., Сыромятников В.Г. // Высокомолекулярные соединения, 2002, т. 44, №8, с.1347.
- 198. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
- 199. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорноакцепторных комплексов. - М.: Наука, 1984.
- 200. Pochan J.M., Hinman D.F., Nash R. // J. Appl. Phys., 1975, v.46, №10, p.4115.
- 201. Studzinsky S., Syromyatnikov V., Ishchenko A., Derevyanko N., Vertsimakha Ya, Verbitsky A. // Nonlinear Optics, Quantum Optics, 2004, v.32, p.
- 202. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Скрышевский Ю.А., Студзинский С.Л. // Химическая физика, 2002, т.21, №3, с.15.
- 203. Davidenko N.A., Kadashchuk A.K., Kuvshinsky N.G., Ostapenko N.I., Lukashenko N.V. // J. Inf. Recording, 1996, v.24, p.327.
- 204. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. // Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics., 1999, v.2, №4, p.70.
- 205. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 1999, т.44, №5, с.56.
- 206. Холманский А.С., Румянцев Б.М., Кузьмина Е.А. // Химия высоких

- энергий, 1987, т.21, №4, с.379.
- 207. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Студзинский С.Л. // Теор. и экспериментальная химия, 2001, т.37, №4, с.241.
- 208. Давиденко Н.А, Ищенко А.А. // Доклады НАНУ, 1998, №9, с.84.
- 209. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. // Adv. Mater. Opt. Electron., 1998, v.8, p.201.
- 210. Давиденко Н. А., Ищенко А. А. // Физика твердого тела, 1998, т.40, №4, с.629.
- Kalinowski J. // In book R.W.Munn, A.Miniewicz, B.Kuchta. Electrical and Related Properties of Organic Solids. - Kluwer Academic Publishers, 1997, p.167.
- 212. Mitschke U., Bauerle P. // J. Mater. Chem., 2000, v.10, №8, p.1471.
- 213. Ishchenko A., Derevyanko A., Piryatinskii Yu.P., Verbitsky A., Filonenko D., Studzinsky S.L. // Materials Science, 2002, v.20, №46, p.5.
- 214. Скрышевский Ю.А., Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кадащук А.К., Остапенко Н.И. // Оптика и спектроскопия, 2000, т.88, №3, с.399.
- 215. Tatikolov A.S., Costa S.M.B. // J. Photochemistry and Photobiology A.: Chemistry, 2001, v.140, p.147.
- 216. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Павлов В.А. // Теор. и экспериментальная химия, 1998, т.34, №6, с.371.
- 217. Ищенко А. А., Мушкало И. Л., Согуляев Ю. А. // Оптика и спектроскопия, 1994, т.77, №3, с.398.
- 218. Kasha M., Rawls H. R., El-Bayoumi A. // Pure Appl. Chem., 1965, v.11, №3,4, p.371.
- 219. Ундзенас А. И. // Литовский физический сборник, 1983, т.23, №3, с.106.
- 220. Франкевич Е.Л., Чабан А.Н., Кадыров Д.И. // Химическая физика, 2002, т.21, №4, с.103.
- 221. Henglein A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1997, v.101, №4, p.1562.
- 222. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии, 1998, т.67, №2, с.125.
- 223. Бучаченко А.Л. // Успехи химии, 2003, т.72, №5, с.419.
- 224. Nunzi J.-M. // C. R. Physique, 2002, v.3, p.1.
- 225. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №1, с.13.
- 226. Halls J.J.M., Walsh C.A., Greenham N.C., Marseglia E.A. // Nature, 1995, v.376, №6540, p.498.
- 227. Carter S.A., Scott J.C., Brock P.J. // Appl. Phys. Lett., 1997, v.71, №9, p.1145.

- 228. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. // Физика и техника полупроводников. 2004, т.38, №5, с.610.
- 229. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963.
- 230. Schaffert R.M. Electrophotography. N.Y.: Wiley, 1981.
- 231. Давиденко Н.А., Павлов В.А., Чуприна Н.Г., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Аль-Кадими А.Д., Пивторак В.А. // Журн. прикладной спектроскопии, 2002, т.69, №1, с.90.
- 232. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2002, т.47, №6, с.29.
- 233. Аль-Кадими А.Д., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Пивторак В.А., Чуприна Н.Г. // Оптический журнал, 2002, т.69, №10, с.53.
- 234. Gaynor J., Aftergut S. // Phot. Sci. Eng., 1983, v.37, №4, p.200.
- 235. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. М.: Мир, 1973.
- 236. Авилов Г.В. Органическая электрографическая пленка. М.: Искусство, 1985.
- 237. Greenham N.C., Xiaogang P., Alivisatos A.P. // Phys. Rev. B, 1996, v.54, p17628.
- 238. Rostalski J., Meissner D. // Solar Energy Mater, Solar Cells, 2000, v.61, p.87.
- 239. Барашков Н.Н., Глобус М.Е., Ищенко А.А., Крайнов И.П., Муравьева Т.М., Померанцев В.В., Попов В.В., Россихина О.К., Сенчишин В.Г., Сидельникова А.В. // Журн. прикл. спектроскопии, 1991, т.55, с.906.
- 240. Derevyanko N., Ishchenko A., Verbitsky A. // Materials Science, 2002, v.20, p.13.
- 241. Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. // Science, 2002, v.295, p.2425.
- 242. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии, 2001, т.70, с.307.
- 243. Mchedlov-Petrossyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V., Ishchenko A.A. // Chem. Phys. Lett., 2001, v.341, p.237.
- 244. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Нейланд О.Я. // Теорет. и эксперим. химия, 2003, т.39, №3, с.147.
- 245. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Нейланд О.Я., Плотниеце М.В. // Известия АН. Сер. хим., 2004, №8, с.1611.
- 246. Крейцберга Я.Н., Бите Д.В., Кампар В.Э., Кампаре Р.Б., Нейланд

- О.Я. // Журн. органической химии, 1981, т.17, с.1055.
- 247. Baraldi I., Brancolini G., Momicchioli F., Ponterini G., Vanossiю D. // Chemical Physics, 2003, v.288, p.309.
- 248. Ищенко А.А. // Известия АН. Сер. хим., 1994, т.43, с.1227.
- 249. Ищенко А.А. // Известия АН. Сер. хим., 1996, т.45, с.2194.
- 250. Ищенко А.А., Кудинова М.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. // Журн. органической химии, 1986, т.22, №1, с.170.
- 251. Кухто А.В. // Журн. прикладной спектроскопии, 2003, т.70, №2, с.152.
- 252. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Письма в журн. технической физики, 2002, т.28, №11, с.84.
- 253. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Смертенко П.С., Фененко Л.И. // Электрохимия, 2003, т.39, №3, с.294.
- Caulfield H.J. Handbook of Optical Holography. New York: Academic Press, 1979.
- 255. Капустин Г.М., Тилика В.Ж., Берендяев В.И., Мостовой Р.М., Котов Б.В. // Высокомолекулярные соединения. Б, 1988, т.30, №9,
- 256. Mal'tsev E.I., Berendyaev V.I., Brusentseva M.A., Tameev A.R., Kolesnikov V.A., Kozlov A.A., Kotov B.V., Vannikov A.V. // Polym. Int., 1997, v.42, №4, p.404.
- 257. Скрышевский Ю.А., Вахнин А.Ю. // Физика твердого тела, 2001, т.43, №3, с.569.
- 258. Бирюлин Ю.Ф., Лебедев В.М., Миков С.Н., Орлов С.Е., Сыкманов Д.А., Шаронова Л.В., Згонник В.Н. // Физика твердого тела, 2000, т.42, №10, с.1904.
- 259. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии, 1999, т.68, №1, с.23.
- 260. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии, 1999, т.68, №11, с.979.
- 261. Detert H., Sugiono E. // J. Prakt. Chem., 2000, v.342, p.10.
- 262. Nespurek S., Eckhardt A. // Polym. Adv. Tech., 2001, v.12, p.427.
- 263. Glowacki I., Dobruchowska E., Ulanski J. // Synthetic Metals, 2000, v.109, p.139.
- 264. Посудиевский О.Ю., Конощук Н.В., Походенко В.Д. // Теорет. и эксперимент. химия, 2001, т.37, №2, с.67.
- 265. Noda T., Ogava H., Noma N., Shirota Y. // Appl. Phys. Lett., 1997, v.70, №6, p.699.
- 266. Siling S.A., Shamahin S.V., Ronova I..A..et al. // Intern. J. Polymeric Mater., 2001, v.49, p.115.
- 267. Ronova I.A., Kovalevski A.Yu, Siling S.A.et al. // Chem. Phys., 2001, v.270, p.99.

- 268. Nierengarten J., Hadziioannou G. // Materials Today, 2001, v.4, №2, p.16.
- 269. Mattoussi H., Murata H., Merritt Ch.D. // J. Appl. Phys., 1999, v.86, №5, p.2642.
- 270. Shevchuk O., Derevyanko N., Ishchenko A. // Macromolecular Symposia, 2001, v.166, p.217.
- 271. Мисуркин И.А., Титов С.В., Трахтенберг Л.И., Бондаренко В.Е., Журавлева Т.С., Иванова О.П. // Химическая физика, 2000, т.19, №11, с.11.
- 272. Криничный В.И. // Известия РАН. Сер. хим., 2000, №2, с.205.
- 273. Murray C., Norris D., Bawendy M. // J. Am. Chem. Soc., 1993, v.115, p.8706.
- 274. Свиридов Д.В. // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии, 1997, т.42, №5, с.33.
- 275. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Оптика и спектроскопия, 1997, т.83, №4, с.685.
- 276. Акимов И.А, Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии, 1998, т.43, №4, с.40.
- 277. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Ванников А.В. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №1, с.13.
- 278. Aoki D., Okabe M., Mikosaka S., Inoue E. // J. Imaging Science and Technologi, 2000, v.44, №2, p.120.
- 279. Kamiyama H., Utsumi M., Hikosaka S., Akada M., Toida T., Matsuo M., Inoue E. // J. Imaging Science and Technologi, 2000, v.44, №1, p.45.
- 280. Серак С.В., Ковалев С.В., Агашков А.В. // Журн. технической физики, 2000, т.70, №7, с.44.
- Nalwa H.S. Handbook of organic conductive molecules and polymers. - New York: Wiley, 1997.
- 282. Комолов А.С. // Физика твердого тела, 2001, т.43, №2, с.379.
- 283. Vertsimakha Ya., Verbitsky A., Ishchenko A., Derevyanko N./ In book «Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications».-Amsterdam (Eds: A.Graja, B.R.Bulka and F.Kajzar). Kluwer academic Publishers in NATO ASI Series: Mathematics, Physics and Chemistry, 2002, p.311.
- 284. Франкевич Е.Л., Кадыров Д.И., Чабан А.Н. // Химическая физика, 1999, т.18, №3, с.52.
- 285. Франкевич Е.Л., Зоринянц Г.Э., Трибель М.М., Чабан А.Н., Блюмштенгель С., Кобрянский В.М. // Химическая физика, 1999, т.18, №9, с.27.
- 286. Frankevich E.L., Zakhidov A., Yoshino K., Maruyama Y., Yakushi K.

- // Phys. Rev. B, 1996, v.53, p.4498.
- 287. Choong V., Shi S., Curless J., Shieh C., Lee H.-C., So F., Shen J., Yang J. // Appl. Phys. Lett., 1999, v.75, p.172.
- 288. Ichimura K., Susuki Y., Seki T., Kawanishi Y., Aoki N. // Langmuir, 1998, v.4, p.1214.
- 289. Belletete M., Morin J.-F., Beaupre S., Ranger M., Leclerc M., Durocher G. // Macromolecules, 2001, v.34, p.2288.
- 290. Mitschke U., Bauerle P. // The electroluminescence of organic materials. J. Mater. Chem, 2000, v.10, №8, p.1471.
- 291. Барачевский В.А. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №2, с.61.
- 292. Davidenko I.I., Davidenko N.A., Gnatchenko S.L. // Phys. Stat. Sol. (a), 2002, v.189, №3, p.631.
- 293. Ducharme S., Scott J.C., Twieg R.J., Moerner W.E. // Phys. Rev. Lett., 1991, v.66, p.1846.
- 294. Moerner W.E., Silence S.M. // Chem. Rev., 1994, v.94, №1, p.127.
- 295. Buse K. // Appl. Phys. B, 1997, v.64, №3, p.273.
- 296. Mager L., Mery S. // Mol. Cryst. Liq., 1998, v.322, p.21.
- 297. Wang F., Chen Z., Gong Q., Chen Y., Chen H. // J. Opt. Soc. Am. B, 1999, v.16, p.366.
- 298. Гришина А.Д., Перешивко Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Костенко Л.И., Аникеев А.В., Ванников А.В. // Химия высоких энергий, 1999, т.33, №2, с.117.
- 299. Ванников А.В., Гришина А.Д., Перешивко Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Костенко Л.И., Rychwalski R.W. // Высокомолекулярные соединения. А, 2001, т.43, №6, с.977.
- 300. Chemla D.S., Zyss J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. New York: Academic Press, 1987.
- 301. Ванников А.В., Гришина А.Д. // Успехи химии. 2003, т.72, №6, с.531.

ВВЕДЕНИЕ 3
ГЛАВА 1. Органические красители как центры фотогене-
рации носителей заряда10
1.1. Избирательность спектрального поглощения орга-
нических красителей и определяющие ее факторы14
1.1.1. Вибронные взаимодействия15
1.1.2. Межмолекулярные взаимодействия с растворителем
1.2. Особенности электронного строения и классификация
красителей23
1.2.1. Ионные красители26
1.2.2. Внутриионные красители37
1.3. Дезактивация возбужденных состояний краси-тел
ей55
1.3.1. Фотоизомеризация57
1.3.2. Внутренняя конверсия59
1.3.3. Интеркомбинационная конверсия 62
1.3.4. Агрегация красителей
1.3.5. Ионные пары70
1.3.6. Фотоперенос электрона73
Глава 2. Фотогенерация электронно-дырочных пар80
2.1. Модель аморфного молекулярного полупроводника
2.2. Фотопроводимость пленок аморфных молекулярных полупроводников, содержащих красители различной ионности
2.3. Особенности эксиплексного механизма фотогенерации электронно-дырочных пар

2.4. Механизм фотогенерации и аннигиляции электронно-
дырочных пар
2.5. Фотогенерация электронов и дырок119
2.6. Влияние структурной жесткости молекул красителей
на фотогенерацию носителей заряда 137
2.7. Влияние электрического поля на перераспределение
электронной плотности в молекулах красителей 150
2.8. Внутримолекулярное перераспределение электронной
плотности и межмолекулярный перенос электронов
173
Глава 3. Релаксация электронно-дырочных пар182
3.1. Спиновая конверсия в электронно-дырочных парах182
3.2. Управление спиновой конверсией191
3.3. Фотолюминесценция и рекомбинационная люми-
несценция
3.4. Природа ловушек216
3.5. Аннигиляция электронно-дырочных пар и рекомбинационная люминесценция
Глава 4. Фотопроводимость пленок полимерных компо-
зитов с большой концентрацией красителей
4.1. Агрегация красителей различной ионности 249
4.2. Влияние агрегации внутриионных красителей на фо-
тогенерацию носителей заряда262
4.3. Влияние взаимодействия хромофоров бис-цианиновых
красителей на фотогенерацию носителей заряда
4.4. Фотопроводимость пленок полимерных композитов в
области поглощения агрегатов красителей 278

Глава 5. Фотоактивные среды	287
5.1. Голографические регистрирующие среды .	287
5.2. Фотопроводящие среды для ближнего	ИК-диапа-
зона	298
5.3. Электролюминесцирующие среды	311
Заключение	320
Литература	329